

# *Alternaria tenuis* 菌孢热模拟生烃试验研究<sup>①</sup>

王开发<sup>1</sup> 李宜垠<sup>2</sup> 张惠之<sup>3</sup> 封卫青<sup>1</sup> 张玉兰<sup>1</sup> 吴国璋<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (同济大学海洋地质系, 上海 200092)    <sup>2</sup> (东北师大地理系, 长春 130024)

<sup>3</sup> (中国科学院地球化学所, 广州 510640)

**提 要** 本文以类似于地层中常见的无孔多胞孢的现代菌类—*Alternaria tenuis* 菌孢进行热模拟生烃试验, 分为常温、100°C、200°C、250°C、300°C、400°C、500°C七个温度级试样, 进行气体、族组分、元素、热解色谱、红外光谱、差热等分析, 所获结果表明菌类也是良好的生油(气)原始母质, 相当于I型或I—II型干酪根, 300°C—400°C是菌类热模拟产烃高峰期, 菌孢的热模拟试验清晰地显示了其有机质热演化和油气形成历程

**关键词** 菌类 热模拟 生烃

**第一作者简介** 王开发 男 60岁 教授 孢粉、藻类学

孢粉、藻类、菌类是油气形成的原始物质之一, 是利靳巴奇(Lijembach)早在1975年的国际石油地质会议上提出的, 许多孢粉学家和有机地化学家对孢粉热模拟生烃做了相当的研究<sup>[2, 3, 4, 6]</sup>, 单细胞藻类的生油也有一些论述<sup>[5, 7]</sup>, 而菌类的生烃研究未见有详细的报告。笔者以类似于地层中常见的无孔多胞孢的现代真菌类——*Alternaria tenuis* 菌孢进行了不同温度级的热模拟试验, 观察其热演化过程、产烃量, 以探讨其生烃机制

## 1 材料与方 法

本研究选用了类似于地层中常见的无孔多胞孢的现代菌类——*Alternaria tenuis* 菌孢进行热模拟试验, 供试样品分成六分, 分别装入玻璃试管, 抽真空密封, 置于马弗炉内, 加热由常温→100°C→200°C→250°C→300°C→400°C→500°C持续升温, 升温速度为6°C/min, 当加热至某一选定温度点恒温4小时后取出, 即为该温度级的热模拟菌类试样

热模拟的各样品进行色谱—质谱、气相色谱、红外光谱、热解色谱、元素分析、X衍射、顺磁共振、差热分析、荧光、镜煤反射率、半透明度、气体分析和族组分分析等。

## 2 结果与讨论

*Alternaria tenuis* 菌孢样品进行热模拟测试项目较多, 本文由于篇幅所限, 先就气体分

① 中国科学院有机地球化学国家重点实验室基金项目 (课题名称: 菌类地球化学与油气形成研究 编号: OGI-9220)

收修改稿日期: 1995-08-20

析、族组分、热解色谱、红外光谱、元素分析、有机差热等所获数据,探讨菌类热解演化与油气形成历程

## 2.1 气体成分分析

*Alternaria tenuis* 菌胞在整个热演化过程都有气体产出,与孢粉和盘星藻相似,随温度升高产气率增加,烃类气体比例增大,而非烃气相应减小。气体主要成分是甲烷气 ( $\text{CH}_4$ )、重烃气 ( $\text{C}_{2-5}$ )、二氧化碳 ( $\text{CO}_2$ )、氮 ( $\text{N}_2$ )、硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 等,它们的含量随温度的变化有规律地递增或减少 (表 1)

表 1 *Alternaria tenuis* 菌胞热解产气率及气体成分

Table 1 Generation potentials and components of gas from *Alternaria tenuis* fungi in the course of thermal transformation

加热温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	总产气率 ( $\text{mL/g}$ )	烃气产率 ( $\text{mL/g}$ )	组 分 (V/V) (%)				
			$\text{CH}_4$	$\Sigma \text{C}_{2-5}$	$\Sigma \text{C}_{4-5}$	$\text{CO}_2$	非烃气
100 $^{\circ}\text{C}$	9.44	0.00494	0.0316	0.2072	0.0523	75.5	99.95
200 $^{\circ}\text{C}$	53.6	0.478	0.323	0.567	0.8909	93.6	99.11
250 $^{\circ}\text{C}$	79.3	1.095	0.514	0.5679	1.3811	67.9	98.62
300 $^{\circ}\text{C}$	94.5	4.237	2.15	2.3332	4.4832	73	95.52
400 $^{\circ}\text{C}$	164	43.875	11.3	15.453	26.753	56.7	73.25
500 $^{\circ}\text{C}$			42.8	12.99	55.755	16.2	44.21

从气体成分指标 (表 2) 看出,其演化可分为两大阶段:

第一阶段 (100 $^{\circ}\text{C}$ —250 $^{\circ}\text{C}$ ) 是不稳定化合物热解阶段,从 100 $^{\circ}\text{C}$ →250 $^{\circ}\text{C}$ ,干燥系数由高→低→高,正异构比例由低→高→低完成了一个由未成熟→成熟→过成熟的演化历程,200 $^{\circ}\text{C}$  是不稳定化合物大量热解阶段

第二阶段 (250 $^{\circ}\text{C}$ —500) 是稳定化合物裂解阶段,又可分为前期和后期

前期 (250 $^{\circ}\text{C}$ —400) 干燥系数逐渐降低,正异构比值增大,重烃气的迅速增加及烃气中大量的正构烷烃组分,表明这一时间产出的气是与丰实的烃类相伴生

后期 (400 $^{\circ}\text{C}$ —500 $^{\circ}\text{C}$ ),此时酸烷比迅速降低,干燥系数增大,正异构比值减小,逐渐进入有机质变质阶段

## 2.2 族组分分析

样品在不同温度条件下均有氯仿沥青“*A*”抽提物产出,氯仿沥青“*A*”中,非烃和沥青质占了很大比例,而烷烃和芳烃含量相对较低。从表 3 看出样品在热演化过程中其族组

表 2 *Alternaria tenuis* 菌胞热解气体指标

Table 2 Indexes of gas generated in the course of thermal transformation from *Alternaria tenuis* fungi

加热温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	酸烷比 ( $\text{CO}_2/\Sigma \text{C}_{4-5}$ )	干燥系数 ( $\text{C}_1/\Sigma \text{C}_{4-5}$ )	正异构比值 $n\text{C}_4/i\text{C}_4$
100 $^{\circ}\text{C}$	144.9	0.60	0.34
200 $^{\circ}\text{C}$	105.1	0.36	22.13
250 $^{\circ}\text{C}$	49.1	0.59	1.51
300 $^{\circ}\text{C}$	16.3	0.51	1.88
400 $^{\circ}\text{C}$	2.12	0.42	4.62
500 $^{\circ}\text{C}$	0.29	0.77	0.18

分变化具有明显的阶段性

常温  $\rightarrow$   $300^{\circ}\text{C}$ , 此时非烃+ 沥青质含量很高, 达 90% 以上, 非烃随温度升高而减少, 沥青质则相反; 烷烃和芳烃含量较低, 小于 5%, 但随温度的升高烷烃、芳烃增加, 这些特征都与未成熟有机质相似。

$400^{\circ}\text{C}$  时, 饱和烃迅速增加, 达最高值, 占 20.06%, 芳烃增长缓慢, 仍小于 10%, 非烃+ 沥青质含量大为降低, 上述特征显示此时样品中的含氧化合物生成大量水和气体排出, 重质组部分裂解, 烃类大量聚集, 模拟实验相当于有机质处于成熟阶段

$500^{\circ}\text{C}$  时, 烷烃值降到 5% 以下, 而芳烃含量很高, 达 38.8%, 非烃含量也增大, 沥青质含量降低, 高含量的芳烃和比较低的沥青质含量表明有机质缩聚程度高, 重质组分大量裂解, 相当于有机质进入高成熟产气阶段

### 2.3 热解色谱分析

样品热解色谱分析的结果 (表 4) 表明, 在其整个热演化过程中, 氢指数 ( $I_{\text{H}}$ ) 远远大于烃指数 ( $I_{\text{HC}}$ ), 烃指数在常温最高, 随着温度的升高逐渐降低, 烃转化率 ( $I_{\text{P}}$ ) 具同样规律。氢指数在  $300^{\circ}\text{C}$  达最大, 此时潜在产烃最高 ( $S_1 + S_2$ ), 当温度升高到  $400^{\circ}\text{C}$  时, 氢指数迅速降低, 此时烃指数和烃转化率 ( $I_{\text{P}}$ ) 并没有升高, 反而降低了。

表 4 *Alternaria tenuis* 菌孢热解分析数据表

Table 4 Data of thermal transformation analysis from *Alternaria tenuis* fungi

加热温度	$S_1$	$S_2$	$T_{\text{max}}^{\circ}\text{C}$	$I_{\text{HC}}$	$I_{\text{H}}$	$I_{\text{P}}$	TOC
常温	33.93	62.42	353	114	209	0.35	29.75
$100^{\circ}\text{C}$	17.27	58.18	344	58	195	0.23	29.80
$200^{\circ}\text{C}$	7.18	97.18	409	16.8	227	0.07	42.72
$250^{\circ}\text{C}$	4.54	119.09	420	10.3	269	0.04	44.19
$300^{\circ}\text{C}$	3.86	187.72	448	6	292	0.02	64.17
$400^{\circ}\text{C}$	1.28	72.05	433	1.8	100	0.02	71.62

原生烃是指生物残留烃和初级生物化学转化烃, 在  $300^{\circ}\text{C}$  之前, 自由烃 ( $S_1$ ) 主要是由原生烃组成, 这从  $I_{\text{HC}}$ 、 $I_{\text{H}}$ 、 $I_{\text{P}}$  的变化可以看出, 裂解烃在此阶段不断积累, 而不形成自由烃 ( $S_1$ ) 排出, 导致  $S_1$  很低,  $S_2$  不断加大, 原生烃极不稳定, 随温度的升高分解产气体  $S_1$  降低。从  $300^{\circ}\text{C}$  以后, 热裂解烃大量排出,  $S_2$  降低, 但此时  $S_1$  峰值并不大, 可能是原始样品在模拟升温过程中已经形成了大量气体所致。

从最高热解温度 ( $T_{\text{max}}$ ) 看, 常温至  $250^{\circ}\text{C}$  的样品,  $T_{\text{max}}$  较低, 有机质结构疏松, 其构

表 3 *Alternaria tenuis* 菌孢族组分数据表

Table 3 Data of components from *Alternaria tenuis* fungi

族组分 加热温度	烷烃 (%)	芳烃 (%)	非烃 (%)	沥青质 (%)
常温	1.80	2.24	85.2	10.76
$100^{\circ}\text{C}$	0.40	0.77	78.9	19.9
$200^{\circ}\text{C}$	0.77	1.35	24.23	73.65
$250^{\circ}\text{C}$	1.12	2.43	29.05	69.69
$300^{\circ}\text{C}$	2.34	4.21	18.25	72.87
$400^{\circ}\text{C}$	20.06	9.95	19.28	50.70
$500^{\circ}\text{C}$	4.08	39.80	30.61	25.51

表 5 *Alternaria tenuis* 菌孢元素分析数据表Table 5 Data of ultimate analysis from *Alternaria tenuis* fungi

加热温度	重 量 (%)			原 子 比	
	C	H	O	H/C	O/C
常温	42.468	5.432	35.260	1.52	0.623
200°C	50.850	5.994	25.834	1.40	0.381
300°C	63.987	5.853	14.417	1.09	0.189
400°C	69.915	4.233	9.031	0.721	0.0970
500°C	4.424	3.290	8.840	0.586	0.0993

化程度差,成熟度低,易于裂解 300°C至400°C的样品,  $T_{max} > 400^\circ\text{C}$ ,显示有机质中碳原子排列有序,构化程度高,难于裂解

潜在产烃量 ( $S_1 + S_2$ ) 随温度的升高而增加,在 300°C达最大,400°C迅速降低

#### 2.4 元素分析

模拟样品的元素分析结果表明(表5),这是以富碳、低氢、高氧为特征,热演化过程实质上是一个富碳、脱氢、贫氧的过程

H/G O/C原子比是划分有机质成熟阶段的重要参数,在常温至 200°C时, H/G O/C比值都很高,  $H/C > 1.25$   $O/C > 0.3$ ,显示此阶段的有机质含丰富类脂化合物及氧化合物,它的成烃能力与脂肪族干酪根(即I型干酪根)相似,是优良的生油母质。随着温度的升高,含氧化合物大量生成水和一氧化碳,类脂化合物生成一部分甲烷气, H/G O/C比有所降低, 300°C时,  $1.25 > H/C > 1$ ,  $O/C < 0.169$ ,此时元素组成与II型干酪根相似,仍具有良好生油潜力。400°C时, H/C比值大大降低,小于 1,此时的有机质相当于III型干酪根<sup>[1]</sup>,产烃能力差。

#### 2.5 红外光谱分析

从样品的红外光谱谱系图(图1)看出,其特征与孢粉和盘星藻甚相似,官能团的变化从常温到 500°C可划分为三个阶段:

第一阶段(常温—100°C):代表醇、酸中的羟基(OH)或样品水分及强氧键的吸收峰

(3368.7—3375  $\text{cm}^{-1}$ )很强,烷基频带(2925

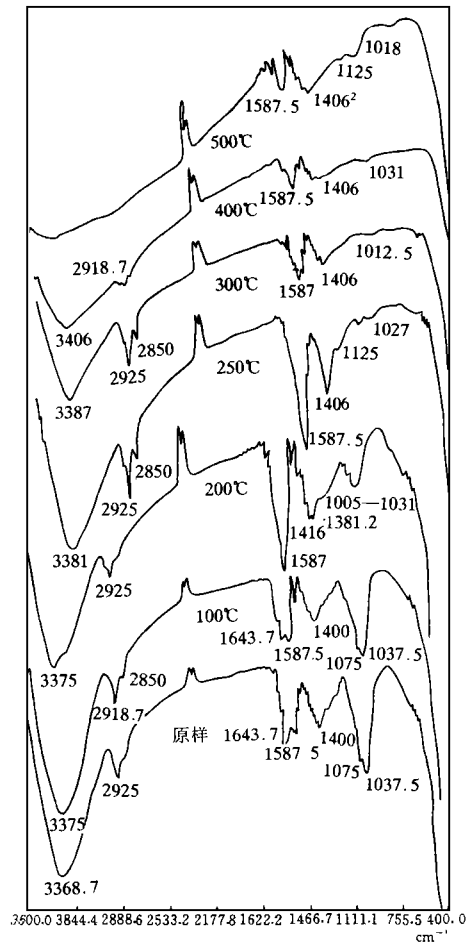


图 1 *Alternaria tenuis* 菌孢热模拟红外光谱谱系图  
Fig. 1 Infrared spectra in the course of thermal simulation by *Alternaria tenuis* fungi

$\text{cm}^{-1}$ 、 $2850 \text{ cm}^{-1}$ ) 也很强, 含氧基团 ( $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{O}-\text{C}$ ) 及杂原子基团的吸收频率 ( $1000-1100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1643 \text{ cm}^{-1}$ ) 比较突出, 与芳烃有关的振动频带 ( $1587.5 \text{ cm}^{-1}$ ) 较弱, 上述特征显示此阶段有机质成熟度低。

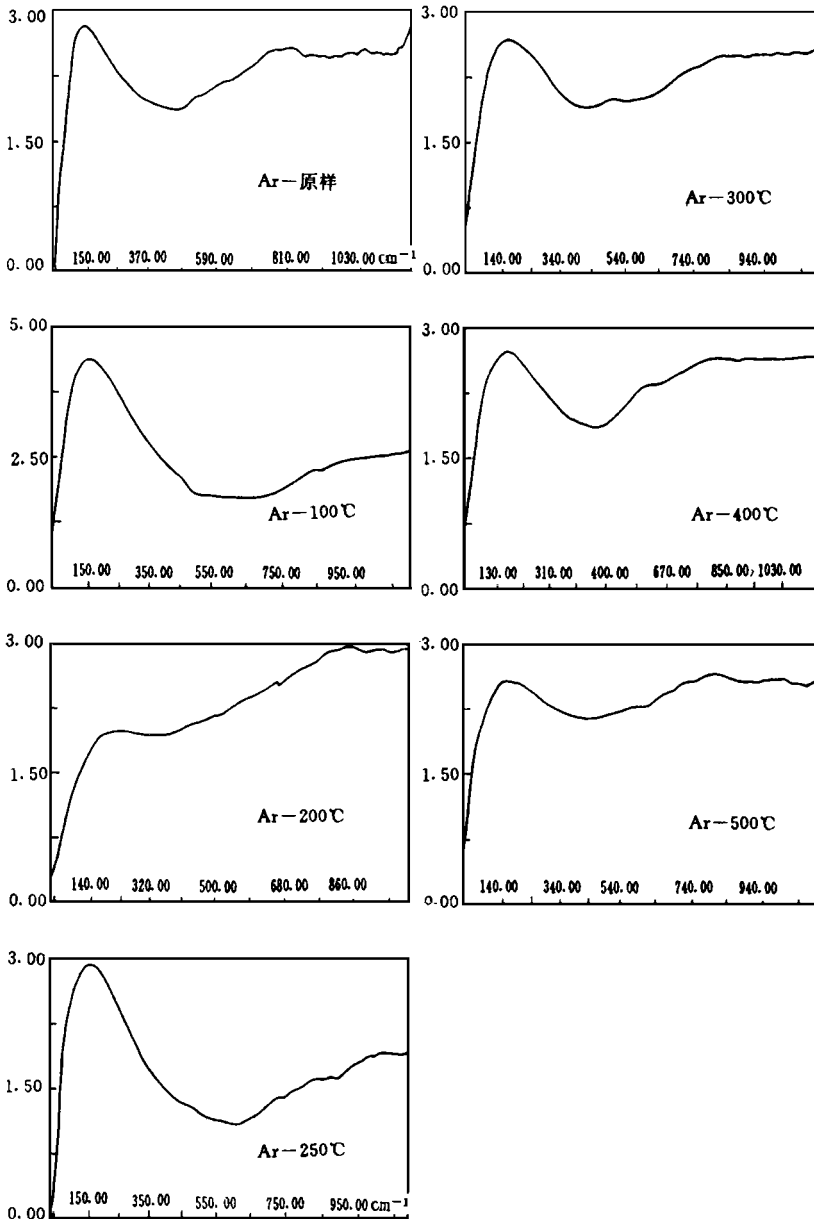


图 2 *Alternaria tenuis* 菌孢热模拟差热曲线图

Fig. 2 Curves of differential thermal analysis in the course of thermal simulation by *Alternaria tenuis* fungi

第二阶段 ( $200^{\circ}\text{C}-300^{\circ}\text{C}$ ): 含氧基团及原子基团振动峰迅速减弱,  $1643.7 \text{ cm}^{-1}$  消失, 与芳烃有关的振动频带 ( $1587.5 \text{ cm}^{-1}$ ) 增强, 表明含氧化合物大量脱出, 有机质芳构化程度

增加,成熟度增高。

第三阶段 (400°C—500°C): 此时烷基频率带迅速减弱,到500°C时则完全消失,与芳烃有关的振动频带 (1587.5  $\text{cm}^{-1}$ ) 为主,表明有机质成烃时期已过去,进入高成熟度阶段。

## 2.6 差热分析

样品的差热曲线 (DTA) 在 40°C—105°C 范围内比较相似 (图 2), 在 40°C—260°C 之间有一明显放热峰, 在 300°C—650°C 之间有一宽缓吸热谷, 放热峰和吸热谷位置 (T) 及峰顶温度值 ( $\Delta T$ ) 随热演化程度增加呈现有规律的变化。

原样的放热峰很强, 位置在 150°C 处, 它可能是原始样品中纤维素、木质素产生的热效应, 吸热谷也很明显, 位置在 470°C 处。

在 100°C 试样中, 放热峰极强, 而且位置后移至 160°C, 此时产生的热效应除了纤维素、木质素外, 可能还有少量烃类物质。

在 200°C 的试样中, 放热峰大大减弱, 峰位置后移至 180°C 处, 吸热谷也不明显, 由此看出常温—200°C 的样品是不成熟的有机质, 此时是不稳定化合物燃烧放热阶段, 这和红外光谱、热解色谱分析是一致的。

在 250°C、300°C、400°C 样品中, 放热峰、吸收谷又很明显, 从 250°C 到 400°C 峰位置从 165°C 移至 175°C, 吸收谷也很明显, 表明此时样品大量裂解, 生成的烃类又燃烧放热, 致使放热峰很强。

500°C 样品的放热峰、吸收谷都很弱, 表明此时烃类物质减少, 燃烧热效应减弱, 能裂解的有机质也大量减少。

## 3 结 论

从上述菌类热模拟生烃的六项测试结果和讨论, 可以获得以下几点结论:

1) *Alternaria tenuis* 菌孢热模拟试验气体成分、族组分、元素分析、热解色谱、有机差热等分析结果, 和孢粉、盘星藻基本相近。

2) 菌类是良好生油 (气) 原始母质, 相当于徐根泰所划分的 I 类或 I—II 类干酪根, 在自然界中菌类数量非常巨大, 因此, 它在地质历史里应是提供生油 (气) 重要的原始物质之一。

3) 从上述各项测试数据看出, 300°C—400°C 是 *Alternaria tenuis* 菌产烃的高峰期, 100°C—200°C 有机质属于未成熟阶段, 而 500°C 即处于有机质高成熟产气阶段。

4) *Alternaria tenuis* 菌孢热模拟试验清晰地显示其有机质热演化和油气形成过程。

本项研究所用菌孢由浙江农科院温州亚热带作物研究所陈祝安教授培养提供, 在此表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] 徐振泰. 干酪根向油气演化的热模拟实验. 石油学报, 增刊, 1981, 25—31.
- [2] 王开发, 吴国玉. 中国东部第三系含油盆地的孢粉相与孢粉颜色研究. 贵州人民出版社, 1989.
- [3] 王开发, 李宜垠, 张惠之. 孢粉生烃热模拟试验研究 I. 沉积学报, 增刊, 1991, 131—137.

- [4] 王开发, 李宜根, 张惠之. 孢粉热解与油气形成研究. 中国科学院地球化学所有机地球化学开放室, 研究年报, 科学出版社, 1992.
- [5] 王开发等. 盘星藻热模拟生油研究. 同济大学学报, (2): 183-191.
- [6] Brook J, Shaw G. Geochemistry of sporopollen. *Chemical Geology*, 1972, 10 (1): 69-87.
- [7] Pierant P. Changes in sporopollen during thermal treatment. In: Brooks J. et ceds. *Organic maturation studies and fossil fuel exploration*. London, New York, Toronto, Sandeney, San Francisco: Biology Biochemistry Management, 1981, 53-74.

## Study I on the Thermal Simulation for Generating Hydrocarbon by *Alternaria tenuis* Fungi

Wang Kaifa<sup>1</sup> Li Yiyin<sup>2</sup> Zhang Huizhi<sup>3</sup> Fen Weiqing<sup>1</sup>  
Zhang Yulan<sup>1</sup> and Wu Guoxuan<sup>1</sup>

<sup>1</sup> (Department of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092)

<sup>2</sup> (Northeast China Normal University, Changchun 130024)

<sup>3</sup> (Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guangzhou 510640)

### Abstract

A kind of modern fungi—*Alternaria tenuis* were selected for a thermal simulation experiment, which is similar to Multicellaesporites (common in stratum). Being divided into seven groups by simulating temperatures, (normal temperature, 100°C, 200°C, 250°C, 300°C, 400°C, 500°C) these samples were conducted in a lot of experiments, such as Gas Analysis, Elements Analysis, Ultimate Analysis, Thermal Simulation Chromatogram Analysis, Infrared Spectrum Analysis, Organic High Differential Thermal Analysis and so on. Results showed that fungi, corresponding to the type I—II kero-gen, is a good source for generating hydrocarbons and 300°C—400°C is the summit of generating oil (gas). The fungi thermal simulation examination has distinctly revealed the course of thermal evolution of organic matter and oil/gas generation.

**Key words** fungi thermal simulation hydrocarbon generation