

# 四川盆地五峰组-龙马溪组页岩储层中 黄铁矿特征及地质意义

蒋柯, 周文, 邓乃尔, 张昊天, 徐浩, 赵欣, 易婷, 杨璠

(油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都理工大学, 成都 610059)

[摘要] 黄铁矿是页岩储层中含量最多的重矿物,其质量分数普遍在 1%~4%之间。为了研究海相页岩储层中黄铁矿与沉积环境、有机质的关系,采用野外剖面、光学显微镜和扫描电子显微镜等手段在宏观和微观尺度下进行黄铁矿类型及特征研究。黄铁矿的主要产状类型有黄铁矿结核、黄铁矿条带、草莓状和立方体黄铁矿及其集合体、几丁虫状黄铁矿及其集合体等生物交代黄铁矿,在野外剖面中还存在着黄铁矿条带和结核伴生、黄铁矿与方解石沿裂缝充填、黄铁矿结核内部存在裂隙等现象。对扫描电镜下草莓状黄铁矿和立方体黄铁矿的粒径进行统计分析,发现四川盆地海相页岩储层中草莓状黄铁矿直径与其单晶直径之间存在正相关关系,草莓状黄铁矿平均粒径集中在 2.571 0~6.239 3  $\mu\text{m}$ ,草莓状黄铁矿单晶平均粒径分布在 0.318 8~0.703 7  $\mu\text{m}$ ,而图像分析显示黄铁矿粒径集中在 2~6  $\mu\text{m}$ 。五峰组-龙马溪组下段页岩储层草莓状黄铁矿平均粒径分布稳定,平均值为 4.830 9  $\mu\text{m}$ ,沉积水体环境为硫化和次氧化环境;而草莓状黄铁矿与有机质含量存在正相关关系。页岩中与黄铁矿相关的孔隙类型主要有草莓状黄铁矿单晶间的有机质孔、晶间孔及黄铁矿与周围有机质之间的孔隙,有机质孔隙较小,但有利于储层中天然气吸附。

[关键词] 四川盆地;海相页岩;五峰组-龙马溪组;黄铁矿

[分类号] P578.292; TE122.23

[文献标志码] A

## Characteristics and geological significance of pyrites in Wufeng and Longmaxi Formation reservoir shale in Sichuan Basin, China

JIANG Ke, ZHOU Wen, Deng Naier, ZHANG Haotian, XU Hao,

ZHAO Xin, YI Ting, YANG Fan

State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation,

Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

**Abstract:** Pyrite is one of the most abundant heavy-minerals in shale formation and its mass fraction ranges from 1% to 4% generally. In the article, the types and characteristics of pyrites are studied through outcrop observation and by optical microscope and scanning electron microscope in order to unravel the relationship between pyrites and sedimentary environment, organic matter in marine shale formation. It reveals that the pyrites generally occur as nodules, bands, framboidal and cubic and

[收稿日期] 2019-01-28。

[基金项目] 国家科技重大专项(2016ZX05034002-006)。

[第一作者] 蒋柯(1994-),男,硕士,研究方向:油气田开发工程及页岩气储层评价,E-mail: JKLXYH1994@163.com。

[通信作者] 周文(1962-),男,博士,教授,研究方向:油气田开发及页岩气储层评价,E-mail: zhouw62@cdut.edu.cn。

cubic aggregations as well as bio-metasomatic pyrites, such as chitinozoa pyrites and their aggregation. In the field section, it is found that the banded pyrites are associated with nodule pyrites, pyrites and calcites are filled in the cracks, and cracks occurred in the pyrites. Statistics of framboidal and cubical pyrites by SEM reveals that there is a positive relationship between diameter of framboidal pyrites and monocrystal pyrites in marine shale-gas formation in Sichuan Basin. The average diameter distribution of framboidal pyrites is 2.5710~6.2393  $\mu\text{m}$ , and the average diameter of monocrystal framboidal pyrites ranges from 0.3188 to 0.7037  $\mu\text{m}$  in SEM analysis, and 2 to 6  $\mu\text{m}$  in CIAS analysis. The average particle size distribution of framboidal pyrites in Wufeng-Lower Longmaxi Formation is stable, with an average of 4.8309  $\mu\text{m}$ . Its sedimentary water is considered as vulcanized and suboxidized environment. There is positive correlation between the content of framboidal pyrites and organic matter. The pore types related to pyrites in shale mainly include organic matter pores between monocrystal pyrites, intercrystalline pores, and pores between pyrites and surrounding minerals. Organic matter pore is small, but is favorable for gas adsorption in shale formation.

**Key words:** Sichuan Basin; marine shale; Wufeng and Longmaxi Formations; pyrite

中国页岩气储量丰富、分布广泛、开发潜力巨大。四川盆地内发育海相、海陆过渡相和陆相等多套富含有机质黑色泥页岩层系,均具备形成页岩气的基本地质条件,是中国页岩气勘探开发最现实的地区<sup>[1]</sup>。在涪陵焦石坝等页岩气区取得了商业化勘探开发成果,但页岩气地质理论的研究仍处于起步和快速发展阶段<sup>[2-7]</sup>。与常规砂岩储层不同,页岩储层的发育特征和含气性是页岩气有效开发的核心问题,受多因素影响<sup>[4, 8]</sup>。四川盆地古生界页岩地层发育丰富的微米-纳米级孔隙,页岩含气饱和度较高,盆地中南部的威远-长宁等地区是页岩气有利分布区,具有热演化程度、孔隙度、含气量和脆性矿物含量较高、埋深适中等利于开采的特点<sup>[1]</sup>。

目前,国内外对页岩中的黏土矿物、脆性矿物的研究成果已经较为丰富,黄铁矿也逐渐引起专家学者的重视<sup>[4]</sup>。许多学者发现,沉积环境对页岩储层的控制作用比常规储层更加显著<sup>[12]</sup>,黄铁矿是判别页岩沉积环境的典型矿物,并提出利用草莓状黄铁矿的粒度分布来指示水体氧化-还原条件<sup>[13-19]</sup>。中国学者通过研究矿床中的黄铁矿形态及其成因,发现在不同温度环境下形成的黄铁矿产状类型不同,由此可以通过黄铁矿的产状类型推断黄铁矿形成时的环境温度<sup>[9-11]</sup>。页岩气富集与有机质丰度之间的密切正相关关系已被研究所证实<sup>[20-22]</sup>;而黄铁矿含量与有机碳、含气量的相关性,黄铁矿与有机质之间的共存情况,以及黄铁矿对有机质聚集成烃的催化作用也各有研

究成果<sup>[23-24]</sup>。四川盆地龙马溪组( $S_1l$ )页岩普遍富含黄铁矿,其质量分数( $w$ )在1%~17%,平均为3.45%<sup>[24-25]</sup>。

当前对黄铁矿特征缺乏系统的研究,未明确提出黄铁矿的分类方案。本文以四川盆地五峰组( $O_3w$ )-龙马溪组下段页岩储层为研究对象,采用宏观与微观相结合的方法,基于野外观察、X射线衍射全岩矿物分析、光学显微镜和扫描电子显微镜观察等实验技术手段,从不同尺度对黄铁矿特征进行研究,提出黄铁矿分类方案;在黄铁矿分类基础之上,对草莓状黄铁矿直径和单晶直径进行统计分析,并讨论黄铁矿与沉积环境、有机质含量之间的关系。

## 1 区域地质概况

研究区位于四川盆地中早志留世龙马溪期中上扬子西部陆块边缘,为呈北东向展布、菱形构造的沉积型叠合盆地<sup>[26]</sup>。研究目的层五峰组-龙马溪组主要为局限浅海深水盆地沉积<sup>[27]</sup>。

本次研究所使用的页岩样品主要取自四川盆地南部的宜宾兴文县熨王山镇三新村高速路旁,主要层位为五峰组和龙马溪组下段(图1)。地质构造属于川南褶皱带东西向构造体系“川黔右拗陷”范围<sup>[28-29]</sup>,沉积环境为深水陆棚沉积<sup>[30]</sup>,经纬度坐标为 $N28^{\circ}20'39''$ 、 $E105^{\circ}6'20''$ 。

宜叙古高速公路的施工使得兴文三新剖面中的地层清晰可见,裸露地表的地质主要是五峰组和龙马溪组下段。五峰组底部宝塔组灰色龟裂纹

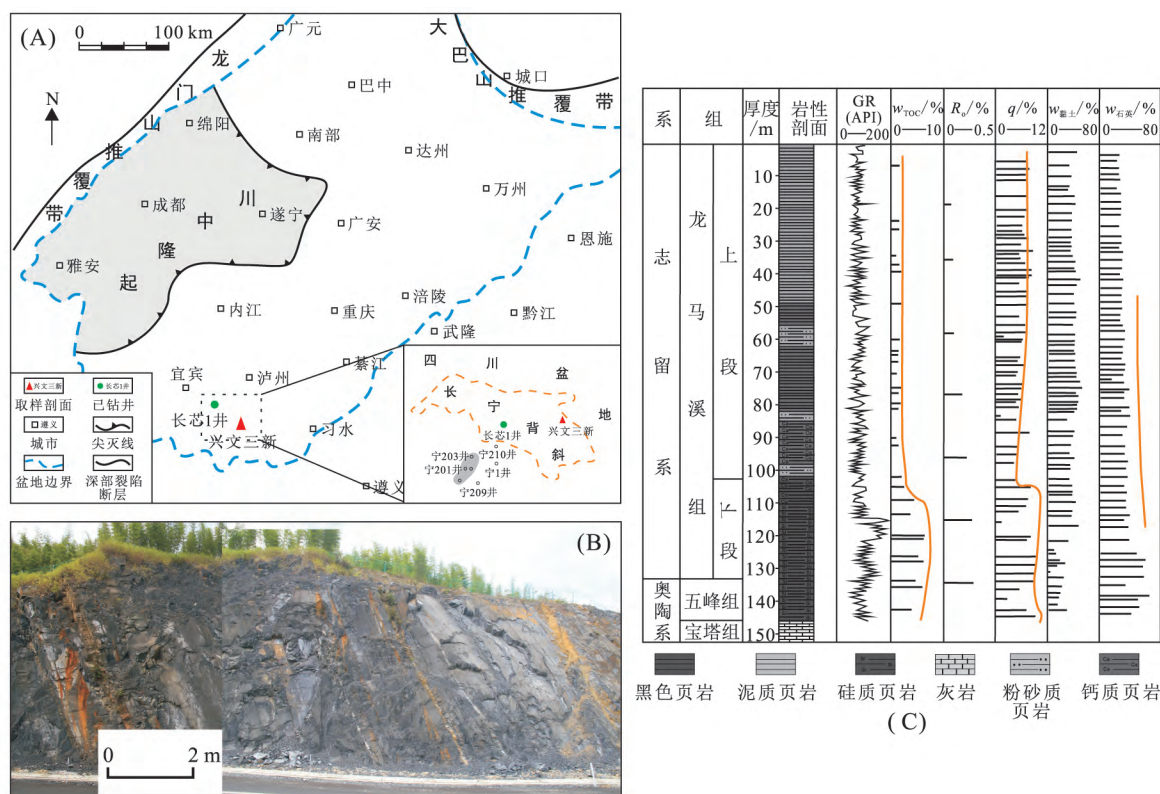


图 1 五峰组-龙马溪组采样位置、野外露头与综合剖面图<sup>[32-33]</sup>

Fig. 1 Sampling location, outcrop and comprehensive profile of Wufeng-Longmaxi Formations

泥质灰岩(新鲜面呈灰黑色,未见底)和临湘组深灰色瘤状泥质灰岩(裂缝中有泥质充填);五峰组-龙马溪组下段页岩主要由一套连续沉积的暗色岩系组成,岩性以黑色泥岩、碳质页岩等为主<sup>[31]</sup>,笔石和黄铁矿发育,局部可见黄铁矿结核和黄铁矿条带。

## 2 样品测试及显微观察

### 2.1 有机碳及矿物含量测试

采用 LECO CS230 碳硫分析仪测定总有机碳质量分数 ( $w_{TOC}$ )。每次 TOC 测量大约使用 250~500 mg 粉末样品。在加热和燃烧分析之前,对所有被测样品进行酸化处理以除去无机碳。经漂洗干燥预处理后,将粉状试样全部烧成粉末,由红外检测仪测量  $CO_2$  的产生量,以计算每个样品的总含碳量<sup>[32]</sup>。

采用 X 射线衍射全岩矿物分析测定页岩中不同矿物的含量。X 射线照射矿物时会发生衍射现象,衍射峰的位置与矿物类型有关,而衍射峰强度与矿物的含量有关。将试样的 X 射线衍射数据与矿物的标准 X 射线谱图比对,进行定性分

析。用绝热法计算各种非黏土矿物和黏土矿物(总量)的质量分数。

### 2.2 显微镜观察

根据放大倍数的不同,采用光学显微镜和扫描电子显微镜观察黄铁矿的特征。

光学显微镜是德国 Linkamn 公司的 THMS & Leica/DM2500P 型偏光显微镜,放大倍数为 5~50 倍。但由于黄铁矿是常见的重矿物,其在光学显微镜下的透光性非常差,在进行实验观察时,利用外加光源作为反射光源来观察黄铁矿。

扫描电子显微镜(FE-SEM)是由美国 FEI 公司制造的具有环境扫描技术的高分辨场发射环境扫描电子显微镜(Quanta250 FEG)。将原始样品或经氩离子抛光后的样品进行镀金处理后,在真空环境下观察样品的表面情况,并进行结构表征和成分分析;能谱仪(INCAx-max20)由英国牛津公司制造,采用电制冷,对多种样品进行定性或半定量微区成分分析。扫描电子显微镜的二次电子成像分辨率:1.4 nm,背散射电子成像:2.5 nm,放大倍数 50 万~100 万倍。

图像分析采用四川大学图像信息研究所和成

都西图科技有限公司联合研发的孔隙特征及粒度图像分析系统(CIAS)。由于黄铁矿粒径较小,需对照片进行一定比例的放大,同时进行 $3\times 3$ 的中值滤波和目标小于 $5\ \mu\text{m}^2$ 的降噪处理。

### 3 特征及分类

#### 3.1 矿物组分

本次研究共选取研究区的 18 个页岩样品,检测其矿物组分及 TOC 含量(图 2)。从图中可以看出, $w_{\text{TOC}}$ 为 $0.6\%\sim 6.25\%$ ,平均值为 $3.12\%$ ;石英的质量分数( $w_{\text{Q}}$ )为 $21\%\sim 70\%$ ,平均值为 $45.72\%$ ;长石(包括钾长石和斜长石)的质量分数( $w_{\text{F}}$ )为 $2\%\sim 12\%$ ,平均值为 $5.56\%$ ;方解石的质量分数为 $2\%\sim 29\%$ ,平均值为 $12.46\%$ ;白云石的质量分数为 $2\%\sim 32\%$ ,平均值为 $12.77\%$ ;黄铁矿质量分数( $w_{\text{P}}$ )为 $1\%\sim 4\%$ ,平均值为 $2.21\%$ ;黏土矿物质量分数( $w_{\text{C}}$ )为 $7\%\sim 55\%$ ,平均值为 $28.44\%$ ;其他矿物含量很少,仪器未能检测出。由此可见,本次研究所采集的样品,其主要的矿物组分为石英和黏土矿物,其次为白云石、方解石和长石,含少量黄铁矿,不含重晶石等重金属矿物。

#### 3.2 黄铁矿宏观特征

通常黑色页岩中常见黄铁矿发育。兴文三新村剖面因风化作用影响,导致剖面中观察到的黄铁矿在颜色上与地下原始情况存在差异。在三新村剖面中发现的黄铁矿主要为顺层分布,颜色有银色和黄铜色 2 种,产出形式主要有黄铁矿结核

(图 3-A)和黄铁矿条带(图 3-B)2 种,局部可见黄铁矿条带与黄铁矿结核伴生(图 3-C)、黄铁矿与方解石沿裂缝充填(图 3-D)的现象。图 3-A 中黄铁矿结核的内部还可以看见裂隙及裂隙被充填的证据(图 3-E)。黄铁矿条带的长度可达 $15\ \text{cm}$ ,厚度为 $0.5\sim 1\ \text{cm}$ ;黄铁矿结核的直径可达 $5\ \text{cm}$ ,厚度为 $1\sim 2\ \text{cm}$ 。黄铁矿与方解石沿裂缝充填的长度一般很长,而黄铁矿与泥质充填的长度比较短。

#### 3.3 光学显微镜下特征

由于黄铁矿属于不透明矿物,在单偏光下呈现黑色(正交偏光下全消光),无法与其他的不透明矿物进行区分,需用反射光进行观察。黄铁矿在反射光下主要呈现亮绿色(图 4),能够很好地与石英、方解石等透明矿物区分开。

在光学显微镜的反射光模式下可以看到,黄铁矿主要呈非自形晶体,在部分样品中可见沿层面零星分布的黄铁矿(图 4-A)、黄铁矿结核(图 4-B)、顺层密集分布的条带状黄铁矿(图 4-C)、草莓状黄铁矿(图 4-D)、几丁虫状黄铁矿及其集合体(图 4-D、E、F)等黄铁矿化生物壳,还可见几丁虫状黄铁矿沿层理方向分布的现象(图 4-E)。

#### 3.4 电子显微镜下特征

在扫描电子显微镜下黄铁矿的分布形式有点状零星分布、密集顺层分布等(图 5)。对黄铁矿的产出特征、粒径大小等进行统计后发现,五峰组-龙马溪组页岩中的黄铁矿的主要产出状态可分为 2 类:自形晶体及其集合体和非自形晶体及其集合体。自形晶体及其集合体又可以分为草莓

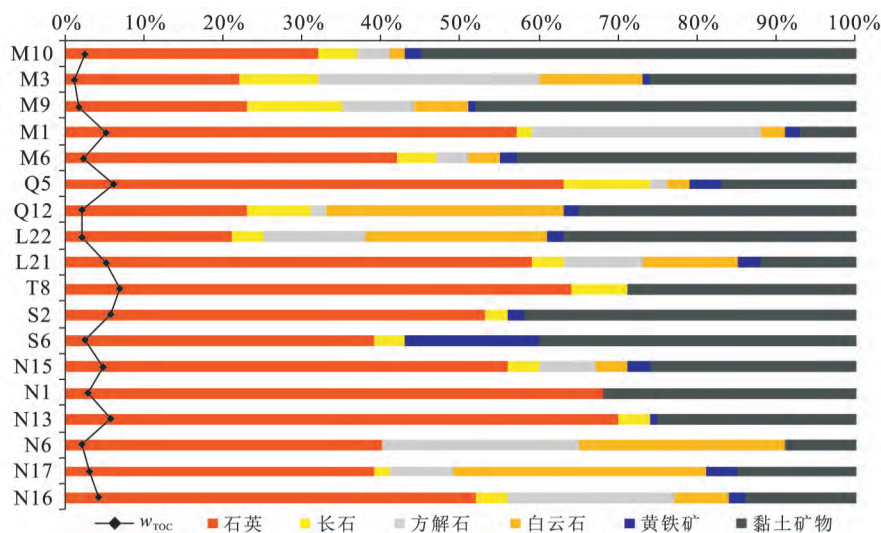


图 2 页岩 TOC 及矿物组分含量图

Fig. 2 Contents of TOC and mineral components of the shale

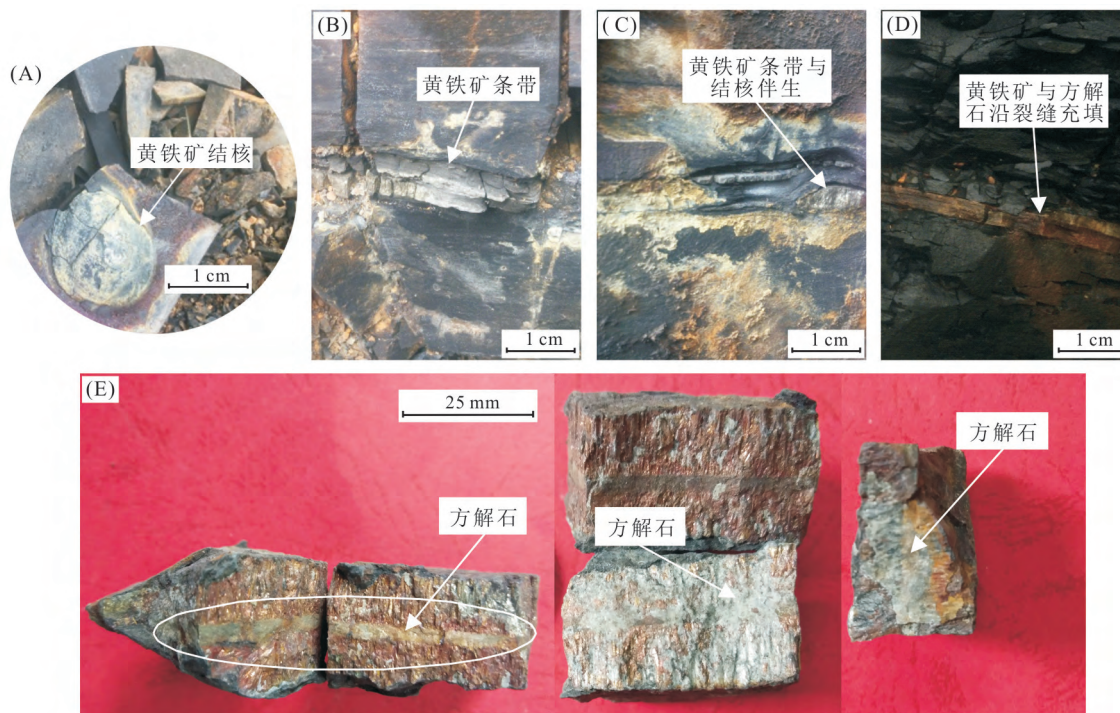


图 3 野外剖面中的黄铁矿

Fig. 3 Pyrites photographs in outcrops and samples

(A)黄铁矿结核; (B)黄铁矿条带; (C)黄铁矿条带与黄铁矿结核伴生; (D)黄铁矿与方解石沿裂缝充填; (E)为(A)所示黄铁矿结核的内部情况,存在裂隙且被方解石充填

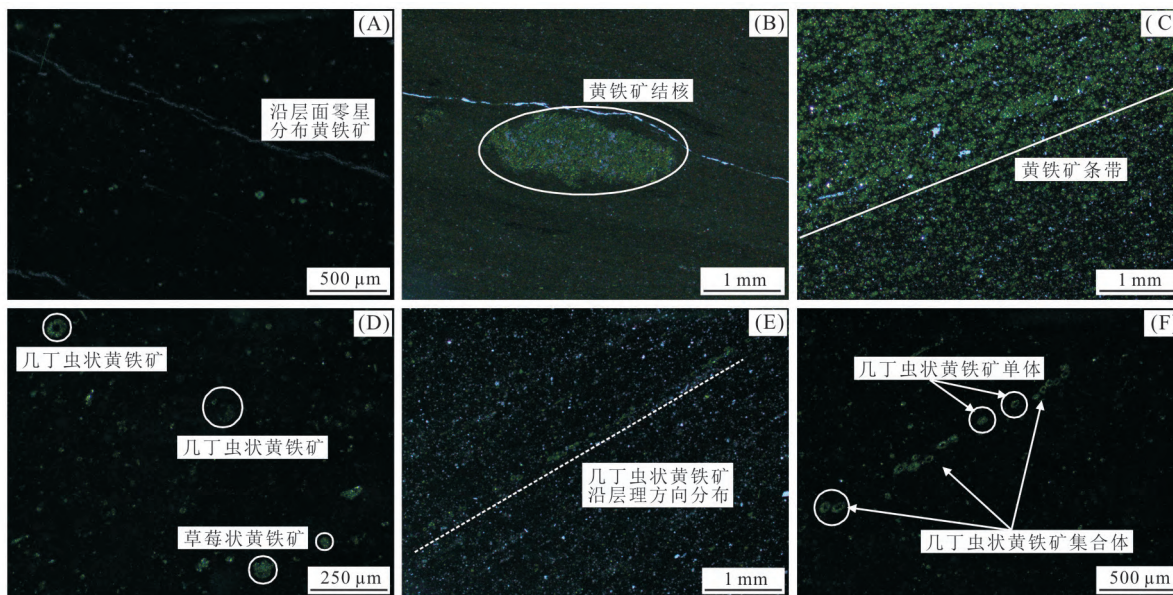


图 4 显微镜下观察到的黄铁矿类型

Fig. 4 Types of pyrites observed under optical microscope

状黄铁矿及其集合体和立方体黄铁矿及其集合体。单个的草莓状黄铁矿通常被黏土矿物所包裹,或者表面被很薄的硅质或钙质薄膜所包围;草莓状集合体黄铁矿是由 2 个或 2 个以上、大小不

均一的草莓状单体组成的集合体,其形态主要表现为多个草莓状单体黄铁矿呈面状或长条状集中分布(图 6),组成草莓状黄铁矿的单晶通常是五角十二面体黄铁矿或八面体黄铁矿。

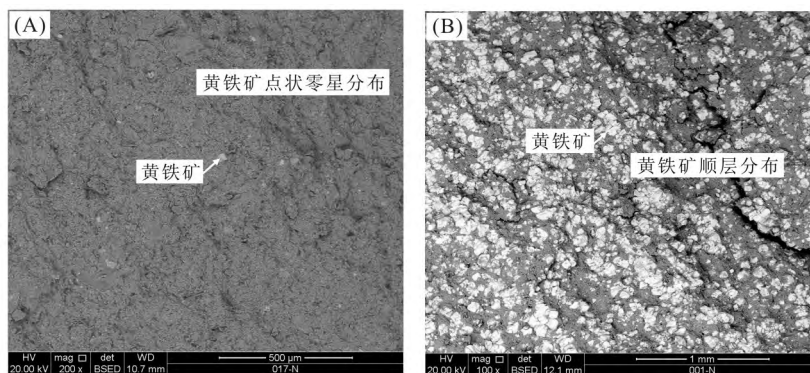


图 5 黄铁矿呈点状零星分布(A)和顺层分布(B)

Fig. 5 SEM images showing dotted and sporadic distribution of pyrites (A) and bedding distribution of pyrite (B)

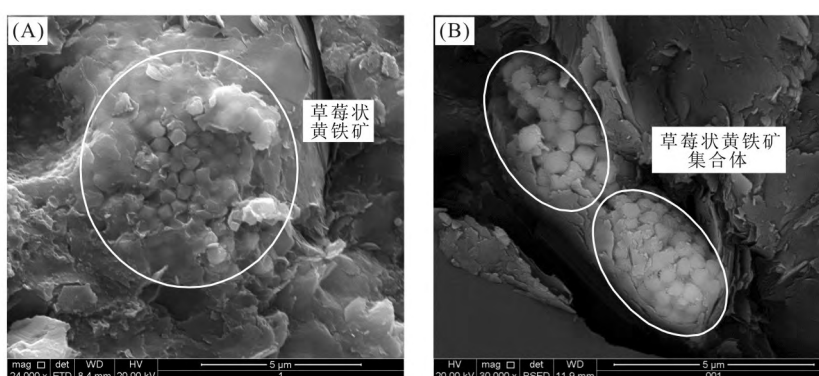


图 6 草莓状黄铁矿单体(A)及其集合体(B)

Fig. 6 SEM images showing framboidal pyrites (A) and its aggregation (B)

对 29 个样品的 606 张扫描电子显微镜照片中的草莓状黄铁矿和立方体黄铁矿的粒径进行统计分析,结果如表 1。

不同样品中草莓状单体黄铁矿的直径分布不均,直径分布范围为 0.418 9~32.973 7 μm,平均直径分布范围大部分集中在 2.571 0~6.239 3 μm。组成草莓状单体黄铁矿的单晶的直径分布范围在 0.034 7~3.626 9 μm,平均直径分布范围在 0.318 8~0.703 7 μm。

随着草莓状黄铁矿的平均直径的增大,组成草莓状黄铁矿的单晶平均直径也随之增大,二者存在正相关关系(图 7)。

立方体黄铁矿多以单体存在为主,局部可见立方体集合体黄铁矿和立方体单晶黄铁矿与草莓状黄铁矿伴生的现象(图 8-A、B)。非自形黄铁矿主要呈大块的聚集体存在(图 8-C、D)。从立方体黄铁矿直径统计结果(图 9)来看,五峰组-龙马溪组页岩中的立方体黄铁矿的直径主要在 2.56~60.79 μm,平均直径分布范围为 9.02~36.188 μm。

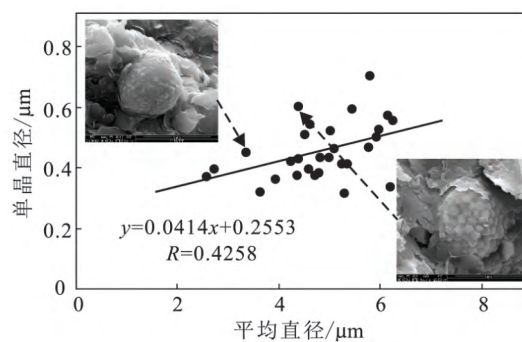


图 7 草莓状黄铁矿的平均直径和单晶直径的关系图  
Fig. 7 Relationship between average diameter and single crystal diameter of framboidal pyrites

除了上述的几种黄铁矿以外,在 S1 样品中还发现了黄铁矿替换生物有机体的现象,图 10 是黄铁矿替换生物有机体及其能谱分析结果,从图中可以看到,被黄铁矿替换的生物有机体有几丁虫和奥氏笔石,局部可见耙笔石被黄铁矿替换。

由于黄铁矿在背散射模式下呈现亮白色,能够与石英、长石等矿物区分开;因此在研究过程中将黄铁矿看作孔隙,利用 CIAS 图像分析系统对

表 1 草莓状黄铁矿颗粒直径( $d/\mu\text{m}$ )统计  
Table 1 Statistics of particle size distribution for framboidal pyrites

编号	草莓状黄铁矿					黄铁矿单晶				
	数量	最大值	最小值	平均值	标准差	数量	最大值	最小值	平均值	标准差
N1	1	6.1364	6.1364	6.1364	0.0000	25	0.9517	0.4001	0.5738	0.1068
N3	2	6.3429	5.2535	5.7982	0.5447	24	0.9493	0.4600	0.7037	0.1157
N4	19	11.1264	2.7818	5.9650	2.7560	613	2.9671	0.1730	0.5282	0.2906
N5	16	9.6253	3.0126	6.2393	2.0619	435	0.9978	0.1823	0.5559	0.1577
N6	8	7.0967	3.0589	4.5936	1.3486	246	0.5776	0.1974	0.3957	0.0895
N9	37	13.3137	2.1160	5.2404	2.1813	1068	1.0730	0.0519	0.4119	0.1424
N12	28	14.5562	3.4236	6.1984	3.0712	864	1.5543	0.0580	0.3370	0.1679
N13	45	8.1534	1.9911	4.3493	1.3924	1628	0.9923	0.1212	0.3775	0.1164
N14	383	22.9811	1.0137	5.7816	3.2163	447	1.9904	0.1500	0.4695	0.2914
N15	176	16.3340	0.9317	4.5000	2.5361	1458	3.6269	0.2001	0.5122	0.2118
N16	557	13.4743	1.0837	5.2825	2.0946	160	0.5318	0.1689	0.3188	0.0808
N17	34	9.0418	1.9778	4.2327	1.3756	720	1.1589	0.1670	0.4084	0.1384
N19	30	5.6161	2.1163	3.6226	0.9186	624	0.5832	0.1148	0.3204	0.0912
N20	35	15.8510	2.6809	5.9223	3.1186	1201	1.4156	0.2051	0.5034	0.2077
N22	57	9.1783	0.4675	2.7094	2.3387	608	0.9402	0.1072	0.3947	0.1398
N24	27	9.6856	2.1220	4.8211	1.8750	763	0.9322	0.0347	0.4337	0.1493
N25	24	8.2448	1.4529	3.9424	1.5849	630	0.9713	0.0768	0.3631	0.1384
N26	82	9.7260	0.4189	2.5710	1.9381	687	1.1803	0.0988	0.3696	0.1567
N27	19	10.8531	2.3764	5.3443	2.3980	549	0.9436	0.1725	0.4132	0.1163
N28	30	10.3484	3.0075	5.0225	1.6512	893	1.0333	0.2008	0.5226	0.1468
N29	636	32.9737	1.3141	5.4172	3.3040	815	1.4813	0.2549	0.4506	0.2572
N34	22	6.3618	1.6782	4.3860	1.1846	687	0.7396	0.1611	0.4292	0.1060
M10	7	7.9960	2.8070	4.3810	1.7660	25	0.9070	0.3100	0.6030	0.1740
M9	4	4.7260	2.8110	3.3600	0.7940	7	0.5290	0.3940	0.4500	0.0490
M10	7	13.2510	1.6870	4.9980	3.7460	26	0.7610	0.2120	0.4350	0.1470
Q5	18	9.8090	1.1210	4.6190	1.8640	77	1.5810	0.2210	0.5430	0.2640
L22	12	7.2610	2.8960	5.1000	1.4200	17	1.0670	0.2900	0.4630	0.1790
L21	17	16.1470	1.9010	5.4300	3.5570	44	1.0510	0.2170	0.5940	0.2220
T8	3	4.9240	4.4920	4.7000	0.1770	23	0.4690	0.2920	0.3750	0.0500

L22 进行粒径分析,分析结果如图 11 所示。在黄铁矿粒径统计直方图中,黄铁矿粒径分布较广,但主要集中在 2~6  $\mu\text{m}$ 。

### 3.5 黄铁矿分类

通过文献调研和本研究观察到的结果,根据黄铁矿产状类型,认为页岩储层中黄铁矿的主要类型可以分为草莓状黄铁矿类、与生物相关黄铁矿类、立方体黄铁矿类和非自形晶体黄铁矿类 4 种基本类型(图 12)。从本次研究结果来看,四川盆地五峰组-龙马溪组页岩储层中的黄铁矿类型主要为与有机质相关的黄铁矿,其中以草莓状黄铁矿及其集合体为最。主要原因可能是五峰组-龙马溪组页岩是富含有机质的海相页岩<sup>[2,7,31,34-35]</sup>,满足还原环境、富含 Fe 和 S 元素、

低温和富含有机质等大量生成草莓状黄铁矿的条件<sup>[11,16,36-41]</sup>。

## 4 地质意义

矿物晶体形态受矿物组构(成分与结构)及其形成条件(如氧逸度、硫逸度、温度、压力和介质盐度)共同制约,在某种程度上,黄铁矿晶型特征可反映其生成时的地质环境<sup>[10]</sup>。黄铁矿及其粒径大小与黄铁矿的形成环境具有非常好的相关性,可以根据黄铁矿的发育程度及其粒径的大小来判断黄铁矿形成时的环境状况。

### 4.1 黄铁矿与沉积环境

关于黄铁矿的成因机理目前还没有一个确定的结论,现在较成熟的观点认为黄铁矿的形成主

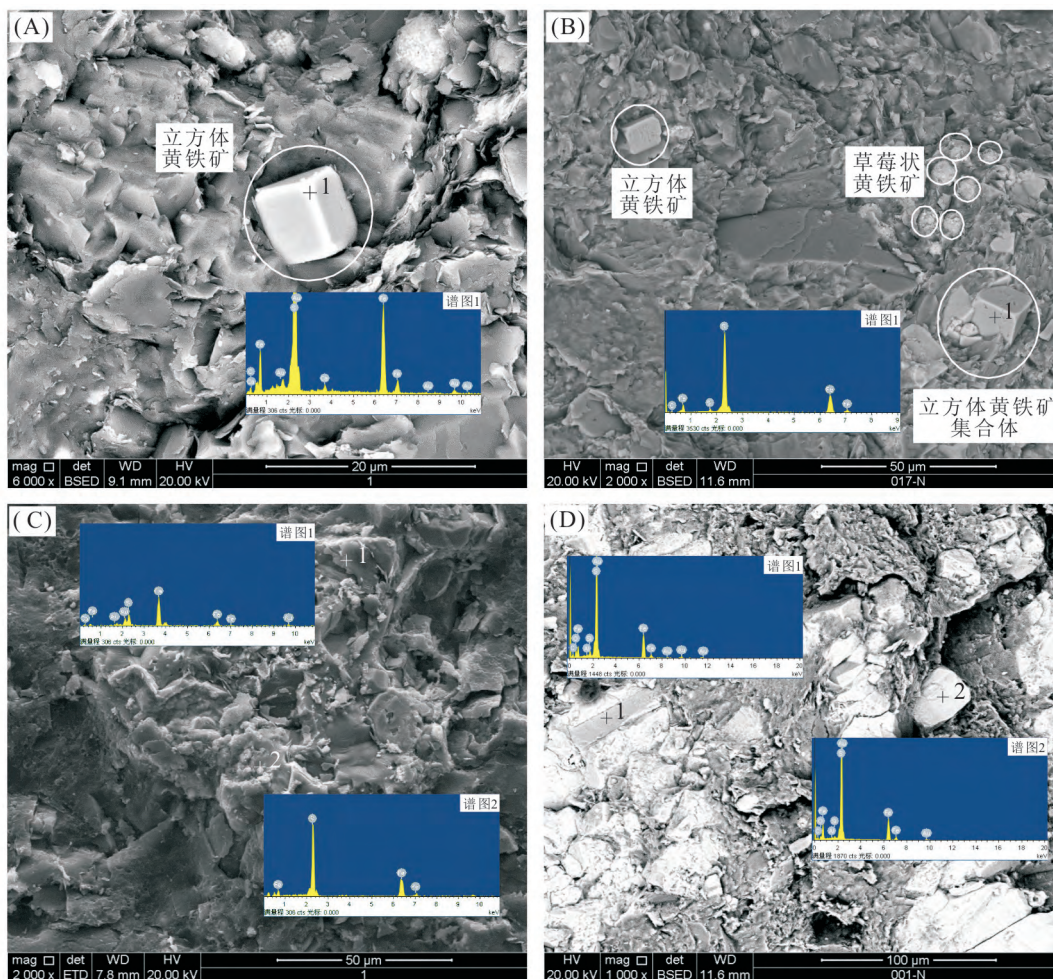


图 8 立方体及非自形晶体黄铁矿

Fig. 8 SEM images showing cubic pyrites and amorphous crystal pyrites

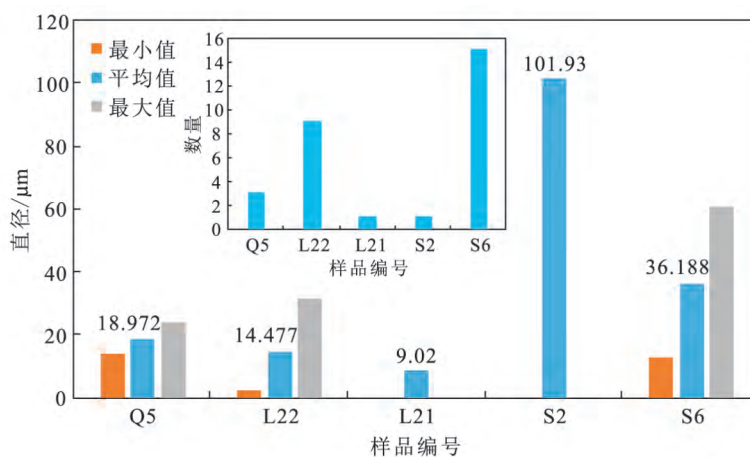


图 9 立方体黄铁矿直径统计图

Fig. 9 Statistics of cubic pyrite diameter

要可以分为 2 个时期:沉积-成岩期(早期)和热液期(晚期)<sup>[42]</sup>。沉积-成岩期形成的黄铁矿主要是草莓状黄铁矿,主要受沉积作用、压实作用和溶蚀

作用的影响;而热液期形成的黄铁矿主要是结核状黄铁矿、条带状黄铁矿等非自形晶体黄铁矿,主要受热液作用的影响。黄铁矿的形成在一定程度

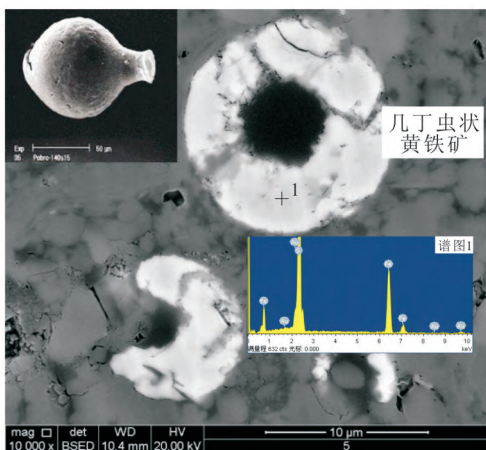


图 10 黄铁矿替换生物有机体及其能谱分析  
Fig. 10 SEM images showing bio-metasomatic pyrite and its energy spectrum analysis

上受限于形成时的环境,就草莓状黄铁矿而言,常进华等<sup>[40-41, 43]</sup>认为草莓状黄铁矿可以在不同沉积水体环境中形成:①是在氧化水体的水岩界面之下的硫化环境中;②是在硫化水体中。常进华等<sup>[43]</sup>、徐新祖等<sup>[21]</sup>、刘子驿等<sup>[44]</sup>认为在不同氧化-还原环境中形成的黄铁矿特征不同,因此可以根据黄铁矿的形态差异来判断沉积环境。

在本次研究中,通过统计采集到的页岩样品中草莓状黄铁矿的粒径,结合前人研究成果<sup>[33, 45-46]</sup>,得出如图 13 所示的草莓状黄铁矿垂向粒径分布特征。

从图中可以看出,五峰组-龙马溪组中 A-E 层的草莓状黄铁矿最大粒径比较大,且分布比较均匀,此阶段海平面整体抬升,沉积环境比较稳

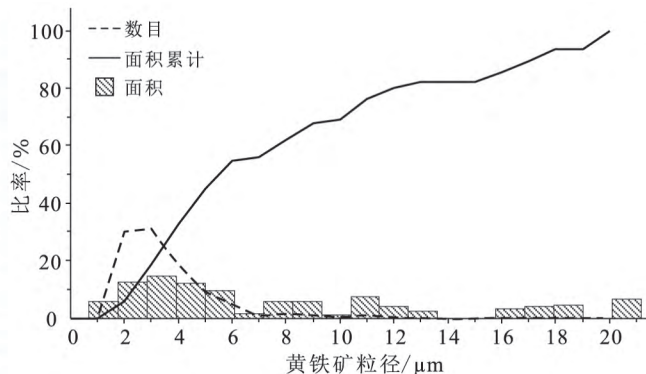
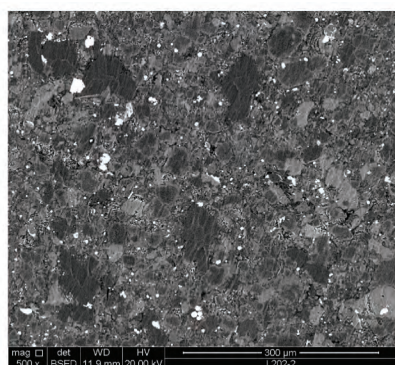


图 11 黄铁矿图像粒度分析结果  
Fig. 11 Results of imaging pyrite particle size analysis

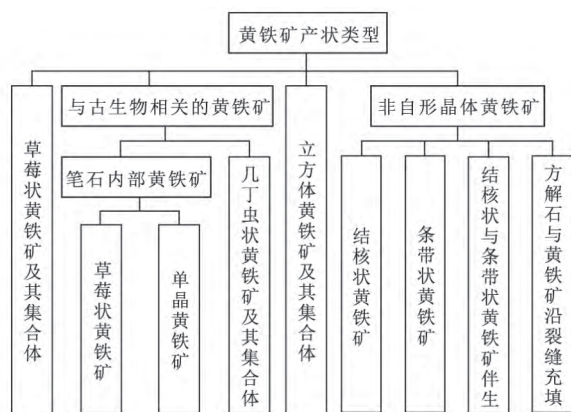


图 12 海相页岩储层中黄铁矿分类  
Fig. 12 Classification of pyrites for marine shale formation

铁矿粒径较大的原因是该样品中的草莓状黄铁矿主要出现在笔石内部,随着  $FeS_2$  不断生成,在笔石内部不断聚集,黄铁矿粒径主要受控于笔石内部孔隙空间的大小;整个 A-F 层草莓状黄铁矿平均粒径分布稳定(标准差为 0.9308),平均值为  $4.8309 \mu m$ ,海水较深,水动力对 A-F 层中草莓状黄铁矿的形成影响较小。

组成黄铁矿的元素对沉积环境也有一定的指示作用<sup>[47-48]</sup>。通过能谱分析技术测试黄铁矿样品中 Fe 和 S 的含量,统计得到草莓状黄铁矿中 Fe 和 S 原子数量之间的关系图(图 14)。黄铁矿的 S/Fe 原子数量比值理论上为 2,变化范围为  $1.8 \sim 2.1$ <sup>[49]</sup>。从图中可以看出,样品中黄铁矿的 S 和 Fe 原子数量线性拟合曲线在纵坐标上的截距为 3.6513,说明草莓状黄铁矿形成时的沉积环境为富硫环境。

Wilkin 等<sup>[50]</sup>、李洪星等<sup>[51]</sup>认为草莓状黄铁

定,有机质丰富,有利于草莓状黄铁矿的形成;而 F 层所处阶段海平面有所下降,黄铁矿最大粒径减小且分布稳定,其中出现个别样品中草莓状黄

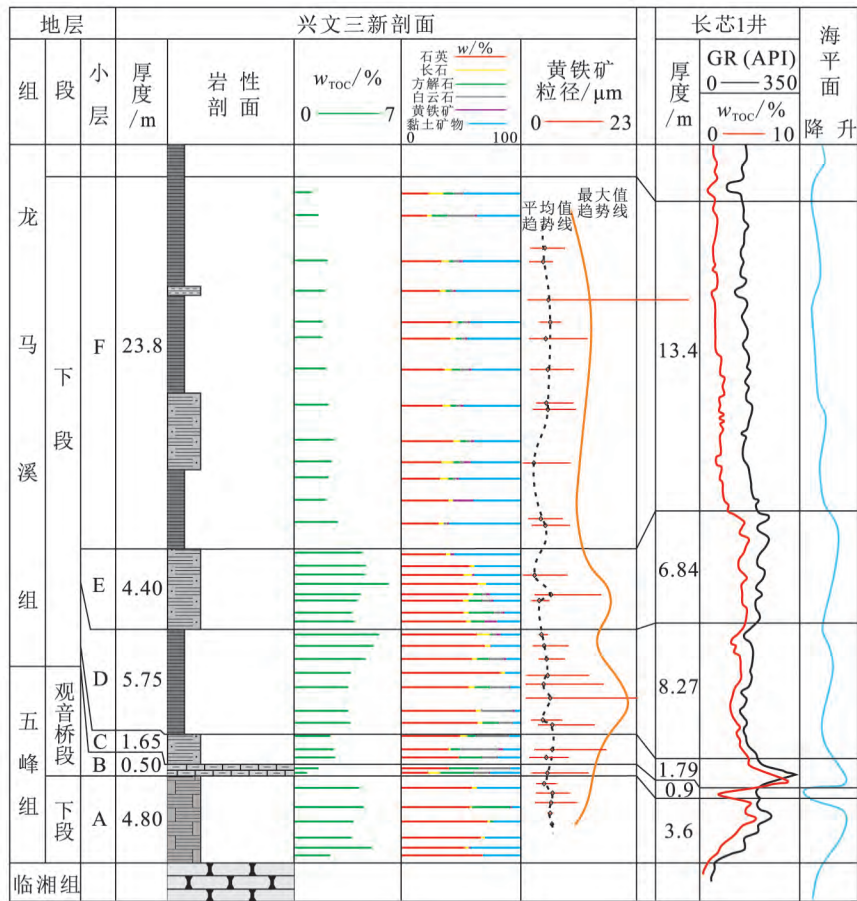


图 13 草莓状黄铁矿垂向粒径分布特征

Fig. 13 Distribution character of particle size of framboidal pyrite in vertical direction

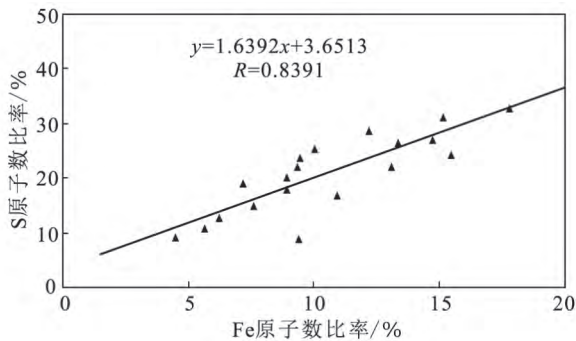


图 14 草莓状黄铁矿中 Fe 和 S 原子含量之间的关系

Fig. 14 Relationship between Fe and S atoms in strawberry pyrite

矿形成后其形状、大小和结构都比较稳定,不再受成岩作用的影响,甚至不随成岩过程中矿物的变化而变化,因此草莓状黄铁矿的直径、结构和成分可用于指示形成时的环境。四川盆地五峰组-龙马溪组页岩储层中的草莓状黄铁矿平均粒径普遍较小(2.571 0~6.239 3 μm),只有部分草莓状黄铁矿的粒径大于 10 μm,说明其沉积环境主要是

硫化环境和贫氧环境。

Wilkin 等<sup>[15]</sup> 分别对硫化环境和氧化一次氧化环境的样品中草莓状黄铁矿的直径进行统计分析后发现,在草莓状黄铁矿平均粒径对标准偏差的二元关系图中,硫化环境和氧化一次氧化环境的样品之间存在明显的分界线。常华进等<sup>[16]</sup> 在 Wilkin 等的研究基础之上,将氧化一次氧化区域划分为次氧化区域和氧化区域。根据草莓状黄铁矿统计数据及其平均粒径与标准偏差的关系图(图 15)可以看出,四川盆地五峰组-龙马溪组页岩储层主要沉积在硫化、次氧化的水体沉积环境中,与前述结果相同。

#### 4.2 黄铁矿与有机质

徐祖新等<sup>[21]</sup>、胡华等<sup>[52]</sup> 和 Jiang Shuxian 等<sup>[53]</sup> 认为黄铁矿中只有草莓状黄铁矿的形成过程与有机碳含量存在正相关关系。徐祖新等<sup>[21]</sup> 认为铁离子是有机质沉积必需的物质,铁含量高有利于有机质的富集。刘子驿等<sup>[17, 44]</sup> 认为草莓

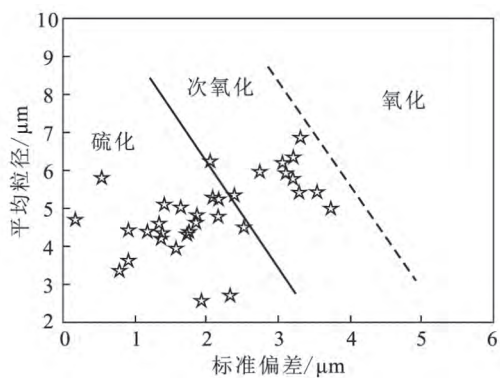


图 15 四川盆地五峰组-龙马溪组页岩中黄铁矿平均粒径和标准差的关系

Fig. 15 Relationship between mean particle sizes and its standard deviation of pyrites  
作图方法据 Wilkin 等(1996)和常华进等(2009)

状黄铁矿等早期形成的同沉积黄铁矿的富集与有机质的富集具有很好的伴生正相关关系,良好的还原沉积环境也有利于有机质的富集;而晚期形成立方体等非草莓状黄铁矿,其形成环境主要处于有机质热演化生气阶段,其形成过程以有机质作为还原剂形成 FeS 后再经过不同途径形成黄

铁矿,随着黄铁矿的生成有机质会随之消耗。

黄铁矿与有机质在垂向上的变化情况如图 13 所示,草莓状黄铁矿粒径与 TOC 含量具有良好的相关性,在 TOC 含量高的地方,草莓状黄铁矿的粒径较大。图 16 是本次研究中观察到的草莓状黄铁矿与笔石伴生的现象,研究发现草莓状黄铁矿常发育于有机质较发育的地方,与垂向上的分布情况一致。因此,在进行数据时只统计 SEM 观察结果中存在草莓状黄铁矿的样品,得出如图 16 所示的关系图。从图中可以看出,草莓状黄铁矿含量与有机碳含量具有较好的正相关性;而含有非草莓状黄铁矿的样品,其黄铁矿含量与有机碳含量无明显关系。

### 4.3 黄铁矿与孔隙

在本次研究中观察到页岩储层中与黄铁矿相关的孔隙类型主要是草莓状黄铁矿单晶间的有机质孔和晶间孔,在黄铁矿与周围岩石之间还存在一定的孔隙,在部分黄铁矿上可见溶蚀孔(图 17)<sup>[54-55]</sup>。草莓状黄铁矿单晶间的有机质孔比较发育,孔隙直径普遍小于 60 nm。草莓状黄铁矿

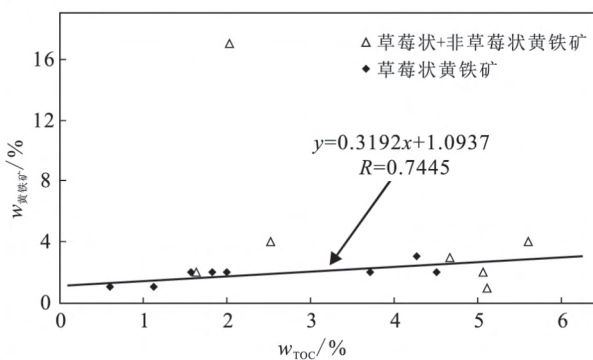
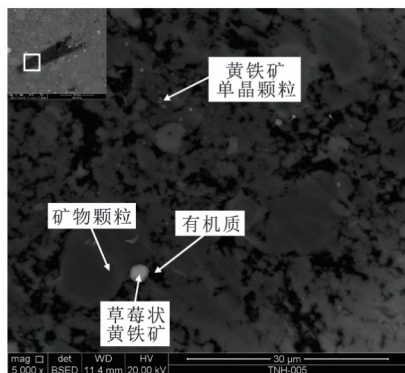


图 16 草莓状黄铁矿与有机质

Fig. 16 Relationship between framboidal pyrites and organic matter

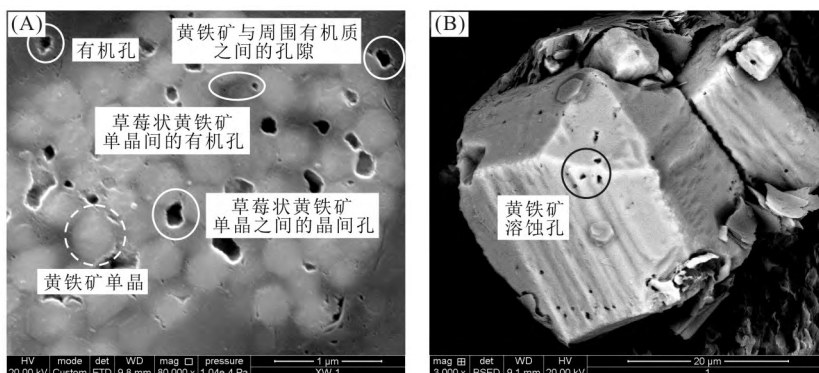


图 17 与黄铁矿有关的孔隙

Fig. 17 SEM images showing pores related to pyrites

的面孔率在 0.7%~7%,普遍大于 2%<sup>[4]</sup>,说明五峰组-龙马溪组下段储层中草莓状黄铁矿有一定含量,相关孔隙发育,且相对较小的孔隙具有较大的比表面,有利于储层中天然气的吸附。晶间孔主要发育在组成草莓状黄铁矿的单晶之间,但孔隙直径都比较小,普遍小于 300 nm,以储存游离气为主。

## 5 结论

通过野外剖面观察、X 射线衍射全岩矿物分析、光学显微镜观察、扫描电子显微镜观察和图像分析等方法对手段对四川盆地五峰组-龙马溪组页岩储层中黄铁矿特征进行研究,得出以下认识:

a. 五峰组-龙马溪组页岩的矿物组分主要为石英和黏土矿物,其次为白云石、方解石和长石,含少量黄铁矿,基本不含重晶石等重矿物。而黄铁矿在不同观察尺度下的产状类型不同,主要产状类型有结核状和条带状黄铁矿、草莓状黄铁矿及其集合体、立方体黄铁矿及其集合体和非自形晶体黄铁矿,局部可见黄铁矿条带与黄铁矿结核伴生、黄铁矿与方解石沿裂缝充填以及几丁虫状、耙笔石状、奥氏笔石状等生物交代黄铁矿。

b. 扫描电子显微镜下草莓状黄铁矿的平均粒径在 2.571 0~6.239 3  $\mu\text{m}$ ,组成草莓状黄铁矿单晶平均粒径在 0.318 8~0.703 7  $\mu\text{m}$ ,草莓状黄铁矿的平均粒径和单晶之间存在正相关关系;立方体黄铁矿的粒径较大,其平均值在 9.02~36.188  $\mu\text{m}$ ;非自形晶体黄铁矿主要是大块的聚集体;黄铁矿粒径图像分析结果显示其粒径分布范围较大,但主要集中在 2~6  $\mu\text{m}$ 。

c. 五峰组-龙马溪组页岩储层中草莓状黄铁矿平均粒径分布稳定,平均值为 4.830 9  $\mu\text{m}$ 。根据草莓状黄铁矿中 Fe 和 S 原子含量及黄铁矿粒径特征可以判断五峰组-龙马溪组页岩储层的沉积环境为硫化及次氧化环境。草莓状黄铁矿与有机质有较好的相关性,而其他黄铁矿与有机质的富集无明显关系。页岩储层中与黄铁矿相关的孔隙主要有草莓状黄铁矿单晶间的有机质孔和晶间孔、黄铁矿单晶与有机质之间的孔隙,且较小的有机质孔有利于页岩储层中天然气的吸附。

### [ 参 考 文 献 ]

[1] 邹才能,董大忠,王社教,等. 中国页岩气形成机理、地

质特征及资源潜力[J]. 石油勘探与开发,2010,37(6):641-653.

Zou C N, Dong D Z, Wang S J, *et al.* Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641-653. (in Chinese)

[2] 邹才能,董大忠,王玉满,等. 中国页岩气特征、挑战及前景(一)[J]. 石油勘探与开发,2015,42(6):689-701.

Zou C N, Dong D Z, Wang Y M, *et al.* Shale gas in China: Characteristics, challenges and prospects ( I ) [J]. Petroleum Exploration and Development, 2015, 42(6): 689-701. (in Chinese)

[3] 张东晓,杨婷云,吴天昊,等. 页岩气开发机理和关键问题[J]. 科学通报,2016,61(1):62-71.

Zhang D X, Yang T Y, Wu T H, *et al.* Recovery mechanisms and key issues in shale gas development [J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(1): 62-71. (in Chinese)

[4] 赵迪斐,郭英海,朱炎铭,等. 龙马溪组页岩黄铁矿微观赋孔特征及地质意义[J]. 沉积学报,2018,36(5):864-876.

Zhao D F, Guo Y H, Zhu Y M, *et al.* Micropore characteristics and geological significance of pyrite in shale rocks of Longmaxi Formation [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2018, 36(5): 864-876. (in Chinese)

[5] 王世谦. 页岩气资源开采现状、问题与前景[J]. 天然气工业,2017,37(6):115-130.

Wang S Q. Shale gas exploitation: Status, issues and prospects[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(6): 115-130. (in Chinese)

[6] 郭旭升,李宇平,刘若冰,等. 四川盆地焦石坝地区龙马溪组页岩微观孔隙结构特征及其控制因素[J]. 天然气工业,2014,34(6):9-16.

Guo X S, Li Y P, Liu R B, *et al.* Characteristics and controlling factors of micro-pore structures of Longmaxi Shale Play in the Jiaoshiaba area, Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(6): 9-16. (in Chinese)

[7] Xu H, Zhou W, Cao Q, *et al.* Differential fluid migration behavior and tectonic movement in Lower Silurian and Lower Cambrian shale gas systems in China using isotope geochemistry[J]. Marine and Petroleum Geology, 2018, 89: 47-57.

[8] 胡东风,张汉荣,倪楷,等. 四川盆地东南缘海相页岩气保存条件及其主控因素[J]. 天然气工业,2014,34(6):17-23.

Hu D F, Zhang H R, Ni K, *et al.* Main controlling factor for gas preservation conditions of marine shales in southeastern margins of the Sichuan Basin [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(6): 17-23. (in Chinese)

- [9] 陈光远,孙岱生,张立,等. 黄铁矿成因形态学[J]. 现代地质, 1987, 1(1): 60—76.  
Chen G Y, Sun D S, Zhang L, *et al.* Morphogenesis of pyrite[J]. Geoscience, 1987, 1(1): 60—76. (in Chinese)
- [10] 赵凯,杨立强,李坡,等. 滇西老王寨金矿床黄铁矿形貌特征与化学组成[J]. 岩石学报, 2013, 29(11): 3937—3948.  
Zhao K, Yang L Q, Li P, *et al.* Morphology and chemistry composition of pyrite in the Laowangzhai gold deposit, Ailaoshan orogenic belt, SW China [J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 29(11): 3937—3948. (in Chinese)
- [11] 陈庆. 南黄海沉积物中自生黄铁矿的研究[J]. 地质学报, 1981, (3): 232—246.  
Chen Q. Study on authigenic pyrites in sediments of the South Huanghai Sea[J]. Acta Geologica Sinica, 1981, (3): 232—246. (in Chinese)
- [12] 王阳,陈洁,胡琳,等. 沉积环境对页岩气储层的作用——以中下扬子区下寒武统筇竹寺组为例[J]. 煤炭学报, 2013, 38(5): 845—850.  
Wang Y, Chen J, Hu L, *et al.* Sedimentary environment control on shale gas reservoir: A case study of Lower Cambrian Qiongzhusi Formation in the Middle-Lower Yangtze area [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(5): 845—850. (in Chinese)
- [13] Wilkin R T, Barnes H L. Formation processes of framboidal pyrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(2): 323—339.
- [14] Richard T W, Michael A A, Walter E D. History of water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1997, 148(3): 517—525.
- [15] Wilkin R T, Barnes H L, Brantley S L. The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(20): 3897—3912.
- [16] 常华进,储雪蕾,冯连君,等. 华南老堡组硅质岩中草莓状黄铁矿——埃迪卡拉纪末期深海缺氧的证据[J]. 岩石学报, 2009, 25(4): 1001—1007.  
Chang H J, Chu X L, Feng L J, *et al.* Framboidal pyrite in cherts of the Laobao Formation, South China: Evidence for anoxic deep ocean in the terminal Ediacaran[J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 25(4): 1001—1007. (in Chinese)
- [17] Liu Z, Chen D, Zhang J, *et al.* Pyrite morphology as an indicator of paleoredox conditions and shale gas content of the Longmaxi and Wufeng Shales in the Middle Yangtze Area, South China[J]. Minerals, 2019, 9(7): 428.
- [18] Xiao Y, Wu K, Tian L, *et al.* Framboidal pyrite evidence for persistent low oxygen levels in shallow-marine facies of the Nanpanjiang Basin during the Permian-Triassic transition [J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2018, 511: 243—255.
- [19] Zou C N, Qiu Z, Wei H Y, *et al.* Euxinia caused the late Ordovician extinction: Evidence from pyrite morphology and pyritic sulfur isotopic composition in the Yangtze area, South China[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2018, 511: 1—11.
- [20] 崔景伟,朱如凯,吴松涛,等. 黄铁矿在页岩有机质富集、生排烃与页岩油聚集中的作用[J]. 地质论评, 2013, 59(增刊 1): 783—784.  
Cui J W, Zhu R K, Wu S T, *et al.* Role of pyrite in shale organic matter enrichment, hydrocarbon generation and expulsion and shale oil accumulation[J]. Geological Review, 2013, 59(S1): 783—784. (in Chinese)
- [21] 徐祖新,韩淑敏,王启超. 中扬子地区陡山沱组页岩储层中黄铁矿特征及其油气意义[J]. 岩性油气藏, 2015, 27(2): 31—37.  
Xu Z X, Han S M, Wang Q C. Characteristics of pyrite and its hydrocarbon significance of shale reservoir of Doushantuo Formation in middle Yangtze area[J]. Lithologic Reservoirs, 2015, 27(2): 31—37. (in Chinese)
- [22] 王平康. 松辽盆地晚白垩世青山口组一段黄铁矿形态及古湖泊演化[D]. 北京: 中国地质大学档案馆, 2009.  
Wang P K. Pyrite Morphology and the Evolution of Ancient Lake in Unit 1 of Qingshankou Formation of Late Cretaceous, Songliao Basin[D]. Beijing: The Archive of China University of Geosciences, 2009. (in Chinese)
- [23] 张景廉,张平中. 黄铁矿对有机质成烃的催化作用讨论[J]. 地球科学进展, 1996, 11(3): 282—287.  
Zhang J L, Zhang P Z. A discussion of pyrite catalysis on the hydrocarbon generation process[J]. Advance on Earth Sciences, 1996, 11(3): 282—287. (in Chinese)
- [24] 李丹,欧成华,马中高,等. 黄铁矿与页岩的相互作用及其对页岩气富集与开发的意义[J]. 石油物探, 2018, 57(3): 332—343.  
Li D, Ou C H, Ma Z G, *et al.* Pyrite-shale interaction in the shale gas enrichment and development [J]. Geophysical Prospecting for Petroleum, 2018, 57(3): 332—343. (in Chinese)
- [25] 龙胜祥,彭勇民,刘华,等. 四川盆地东南部下志留统龙马溪组一段页岩微—纳米观地质特征[J]. 天然气工业, 2017, 37(9): 23—30.  
Long S X, Peng Y M, Liu H, *et al.* Micro- and nano-scale geological characteristics of the shale in the first Member of Lower Silurian Longmaxi Formation in SE Sichuan Basin[J]. Natural Gas Indus-

- try, 2017, 37(9): 23–30. (in Chinese)
- [26] 翟光明, 宋建国, 靳久强, 等. 板块构造演化与含油气盆地形成和评价[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002. Zhai G M, Song J G, Jin J Q, *et al.* Plate Tectonic Evolution and Petroliferous Basin Formation and Evaluation[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2002. (in Chinese)
- [27] 郭正吾, 邓康龄, 韩永辉, 等. 四川盆地形成与演化[M]. 北京: 地质出版社, 1996. Guo Z W, Deng K L, Han Y H, *et al.* Sichuan Basin Formation and Development[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1996. (in Chinese)
- [28] 罗跃, 朱炎铭, 陈尚斌. 四川省兴文县志留系龙马溪组页岩有机质特征[J]. 黑龙江科技学院学报, 2010, 20(1): 32–34. Luo Y, Zhu Y M, Chen S B. Characteristics of organic matter of Silurian Longmaxi Group in Xingwen County, Sichuan Province [J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science & Technology, 2010, 20(1): 32–34. (in Chinese)
- [29] 曾祥亮, 刘树根, 黄文明, 等. 四川盆地志留系龙马溪组页岩与美国 Fort Worth 盆地石炭系 Barnett 组页岩地质特征对比[J]. 地质通报, 2011, 30(2/3): 372–384. Zeng X L, Liu S G, Huang W M, *et al.* Comparison of Silurian Longmaxi Formation shale of Sichuan Basin in China and carboniferous Barnett Formation shale of Fort Worth Basin in United States[J]. Geological Bulletin of China, 2011, 30(2/3): 372–384. (in Chinese)
- [30] 王玉满, 董大忠, 李建忠, 等. 川南下志留统龙马溪组页岩气储层特征[J]. 石油学报, 2012, 33(4): 551–561. Wang Y M, Dong D Z, Li J Z, *et al.* Reservoir characteristics of shale gas in Longmaxi Formation of the Lower Silurian, Southern Sichuan[J]. Acta Petrologica Sinica, 2012, 33(4): 551–561. (in Chinese)
- [31] 张小龙. 四川盆地及周边地区五峰组-龙马溪组页岩有机质特征、沉积环境和含气性研究[D]. 兰州: 兰州大学档案馆, 2015. Zhang X L. The Study of Organic Matter Characteristic, Sedimentary Environment and Shale Gas Potential for Wufeng-Longmaxi Shale in Sichuan Basin and Its Periphery, China[D]. Lanzhou: The Archive of Lanzhou University, 2015. (in Chinese)
- [32] Xu H, Zhou W, Zhang R, *et al.* Characterizations of pore, mineral and petrographic properties of marine shale using multiple techniques and their implications on gas storage capability for Sichuan Longmaxi gas shale field in China[J]. Fuel, 2019, 241: 360–371.
- [33] 陈文玲, 周文, 罗平, 等. 四川盆地长芯 1 井下志留统龙马溪组页岩气储层特征研究[J]. 岩石学报, 2013, 29(3): 1073–1086. Chen W L, Zhou W, Luo P, *et al.* Analysis of the shale gas reservoir in the Lower Silurian Longmaxi Formation, Changxin 1 well, Southeast Sichuan Basin, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 29(3): 1073–1086. (in Chinese)
- [34] 董大忠, 施振生, 管全中, 等. 四川盆地五峰组-龙马溪组页岩气勘探进展、挑战与前景[J]. 天然气工业, 2018, 38(4): 67–76. Dong D Z, Shi Z S, Guang Q Z, *et al.* Progress, challenges and prospects of shale gas exploration in the Wufeng-Longmaxi reservoirs in the Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2018, 38(4): 67–76. (in Chinese)
- [35] 刘树根, 马文辛, Luba Jansa, 等. 四川盆地东部地区下志留统龙马溪组页岩储层特征[J]. 岩石学报, 2011, 27(8): 2239–2252. Liu S G, Ma W X, Jansa L, *et al.* Characteristics of the shale gas reservoir rocks in the Lower Silurian Longmaxi Formation, East Sichuan Basin, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2011, 27(8): 2239–2252. (in Chinese)
- [36] 段伟民, 陈丽蓉, 黄、东海早期成岩过程中黄铁矿的形成史[J]. 中国科学(B 辑), 1993, 23(5): 545–552. Duan W M, Chen L R. Formation history of pyrite during the early diagenesis of the Yellow Sea and the East China Sea[J]. Science in China (Series B), 1993, 23(5): 545–552. (in Chinese)
- [37] 初凤友, 陈丽蓉, 申顺喜, 等. 南黄海自生黄铁矿成因及其环境指示意义[J]. 海洋与湖沼, 1995, 26(3): 227–233. Chu F Y, Chen L R, Shen S X, *et al.* Origin and environmental significance of authigenic pyrite from the South Yellow (Huanghai) Sea sediments[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 1995, 26(3): 227–233. (in Chinese)
- [38] 刘春莲, 董艺辛, 车平, 等. 三水盆地古近系土布心组黑色页岩中黄铁矿的形成及其控制因素[J]. 沉积学报, 2006, 24(1): 75–80. Liu C L, Dong Y X, Che P, *et al.* Pyrite formation and its controls in black shales of the Buxin Formation (Lower Eocene) from the Sanshui Basin, Guangdong[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2006, 24(1): 75–80. (in Chinese)
- [39] 杨雪英, 龚一鸣. 莓状黄铁矿: 环境与生命的示踪计[J]. 地球科学, 2011, 36(4): 643–658. Yang X Y, Gong Y M. Pyrite framboid: Indicator of environments and life[J]. Earth Science, 2011, 36(4): 643–658. (in Chinese)
- [40] Canfield D E, Thamdrup B. The production of 34S-depleted sulfide during bacterial disproportionation of elemental sulfur[J]. Science, 1994, 266(5193): 1973–1975.

- [41] Fisher I S J, Hudson J D. Pyrite formation in Jurassic shales of contrasting biofacies[J]. Geological Society London Special Publications, 1987, 26(1): 69—78.
- [42] 王晓洁,张世奇,魏孟吉,等.东濮凹陷文东地区沙三段黄铁矿特征及形成模式[J].断块油气田,2015,22(2):178—183.  
Wang X J, Zhang S Q, Wei M J, *et al.* Characteristics and formation mode of Es<sup>3</sup> Member pyrite in Wendong Area of Dongpu Depression[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2015, 22(2): 178—183. (in Chinese)
- [43] 常华进,储雪蕾.草莓状黄铁矿与古海洋环境恢复[J].地球科学进展,2011,26(5):475—481.  
Chang H J, Chu X L. Pyrite framboids and palaeo-ocean redox condition reconstruction[J]. Advances in Earth Science, 2011, 26(5): 475—481. (in Chinese)
- [44] 刘子驿,张金川,刘颀,等.湘鄂西地区五峰-龙马溪组泥页岩黄铁矿粒径特征[J].科学技术与工程,2016,16(26):34—41.  
Liu Z Y, Zhang J C, Liu Y, *et al.* The particle size characteristics of pyrite in Western Hunan and Hubei Areas' Wufeng-Longmaxi Formation Shale[J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16(26): 34—41. (in Chinese)
- [45] 赵圣贤,石学文,张鉴,等.四川盆地页岩气水平井高产地质因素分析[C]//2016年全国天然气学术年会论文集.银川:中国石油学会天然气专业委员会、四川省石油学会,2016:1—17.  
Zhao S X, Shi X W, Zhang J, *et al.* A study on geology factors about high production horizontal shale gas wells in Changning-Weiyuan national shales-gas demonstration area, SW China[C]// 2016 China Natural Gas Annual Conference Proceedings. Yinchuan: Natural Gas Committee of China Petroleum Association, Sichuan Petroleum Association, 2016: 1—17. (in Chinese)
- [46] 张昊天.海相高成熟页岩储层岩石力学特征及脆性评价技术[D].成都:成都理工大学档案馆,2019.  
Zhang H T. The Evaluation Technology of Rock Mechanics and Brittleness Characteristics for Marine High Mature Shale Reservoir[D]. Chengdu: The Archive of Chengdu University of Technology, 2019. (in Chinese)
- [47] 汤家林,张兵,王绪本,等.川南龙马溪组页岩中黄铁矿微观特征及激发极化机制[J].成都理工大学学报(自然科学版),2018,45(4):512—520.  
Tang J L, Zhang B, Wang X B, *et al.* Study on microscopic characteristics of pyrite and its induced polarization mechanism in shale reservoir of the Longmaxi Formation, southern Sichuan Basin, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2018, 45(4): 512—520. (in Chinese)
- [48] 李进.黔北下寒武统牛蹄塘组页岩古环境恢复与有机质富集研究[D].北京:中国地质大学档案馆,2018.  
Li J. Study on Paleo-Environmental Reconstruction and Organic Matter Accumulation of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Northern Guizhou [D]. Beijing: The Archive of China University of Geosciences, 2018. (in Chinese)
- [49] 王碧青.黄铁矿标型特征及其应用[J].科技资讯,2015,13(6):244.  
Wang B Q. Characteristics and application of pyrite standard types[J]. Science & Technology Information, 2015, 13(6): 244. (in Chinese)
- [50] Wilkin R T, Barnes H L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996, 60(21): 4167—4179.
- [51] 李洪星,陆现彩,边立曾,等.有孔虫壳体内部草莓状黄铁矿成因及其地质意义——以湖北雁门口地区栖霞组有孔虫化石为例[J].高校地质学报,2009,15(4):470—476.  
Li H X, Lu X C, Bian L Z, *et al.* Formation of pyrite framboids in the chamber of foraminiferas and its geological significance: A case study of the foraminiferas fossils in the Qixia Formation in the Yanmenkou Area, Hubei Province[J]. Geological Journal of China Universities, 2009, 15(4): 470—476. (in Chinese)
- [52] 胡华.黑色泥页岩中黄铁矿与有机质含量的关系及勘探意义[D].武汉:长江大学档案馆,2017.  
Hu H. Study on the Relationship of Pyrite and Content of Organic Matter in Marine Black Shale and Its Significance for Shale Gas Exploration[D]. Wuhan: The Archive of Yangtze University, 2017. (in Chinese)
- [53] Jiang S, Mokhtari M, Borrok D, *et al.* Improving the total organic carbon estimation of the Eagle Ford Shale with density logs by considering the effect of pyrite[J]. Minerals, 2018, 8(4): 154—165.
- [54] Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, *et al.* Spectrum of pore types and networks in mudrocks and a descriptive classification for matrix-related mudrock pores[J]. AAPG Bulletin, 2012, 96(6): 1071—1098.
- [55] 徐浩.南方海相页岩储层微观孔隙表征方法及含气特征分析[D].成都:成都理工大学档案馆,2019.  
Xu H. Micropores Characterization Method and Gas Content Analysis for Marine Shale Reservoirs in Southern China [D]. Chengdu: The Archive of Chengdu University of Technology, 2019. (in Chinese)