

УДК 550.41:553.298:553.982

О СПИНОВОЙ ПРИРОДЕ СИСТЕМЫ НЕФТЬ–ГАЗ–ВОДА–ПОРОДА

© 2021 г. Ф. Г. Унгер^{1,*}, Л. В. Цыро²¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия² Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

* E-mail: felix.unger@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.07.2020 г.

После доработки 04.08.2020 г.

Принята к публикации 19.08.2020 г.

В обзоре критически рассмотрены работы, охватывающие аспекты существования системы нефть–вода–газ–порода в рамках взаимодействия между молекулами и атомами деталей этой многогранной системы. Показано, что наиболее результативно рассматривать взаимодействие между микрочастицами этой системы, как результат квантово-механических актов. Природа вещества в системе и взаимодействие ее деталей имеет не зарядовый, а спиновый характер со всеми практическими аспектами, следующими из этого вывода. Ограничения, накладываемые «только» зарядовой природой взаимодействия между микрочастицами, рассматриваются в представленном обзоре как тормоз, препятствующий развитию фундаментальных представлений о строении вещества.

Ключевые слова: спиновая природа системы нефть–газ–вода–порода

DOI: 10.1134/S2782385721010028

Термин «спиновая химия» обнаружен нами во многих публикациях, например [1–4]. Спиновая химия, гомолитические реакции, гомолитическая диссоциация (в 1900 г. экспериментально обнаруженная американским химиком М. Гомбергом), являются антонимами понятий «зарядовая химия», «электролитические реакции», «электролитическая диссоциация» (несколько ранее обнаруженная С. Аррениусом). Поскольку экспериментально определяемое наличие в веществе и в реакциях молекул с неспаренными электронами, открытое Е. К. Завойским в 1944 г (электронный парамагнитный резонанс, ЭПР), воспринималось недостаточно серьезно, и объяснялось большинством исследователей с позиций зарядовых взаимодействий, в химии допущена грубая подмена неверными объяснениями обменных квантово-химических взаимодействий зарядовыми.

Химия использует фундаментальные физические законы для объяснения и прогнозирования организации связей в молекулах между элементарными атомами, а с позиции молекулярной физики объяснения силовых актов всегда сводятся к взаимодействию заряженных частиц. Это происходит, несмотря на малость «кулоновского интеграла» по сравнению с «обменным интегралом», что было получено для атома водорода в результате решения уравнения Шредингера.

Представленный ниже обзор написан с целью показать, что с учетом спиновой структуры вещества (т. е. структуры не заряда электрона и ядра, а их спина) экспериментально обнаруживаемые и объясняемые химические реакции, распады, взаимодействия молекул и атомов многообразнее. Учет спиновой структуры объясняет много больше экспериментов, нежели учет химических явлений, построенный на чисто зарядовых силовых актах. Спиновые особенности строения вещества ответственны за физику его существования и являются фундаментальными причинами его преобразования, в том числе и причинами зарядовых явлений в химии.

Нефтяные дисперсные системы

Первые публикации, связанные со спиновым строением вещества (нефти) были обобщены в монографиях [5, 6] и статьях [7–9].

Нефтяные дисперсные системы (НДС) — некий особый класс веществ, в котором молекулы ведут себя не по законам физической и коллоидной химии. При нагреве из системы выпадают осадки, названные асфальтенами, при растворении насыщенными углеводородами — тоже, тогда как должно быть улучшение растворимости с уменьшением количества осадка.

Главное отличие нефтяных дисперсных систем от простых смесей органических и неорганических веществ состоит в том, что энергия взаимодействия между молекулами несет не зарядовый, а ярко выраженный обменный характер. Это выявляется экспериментально по определению в НДС большого количества стабильных свободных радикалов – молекул, содержащих неспаренные электроны. Экспериментальный материал явно указывал на спиновую природу НДС, но теория отставала. Поскольку спиновая природа НДС была недостаточно убедительно поддержана теорией, экспериментальная информация, полученная о спиновой ассоциативной природе НДС, приобрела уникальный характер.

Исследовательская работа с НДС выявила существование класса соединений, которые объединяются в ассоциаты не под воздействием зарядовых сил. Это противоречило как физикохимии и коллоидной химии, так и физике в целом. Суть этой работы [5] заключалась в применении скрупулезного количественного эталонирования, которое позволило методом ЭПР показать, что асфальтены являются практически 100%-ным концентратом молекул, содержащих один (или более) неспаренных электронов, т.е. свободных радикалов.

При этом эксперименты с электрофорезом не обнаруживают даже малейших признаков электрической проводимости в нефтяных системах, что свидетельствует об отсутствии (или ничтожности) доминирования зарядовых взаимодействий в этом классе вещества.

Было также показано, что нефтяные смолы и дистилляты, в отличие от асфальтенов, спиновыми свойствами не обладают, или обладают ими в рамках примесного состояния, другими словами, эти объекты не парамагнитны [5, 6].

В противовес многочисленным исследованиям, констатирующим слоистую («пачечную») структуру асфальтенов вообще, было показано [10], что в асфальтенах сырых нефтей практически не содержится пачечных структур, но они в большом количестве обнаружены в перегретых гудронах и битумах, в которых проявляются первые признаки процесса коксования.

Опубликовано большое количество работ, содержащих результаты исследования асфальтенов различных нефтепродуктов методами так называемого интегрального структурного анализа (ИСА), и наличие пачек — главная отличительная черта всех асфальтенов [11–13]. Этот метод полуколичественно-полукачественно определяет пачечные структуры в исходных этих веществах без указаний на происхождение объектов исследования. Асфальтены в большинстве этих работ получены из

остатков перегонки нефти, с помощью различных осадителей, ионообменными способами, горячими и холодными методами, с полной уверенностью, что «таковы асфальтены»

В противовес многочисленным исследованиям, утверждающим, что парамагнетизм нефтяных систем происходит от микропримесей гетероэлементов и металлов, было показано, что асфальтены — 100%-ный концентрат парамагнетиков, который получается и в продуктах, полностью очищенных от любых элементов, кроме углерода и водорода [5].

Естественно, существование таких непроводящих электрический ток систем потребовало квантово-механических подходов, объясняющих их существование. Подходы были найдены.

Разделение высокомолекулярных углеводородных и гетероатомных соединений нефти на смолы и асфальтены основано на свойстве растворимости. Однако уже в самом термине «смолисто-асфальтеновые вещества» (САВ) заложена некоторая условность этого разделения. Действительно, при выделении асфальтенов с ними соосаждаются частично и смолы, более того, при определенных условиях возможен обратный переход, т.е. асфальтены могут растворяться в смолах. Кроме того, смолы и асфальтены до сих пор понимаются как некоторые химико-структурные группы (по аналогии с химическими — «парафины», «нафтены», «моноциклические ароматические углеводороды», «тиофены», и т. д.), которым не удалось приписать структурную формулу. Это заблуждение наложило свой отпечаток и на идеологию применяемых методов идентификации таких структурных групп, неверно воспринимаемых как «молекулы». Растворимость — это только малый вклад в общую методологию, и она не может играть решающей роли в фундаментальной оценке смысла вопроса: «Что такое смолы и асфальтены?», уточняя лишь некоторые детали проблемы. Многообразие исходного сырья, способов выделения, методов количественного определения и исследования смол и асфальтенов привело к тому, что огромный экспериментальный материал оказался трудносопоставимым.

Общеизвестно, что выход, состав и свойства смол и асфальтенов зависят от многих факторов, в частности от способа выделения, природы использованных растворителей, экстрагентов и т. д. Так, для выделения асфальтенов, помимо наиболее употребляемых осадителей — *n*-алканов C₅–C₁₂, применялись петролейные эфиры, пропан, пропан-пропиленовая фракция, низшие кетоны, этилацетат и др. [14–19]. При выделении смол в качестве адсорбентов использовали силикагель, оксид алюминия, отбеливающие глины, а в качестве экстрагентов —

хлороформ, четыреххлористый углерод, диэтиловый спирт, спирто-бензольные растворы и т. д. Кроме того, асфальтены осаждались в виде комплексов с галогенидами металлов [20–22].

Коллоидные свойства НДС известны так же широко, как и высокая склонность асфальтенов к ассоциированию [6, 23, 24]. Дискуссию же вызывает структура ассоциатов НДС (мицелл, агрегатов, макромолекул), т.е. природа и механизм образования надмолекулярных структур.

По нашим представлениям, первое тщательное исследование коллоидно-химических свойств асфальтовых битумов было выполнено Ф. Нелленштейном [25, 26]. Он рассматривал асфальтовый битум как сильно защищенный масляный золь углерода. В соответствии с его моделью, в центре мицеллы располагаются твердые частицы — продукты разложения углеводородов (радикалы). Предположение Нелленштейна о радикалах в центре мицеллы (или ассоциативной комбинации), возможно, явилось данью открытию М. Гомберга [27], либо научной интуицией, поскольку понятие энергий (сил) взаимодействия, а также и квантово-механическое обоснование ковалентной связи появилось значительно позже. В модели Нелленштейна углеродные ядра с защитными телами (высоконенасыщенными полициклическими углеводородами со значительным содержанием серы и кислорода) образуют мицеллы, а маслянистые составляющие — среду этих коллоидных систем. Устойчивость такой системы обеспечивается соотношением сил взаимодействия между молекулами мицелл и средой. Результатом изменения стабильности являются процессы флокуляции и пептизации, причем флокуляция (образование хлопьев) и седиментация (осаждение) могут быть как обратимыми, так и необратимыми (в случае полного разрушения мицеллы).

Несмотря на то, что к этому времени Гомберг уже открыл радикалы и наблюдал гомолитическую диссоциацию органических молекул, теория Нелленштейна не получила развития в силу следующих обстоятельств. Во-первых, еще не были созданы методы прямой регистрации радикалов; во-вторых, существовала хорошо теоретически развитая и экспериментально подтвержденная теория электролитической диссоциации; в-третьих, наличие большого количества гетероэлементов в составе смол и асфальтенов связывалось с присутствием в них полярных функциональных групп; кроме того, моделью сравнения в дальнейших исследованиях САВ стали аналоги высокомолекулярных гетероатомных соединений, взятые из органической химии полимеров: «комплексы с переносом заряда» и модельные соединения с «донорно-акцепторным» механизмом

взаимодействия. По этим причинам появились и другие модели организации мицелл и соответственно структур нефтеподобных коллоидов. Например, Ч. Макк [28] полагал, что мицелла асфальтового битума состоит из высокополимеризованных углеводородов полигидрофталинового состава, соединенных мостиковыми связями.

Дж. Пфейфер и Р. Сааль [29] считали, что асфальтовый битум, будучи коллоидной системой, состоит из мицелл с асфальтенами в ядре и смолами, захваченными, главным образом, ароматическими углеводородами либо комбинацией ароматических, алифатических и нафтеновых углеводородов, химически связанных между собой. Смолы могут быть адсорбированы или абсорбированы на поверхности, либо внутри асфальтенов. В этой модели углеводороды большей степени ароматичности и более высокой молекулярной массы располагаются в ближайшем соседстве с ядром мицеллы с постепенным переходом к меньшей степени ароматичности и низшей молекулярной массе по мере удаления от ядра, т.е. с увеличением радиуса мицеллы. По их мнению, содержание водорода в такой системе связано с продуктами разложения углеводородов, в основном, $=\text{CH}-$, $\equiv\text{C}$ -групп и их комбинаций [30].

Ранняя теория (1937 г.) Хилмена и Барнетта способствовала появлению концепции полимерных аналогов ароматических и нафтеновых циклических структурных систем [31], которая к тому же допускала возможность включения азота, кислорода и серы в эти циклические системы.

В дальнейшем теория Марфи вызвала к жизни концепцию катаконденсированных циклических систем с азотом, кислородом и серой, уже рассеянных по всем кольцам [24–26]. В начале семидесятых годов начала довольно успешно развиваться зарядовая концепция сил, стабилизирующих дисперсии в нефтеподобных системах. Так, изучая влияние ионов металлов на стабильность коллоидных растворов асфальтенов, И. Бриан [32] пришел к выводу, что она обеспечивается потенциальным барьером электрической природы. Были сделаны попытки исследовать электролитические свойства коллоидных растворов нефти и ее асфальтенов в различных растворителях, отличающихся степенью полярности. Обычно в подобных исследованиях о межмолекулярных взаимодействиях судят по изменению силы поверхностного натяжения и вязкости раствора, по полярности, адсорбционной способности и непосредственно по результатам электрофореза нефтеподобных систем. Наиболее показательна в этом отношении работа И. Элдиба [33], который установил, что электропроводность растворов асфальтенов зависит, в основном, от полярности растворителя

и по абсолютному значению намного меньше аналогичной величины для электролитов. В качестве растворителей использовались бензол, пиридин и нитробензол. Измеряя вязкость, Эддиб пришел к выводу, что асфальтены в нефти стабилизируются за счет сольватации ионов, причем отсутствие проводимости в бензольном растворе асфальтенов он объяснил сильным взаимодействием ионов в мицелле, вследствие чего неполярный бензол не смог их разъединить. Результаты эксперимента не позволили ему объяснить разницу в поведении асфальтенов нативных нефтей и асфальтенов после процесса деасфальтизации, т. е. термически обработанных. Наши эксперименты с электрофорезом нефти показали, что осаждение асфальтенов на электродах не наблюдалось, но в зависимости от приложенного напряжения происходило накопление массы (не отождествленной с асфальтенами) с большим содержанием ванадия и никеля либо в анодном (высокое), либо в катодном отделении (низкое напряжение). Направление осаждения менялось несколько раз в зависимости от напряжения на электродах, а ток во всех случаях был ничтожным.

Наряду с концепцией коллоидного строения в кон. 70-х—нач. 80-х гг. получает распространение «молекулярная» концепция природы асфальтенов. Так, М. Бодушинский [34] считал, что в образовании асфальтеновой «молекулы» фундаментальную роль играют ароматические углеводороды с очень большим числом конденсированных циклов.

П. А. Витерспун и Р. С. Виннифорд [35] предложили (1970 г.) механизм образования коллоидных частиц асфальтенов, согласно которому пачечные образования асфальтенов взаимодействуют между собой и формируют мицеллы, а ароматические соединения, в том числе сернистые и азотистые, а также смолы из дисперсионной среды, могут включаться в ароматические слои асфальтенов в мицелле.

Х. Нойман [36, 37] в 1973 г. сделал другое предположение, заключающееся в том, что ядром мицеллы асфальтенов являются молекулы неорганических солей, вокруг которых органические соединения группируются своими полярными функциональными группами вовнутрь, причем углеводороды диспергированы как во внутренних, так и в наружных слоях мицеллы. Такая схема строения мицеллы противоречит свойствам этих соединений нефти, хотя в некоторых фракциях асфальтенов из битума Атабаски, отличающихся большой молекулярной массой, были обнаружены и глинистые частицы [38].

С. Р. Сергиенко [24], поддерживая пачечную структуру организации «молекул» асфальтенов, выдвинул концепцию образования нефтяных ассоциатов по принципу «виноградной грозди». Однако она

не нашла ни экспериментального, ни теоретического подтверждения.

К началу 80-х гг., ввиду неудовлетворительности уже опубликованных концепций, появляется ряд новых. Среди них теория Дж. Маккея [39] (1977 г.), объясняющая появление осадков в нефтеподобных веществах двумя причинами: соотношением полярных и неполярных молекул и соотношением молекул с различной молекулярной массой. К полярным соединениям Маккей относил все соединения, способные образовывать «водородные связи» с другими полярными молекулами (карбокислоты, фенолы, карбозолы, амиды, бензолы пиридина и т. д.), к неполярным — *n*-алканы, циклические алканы и ароматические углеводороды, которые химически не соединяются с водород-связанными молекулами. Хорошо сознавая, что полярные и неполярные соединения не смешиваются, т. е. взаимно не растворяются (например, вода и *n*-пентан), он делает допущение, что в таких сложных смесях, как нефть, полярные и неполярные молекулы количественно сбалансированы и потому взаимно растворимы. При добавлении больших количеств *n*-пентана баланс нарушается и некоторые молекулы выпадают в осадок. Эта же причина может вызвать нарушение равновесия между молекулами с разными молекулярными массами, например при сильном разбавлении изменяется средняя молекулярная масса нефти, она приближается к молекулярной массе *n*-пентана, а раствор, имеющий низкую молекулярную массу, не может растворять крупные молекулы и они осаждаются как асфальтены.

Эту теорию Маккей распространил и на асфальтены, полученные из других источников — углей, битуминозных песков и т. д. Разное количество образующихся асфальтенов он объяснял многообразием молекулярных масс исходного сырья и степенью нарушения баланса. Однако низкие значения полярности и диэлектрической проницаемости нефтяных объектов сводят на нет концепцию Маккея. Не производя критической оценки основного допущения Маккея о взаимной растворимости полярных и неполярных молекул, следует отметить, что само понятие «молекулярная масса» является весьма условной характеристикой таких сложных объектов, как САВ.

Известно, что экспериментальные определения молекулярных масс нефтяных смол и асфальтенов дают результаты, колеблющиеся от сотни до сотен тысяч а. е. м. И не только из-за большого различия исходного сырья и применяемых растворителей [17, 18], но, главным образом, в зависимости от метода измерения: криоскопия, эбулиоскопия, осмометрия, гель-фильтрация, а также математические модельные методы, основанные на результа-

тах ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии [19, 40–45]. Значительные расхождения экспериментальных значений молекулярных масс обусловлены высокой склонностью САВ к переассоциации в разных растворителях, не только при малых, но и при больших разбавлениях. Даже при определении молекулярных масс нефтяных асфальтенов только одним методом (криоскопия в нафталине) можно получить различные значения в зависимости от исходной концентрации [46]. Именно исследования по установлению молекулярной массы асфальтенов и изучению поведения их растворов [26, 47–51] подтвердили вывод о возможности существования нескольких уровней типов структурной организации САВ — микро-, полумикро- и макроструктуры, которые в значительной мере перекрываются и могут быть приписаны пластине, пачке, ассоциату и т. п. Это сыграло некоторую роль в формировании мнения [41, 52], что между ассоциатами асфальтенов с различными типами организации существует динамическое равновесие, причем переход от мелких ассоциатов к более крупным происходит непрерывно. Среднестатистический размер ассоциата обусловлен совокупностью факторов: химическим строением и свойствами растворителя, температурой и т. д.

Очевидная необходимость изучения поведения НДС, в частности, тяжелых нефтяных остатков в процессах нефтепереработки послужила основой для разработки системного подхода в описании их свойств и механизма фазовых превращений. База такого подхода была заложена работами Л. Г. Гурвича, П. А. Ребиндера и М. М. Кусакова. По их представлениям и представлениям последователей, НДС — сложная дисперсная система органических соединений, в которой твердые асфальтены, карбены, карбоиды (дисперсная фаза) диспергированы в среде, каковой является смесь взаиморастворимых смол и гибридных структур полициклических углеводородов (дисперсионная среда). По мнению С. Р. Сергиенко [24], стабильность такой дисперсной системы обусловлена наличием в ней поверхностно-активных компонентов, химической природой высокомолекулярных углеводородов и соотношением ее основных компонентов — углеводородов, смол и асфальтенов. Однако природу взаимодействия молекул в подобных системах вскрыть не удалось.

Ввиду того, что именно асфальтены препятствуют углубленной переработке нефти, и в то же время являются основными компонентами дорожных и строительных битумов, «сшивающих» каменный материал в асфальтобетонах, в конце прошлого столетия развивались исследования по физико-химической механике НДС и подобных им коллоид-

ных объектов — это работы З. И. Сюняева [53–56], Р. Н. Гимаева [57, 58], Г. И. Фукса [59], И. Л. Мархасина [60], Б. В. Дерягина [61] и др.

Сюняев предложил термин «сложная структурная единица» (ССЕ) для обозначения структурного элемента дисперсных систем и опубликовал работы по комплексной оценке поведения НДС на основе экстремального и антибатного изменений размеров ядра и адсорбционно-сольватного слоя ССЕ в системах под влиянием внешних воздействий, а также теории регулируемых фазовых переходов и синергетики, так называемых эффектов ТРИЭС. Эффекты ТРИЭС, описываемые теорией регулируемых и экстремальных состояний, заключаются в нелинейном изменении размеров ССЕ, физико-химических и механических свойств дисперсной системы и, в конечном счете, выхода и качества нефтепродуктов в зависимости от внешних воздействий. Однако слишком много философии и отсутствие физики в этом подходе не помогла шагнуть вперед, так что и феноменологическая теория механо-структурных превращений не сумела выявить природу дисперсий в нефтеподобных системах.

Между тем в химии нефти возникли и получили развитие другие направления исследований. Завойский открыл явление электронного парамагнитного резонанса [62] и разработал на его основе прямой метод регистрации свободных радикалов и любых молекул и атомов, содержащих один или несколько неспаренных электронов. С тех пор целый ряд монографий был посвящен исследованию свободных радикалов [63–68].

Несмотря на молодость радиоспектроскопии, заметный успех был достигнут в исследовании различного рода взаимодействий между электронами и ядерными спинами, предсказании этих взаимодействий на основе квантово-механических расчетов и создании приборов высокого класса для регистрации подобных явлений, которые обнаруживались и в нефтяных системах. Так, в 1956 г. И. С. Гарифьянов и Б. М. Козырев [68] обнаружили в спектрах ЭПР нефтей и битумов сигнал поглощения, что свидетельствовало о наличии в указанных веществах парамагнитных (т. е. содержащих неспаренные электроны) молекул, а в 1958 г. Х. Гутовски с соавторами сообщили, что парамагнетизм нефтей концентрируется в асфальтеновой фракции [69]. Затем Д. О'Рейли показал, что часть ЭПР-спектра нефтей со сверхтонкой структурой обусловлена наличием ванадиловых комплексов [70]. Таким образом, к концу 50-х гг. прошлого века тот факт, что парамагнетизм нефтей и нефтепродуктов концентрируется в асфальтенах, утвердился. Однако методические трудности количественного измерения неспаренных электронов в

нефтеподобных системах не позволили объективно оценить полученные экспериментальные факты.

Использование для исследования высокомолекулярных углеводородных соединений нефти радиоспектроскопии — ЯМР ^1H и ^{13}C , и ЭПР — позволило ученым подняться в своих работах на качественно новую ступень и привело к созданию ИСА и новой ступени понимания организации структуры НДС. Здесь уместно упомянуть работы С. Р. Сергиенко [24], Д. А. Розенталя [40], И. А. Посадова и Ю. В. Поконовой [23], Ю. К. Максютинна [71], В. Ф. Камьянова [11], В. Д. Огородникова [72], Г. А. Калабина [73] и Д. Ф. Кушнарева [74, 75], И. Спейта [76], Е. Хирша [77], Т. Йена [78, 79] и др.

В соответствии с наиболее распространенной структурной гипотетической моделью, разработанной Йеном, «средняя молекула» асфальтенов содержит ядро, составленное из пластин конденсированных ароматических колец. По мнению Йена, неспаренные электроны являются следствием структурных особенностей внутренних участков этих планарных полиядерных ароматических пластин, и их стабильность обеспечивается посредством резонанса делокализованных π -электронов. По данным рентгеноструктурного анализа, приблизительно пять таких пластин ассоциируются посредством π - π -взаимодействий. Поскольку ароматические пластины близки друг к другу, электронный переход от одной ароматической пластины (π -избыточная гетероатомная система) к другой (π -недостаточная гетероатомная система) возможен, и приводит к обменным эффектам.

Модель Йена была принята практически всеми исследователями. Дискуссионным оставался лишь вопрос — всегда ли асфальтены имеют пачечную структуру? Более того, для дорожных битумов, в которых количество асфальтенов экспериментально определялось очень большим во всех случаях, а на первом плане всегда стоял вопрос об их стабильности. Точнее, насколько структурные особенности асфальтенов влияют на стабильность битумов во времени. Это один из главных вопросов дорожного строительства, но его решение прямо связано с физикой взаимодействия молекул в массе асфальтобетона. Выявление этих особенностей отразилось в борьбе мнений, в большинстве случаев плохо аргументированных, о пластинчатой структуре асфальтенов, или о ее аморфной организации.

Ассоциативные комбинации молекул в асфальтенах в первом случае получили тривиальное название «platetoplate», а во втором — «onionskin» («луковая кожица»). Организация таких структур в методах рентгеновской дифракции определялась как кристаллическая и аморфная структуры. Поскольку интерес в определении рентгеноструктур-

ных методов практически всегда вращался вокруг кристаллических структур (именно они давали какую-то конкретную аналитическую информацию), аморфная часть дифрактограмм не привлекала к себе внимания. Кроме того, рентгеновское аналитическое оборудование обычно не содержит малоуглового диапазона, где сосредоточена аморфная доля рассеяния. Идеология «onionskin» по этой причине потеряла популярность.

Процесс выделения асфальтенов для дальнейших исследований достаточно трудоемок, требует затраты больших количеств растворителей, он малоэкономичен, поскольку из сырых нефтей выделяется весьма мало «нативных» асфальтенов. По причине общего мнения, что асфальтены одинаковы во всех нефтепродуктах, а больше всего их в остатках пегрегонки и битумах, и особенно в пеках, результаты исследования именно этих продуктов легли в основу такого общего мнения.

Оказалось, что количество пачечных структур в осадке асфальтенов сырых нефтей составляет максимум 4–6% от всей массы выделенных асфальтенов (содержание последних во всей массе нефти обычно 0.5–5%), в большинстве же случаев их содержание там ничтожно [6, 80]. То есть, основную долю асфальтенов сырых нефтей составляют аморфные структуры типа «onionskin». Тенденция к увеличению наблюдается лишь в соответствии со степенью переработки, точнее — со степенью и интенсивностью термической нагрузки на нефтяное сырье. Так, доля кристаллических «пачек» во вторичных остатках и термообработанных коксах возрастает до 99% [81–85].

Указанное обстоятельство дает возможность понять причину, по которой ИСА нашел столь широкое применение в практике исследования асфальтенов. Причина заключается в почти абсолютной убежденности ученых в том, что, исследуя пачки, они исследуют асфальтены в целом, а не их часть. Поэтому с развитием на основе ИСА моделей с прочными кристаллическими пачками в молекулах асфальтенов, не появилось универсальных теоретических представлений, убедительно вскрывающих природу САВ, объясняющих механизм преобразования надмолекулярных структур и поведение нефтеподобных систем во всех процессах.

ИСА, использующий в своей методологии результаты ЯМР-исследования асфальтенов, обладает еще одним существенным негативным нюансом. Он заключается в том, что ЯМР-спектроскопия может давать информацию лишь о диамагнитных молекулах. Для парамагнитных молекул такая возможность выявляется лишь в случаях, если время электронно-ядерной спин-спиновой релаксации предельно мало,

а магнитная составляющая хим-сдвига электронной спиновой системы практически скомпенсирована. В других же случаях спектр ЯМР радикалов, содержащих неспаренные электроны, либо вообще не наблюдаются в приборах с широко распространенными частотами 60–200 МГц, либо хим-сдвиг так велик, что не входит в рабочий диапазон прибора, и поэтому спектр тоже практически не наблюдаем [86]. Таким образом, если асфальтены действительно являются почти 100%-ным концентратом молекул с неспаренными электронами [5, 9], и структуры молекул обладают указанными выше свойствами, очень малая интенсивность спектров ЯМР асфальтенов легко объяснима. Эти спектры отражают только структуру небольшого количества диамагнитных примесей, и тех радикалы, времена электронно-ядерной спин-спиновой релаксации которых предельно малы, а хим-сдвиг не нарушен собственным магнитным полем неспаренных электронов.

В результате в ИСА вкрадывается большая ошибка из-за неучета в расчете парамагнитных молекул в асфальтенах, составляющих валовую их долю. Таким образом, представления структуры асфальтенов на основе ИСА являются дискуссионными. ИСА не дал возможности вскрыть ни природу, ни состав асфальтенов.

Одновременно с теорией механо-структурных превращений коллоидных НДС и пачечной моделью структуры асфальтенов возникло и успешно развивается новое фундаментальное направление в химии нефти, названное физической химией парамагнитных и диамагнитных молекул НДС [5–9].

В работе [85] было впервые показано, что притяжение и отталкивание молекул НДС есть следствие обменных взаимодействий парамагнитных и спин-поляризованных молекул и что энергия взаимодействия молекул в ассоциатах систем сравнима с разрывом С—С-связи, поэтому такой ассоциат ведет себя как молекула большого размера.

В такой модели полагают, что нефтяная ассоциативная комбинация (или ССЕ — по терминологии Сюняева [14, 53, 55]) сферически-симметричной формы состоит из ядра парамагнитных молекул (радикалов) с большими потенциальными энергиями взаимодействия и оболочек различных диамагнитных молекул, располагающихся от ядра к периферии в соответствии с уменьшением их энергии взаимного притяжения. Следовательно, вокруг ядра, молекулы которого содержат неспаренные электроны, послойно группируются ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды. Гетероатомные соединения как ароматического, так и неароматического рядов могут располагаться в различных слоях, начиная с первого, поскольку

гетероатомные π -связанные диамагнитные молекулы обладают наименьшей энергией возбуждения (перехода) в триплетное состояние и легко вступают в гомолитические реакции [6, 7, 88], т. е. являются спин-поляризованными молекулами и потенциальным источником образования радикалов.

В дальнейших работах по новому научному направлению [89–93] установлено, что нефтеподобные системы являются термодинамически подвижными системами, в которых непрерывно осуществляются гомолитические переходы (диамагнитных молекул в парамагнитные и обратно), и что именно парамагнитные молекулы и гомолитические процессы вызывают переорганизацию надмолекулярных структур НДС, т. е. определяют поведение системы в целом.

Это привело к пониманию равновесной динамики коллоидного состояния таких сложных объектов, в частности условий образования, стабилизации радикалов и их рекомбинации в НДС при изменении внешних условий.

В литературе накопилось большое количество экспериментальных данных, связанных со способностью нефтяных систем изменять свою внутреннюю организацию под воздействием внешних факторов [94–96] и с течением времени [97–100]. С точки зрения теории растянутого во времени установления равновесия указанные факты довольно логичны с позиций физикохимии обратимых диамагнитных–парамагнитных переходов молекул сложной смеси.

Как следствие этих свойств НДС, при исследовании их физико-химическими и инструментальными методами обнаруживается невоспроизводимость результатов и неадекватность группового состава при разделении нефтяных систем на высокомолекулярные компоненты различных типов.

Для получения достоверных экспериментальных данных необходима совокупность специальных приемов (эталонирование, учет гомолитических переходов, учет при исследовании всех молекул системы, а не только ее части, и т. д.).

Например, эталонирование количества неспаренных электронов в ЭПР-измерениях, абсолютное количественное эталонирование в измерениях ЯМР, определение соотношения кристаллической и аморфной фаз в рентгенодифрактографии далеки от совершенства. В методе ЭПР для нефтяных объектов количество неспаренных электронов определялось во многих работах с занижением на два порядка. В литературе 80-х гг. с использованием указанных выше предпосылок концентрация парамагнитных частиц оценивается как один неспаренный электрон на 100 молекул асфальтеновой системы (при этом, разумеется, асфальтены считаются высокомолеку-

лярными соединениями с массой, определенной по закону Рауля). Ни в одной из работ подобного типа не применяется серьезный метод эталонирования, и столь малое количество радикалов, конечно, никак не могло заинтересовать исследователей и придать неспаренным электронам сколь-нибудь существенное значение в нефтяных системах. В дифрактографии асфальтенов аморфная фаза игнорировалась вообще, несмотря на то, что она составляла подавляющую долю в измеряемом образце. О недоразумениях в данных ЯМР мы упоминали выше. Они вносили такую ошибку в ИСА, что большинство опубликованных работ с ЯМР асфальтенов вообще лишены смысла.

В рамках физикохимии парамагнитных молекул дисперсий нефтеподобных систем обращают на себя внимание понятия «самоорганизующиеся структуры», или «самопроизвольные» процессы агрегирования и диспергирования «самоорганизующихся структур» на элементы в НДС [101, 102]. В работе И. З. Мухаметзяновас соавторами [103] на основании математических расчетов фрактальных систем получены теоретические данные изменения парамагнетизма (его увеличения от периферии к ядру) для агрегатов НДС. Расчеты такого типа, основанные на фрактальной математике, опубликованные в конце прошлого столетия и в нынешнем, проводились исследователями разных стран, например Э. Шей [104]. Эти расчеты представляют интерес, но отсутствие в них существенного параметра — энергии взаимодействия между молекулами различного типа, и класса (диамагнетиков и парамагнетиков) — снижает их значимость для НДС, представляющих собой смесь молекул диаметрально противоположных типов и классов, да и для вещества в целом, во многих случаях имеющего такие же параметры, т. е. дискуссионным является введение понятия «само-».

Роль парамагнетиков в самоорганизующихся нефтяных структурах развивают исследования [105–107] по регулированию состава экстракта ароматических углеводородов системой двух растворителей путем целенаправленного воздействия на ассоциативную комбинацию через показатель парамагнетизма. Эти исследования являются попыткой дать технологический уклон фундаментальным представлениям о спиновой природе НДС. Малая чувствительность ЭПР-аппаратуры, не способной зарегистрировать гомолитические явления, к сожалению, не привели к результатам, достойным подражания в подобных технологиях.

Начиная с широко известных работ М. И. Шахпонова [108] по изучению диэлектрической проницаемости и межмолекулярным взаимодействиям, большинство исследований такого рода показало их

полную бесперспективность для нефтяных систем, поскольку диэлектрическая проницаемость всех нефтяных образцов, включая асфальтены, не превышала 3, а межмолекулярные взаимодействия не носят зарядовый характер. Уже это свидетельствовало об амфотерности нефтяных соединений в смысле их кислотно-основных свойств и, мягко говоря, о неинформативности подобных исследований. Здесь не могло дать положительных результатов использование «особо полярных» растворителей; индивидуальная селективность последних всегда желала иметь гораздо более высокие показатели. Долгий период исследований по принципу проб и ошибок не привел к существенным результатам, и вряд ли можно надеяться на успех при дальнейшем применении этого принципа, использующего только физику зарядовых представлений, и интерпретирующих обменные взаимодействия, как некое следствие зарядовых.

Более пристальное внимание к вопросу спиновых свойств НДС показало, что их парамагнетизм много выше, чем казалось, и не только в асфальтенах. Даже в некоторых сырых нефтях (например, месторождения «Арчинское») концентрация парамагнитных частиц иногда приближается к числу Авогадро. Последнее свидетельствует о важной роли неспаренных электронов в нефтяных системах и необходимости глубокого подхода к изучению причин их присутствия, локализации в осадках с тривиальным названием «асфальтены», их лабильности и переменного количества в нефтяных системах и, наконец, к пересмотру природы диссоциативной системы — нефти, отличной от природы диссоциативной системы — соли, диссоциирующей на ионы.

В заключение можно констатировать: вся цепь недоразумений при исследовании нефтеподобных систем снимается, если прийти к пониманию того, что молекулы нефтяной системы диссоциируют на радикалы, а не на ионы. Полярность молекул нефтяной системы обусловлена не зарядовым дипольным моментом, а дипольным моментом, силовые свойства которого основаны на спиновых свойствах, и тем, что основным типом внутри- и межмолекулярных взаимодействий в нефтяной системе является обменный, а не зарядовый.

Таким образом, наличие в САВ различных гетероатомных соединений и комплексов металлов, отсутствие единого методологического подхода к изучению таких многокомпонентных систем, а также отсутствие прямых методов исследования межмолекулярных взаимодействий предопределило появление различных взглядов на их природу в нефтеподобных системах и их, на первый взгляд, равноправное, хотя и зачастую неправомерное исполь-

зование. В частности, можно критически отметить объяснение формирования макрочастиц за счет:

- 1) водородных связей (в нефтеподобных системах мало молекул с большим дипольным моментом и с высокой периферийной электронной плотностью), т. е. «водородные связи» не характерны для нефтеподобных веществ;
- 2) кислотно-основных взаимодействий (кислотная и основная функции в нефтеподобных системах практически отсутствуют, что подтверждают эксперименты по их электрофорезу). Такие функции нефтяных систем при разделении соответствуют кислотно-основным функциям разделяемых веществ. Эти вещества производят зарядовую поляризацию спин-поляризованных молекул нефтяной системы, причем знак заряда обычно безразличен. Эксперименты приводят к тому, что одни и те же вещества выделяются на различно заряженных полюсах электролитических устройств или на различных функциональных группировках разделяющих веществ. Немедленно следует вывод исследователей — изучаемые вещества амфотерны. Более пристальное внимание к полученным «кислым» и «основным» компонентам НДС показывает, что полученные вещества не просто похожи — это одни и те же вещества, т. е. взаимодействия электростатического характера также не характерны для НДС;
- 3) донорно-акцепторных, или координационных взаимодействий (в нефтеподобных системах электрон не отдается и не присоединяется в электростатическом смысле, но осуществляется перекрывание орбиталей). Налицо терминологическое недоразумение — такое взаимодействие имеет квантово-механическую основу. Несмотря на заманчивость и широкую распространенность таких рассмотрений, они не только не характерны для НДС, они не являются верными;
- 4) зарядовых диполь-дипольных взаимодействий (в публикациях практически никогда не указывается, какие диполи работают — зарядовые, квантовые спиновые или магнитные, просто имеют в виду именно зарядовые взаимодействия). В НДС молекул с большим дипольным моментом столь мало, что они не могут играть сколь-нибудь решающей роли, поэтому взаимодействие такого типа не характерно для НДС;
- 5) π -комплексных взаимодействий в асфальтенах (т. е. таких, в которых π -сопряженные соединения крупного размера, альтернантного ароматического типа, например в виде листов графитовой структуры, соединяются при перекрывании соответствующих орбиталей с образованием слабой связи между парой плоских систем). Одна-

ко, индивидуальные высококонденсированные ароматические соединения не дают осадков при растворении их легкими насыщенными углеводородами. Это верно, по крайней мере, для трехкольчатых конденсированных структур [109]. Кроме того, ароматичность САВ явно недостаточна для образования стольких связей, чтобы этот параметр согласовывался бы с количеством получаемых асфальтенов. Поскольку можно отметить, что эти связи имеют квантовый, а не зарядовый характер, они подлежат более тщательному исследованию, проливающим свет на само понятие, именуемое π -сопряжением;

- б) металлокомплексных взаимодействий (связей, удерживающих комплексообразователь в поле лигандов; связи имеют квантовый характер и соответствуют обменным взаимодействиям);
- 7) обменных взаимодействий (квантовых, которым соответствуют взаимодействия между радикалами и молекулами с остро-полярным размещением электронов с различным направлением спина, т. е. спин-поляризованными молекулами. Такие взаимодействия наиболее распространены в нефтеподобных системах).

Рассмотрев различные концепции о природе дисперсий в нефтеподобных системах, можно заключить, что несмотря на многообразие точек зрения на природу САВ, именно условия образования, существования и разрушения ССЕ (ассоциата, мицеллы, фрактальной комбинации) нефтеподобной системы оказывают решающее влияние на процессы растворения, экстракции, термодеструкции компонентов нефтяных остатков, а также определяют структуру и физико-химические свойства конечных продуктов. В этом плане ни одно из известных теоретических воззрений не может конкурировать по результативности и научной предсказательности с концепцией парамагнитной (спиновой) природы дисперсий в нефтеподобных системах.

Экспериментальный материал и предварительные теоретические подходы этой концепции опубликованы, как было отмечено выше, в ряде монографий и многочисленных статьях, так что спиновая природа асфальтенов и вообще нефтяных дисперсных систем является доказанной.

Таким образом, экспериментальные данные вместе с квантово-механическими результатами исследований о спиновой природе асфальтенов, смол, и вообще, нефтеподобных дисперсных систем, оказались настолько убедительными, что заставили осуществить последующие шаги в исследовании других природных объектов (не нефтяного происхождения). Кроме того, и сама нефтяная система в процессах образования и миграции неразрывно свя-

зана, как с сопутствующими газами, так и с попутной водой, свойствами пород, вмещающих систему. Более того, соображения о пластовой природе образования нефтей, углей, сланцевых горючих ископаемых, конкурирующие с идеологией образования этих минералов в мантийных условиях, порождают множество вопросов.

Законы несмешиваемости бозонов и фермионов, их распределения в нефти, попутных воде и газах, склоняют чашу этих конкурирующих идей в пользу мантийных условий, т. е. нефть более правильно изучать в совокупности с водой, газами, и вмещающими породами и термобарическими условиями ее образования и существования.

Возвращаясь к природе нефти (и других «каустобиолитов») убедительным фактом является то, что конечными продуктами мантийных реакций при любых наборах их протекания являются углерод, углеводороды, различные газы (в том числе сера от газовой до твердой формы) и вода. Сверхкритическое состояние любых компонентов химических реакций в мантийных условиях никаких сомнений не вызывает. Сверхкритическая вода способна содержать в себе любые растворенные вещества, тогда как вода в обычных условиях не такой уж хороший растворитель, как это было бы желательно для пластовых условий генерации нефти. В то же время, углеводороды, сгенерированные в мантийных условиях, обязаны мигрировать по тем каналам, которые для них родственны как бозоны, или как фермионы. Наилучшими кандидатами для этого процесса являются мощные слои приповерхностных отложений, богатых органическими останками. Поэтому в качестве нефти можно ожидать смеси глубинных углеводородов с компонентами растворенных органических останков. По-видимому, таких же событий можно ожидать и с глубинными компонентами воды, в том числе и той, которая сопутствует нефти.

Вода и другие жидкости

К нашему собственному удивлению, некоторому скептицизму и глубокому негодованию классиков физикохимии, экспериментально было установлено, что соли жесткости водных систем, солями в классическом понимании, как продукт взаимодействия оснований и кислот, вовсе и не являются. Никакие представления о гидrolитических реакциях не смогли направить по старому руслу объяснения новых экспериментальных фактов.

Оказалось, что осадки «солей жесткости» водных систем являются практически 100%-ным концентратом молекул, содержащих неспаренные электроны, т. е. являющихся свободными радикалами

[110–113]. Это означает, что исходные структуры «солей жесткости», распадаясь в воде, генерируют не ионы (гетеролитический процесс диссоциации), а радикалы (гомолитический процесс диссоциации), которые выпадают в осадок на поверхность воды (при плотности меньшей плотности воды), на стенки сосуда (при плотности, близкой к плотности воды), и, наконец, на дно сосуда при большой их плотности. Этот факт объясняет многие до сих пор непонятые явления в водных системах.

Процессы диссоциации, как ионной, так и радикальной (соответственно гетеролитической и гомолитической), происходящие во всем диапазоне давлений и температур, сопровождающие любые процессы растворения, к сожалению, не могут быть наблюдаемы во всей своей полноте современными методами. Пределы метода ЭПР — 10^{14} – 10^{15} спин/см³ вещества, тогда как число Авогадро составляет порядок $6 \cdot 10^{23}$ молекул/моль, т. е. приблизительный предел чувствительности метода ЭПР — 10–10%. В этом смысле чувствительность электрохимических методов значительно выше. Видимо, это является главной причиной малого внимания исследователей к гомолитическим процессам, и, как следствие — к спиновым явлениям.

Однако такие методы, как фотонная лазерная корреляционная спектроскопия рассеяния (ФЛКС), способная достигать весьма большой чувствительности, могут значительно расширить, хотя и косвенно, диапазон чувствительности фиксации гомолитических явлений, если имеется возможность отделить гомолитические явления от гетеролитических. Статистики Ферми–Дирака и Бозе–Эйнштейна такой смысл процессу диссоциации предоставляют.

Это приводит к тому, что метод ФЛКС дает возможность косвенно, но количественно, наблюдать процессы гомолитической диссоциации, при которых в среде бозонов образуются фермионы, которые немедленно отторгаются из системы в виде частиц, оседающих на стенках, дне сосуда или на поверхности жидкости. Налицо косвенная возможность увеличения чувствительности методов фиксации радикалов. Для более сложных случаев необходимо учитывать явления, связанные с законами Архимеда и Ньютона, и особенно Кулона, поскольку все эксперименты проводятся в условиях гравитации и давления. Все эти явления приводят вместе с указанными эффектами к различным углам смачивания, изменению константы растворимости и другим физико-химическим и коллоидным последствиям, а также к электрохимическим процессам.

Наиболее интересными по исследованию водных систем являются исчерпывающая работа Г. Зацепиной [114], а также более поздние, фиксирующие кла-

стерную структуру воды [115, 116]. Нельзя не отметить, что в проблеме воды, также как и в нефтяных проблемах, главное внимание уделяется зарядовым свойствам механизма взаимодействия, спиновые же свойства опускаются вообще. Если воду можно назвать типичным электролитом (что несколько дискуссионно в силу того, что электролитом она становится в присутствии классических солей), то нефтяная система — типичный гомолит, хотя все пути исследования нефтяных систем сделаны по образу и подобию исследования электролитов.

Сосуд с большой поверхностью, хорошо защищенный от пыли, наполненный водой (желательно, богатой солями жесткости, но практически любой — из реки, ручья, водопроводной системы и т. п.), помещается в область медленного остывания, вплоть до условий замораживания (хотя это и необязательно, процесс несколько дольше произойдет и при комнатной температуре). Если не довести процесс до появления льда на поверхности, что может контролироваться обычным термометром, и дать сосуду достаточно большое время (порядка суток, или более при комнатной температуре), то можно на поверхности обнаружить тонкую пленку. Если сосуд хорошо закрыт, то очевидно, что это не пыль. Эта пленка, собранная и высушенная до порошка, дает интенсивный спектр ЭПР. Со стенок сосуда также может быть собран материал, представляющий после просушки порошок, дающий интенсивный спектр ЭПР. И, наконец, со дна сосуда может быть собрано относительно большое количество порошка, который также дает интенсивный спектр ЭПР.

Интенсивность всех трех спектров, отнесенная к количеству порошка, тестируемая внешним эталоном типа рубинового стержня, приблизительно одинакова, и для многих образцов воды приближается к числу Авогадро, что свидетельствует о том, что они представляют высокий концентрат молекул с неспаренными электронами. Дальнейшее изучение спектров при более высоком разрешении и в условиях двойного электронно-ядерного резонанса с подавлением электронных спинов может дать информацию по составу этих, так называемых «солей жесткости» воды. Естественно, пути образования этих порошков не имеют зарядовых атрибутов, а являются носителями всех свойств гомолитических явлений и обменных взаимодействий.

Объяснение появления осадков в воде в литературе и учебниках всегда сводят к гидролитическим процессам. Очевидно, что такое объяснение просто неверно.

Ввиду того, что сложные нефтеподобные системы часто содержат широкий набор всевозможных бозонов (частиц, молекул с целым значением спина)

и фермионов (частиц, молекул с полуцелым значением спина), и практически без исключения существуют в условиях гравитации, различных давлений и температур, все эти обстоятельства требуют учета. Системы, генерирующие нефть, невозможно рассматривать без роли воды, а также роли окружающих сред — вмещающие породы, газы. Условия существования этих систем, находящихся почти всегда, или, по крайней мере, некоторое время, в сверхкритических условиях температур и давлений, привели к экспериментальным фактам, а затем и к пониманию, предсказанными еще Д. И. Менделеевым, и развитыми идейно и расчетами украинскими исследователями [119–121]. Эксперименты с восемью юрскими нефтями Томской области России показали, что температуры образования основной массы этих нефтяных систем лежит в диапазонах от 1000°C и более [117, 118], а не в области пластовых температур. И логика подсказывает, что исследования основного материала нефти в большинстве работ «заменяется» исследованием смеси этого основного материала (глубинного!) с органическими остатками, сосредоточенными в путях миграции основного материала к областям залежей. На этом фоне любопытна роль воды. Одна ее часть, глубинная, отчетливо предстает в связи с ее наполненностью солями жесткости. Эта часть вливается в поток общего кругооборота воды — атмосферных осадков.

Интересно отметить, что концентраты молекул с неспаренными электронами, такие, как асфальтены, растворяются в бензоле. Это сразу дает возможность сделать вывод, что молекула бензола не является бозоном в общепринятом смысле π -сопряженной модели. Статическая модель структуры молекул дает возможность определить, что бензол — несомненно, гексарадикал, т. е. молекула, содержащая одновременно шесть неспаренных электронов, что объясняет высокую реакционную способность бензола к другим радикалам, его высокую канцерогенную активность и в то же время высокую устойчивость самого бензольного кольца. Время электронно-ядерной и электронно-электронной спин-спиновой релаксации в ЭПР-измерениях столь мало, что сигнал у бензола не наблюдаем, но в ЯМР наблюдаем уширенный сигнал, сдвинутый в слабополюсную область из-за не полностью скомпенсированной собственной составляющей его магнитного момента, как вообще у всех ароматических углеводородов.

С другой стороны, взаимная растворимость насыщенных углеводородов и бензола возможна только из-за того, что очень симметричная молекула бензола имеет только один набор квантовых чисел, и поэтому в среде бозонов должен рассеиваться более или менее равномерно, что модельно приближает их

смешивание к полной растворимости без фиксации коллоидных частиц. Более крупные π -сопряженные системы имеют несколько нарушенную спиновую симметрию, и в них наблюдается сигнал ЭПР [122–124], что дискутируется в ранних работах по исследованию таких систем, как некий аномальный эффект. Растворимость их в насыщенных углеводородах также значительно понижена.

В связи со сказанным, проблема особенностей бензола, структурной связанности его атомов углерода, да и вообще идеология так называемого « π -сопряжения» превращается в дискуссионную, и переходит из рамок химии в разряд нерешенных физических проблем, оправленных в рамки «квази».

Многие термины коллоидной химии, имеющие только констатационный смысл, в рамках статистики взаимодействия бозонов и фермионов приобретают физический смысл. Флокуляция — появление хлопьев — обычно возникает в ячейке из бозонов множества ячеек из фермионов. Каждая из них растет с большой скоростью при наличии в рассматриваемой смеси многих вариантов радикалов с различными наборами квантовых чисел. Они (радикалы) могут быть как стабильными, так и являться продуктом гомолитической диссоциации неких молекул бозонов на пары фермионов (например, появление хлопьев «солей жесткости» в очень жесткой воде при ее подогреве). Седиментация — выпадение осадка (тот же пример кипячения воды, или возникновения осадка при любой химической реакции). Даже здесь уместно правило: появился осадок — в большинстве случаев его молекулы несут неспаренные электроны, т. е. являются радикалами, если среда, из которой выпадает осадок, состоит из молекул — бозонов. Если суметь отделить эффекты закона Архимеда в химических реакциях и применить статическую модель структуры молекул для реагентов, можно относительно простыми средствами определить ход реакции с предсказанием ее результатов. Эмпирические понятия «дисперсионная среда» и «дисперсная фаза» приобретают структурное понятие ячейки из бозонов, смешанное со многими ячейками из фермионов, расслоению которых препятствуют как закон Архимеда, так и броуновское движение, если имеет физический смысл аспект толкования ячейки фазового пространства с известными оговорками, как ячейки реального пространства.

Нефтяные попутные газы и другие газовые среды

Широко известен и достаточно хорошо изучен состав попутных газов, играющих важную роль в нефтяном деле. Не имеет смысла приводить многочисленные литературные источники, отражающие

исследования свойств попутных газов и их индивидуальных компонентов, поскольку это далеко увело бы нас от тематики статьи. Однако один из самых распространенных газов на Земле — кислород — именно в рамках, рассматриваемых проблем представляет большой интерес.

С другой стороны, горение органической компоненты нефтяного сырья в моменты добычи и в условиях технологических катастроф общеизвестно, что заставляет обратить определенное внимание на особенности этого газа именно в рамках этого обзора.

Рассмотрение молекулы кислорода приводит к ряду дискуссионных соображений. Этот газ в триплетном основном состоянии является бирадикалом (бифермионом), и это его свойство, кроме обеспечения его активности, обеспечивает жизнедеятельность.

При воздействии на кислород УФ-излучения, его молекулы, поглощая энергию излучения, возбуждаются, электронная оболочка перестраивается, и кислород переходит в синглетную форму. Одна из этих форм сохраняет неспаренные электроны в разных ортогональных спин-орбитальных, но приобретает возможность гетеролитической диссоциации, или ионизации с образованием отрицательного атомарного ион-радикала. Другая форма полностью теряет спиновые свойства, становится синглетной, т. е. превращается в бозон.

Триплетный кислород в принципе не может растворяться в воде, поскольку среда бозонов отторгает фермионы. Молекула синглетного кислорода, как бозон, растворяется в воде и стабилизируется в окружении водных молекул, образуя ассоциативные комбинации с ними.

Возвращаясь к другим газовым компонентам нефти, являющимся ее неперенными спутниками, можно делать некоторые выводы о типах реакций в глубинных химических резервуарах, продуцирующих нефть. Эти реакции в сверхкритических условиях, протекающие по спиновому механизму, возможно изучать только в случае учета этого спинового механизма. Для этого нужно ни много, ни мало, а правильный взаимный учет зарядовых и спиновых реакций.

Путаница, связанная с весьма противоречивой и далекой от экспериментального подтверждения идеологией пластового происхождения нефти, конечно должна быть преодолена, и тогда многие реакции, виновные в генерировании нефти различного состава и качества, могли бы дать какие-то намеки на распределение по составу исходных веществ в мантии территориально. Например, высоко сернистые астраханские месторождения не могут не иметь различного типа исходные вещества, генерирующее нефтяной флюид, по сравнению с исходными

веществами, генерировавшими малосернистые месторождения других регионов. Более того, залегание минералов, таких как золото, сера, платина и др., не могут не отвечать закону сосредоточения скоплений б озонов в среде сверхкритически сжатых и разогретых до высочайших температур фермионов в мантийной обстановке. Эти соображения привели к мысли, что основная масса горных пород, в том числе и «вмещающих», должна быть богата насыщена молекулами с неспаренными электронами, вплоть до атомного состояния, достигнутого гомолитическими распадами в мантийных условиях, имеющих в качестве итога всех процессов нефтяное месторождение в ловушке. «Зрелые» «генерирующие» пластовые проявления не имеют к этому отношения, являясь такой же незрелой фантазией, как плоская земля, появляющейся в умах исследователей по причине информационной недостаточности.

«Вмещающие» породы

Необходимость получения сведений о взаимодействии вмещающих пород и нефти, хотя бы в рамках технологий повышения нефтеотдачи, а также взаимодействия каменного материала с битумом в асфальтобетонах, выявила экспериментально, что практически все горные породы являются концентратом молекул с неспаренными электронами [125–127], иногда практически на 100%. Причем многие из них содержат кратное количество неспаренных электронов, что экспериментально проявляется в их концентрации в породах, превышающей число Авогадро. Оказалось, что так называемые «основные» породы содержат приблизительно такое же количество неспаренных электронов, как и вяжущие типа битумов, а «кислые» породы — на 1–3 порядка больше. Учитывая, что к «кислым» относятся, в основном, твердые породы — граниты, гнейсы и т.п. Поэтому становилось все более очевидным, что ни «кислотность», ни «основность», а по большому счету и «зарядовость» (результат гетеролитического распада молекул) не играют такой большой роли во взаимодействии пород и нефтяных компонентов, какая при дается им в литературе и технологической практике.

На близких расстояниях между атомами и молекулами основную роль играют спиновые взаимодействия. Они, определяемые в квантово-механических расчетах как «обменные» взаимодействия, привели к совершенно неправильному пониманию их подавляющим большинством химиков, как «донорно-акцепторные взаимодействия», «взаимодействия в комплексах», или «водородные связи» при действии сил зарядовой природы.

Развитие критических альтернативных воззрений, смысл которых в том, что существует бесконечный

набор энергий взаимодействия не зарядового и не гравитационного характера, привело к созданию единого уравнения всех потенциальных энергий взаимодействия между частицами и микрочастицами, опубликованного впервые в трудах конференции [128, 129], и к развитию статической модели взаимодействия атомов и молекул [130, 131], выявившей некоторые недоразумения зарядовой модели, а также критические аспекты идеологии связи атомов в молекулы.

Можно отметить, что идеология спиновой природы вещества прямо относится к не прекратившимся, несмотря на нано-«бум», наиболее результативным фундаментальным исследованиям частиц, процессов и явлений с метрическими размерами нано — фемто [132].

Итак, не прибегая к конкретным примерам работ, в которых при объяснении удачных результатов применяются неверные толкования явлений (а при верном толковании результаты могли быть лучше), отметим, что идеология происхождения, технологии добычи, транспортировки, подготовки, переработки нефти могли бы, при верном учете спиновых явлений и проявлений, быть и результативнее, и дешевле. Это относится и к технологиям вторичных процессов нефтяного дела, таких, как каталитическое облагораживание светлых нефтепродуктов, увеличение доли выхода светлых нефтепродуктов, правильное использование гудронов, в том числе и в процессах создания асфальтобетонов, где уже не только нефтяная среда, маточная по отношению к гудрону, но и порода-наполнитель играют существенную роль.

Можно было бы сделать краткое резюме по каждому из вопросов, затронутых в этом обзоре, однако авторы полагают это излишним, поскольку оно мешает тщательному прочтению статьи. Один вывод сделать все же необходимо. Он сводится к тому, что большинство процессов в естественных условиях и технологиях, в том числе и связанных с нефтяным делом (в самом общем понимании этого определения), происходит по механизмам, имеющим спиновую, а не зарядовую природу.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Унгер Феликс Гергардович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5485-6432>

Цыро Лариса Васильевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9636-6151>

Список литературы

1. Бучаченко А. Л. Химия на рубеже веков: свершения и прогнозы // Успехи химии. 1999. Т. 68. С. 85–102.
2. Афанасьева М. С., Пуртов П. А., Тарабан М. Б., Лёшина Т. В. Спиновая химия ферментативных процессов // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 6. С. 651–668.
3. Salikhov K. M., Molin Yu. N., Sagdeev R. Z., Burchachenko A. L. Spin polarization and magnetic effects in radical reactions. Budapest: Akademiai Kiado. 1984. 419 p.
4. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука. 1978. 278 с.
5. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. Новосибирск: Наука. 1996. 190 с.
6. Unger F. G., Andreyeva L. N. Fundamentals of oil chemistry. Nature of asphaltenes and resins. Cambridge International Science Publishing. 2000. 230 p.
7. Martynova V. A., Andreyeva L. N., Velikov A. A., Unger F. G. Separation of fractions exhibiting variable paramagnetism from heavy oils and the study of their properties // Preprints of Papers Presented at the 213th ACS National Meeting. San Francisco, California. April 13–17. 1997. V. 42. N 2. P. 407–411.
8. Unger F. G. The Nature of resins and asphaltenes // Preprints of Papers Presented at the 213th ACS National Meeting. San Francisco, California. April 13–17. 1997. V. 42. N 2. P. 445–448.
9. Unger F. G., Andreyeva L. N. Grundlegende Aspekte der Chemie der Erdoele. Natur der Harze und Asphaltene // Erdoel & Kohle. 1994. Bd. 47. H. 1. S. 18–23.
10. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Кухаренко О. А., Белов В. М. Особенности измерения степени кристалличности нефтяных дисперсных систем методом рентгеновской дифракции // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 4. С. 310–318.
11. Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 4. С. 450–459.
12. Хонгорзул Б., Камьянов В. Ф. Структурно-групповой состав компонентов нефтей Монголии // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. Т. 15. № 4. С. 497–502.
13. Головки А. К., Камьянов В. Ф., Огородников В. Д. высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786–1795.
14. Сюняев З. И. Химия нефти. Л.: Химия, 1984. 359 с.
15. Speight I. G., Long R. B., Trowbridge T. D. Factors influencing the separation of asphaltenes from heavy petroleum feedstocks // Fuel. 1984. V. 63. N 5. P. 616–620.
16. Acevedo S., Mender B., Rojas., Layrissé I. Asphaltenes and resins from the Orniko basin // Fuel. 1985. V. 64. N 12. P. 1741–1747.
17. Reynolds J. G., Biggs W. R. Effects of asphaltene precipitation and reprecipitation on the metal-containing compounds in heavy residua // Fuel Sci. Technol. Int. 1986. N 4. P. 778–798.
18. Reynolds J. G., Biggs W. R. Effects of asphaltene precipitation and modified D2007 separation on the molecular size of vanadium- and nickel compounds in heavy residua // Fuel Sci. Technol. Int. 1986. N 4. P. 749–777.
19. Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Тутов В. И. Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. 238 с.
20. Поконова Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 172 с.
21. Хохлова Г. П., Плюснин А. Н., Кряжев Ю. Г. Комплексообразование асфальтенов нефти с кислотами Льюиса // Нефтехимия. 1978. Т. 8. № 3. С. 439–443.
22. Плюснин А. Н. Комплексообразование гетероатомных компонентов нефти с галогенидами металлов // Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 3. С. 417–425.
23. Посадов И. А., Поконова Ю. В. Структура нефтяных асфальтенов. Л.: Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, 1977. 76 с.
24. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М.: Гостоптехиздат, 1959. 412 с.
25. Nellensteyn F. I. Asphalt // Colloid chemistri. 1931. V. 3. P. 535–544.
26. Nellensteyn F. I. Radical reaction // J. of Inst. of Petroleum. 1946. V. 32. N 273. P. 582–586.
27. Gomberg M. Ueber die Darstellung des Triphenylchloromethanes // Ber. Dt. Chem. Ges. 1900. Bd. 3. S. 3144–3149.
28. Макк Ч. Физическая химия битумов // В кн.: Битумные материалы. М.: Химия, 1974. С. 7–88.
29. Pfeiffer J. P., Saal R. N. J. Asphaltic bitumen as colloid system // J. Phys. Chem. 1940. V. 44. N 2. P. 139–149.
30. Speight J. G., Long R. B. Spectroscopy and Asphalt structure // Atomic and Nuclear Methods in Fossil Energy Research. 1982. N 9. P. 295–321.
31. Снейт Дж., Поконова Ю. В. Структура и химические превращения нефтяных асфальтенов // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 1. С. 3–20.
32. Brian I. Sur queseques facteurs influencant la formation de certains depots (paraffines, asphaltenes) dans les installations de production // Rev. Inst. Frank. Petrole. Ann. Combust. Liquides. 1963. V. 18. P. 1–16.
33. Eldib I. A. The solvation, ionic and electrophoretic properties of colloidal asphaltenes in petroleum // A. C. S. Ri. Pet. Chem. 1962. V. 7. N 1. P. 31–41.
34. Bodussynski M. Scaol chemiurny asfaltenow i zywiec, orarich funkcja w makrostrukture asfaltow naftowych // Nafta (PRL). 1977. V. 33. N 9. P. 305–312.
35. Витерспун П. А., Виннифорд П. С. Асфальтовые компоненты нефти // В кн.: Основные аспекты геохимии нефти. М.: Недра, 1970. С. 244–278.
36. Neuman H. I. Bitumen — neu Erkenntnisse uber Aufbau and Eigenschaften // Erdoel und Kohle Erdgas — Petrochemie Brennstoff Chemie. 1981. B. 34. N 8. P. 336–342.
37. Neuman H. I., Pahimian I. Ueber die kolloidchemie des Bitumens // Bitumen. 1973. B. 35. N 1. S. 1–5.

38. Ignasiak T. M., Kotlyar L., Longstaffe F. J., Strausz O. P., Douglas S. Separation and characterization of clay from Atabasca asphaltene // *Fuel*. 1983. V. 62. N 3. P. 353–362.
39. McKay J. F., Amend P. J., Cogswell T. E., Harnsberger P. M., Erickson R. B., Latham D. R. Petroleum asphaltenes: chemistry and composition // *Am. Chem. Soc.: Anal. Chem. of Tar Sands and Oil Shale*. New Orleans. LA. USA. 1977. V. 22. N 2. P. 128–142.
40. Розенталь Д. А., Посадов И. А., Попов О. Г., Паукку А. Н. Методы определения и расчета структурных параметров фракций тяжелых нефтяных остатков. Учебн. пос. Л.: Изд-во ЛПИ им. Ленсовета, 1981. 83 с.
41. Dikie I. P., Yen T. F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods // *Anal. Chem.* 1967. V. 39. N 14. P. 1847–1852.
42. Селиверстов М. Н., Сидоренко А. П., Панова Г. Н. Метод оценки степени ассоциации молекул в нефтяных системах // *ХТТМ*. 1986. № 10. С. 37–38.
43. Ali M. F., Saleem M. Asphaltenes in Saudi Arabian heavy crude oil solubility and molecular weights in hydrocarbon solvents // *Fuel Sci. Technol. Int.* 1988. V. 6. N 5. P. 511–556.
44. Husain Sajid, Reddy P. J., Nageswara Rao R. Modified computer assisted molecular structure construction for coal and crude derived compounds // *Fuel*. 1989. V. 68. N 4. P. 436–439.
45. Strom D. A., DeCanio S. I., Detar M. M., Nero V. P. Upper bound on number average molecular weight of asphaltenes // *Ibid.* 1980. V. 69. N 6. P. 735–738.
46. Гальперин И. М., Парфенова Н. М. Исследование нефтяных асфальтенов методом криоскопии в нафталине // *Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук*. 1990. № 3. С. 83–86.
47. Waller P. R., Williams A., Bartle K. D. The structural nature and solubility of residual fuel oil fractions // *Fuel*. 1989. V. 68. N 4. P. 520–526.
48. Moschopedis S. E., Fruer I. F., Speight I. G. Investigation of asphaltene molecular weights // *Fuel*. 1976. V. 55. N 3. P. 227–232.
49. Speight I. G., Moschopedis S. E. Asphaltene molecular weights by a cryoscopic method // *Fuel*. 1977. V. 56. N 3. P. 344–345.
50. Long I., Vavrecka P. Standardization of VPO asphaltene molecular weight // *Fuel*. 1981. V. 60. N 12. P. 1176–1177.
51. Eckert G. W., Weetman B. Mean molecular weights of asphalts and their constituents // *Ind. Eng. Chem.* 1947. V. 143. N 11. P. 1512–1516.
52. Талалаев Е. И., Таимова Б. А., Сергиенко С. Р. Гель-проникающая хроматография в сочетании с ультрафиолетовым детектированием — эффективный метод исследования нефтяных асфальтенов // *Изв. АН ТССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук*. 1983. № 1. С. 67–71.
53. Сюняев З. И. Физико-химическая механика нефтей и основы интенсификации процессов их переработки. Учебн. пос. М.: МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, 1979. 94 с.
54. Сюняев З. И. Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 270 с.
55. Сюняев З. И., Сафиева Р. З. Общие закономерности физико-химической технологии нефти // *ХТТМ*. 1988. № 7. С. 5–8.
56. Сюняев Р. З. Структурно-механическая прочность и устойчивость нефтяных дисперсных систем // *ХТТМ*. 1980. № 6. С. 41–42.
57. Марушкин А. Б., Курочкин А. К., Гимаев Р. Н. Метод оценки кинетической устойчивости нефтяных дисперсных систем // *ХТТМ*. 1987. № 6. С. 11–12.
58. Рогачева О. В., Данильян Т. Д., Гимаев Р. Н. Особенности формирования надмолекулярных структур и фазовые превращения асфальтенов и карбенов в нефтяных дисперсных системах // *Тез. докл. междунар. конф. по химии нефти*. Томск. 1991. С. 313–314.
59. Фукс Г. И. Исследование в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964. 264 с.
60. Мархасин И. Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. М.: Недра, 1977. 214 с.
61. Дерягин Б. В. О расклинивающих давлениях некоторых дисперсных систем // *Исследования в области поверхностных сил: Сб. докладов на Второй конференции по поверхностным силам*. М.: Наука, 1964. С. 173.
62. Завойский Е. К. Электронный парамагнитный резонанс // *J. Phys. (USSR)*. 1945. V. 9. № 3. P. 245.
63. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение ЭПР в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. 240 с.
64. Герсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. М.: Мир, 1973. 212 с.
65. Альтиулер С. А., Козырев Б. М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.
66. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970. 557 с.
67. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М.: Мир, 1970. 217 с.
68. Гарифьянов И. С., Козырев Б. М. Парамагнитный резонанс в антраците и других углеродистых веществах // *ЖЭТФ*. 1956. Т. 30. № 2. С. 255–263.
69. Gutowsky H. S. Carbonaceous free radicals in crude petroleum // *J. Chem. Phys.* 1958. N 28. P. 744–745.
70. O'Reilly D. E. Paramagnetic resonance of vanadyl etioporphyrin // *Ibid.* 1959. V. 29. P. 1–118.
71. Максютин Ю. К., Камьянов В. Ф., Аксенов В. С. Структурно-групповой анализ нефтяных фракций с использованием данных спектроскопии ПМР: Препринт № 11. Томск: Ин-т химии нефти ТФ СО АН СССР, 1982. 69 с.
72. Камьянов В. Ф., Огородников В. Д., Мир-Бабаев М. Ф., Самедова Ф. И., Горбунова Л. В. Асфальтены джафардинской нефти // *Нефтехимия*. 1990. Т. 30. № 1. С. 3–8.
73. Калабин Г. А., Полонов В. М., Смирнов М. Б., Кушнарев Д. Ф., Афонина Т. В., Смирнов Б. А. Количественная фурье-спектроскопия ЯМР в химии нефти // *Нефтехимия*. 1986. Т. 26. № 4. С. 435–463.
74. Кушнарев Д. Ф., Афонина Т. В., Каницкая Л. В., Калабин Г. А. Особенности регистрации спектров ЯМР

- ¹H асфальтенов // Химия твердого топлива. 1989. № 3. С. 27–31.
75. Кушнарев Д. Ф., Афонина Т. В., Калабин Г. А., Преснова Р. Н., Богданова Н. И. Исследование состава нефтей и конденсатов юга Сибирской платформы методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C // Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 4. С. 435–443.
76. Speight I. G. Structural analysis of Athabasca asphaltenes by proton magnetic resonance spectroscopy // Fuel. 1971. V. 50. N 2. P. 102–112.
77. Hirsch E., Altgelt K. H. Integral structural analysis. A method for the determination of average structural parameters of petroleum heavy ends // Anal. Chem. 1970. V. 42. N 10. P. 1330–1339.
78. Yen T. F., Wu W. H., Chilinger E. V. A Study of the structure of petroleum asphaltenes and related substances by proton nuclear magnetic resonance // Energy Sources. 1984. V. 7. N 3. P. 275–304.
79. Yen T. F. Structure of petroleum asphaltene and its significance // Energy Sources. 1974. V. 7. N 6. P. 447–456.
80. Unger F. G., Andreeva L. N., Berezovskaya M. V., Loos D. A., Tsiro L. V. Metodical features of NMR and ESP spectroscopy and X-Ray diffraction in investigation of jfil-like geochemical objects // Abstracts of 18th International Meeting on Organic Geochemistry. Maastricht. The Netherlands, 1997. D. 85. P. 913–914.
81. Зайцева С. А., Ахметов М. М., Унгер Ф. Г., Биктимирова Т. Г., Бородина Л. В. Исследование закономерностей изменения структуры нефтяных коксов, полученных из различных видов сырья рентгеноструктурным методом // В кн.: Исследование остаточных продуктов нефтепереработки. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. С. 107–113.
82. Дергалева Т. А., Ануфриенко В. Ф., Кетчик С. В. Некоторые аспекты физикохимии пековых мезофазных структур: Препринт № 9. Новосибирск: Ин-т катализа. 1989. 37 с.
83. Ergun S., Tiensuu V. H. Tetrahedral structures in amorphous carbons // Acta Cryst. 1959. V. 12. N 12. P. 1050–1051.
84. Erdman S., Wender J. X-ray scattering intensities of coals treated with lithium inethylenediamine // Fuel. 1958. V. 37. P. 503.
85. Warren B. E. X-ray diffraction in random layer lattices // Phys. Rev. 1941. V. 59. P. 693–702.
86. Бучаченко А. Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. М.: Наука, 1984. 157 с.
87. Унгер Ф. Г. Масс- и радиоспектральное исследование группового состава и надмолекулярной структуры нефтей и нефтепродуктов: Дис. ... д-ра хим. наук. М. 1984. 413 с.
88. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия. М.: Мир. 1977, 595 с.
89. Красногорская Н. Н., Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Габдикеева А. Р., Соков Ю. Ф., Хлесткин Р. М. Модель сложной структурной единицы в конденсированных средах // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 5. С. 35–36.
90. Унгер Ф. Г., Красногорская Н. Н., Андреева Л. Н. Роль парамагнитных молекул в межмолекулярных взаимодействиях нефтяных дисперсных систем. Препринт № 11. Томск: Ин-т химии нефти ТФ СО АН СССР, 1987. 46 с.
91. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н. Изменение структуры нефтяных дисперсных систем в различных условиях. Препринт № 19. Томск: Ин-т химии нефти ТФ СО АН СССР, 1987. 39 с.
92. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Мартынова В. А. Некоторые теоретические аспекты природы органических и неорганических вяжущих. 1. Природа коллоидной структуры битумных систем // Изв. вузов. Строительство. 1994. № 12. С. 57–59.
93. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Александрова С. Я. Некоторые теоретические аспекты природы органических и неорганических вяжущих. 2. Диссоциация и процессы образования ассоциативных комбинаций // Изв. вузов. Строительство. 1995. № 3. С. 48–50.
94. Апостолов С. А. Структура коллоидных частиц нефтяных смол и асфальтенов // Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 3. С. 416–420.
95. Колесников С. И., Туманян Б. П., Сюняев З. И., Подобаева Т. П. Калориметрическое изучение фазовых переходов асфальтено-ароматических смесей, наполненных трикозаном // ЖПХ. 1989. Т. 62. № 6. С. 1347–1351.
96. Burke N. E., Hobbs R. E., Kashou S. F. Measurement and modeling of asphaltene precipitation // JPT. 1990. N 11. P. 1440–1446.
97. Чернышева Е. А., Степанов А. А. Изменение физико-химических свойств нефтей и их смесей во времени. М.: Ин-т нефти и газа. 1989. 7 с. Деп. в ЦНИИТЭнефтехим 15.05.89.
98. Унгер Ф. Г., Бородина Л. В. Исследование парамагнетизма остатков во времени // В кн.: Исследование состава и структуры тяжелых нефтепродуктов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. С. 52–63.
99. Ступак С. В., Гуреев А. А., Кононов В. Н. Фазовые переходы в битуме при старении в асфальтобетоне // ХТТМ. 1989. № 1. С. 36–37.
100. Анисимов М. А., Дмитриева И. А., Крупина А. А., Курляндский А. С., Юдин И. К. Ассоциация и фазообразование в растворах асфальтенов // ХТТМ. 1988. № 8. С. 34–36.
101. Чернышева Е. А. Самоорганизация нефтяных структур во времени при смешении нефтей // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Проблемы синергетики». Уфа: Уфим. нефт. ин-т. 1989. С. 104.
102. Сюняев З. И. Самоорганизующиеся структуры в нефтяных системах // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Проблемы синергетики». Уфа: Уфим. нефт. ин-т. 1989. С. 94.
103. Мухаметзянов И. З., Хафизов Ф. Ш., Кузеев И. Р. Фрактальная модель конденсированных нефтяных систем // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Проблемы синергетики». Уфа: Уфим. нефт. ин-т. 1989. С. 60.
104. Sheu E., DeTar M. M., Storm D. A., DeCanio S. J. Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic Solvents // Fuel. 1992. V. 71. N 3. P. 299–302.

105. Красногорская Н. Н., Габдикеева А. Р., Грушевенко А. Э., Хлесткин Р. Н. Экстракция средних нефтяных фракций. М.: Химия, 1989. 72 с.
106. Красногорская Н. Н. Механизм растворения в нефтяных дисперсных системах двумя растворителями // Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии нефти. Томск. 1988. С. 107.
107. Красногорская Н. Н. Зависимость парамагнитных свойств продуктов экстракционного разделения углеводородных фракций от структуры растворителя // Тез. докл. Всесоюз. конф. по химии нефти. Томск. 1988. С. 232.
108. Шахпоронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высш. школа. 1976. 295 с.
109. Хайрудинов И. Р., Султанов Ф. М., Теляшев Э. Г. Современные процессы сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков. Уфа: Изд. ГУП ИНХП РБ. 2011. 208 с.
110. Унгер Ф. Г., Цыро Л. В., Тихонова М. В., Александрова С. Я., Афанасьев Д. А., Унгер А. Ф., Андреева Л. Н. О спиновой природе процесса образования и осаждения частиц в водных системах // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 77–81.
111. Андреева Л. Н., Цыро Л. В., Александрова С. Я., Унгер Ф. Г. Альтернативный взгляд на образование нефтяных асфальтенов и водных солей жесткости // Технологии ТЭК. 2005. № 5. С. 98–103.
112. Тихонова М. В., Цыро Л. В., Андреева Л. Н., Александрова С. Я., Унгер Ф. Г. Исследование водных дисперсных систем методом фотонной корреляционной спектроскопии // Вода: Химия и экология. 2011. № 4. С. 66–73.
113. Цыро Л. В., Андреева Л. Н., Александрова С. Я., Унгер Ф. Г. Об аспектах спиновой природы водных солей жесткости // Вода: Химия и экология. 2011. № 7. С. 65–70.
114. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 168 с.
115. Зенин С. В. Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 3. С. 328–329.
116. Зенин С. В., Тяглов Б. В. Природа гидрофобного взаимодействия. Возникновение ориентационных полей в водных растворах // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 500–503.
117. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Цыро Л. В. Теоретические и практические вопросы взаимной растворимости воды, пород, газов и нефти. Качественные аспекты // Материалы V Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск. 2003. С. 356–359.
118. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Цыро Л. В. Теоретические и практические вопросы взаимной растворимости воды, пород, газов и нефти. Температуры образования нефти и ретроградные явления // Материалы V Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск. 2003. С. 158–160.
119. Линецкий В. Ф. Миграция нефти и формирование ее залежей. Киев: Наук. думка. 1965. 200 с.
120. Чекалюк Э. Б. Нефть верхней мантии Земли. Киев: Наук. думка, 1967. 256 с.
121. Чекалюк Э. Б. Термодинамические основы теории минерального происхождения нефти. Киев: Наук. думка. 1971. 256 с.
122. Берлин А. А., Вонсяцкий В. А., Любченко Л. А. Об эффекте локальной активации // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1962. № 7. С. 1312–1313.
123. Берлин А. А., Басс С. И. Матричные эффекты при активации соединений с системой сопряжения в реакциях ингибирования окислительных процессов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 9. С. 1652–1654.
124. Берлин А. А., Басс С. И. Локальная активация соединений с системой сопряжения в реакциях ингибирования окислительных процессов // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 795–798.
125. Андреева Л. Н., Цыро Л. В., Унгер Ф. Г. Анализ кернов Нюрольской впадины методом электронного парамагнитного резонанса // Геохимия. 2003. № 12. С. 1286–1292.
126. Андреева Л. Н., Цыро Л. В., Александрова С. Я., Унгер Ф. Г. Возможности методов ЭПР и ЯМР ¹H для решения геолого-геохимических задач // Геохимия. 2004. № 6. С. 670–678.
127. Епифанова А. А., Цыро Л. В., Андреева Л. Н., Унгер Ф. Г. Спиновые свойства керновых материалов на примере месторождений Томской области // 4-й Международный симпозиум «Химия и химическое образование»: Сб. научных трудов. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та. 2007. С. 66–67.
128. Унгер Ф. Г., Санников Ф. Ф., Андреева Л. Н., Цыро Л. В., Унгер М. Ф., Унгер А. Ф. Уравнение единого потенциального поля // 4-й Международный симпозиум «Химия и химическое образование»: Сб. научных трудов. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та. 2007. С. 131–133.
129. Андреева Л. Н., Санников Ф. Ф., Унгер М. Ф., Унгер А. Ф., Цыро Л. В., Александрова С. Я., Унгер Ф. Г. Физика и химия взаимодействия атомов и молекул в системе газ–нефть–вода–коллектор» в контексте повышения нефтеотдачи // Технологии ТЭК. 2007. № 2. С. 88–93.
130. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Цыро Л. В., Александрова С. Я., Унгер М. Ф., Унгер А. Ф., Санников Ф. Ф. 1. Гибридизация и статическая модель строения молекулярных систем // 4-й Международный симпозиум «Химия и химическое образование»: Сб. научных трудов. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та. 2007. С. 122–124.
131. Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н., Цыро Л. В., Александрова С. Я., Унгер М. Ф., Унгер А. Ф., Санников Ф. Ф. 2. Гибридизация и статическая модель строения молекулярных систем // 4-й Международный симпозиум «Химия и химическое образование»: Сб. научных трудов. Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та. 2007. С. 126–128.
132. Сюняев Р. З., Сафиева Р. З. «Мягкость» и иерархии нефтяных дисперсных систем // Материалы 8-й международной конференции «Химия нефти и газа». 2012. С. 40–43.