

红外光谱在石油地质研究中的几个问题

何志高

红外光谱引入我们的石油地质领域，已有十五年历史。以往主要进行了大舅地质应用方面的研究，而基本理论和方法的研究却不多；在地质应用研究中，以“芳烃结构分布指数”应用最普遍。本文重点拟通过对“芳烃结构分布指数”的剖析，提出一些具普遍意义的认识。很多试验系与浙江石油队、荆门炼油厂研究所的同志共同完成的。

一、关于芳烃结构分布指数

E·E布雷通过大舅样品的红外光谱研究，提出了一个识别和确定油沅岩的指标，用以从事地球化学勘探。该指标即为芳烃结构分布指数，指标数值以 12.4μ 与 13.4μ 两个红外光谱吸收峰的吸收强度比值表示，即 $A_{12.4\mu}/A_{13.4\mu}$ ；指示油沅岩的数值界限为0.8—1.4。布雷认为，该指标也适用于碳酸盐岩，比正烷烃的碳数奇偶优势指标应用更为广泛。我们应用多年，多数实践效果不好。

根据最近的研究，应用效果不好的原因，主要是分析方法不善所造成的。而且更重要的，是以往我们对于该指标理论上的意义认识不足，指标应用范围及条件认识不足，尚有不少错误的理解。此外，在布雷对指标的 12.4μ 与 13.4μ 的光谱归属问题上以及样品处理方法问题上，本文也提出一些不同意见，一一阐述如下，供讨论参考。

1. 关于苯环上的氢原子的概念问题

苯类化合物有一个重要化学性质，是环上的氢原子不稔定，容易发生取代反应，所以，通常把这种氢原子称之为初级氢原子或自由氢原子。由表一可以清楚地看出，这类氢原子有“相互邻近”与“不相互邻近”之分。取代基数舅与对应的相互邻近的初级氢原子的数舅是二个不同的概念。不能混淆这些概念。布雷的两类氢原子都是相互之间邻近的，这种“邻近”不是氢原子与碳原子的邻近，而是氢原子之间的邻近。以二甲苯为例，三种异构体都是二个取代基，四个初级氢原子。但是，相互邻近者却有三种类型。1, 2—二取代为一种类型，四个氢原子相互邻近；1, 3—二取代为两种类型，一种是单独的一个，另一种是三个相互邻近；1, 3—二取代也有二种类型，但二者都是二个相互邻近。这个概念布雷是讲清楚的，是一个最基本的必须搞清楚的概念。

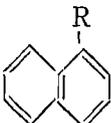
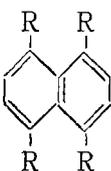
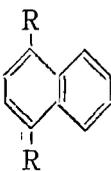
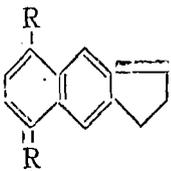
表一

单环芳烃结构分布与红外光谱特征

类型与数异	初级氢原子 总数	相邻氢原子数		红外光谱特征 波数 Cm^{-1}
		a 类	b 类	
单取代	5	5		770—730, 710—690
1,2—二取代	4	4		770—735
1,3—二取代	4	1	3	810—750, 710, 690
1,4—二取代	4	2	2	833—810
1,2,3—三取代	3	3		780—760, 740—705
1,2,4—三取代	3	1	2	825—805, 885—870
1,2,5—三取代	3	1	2	860—810, 730—675
1,2,3,4—四取代	2	2		810—800
1,2,3,5—四取代	2	1	1	850—840
1,2,4,5—四取代	2	1	1	870—850
五取代	1	1		870

表二

与石油有关稠环芳烃结构及其对应的红外光谱特征

结 构		取代类型 (对应单环)	光 谱 特 征		相邻氢原子数	
结 构 式	单元		a	b	a	b
	α	1,2—二取代	770—735		4	
	β	1,2,3—三取代	780—760		3	
	α	1,2,3,4—四取代	810—800	740—705	2	
	β	1,2,3,4—四取代	810—800		2	
	α	1,2,3,4—四取代	810—800		2	
	β	1,2—二取代	770—735		4	
	α	1,2,3,4—四取代	810—800		2	
	β	1,2,4,5—四取代	870—850		1	1

续表二

结 构 式	构 单元	取代类型 (对应单环)	光 谱 特 征		相 邻 氢 质 子	
			a	b	a	b
	α	1, 2-二取代	770—735		4	
	β	1, 2, 4, 5-四取代	870—850		1	1
	γ	1, 2-二取代	770—735		4	
	α	1, 2, 3, 4-四取代	810—800		2	
	β	1, 2, 4, 5-四取代	870—850		1	1
	γ	1, 2-二取代	770—735		4	
	α	1, 2, 3, 4-四取代	810—800		2	
	β	1, 2, 4, 5-四取代	870—850		1	1
	γ	1, 2, 3, 4-四取代	810—800		2	
	α	1, 2-二取代	770—735		4	
	β	1, 2, 3, 4-四取代	810—800		2	
	γ	1, 2-二取代	770—735		4	
	α	1, 2, 3, 4-四取代	810—800		2	
	β	1, 2, 3, 4-四取代	810—800		2	
	γ	1, 2-二取代	770—735		4	
	α	1, 2, 3, 4-四取代	810—800		2	
	β	1, 2, 3, 4-四取代	810—800		2	
	γ	1, 2, 4, 5-四取代	870—850		1	1
	α	1, 2, 4, 5-四取代	870—850		1	1
	β	1, 2, 3, 4-四取代	810—800		2	
	γ	1, 2, 4, 5-四取代	870—850		1	1

注：结构式中从左至右的芳环结构单元，分别用 α, β, γ 代表

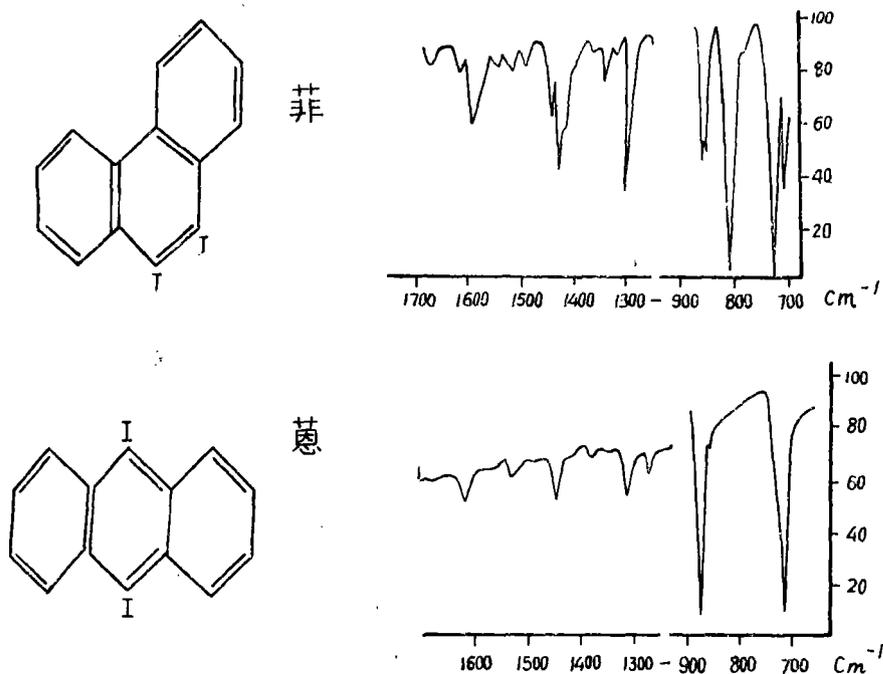
2. 12.4 μ 与13.4 μ 的光谱归属问题

12.4 μ (相当于 806cm^{-1}) 布雷归属于芳核上 1—2 个相互邻近的初级氢原子。称之为第 I 类氢原子；

13.4 μ (相当于 746cm^{-1}) 布雷归属于 4—5 个相互邻近的初级氢原子。称之为第 II 类氢原子。

我们认为：12.4 μ 的红外光谱归属不是芳核上 1—2 个相互邻近的初级氢原子，而是 2 个相互邻近的初级氢原子。初级氢原子非“2”个不可，“1”个是不行的，“1”个不能列入此类。苯环上或稠环芳烃上处于“对位”的二个初级氢原子不是相互邻近，不能称为相互邻近，它们不能列入 I 类氢原子范畴。

表一是单环芳烃结构分布与对应的红外光谱特征，表二是与石油有关的稠环芳烃结构及其对应红外光谱特征。这两张表清楚地给出了上述结论的充分依据。例如蒽和菲，在布雷的芳烃结构概念中，都是二个 I 类氢原子，八个 II 类氢原子，按此道理，I 类氢原子就应该都有 12.4 μ (或 806cm^{-1}) 的吸收谱带。但是，事实并不是这样。在蒽的红外光谱图上，根本没有 12.4 μ (806cm^{-1}) 的吸收带。如图一：

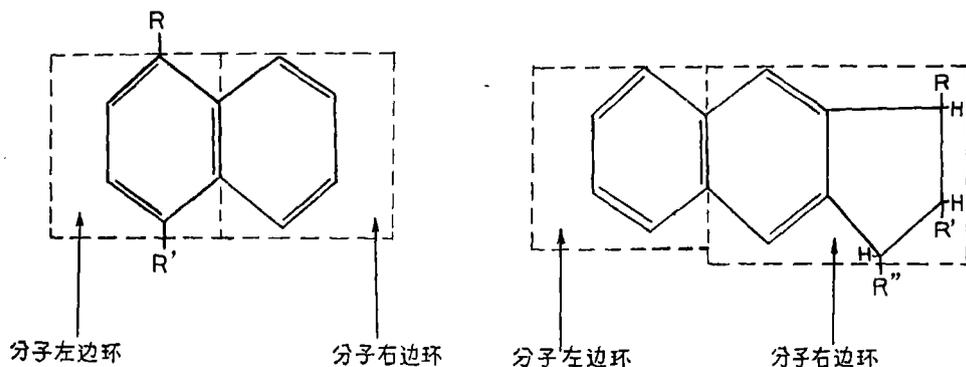


图一、蒽菲结构与光谱对比 (引自 DMS)

从图一可见，菲的确存在着二个相互邻近的初级氢原子，光谱特征正好反映了结构上的这种特征，在 746cm^{-1} 有一个吸收带，归属于四个相互邻近的初级氢原子，在 806cm^{-1} 有一个吸收带，这就是二个相互邻近的初级氢原子的特征谱带；而蒽的中间苯环上的“对位”二个初级氢原子不是“相互邻近”，因而，12.4 μ (806cm^{-1}) 处毫无吸收。这种蒽类的二个

初级氢原子在结构上、光学性质上、化学性质上均与非当中苯环上的二个相邻初级氢原子存在着明显的差别，这是分子中电荷分布能差差异造成的，可以说是葱与菲的质的区别所在。

为了说明表二所示的与石油有关的各种稠环芳烃也都可以用上述理论进行解释，求得其理论上的具有普遍性意义的认识，以图二、图三的稠环芳烃为例，剖析其结构特征与光谱特征之间的关系。



图二

图三

图二是一个具有R、R'取代基的双环芳烃，分子的左边环，可以认为相当于单环芳烃的1, 2, 3, 4—四取代基的结构， β -位置上的二个初级氢原子相互邻近，对应的光谱特征吸收是 $810-800\text{cm}^{-1}$ ；分子右边环，可以认为相当于单环芳烃的1, 2—二取代的结构，环上四个氢原子相互邻近，对应的光谱特征吸收是 $770-735\text{cm}^{-1}$ 。图三是一个有环烷烃的芳烃，该环环烷环上具R、R'、R''几个取代基。对于这样的分子，其分子的左边环，相当于1, 2—二取代的单环芳烃，四个初级氢原子相互邻近，对应的光谱特征吸收为 $770-735\text{cm}^{-1}$ ；分子的右边环相当于1, 2, 4, 5—四取代的单环芳烃，对应的光谱特征吸收由表一可看出为 $870-850\text{cm}^{-1}$ 。

理论和实际是完全吻合的。稠环芳烃均可以应用单环芳烃的取代类型解释光谱的归属，频率位移的问题，对双环、叁环影响很小，而在石油类芳烃中，除去单环以外，双、叁环芳烃可占绝大部分。

以上是 12.4μ (806cm^{-1}) 的归属问题，对于 13.4μ 的归属也有值得讨论之处。布雷将 13.4μ 归属于4—5个相互邻近的初级氢原子。我们认为，这种归属对于单环芳烃来说是可以的，从表一可看出，单取代的单环芳烃对应于五个相互邻近的初级氢原子，光谱特征有二个吸收带，其中一个即为 $\sim 746\text{cm}^{-1}$ 。这个归属对联苯来说也是可以的。但是对稠环芳烃来说，则是不可以的。因为在稠环芳烃中，没有也不可能五个相互邻近初级氢原子结构的化合物或者结构体系，也可以说，五个相互邻近的初级氢原子在任何稠环芳烃中都不存在。同时，鉴于样品经历去除轻芳烃的处理后，样品中实际上已不存在只有一个单取代的单环芳烃，即使有含萘也是很低的，不可能对光谱吸收带以影响，对联苯来说亦如此，对于一个单取代形式的环烷环的烃类来说亦如此。（当然主要是讲含萘低）。因此，在确定 13.4μ 的归属时，应该定为四个相邻初级氢原子比较合适。

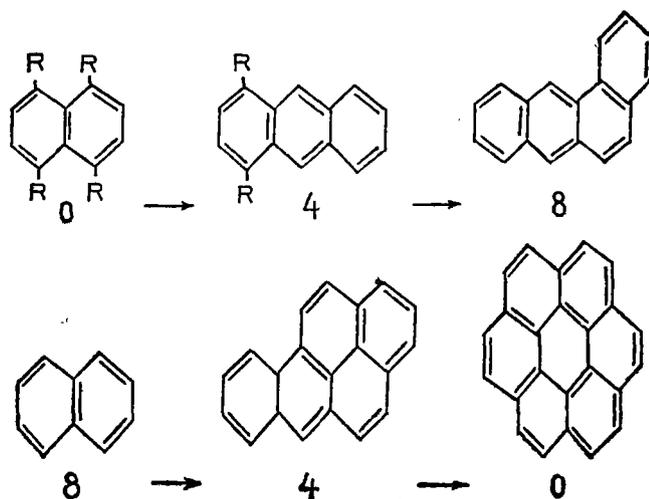
总之，12.4 μ 和13.4 μ 的归属问题，是一个地球化学上的严肃的问题，也是有机化学、光谱学上的一个不可含糊的问题。在我们的研究中是一个可以引导深入的问题。13.4 μ 的归属区问题较小，而12.4 μ 的归属就不可忽视了。

3. 芳烃结构分布指数的变化

芳烃结构分布指数，按布雷本总是作为确定油沅岩、划分油沅岩与非油沅岩的指示标志。凡12.4 μ 与13.4 μ 吸收强度比值位于0.8—1.4范围者称油沅岩，否则就是非油沅岩。（当然也规定了例外的情况）。

在我们的实际应用中，提出了一些问题：随着沅化，比值变化的规律是什么？是否比值越大越好？例如，有的资料说，芳烃进一步缩合时，芳核侧链上4—5个邻近氢沅子数增加；在划分“成沅区”“成油区”的坐标图上似乎比值越大越好，在“成油区”比值可以达到远远大于1.4的程度。

最近研究也有些新的认识，是否应该这样认识：对比图四可以看出，芳核侧链上四个相邻初级氢沅子，随缩合程度变化而有增有减。例如，当芳核处在断支链阶段，或者断支链以后，是增加的；而当芳核侧链上支链很少，芳核进一步缩合时，四个相邻初级氢沅子将减少，甚至达到象图四中的七环芳烃，四个相邻氢沅子全不存在，全丁都是二个相邻初级氢沅子。同时，这种由大变小的规律导致了12.4 μ （806 cm^{-1} ）的吸收增强，13.4 μ （746 cm^{-1} ）的吸收降低，其12.4 μ /13.4 μ 或806 cm^{-1} /746 cm^{-1} 比值增大。如果是这种情况，当然比值不是越大越好。因而，坐标上的“成油区”是否应该将此比值确定于一个最大上限值才比较合理。



图四、四个相邻初级氢沅子数的变化

另外，结构分布指数数值的大小，从理论上来看，不会是如布雷所说，为两类“氢沅子的丰度”所决定。因为，从各类单化合物的标准图谱来看，如表一中各类取代基苯，以对应的光谱吸收带的吸收强度作比较，例如具五个相互邻近的初级氢沅子的单取代苯与具单独一

个初级氢原子的五取代基苯作比较，红外弯曲振动特征峰的吸收强度相差不多，并不存在“氢原子丰度”的比例关系。因此，只能说指数数值大小或吸收带的吸收强度，主要取决于芳烃分子中每一个具有一定数目的氢原子的“苯结构单元的丰度”以及对应于该吸收带的归属结构的偶极矩。关于吸收强度的问题，本文后面还要述及，此处不作更多的讨论。

4. 芳烃结构的显示

芳烃结构分布指数最基本的要求是，把“芳烃结构”充分地而又真实地显示出来。为此，应该有二条措施：一是要有足够的芳烃样品浓度，二是要消除各类干扰。

(1) 关于浓度(或者厚度)。这是显示结构分布的最基本的条件。浓度低或者样品薄，该区域吸收很弱， 806cm^{-1} 、 746cm^{-1} 强度就会很低，测定困难、测定误差也大，不符合比尔定律的定量分析区域。我们统计了过去红外光谱的分析资料，在大量的图谱中， 806cm^{-1} 、 746cm^{-1} 的表观吸收度(过去称光密度)在0.1以下者占全部图谱的40%以上。这分图谱，如果以 2000cm^{-1} 吸收度作为“统一空白”，则有很大部分无法减差；如果以“切绒法”计称，其吸收度仅为0.02左右。相对于如此低的吸收度，测定误差可达8%，仪器误差(通常以仪器允许透过率误差0.5—1%计)可达10—20%。假若样品加厚，表观吸收度增加到0.3，那么，上述测定误差与仪器误差之和可降低到3%以下，准确度可提高5—10倍。

至于样品厚度增大以后，其他吸收峰出现“打顶”的问题，可以不使用打峰顶。更好的办法是采用不同厚度分段扫描。事实上，这种方法早已被人们普遍采用，在DMS图谱集中，一个化合物的中红外区的扫描有四种不同浓度。布雷也是仅在10—15微米范围内扫描。

(2) 关于消除干扰的问题。

单环芳烃类一定要去掉。因为石油类芳烃中，各种取代苯类化合物是广泛分布的，而且含量不低。从表一可以看到， $700-900\text{cm}^{-1}$ 波段，各种取代苯有很多特征吸收，而且吸收强度、吸光系数都是相当大的。因此，要去掉这部分烃类。但是，要注意防止氧化。另外，饱和烃、非烃、沥青质都有干扰，所以样品要纯。

5. 关于芳烃结构分布指数地球化学意义的探讨

石油中主要芳烃类化合物大致可分为：

单环芳烃，通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ 。此系列不另讨论之列。

多环芳烃，通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-p}$ ($P=12, 14, 18, 20, 24, 30$) 其中 $P=14$ 、 $P=20$ 之类的芳烃都是指带有一个环烷环的芳烃。都是稠环芳烃。

环烷芳烃，通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-m}$ ($m=8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$)。这类化合物均含有一个以上的芳烃环。芳烃环也是稠环。

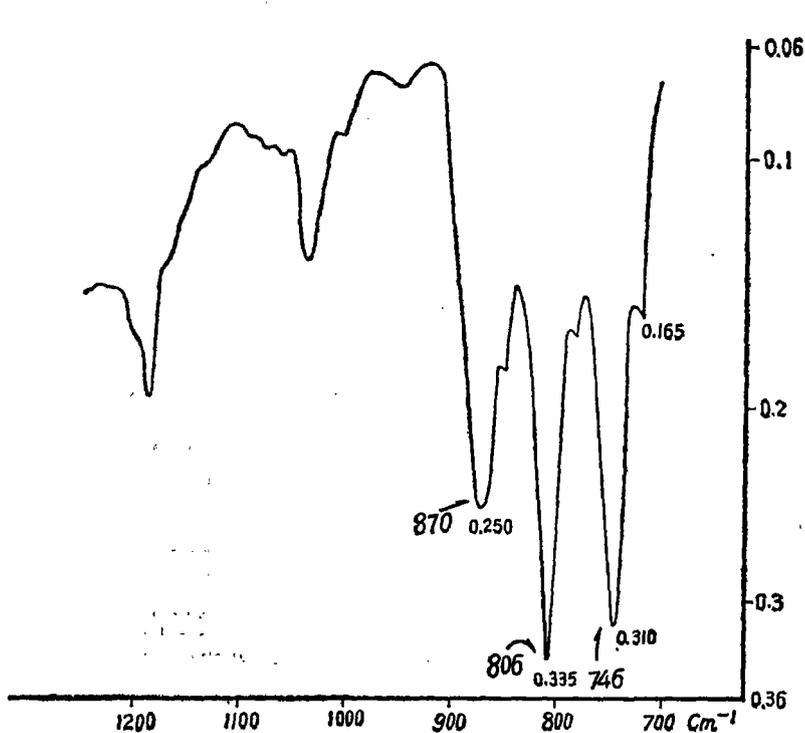
石油中单环芳烃类化合物含量很高，一般可占总芳烃的50%左右，这类烃由于沸点较低，大部分低于 280°C ，恒重过程(以常压 70°C 为例)， 280°C 以前的馏分没有了。所以，用作分析的样品，实际上单环芳烃很少。在多环化合物中，主要是双环系列化合物，其次是三环类化合物，高于叁环类化合物较少，而且随环数增加而递减。双环芳烃的含量，一般平均都为三环结构含量的二倍或二倍以上。

上述几种芳烃数鼻上的分布特征，以及双环和叁环上的更加独特的结构特征，是石油中所独特具备的。

作为生油岩，虽然有多种定义，但是，最基本的一条，是该岩石生成了并且含有石油类物质。（除了受强烈变质作用外）。否则就不能称得上“生油岩”。因此，如果岩石中含有石油所独特具备的芳烃系列化合物的含鼻比例关系与分子结构分布关系，那么，这种岩石就可以认为是生油岩或者具备了生油岩最基本的条件。

其实，芳烃结构分布指数作为生油岩指标，与其他指标一样，有着上述这种共同的对生油岩定义的基本依据，可以说是地球化学工作一脉相承的指导思想。正烷烃奇偶优势值的降低，主要是由于无明显奇偶优势的石油正烷烃在不断的大鼻的生成后，混进原来岩石已有的正烷烃奇数优势之系统中，成为平均化的或者是被稀释了奇偶优势值。石油生成鼻越多，降低越多，其奇偶优势值也就越接近1，接近1就认为“成熟了”，只要具有外界条件和岩石的内卫条件，就可以作为油沉岩向外输送石油了。当然，如果岩石中原始生物成因的卫分含鼻很高，“稀释”作用很弱，降低效应不明显，容当另作别论。对于芳烃结构分布指数来说，也具有与此相类似的情况，这也是任何生油指标的共同依据。无疑，对于芳烃结构分布指数来说也存在着这种“平均化”和“稀释”的过程。只不过重芳烃相对正烷烃来说，被岩石吸附能力较强，沸点较高，从生油岩向外运移扩散的能力较低，较少受生物的降解作用。但是，布雷也提出了限定的条件，如岩石样品中有机质含鼻不应该超过6%，对碳酸盐岩最好不超过1%，岩石的渗透率不应该大于1毫达西。

上述那种芳烃含鼻和分布在石油中的独特性，正好能清楚地、比较准确地反映在红外光谱



的芳烃百外弯曲振动区，从而构成了芳烃结构分布指数 $810\text{cm}^{-1}/750\text{cm}^{-1}$ 及其所代表的地球化学意义。图五是一种典型原油重芳烃红外光谱图中 $700-900\text{m}^{-1}$ 区域的曲线卫分。这种实例，是上述理论的有力检验。图五上的 870cm^{-1} 、 810cm^{-1} 、 750cm^{-1} 三条吸收谱带，吸收强度相近，谱带宽度相近，谱带间距相近， 810cm^{-1} 、 750cm^{-1} 吸收峰锐度也相近，形状也相似。此等特征都是石油重芳烃

图 五

所独特具备的特征，从外观观之，一目了然。当然，对芳烃结构分布指数还认识很不深刻，分析方法包括化学处理与仪口分析都有不少问题，地球化学意义及其机理还讲不很清楚，所以，也还不能认为是很成熟的指标。

二、从光谱特征上讨论其他指标

自从红外光谱应用以来，许多人提出并使用了大异的指标，有的在一张图谱上甚至选取了七、八个吸收峰比值作为指标，以求从中找出某些石油地质规律，同时，还相应提出了光谱中各吸收峰的归属。我们认为，其中都有不少问题是需要讨论的。但是，这里讨论的重点在于从光谱学和光谱技术上来谈有关的而且是主要的指标。

1. 关于 1600cm^{-1} 与 1460cm^{-1}

首先应该注忌，一个吸收带（峰）的吸收强度取决于两个因素，一是浓度或厚度，二是偶极矩的大小或吸光系数。如众所周知的比尔定律：吸光度（ A ）= εCL ，式中“ ε ”就是吸光系数，“ C ”可相当于我们涂片法中的某基团（或某辐射能异跃迁体系）的含异多少，“ L ”相当于样品厚度。十分明显，不同的基团或能异跃迁体系具有不同的偶极矩，具有不同的吸光系数。这个问题是光谱学上一个最基本的很重要的问题，也是分析化学尤其是定异分析的基本理论基础。只有在同一种纯化合物的对比分析中（例如不同浓度的定异分析），在一定浓度范围内，吸光系数才相同，那么，这种情况下才是“吸收强度取决于浓度”。因此，绝不能把吸收强度看成仅仅取决于一个变化因素。图一中葱和菲的光谱对比很能说明这个问题：葱与菲同分异构，同一分子式， $C_{14}H_{10}$ ，同是三环稠环芳烃，但是两张光谱图差别很大， $1400-1600\text{cm}^{-1}$ 差别尤其大。固然， 1600cm^{-1} 都是起沉于芳环的伸缩振动，但是，菲的 1600cm^{-1} 吸收带的吸光度为葱的吸光度二倍以上，这是因为菲的结构，破坏了苯环的对称性，增强了分子的偶极矩，从而增大了吸光系数。因此，我们在使用 1600cm^{-1} 吸收带时，有以下三点值得注忌：

（1）不能认为 1600cm^{-1} 的吸收越强，就是样品中芳烃含异越高，或者盲目地把它的强度作为芳烃含异高低的准则。只能说在一定条件下有可能含异较高。

（2）不能认为缩合程度愈高， 1600cm^{-1} 吸收就会愈强。实际上有可能与此恰恰相反。

（3）不能认为 $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 之比值大于或小于1，可以说明“稠环芳烃中侧链上烷链结构与芳核结构”究竟谁占优势。

因此，我们必须从多方百分析 1600cm^{-1} 的吸收强度，正确处理之。

对于 1460cm^{-1} ，除了上述问题外，还有一个问题，即芳环的干扰问题。芳环的伸缩振动可以反映在 1480cm^{-1} ，有时甚至到 1450cm^{-1} 。当 1600cm^{-1} 吸收强度较大时，这种干扰就会更严重。因为这个区域的吸收强度要大于 1600cm^{-1} ，图一所示光谱亦可说明。当然，对不含芳核结构的纯的饱和烃来说，并不存在该问题。

2. 关于 $\sim 1700\text{cm}^{-1}$

这个区域主要问题有两个，一是污染物的干扰十分严重。当然，如果存在污染的话，并

不仅仅对 $\sim 1700\text{cm}^{-1}$ 有干扰,对其他区域以至整个图谱也会有干扰。其所以在这个区域,把这个问题提出来,主要是污染物在这个区域吸光度可能很大,干扰就会更为突出。再说,其他区域,例如 $1300-1000\text{cm}^{-1}$,我们应用就比较少;而对于另一些吸收带,污染物的吸光系数较小,影响的程度也就较小。

污染物主要是芳香脂类化合物,如邻苯二甲酸二丁酯。来源是多方面的,主要有试剂如经常大量使用的氯仿、滤纸以及塑料样品袋等。这类物质的污染将引起 $\sim 1700\text{cm}^{-1}$ (邻苯二甲酸二丁酯为 1740cm^{-1})的严重干扰。

另外一个问题是诸如芳烃样品的处理和长时间的放置,长时间地与空气接触,受空气中氧的氧化也是相当严重的,从而显著地增强 1700cm^{-1} 的吸收强度。

3. 吸收强度比值的其他影响因素

根据试验(详见《方法试验小结》国家地质总局中心实验室,1978.4),对吸收强度比值的影响,除了上述有关问题外,概括起来,主要的影响因素有:

(1) 厚度的影响。涂片法制备样品,目视其样品厚度似乎差别不大,但是,相对来说,不同涂片的相对厚度差异是不小的,无论何种吸收峰的比值,都受这种厚度差别的影响。只是影响的程度不一。

(2) 计算方法的影响。上述方法试验小结对比了各种计算方法,可以看到相互之间的差别也是显著的。

(3) 操作方法的影响。操作方法包括仪口操作方法与仪口分析条件,如狭缝程序的选取,100%调节口的使用方法,参臂衰减等。

(4) 仪口本身性能的影响。

三、关于红外光谱指标(或比值)选取的原则

红外光谱在石油地质中的应用虽然很广泛,国内外研究历史都很长,在研究生油岩上亦如此。但是,指标成熟者不多。根据上述讨论,综合起来,是否可以遵循下列几条原则:

- (1) 地质意义和研究目的明确;
- (2) 化学的、地球化学的机理正确;
- (3) 光谱分析方法、样品处理分析方法准确。