

黄铁矿对页岩油气富集成藏影响研究

曹涛涛¹, 邓 模², 宋之光³, 刘光祥², 黄俨然¹, Andrew Stefan Hursthouse¹

(1. 湖南科技大学页岩气资源利用与开发湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201;

2. 中国石化石油勘探开发研究院无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214126;

3. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 黄铁矿在富有机质泥页岩中广泛分布, 是泥页岩形成的沉积环境和成岩环境的指示矿物, 但其对页岩油气形成与富集成藏影响的研究相对较少。对扬子地区及茂名盆地富有机质泥页岩中黄铁矿的发育形态研究, 发现静水缺氧的深水陆棚相和盆地相页岩中草莓体黄铁矿集合体数量多、粒径小; 含氧的半深湖—深湖相页岩中发育了大量粒径较大的草莓体黄铁矿集合体; 滨岸沼泽和浅水陆棚相页岩中黄铁矿很少存在。黄铁矿含量与 TOC、液态烃(S_1) 含量之间具有较好的正相关性, 反映了黄铁矿的形成和含量与有机质含量之间存在密切关系, 并能对有机质热解和裂解起促进作用。有机/黄铁矿复合体内发育了丰富的有机孔, 能够增加页岩的比表面积, 进一步促进甲烷吸附容量的增加。草莓体黄铁矿内较多的晶间孔及其表面、以及黄铁矿被溶蚀脱落后形成的铸模孔能为液态烃、游离气提供较多的储集空间。因而页岩储层中黄铁矿尤其是草莓体黄铁矿是促进有机质生烃演化和页岩油气富集成藏的重要因素。根据黄铁矿在纵横向上的富集程度在一定程度上能够预测页岩油气成藏的有利区。

关键词: 草莓体黄铁矿; 沉积环境; 生烃演化; 有机孔; 晶间孔; 页岩油气富集

中图分类号: TE122.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-1926(2018) 03-0404-11

引用格式: Cao Taotao, Deng Mo, Song Zhiguang *et al.* Study on the effect of pyrite on the accumulation of shale oil and gas [J]. *Natural Gas Geoscience* 2018, 29(3): 404-414. [曹涛涛, 邓模, 宋之光, 等. 黄铁矿对页岩油气富集成藏影响研究 [J]. *天然气地球科学* 2018, 29(3): 404-414.]

0 引言

近年来, 页岩气勘探开发在北美地区及我国四川盆地获得了巨大的成功, 引起了石油地质学家的广泛关注, 从页岩气的形成条件、成藏机理和含气性等方面进行了深入的研究, 认为页岩气富集成藏的主控因素为有机质丰度、类型、成熟度以及岩石类型和保存条件等^[1-7]。对于页岩中其他的组分, 如石英、方解石等脆性矿物, 一般认为其内部孔隙很少而具有很低的比表面积^[8], 对页岩含气性影响较小。黄铁矿尤其是草莓体黄铁矿作为富有机质泥页岩沉积环境的特征矿物, 一般认为其对页岩气富集成藏

的影响有限而较少受到关注。但是在页岩储层中存在大量同生沉积的草莓体黄铁矿, 其直径多在数个到十几个微米级, 据 Love 等^[9] 估算每立方毫米页岩中含有上万个草莓体黄铁矿, 而每个草莓体黄铁矿又包含了数百乃至更多黄铁矿微晶, 这些黄铁矿微晶在页岩气形成和成藏中的作用尚没有进行深入的研究。

国内外学者^[10-12] 在研究海相页岩储层时, 发现含气量高的页岩储层中常常发育大量草莓体黄铁矿, 但对此现象并未引起足够的重视。崔景伟等^[13] 认为页岩中黄铁矿对有机质聚集、生排烃与油气的储集具有积极的影响, 聂海宽等^[14]、邹才能等^[15] 也发现黄铁矿

收稿日期: 2017-09-08; 修回日期: 2017-11-30.

基金项目: 国家科技重大专项 (编号: 2016ZX05061); 国家自然科学基金项目 (编号: 41503033, A1603046); 国家重点基础研究发展计划“973”项目 (编号: 2012CB214704) 联合资助.

作者简介: 曹涛涛 (1987-), 男, 河南商丘人, 讲师, 博士, 主要从事页岩储集物性及含气性研究. E-mail: 515165359@163.com.

含量和页岩储层的含油气性存在一定的正相关性,但这些研究还比较分散、缺乏系统性,尤其是形成于不同沉积环境的页岩中黄铁矿对油气聚集的影响研究还非常少。因此非常有必要系统地开展黄铁矿对页岩油气富集成藏影响的研究。

为了进一步研究黄铁矿特别是草莓体黄铁矿在页岩油气富集成藏过程中的作用,作者通过对我国扬子地区古生界不同沉积相页岩、茂名地区古近系油页岩进行采样观察,并对其进行有机地球化学和黄铁矿含量分析,利用扫描电镜分析黄铁矿的发育

形态、孔隙特征以及测试页岩甲烷吸附能力,探讨不同沉积环境下黄铁矿发育特征,揭示黄铁矿与有机质生烃演化之间的关系,并探讨黄铁矿对页岩油气富集成藏的影响。

1 样品基本信息

所分析的页岩样品分别产自扬子地区下寒武统和下志留统海相页岩、二叠系海陆过渡相页岩和茂名盆地古近系陆相油页岩,样品采集位置见图1,其地层信息、有机质特征、黄铁矿含量等见表1。

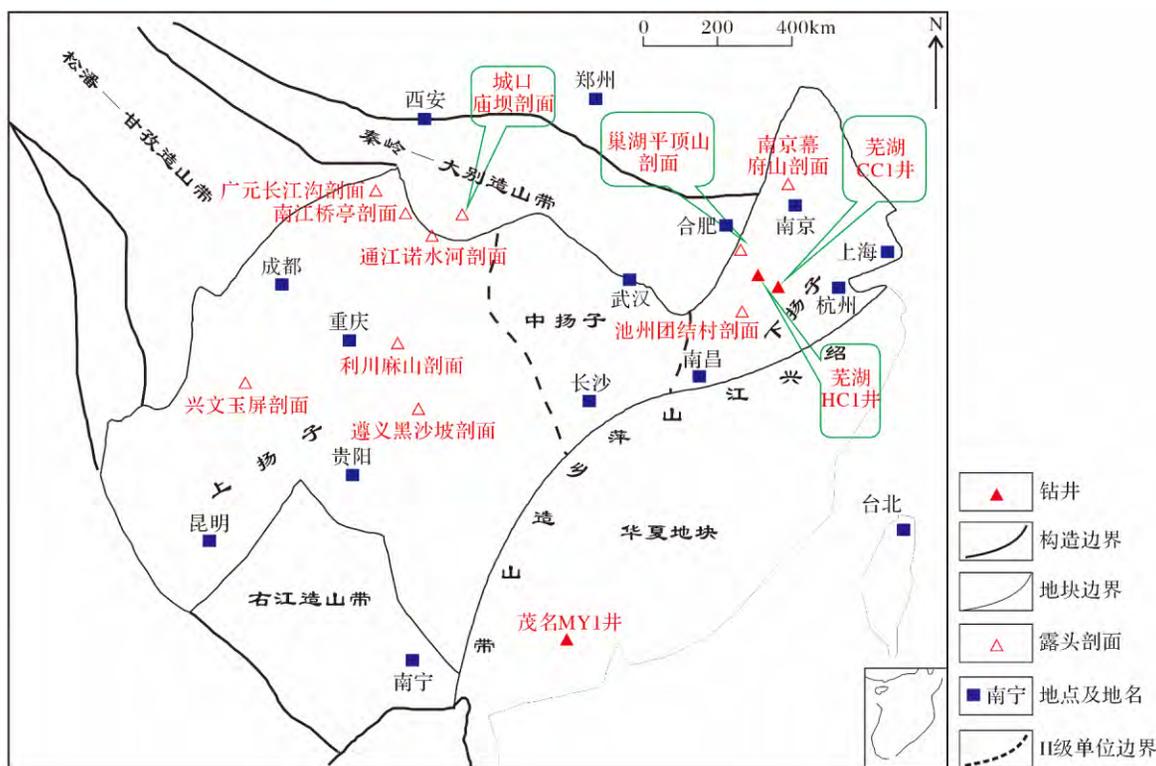


图1 页岩样品的采集位置示意

Fig.1 The sampling location of shale sample

从表1中可以看出,茂名盆地半深湖—深湖相古近系湖相页岩处于低熟状态,液态烃含量丰富,有机碳与黄铁矿均具有较高的含量。盆地相大隆组硅质页岩TOC含量普遍较高,且常具有较高的黄铁矿含量。发育在四川兴文和邻水地区的滨岸沼泽和浅水陆棚相龙潭组页岩TOC含量变化大,黄铁矿含量很低,只有在个别页岩中才能够观察到。湖北利川麻山地区深水陆棚相龙潭组页岩的TOC含量介于3.42%~11.29%之间,且扫描电镜显示其发育了丰富的草莓体黄铁矿,这些特征在安徽芜湖地区中二叠统孤峰组、四川盆地下志留统龙马溪组和扬子地区下寒武统这些深水陆棚相也都有表现。黄铁矿含

量的差异揭示了盆地相、深水陆棚相和半深湖—深湖相页岩普遍具有较高的TOC含量和黄铁矿含量,而滨岸沼泽相和浅水陆棚相对黄铁矿的形成和保存不利。

2 黄铁矿发育形态与沉积环境

页岩中黄铁矿可以分为黄铁矿单体和集合体2种,以草莓体黄铁矿集合体为主。草莓体黄铁矿是由大量大小和形态相同的纳米级黄铁矿微晶聚合在一起。草莓体黄铁矿在埋藏之后,基本不再受成岩作用的影响,粒径也不会发生明显变化,保持了最初形成时的形态^[16]。因此通过测量页岩中的黄铁矿

草莓体的大小,会得出一个相对可靠的沉积环境的指标^[17-19]。

图2显示了不同沉积环境形成的页岩内草莓体黄铁矿微观形态,并归纳于表2。可以看出茂名地区深湖—半深湖相油页岩中草莓体黄铁矿粒径较大,一般都在10 μm 以上[图2(a),图2(b)]。滨岸沼泽—浅水陆棚相页岩中草莓体黄铁矿含量很少或不存在。扬子地区大隆组和孤峰组等盆地相硅质页岩中发育了大量的草莓体黄铁矿及一些分散的黄铁矿颗粒,草莓体黄铁矿的粒径一般都在5 μm 以下,且呈现集中分布的现象[图2(c),

图2(f)];下志留统和下寒武统深水陆棚相页岩中草莓体黄铁矿的粒径多在5~7 μm 之间[图2(g),图2(h)]。在缺氧环境中,草莓体黄铁矿生长快、粒径小,分布范围窄;而在含氧的沉积环境中形成的草莓体黄铁矿生长慢、粒度大。Wilkin等^[20]提出了缺氧环境和含氧环境下草莓体黄铁矿的直径分别多在1~18 μm 之间(平均为5 μm)和1~50 μm 之间(平均为10 μm),可以初步推断深湖—半深湖相的油页岩形成环境含有一定的氧,而深水陆棚相幕府山组、龙马溪组、龙潭组和盆地相大隆组页岩则形成于静水缺氧的环境中。

表1 页岩样品基本信息表

Table 1 The basic information of shale sample

页岩	时代	剖面或井位	沉积亚相	TOC/%	S ₁ /(mg/g)	T _{max} /℃	黄铁矿含量/%
油柑窝组油页岩	古近系	茂名 MY1 井	半深湖—深湖相	2.89~25.82	0.18~2.15	430~442	0~9
大隆组页岩	上二叠统	广元长江沟;	盆地相	2.81~17	0.29~1.21	434~440	0~5.8
		芜湖 CC1 井; 芜湖 HC1 井	盆地相	0.45~12.3	0.04~2.39	492~554	0~4.8
龙潭组页岩	上二叠统	兴文玉屏;	滨岸沼泽—	0.47~26.6	—	—	几乎没有
		邻水华蓥山	浅水陆棚相				
		芜湖 CC1 井;	滨岸沼泽相	0.79~15.3	0.01~0.19	448~549	多数为0
		芜湖 HC1 井	深水陆棚相	3.42~11.29	—	—	个别为2.4
		利川麻山					2~6
孤峰组页岩	中二叠统	巢湖平顶山; 芜湖 CC1 井;	深水陆棚相	0.79~18.8	0.008~2.31	462~561	0~25.5
		芜湖 HC1 井					
龙马溪组页岩	下志留统	南江桥亭; 城口庙坝;	深水陆棚相	2.69~4.59	0.01~0.19	594~607	0~2.9
		通江诺水河					
牛蹄塘组/幕府山组/黄柏岭组页岩	下寒武统	遵义黑沙坡; 池州团结村;	深水陆棚相	1.08~4.16	0~0.01	471~610	0~8.4
		南京幕府山					

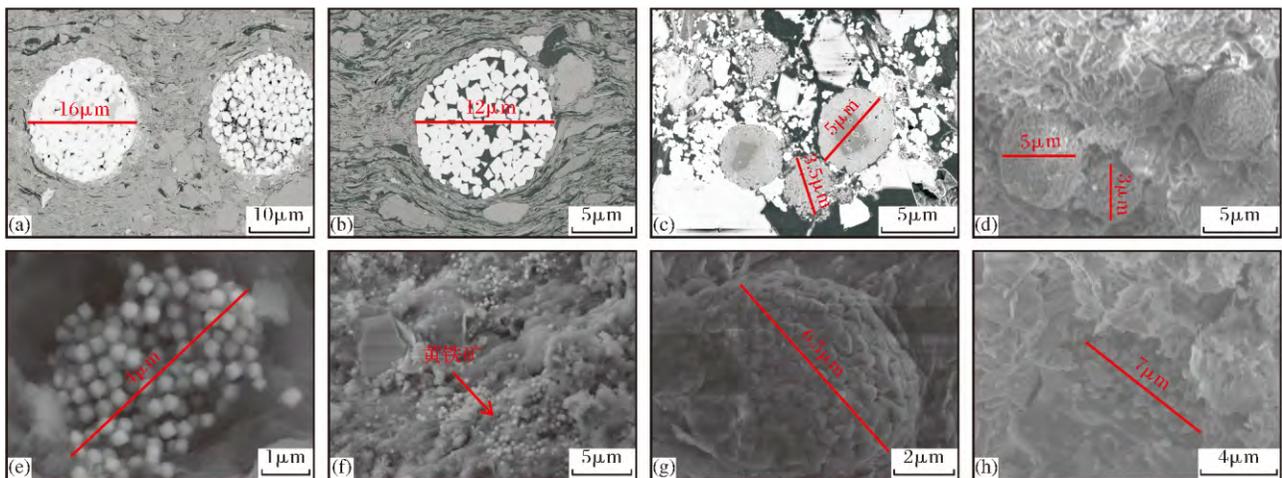


图2 不同沉积相页岩中黄铁矿发育形态

Fig.2 Morphologies of pyrite grains in shales formed in different sedimentary facies

(a),(b) 茂名 MY1 井油柑窝组油页岩,半深湖—深湖相;(c) 芜湖 HC1 井孤峰组页岩,盆地相;(d) —(f) 广元长江沟大隆组页岩,盆地相;(g) —(h) 南京幕府山组页岩,深水陆棚相

表2 不同沉积相页岩中黄铁矿与有机质特征

Table 2 The characteristics of pyrite and organic matter in shales formed in different sedimentary facies

沉积相	草莓体黄铁矿特征	有机质特征
半深湖—深湖相	含量丰富; 粒径为 10~16 μm ;	I 型为主; 有机质含量高; 赋存在黄铁矿间有机质孔隙发育好, 其他有机孔发育差, 与低成熟度有关
盆地相	含量丰富; 粒径一般在 5 μm 左右; 多呈草莓状、少量呈线状或单个体分布	I—II 型; 有机质含量较高; 呈片状或分散状与黄铁矿共存, 有机孔发育较好
滨岸沼泽—浅水陆棚相	少量或没有	III 型; TOC 含量分布很不均匀; 有机质呈轮廓状, 有机孔不发育
深水陆棚相	含量丰富; 粒径一般在 5~7 μm 之间	I—II 型; 有机质含量一般; 有机质分散状或与黄铁矿共存, 有机孔发育较好

3 黄铁矿与有机质关系

图3显示黄铁矿的形成和含量的高低与有机质丰度之间存在一定的正相关性,特别是深湖—半深湖相、盆地相和深水陆棚相等水动力条件弱的还原

性沉积环境对有机质和黄铁矿的形成和保存都比较有利,黄铁矿与有机质含量之间的正相关性也比较明显。滨岸沼泽—浅水陆棚环境由于水动力条件较强,不利于草莓体黄铁矿的生长和保存,因而黄铁矿含量很低,很难体现出黄铁矿与有机质间的关联性。

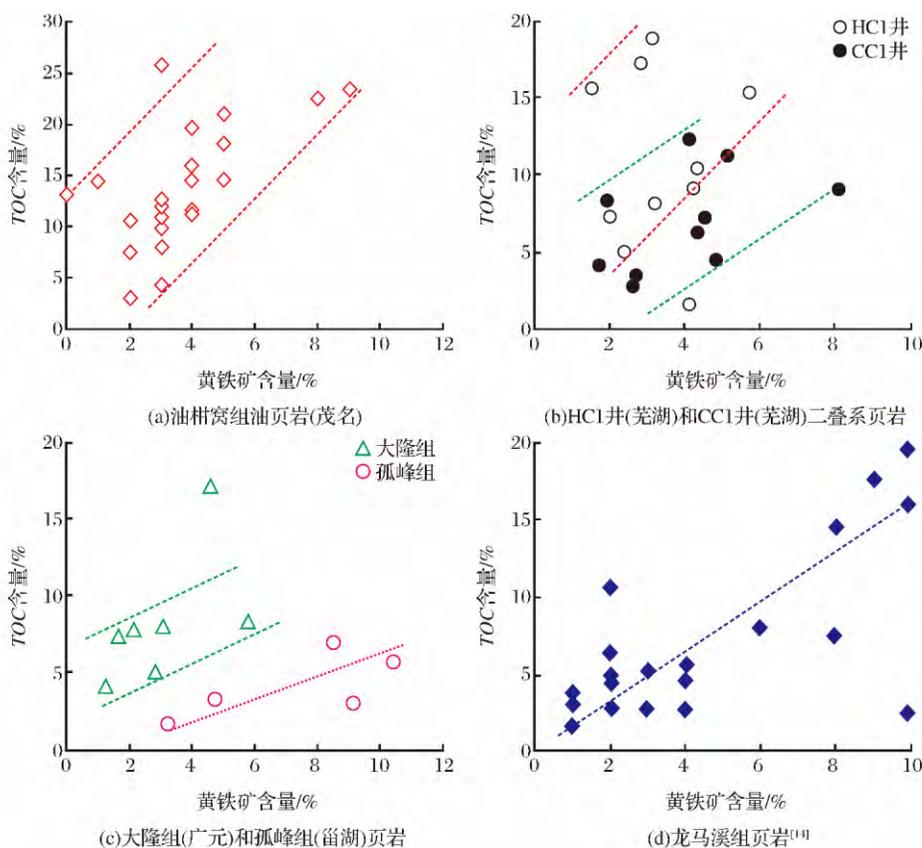


图3 黄铁矿与 TOC 含量之间的相关性

Fig.3 Correlation of pyrite with TOC contents

吴陈君等^[21]研究揭示海相牛蹄塘组页岩中有机质丰度与黄铁矿含量均有较好的正相关性,且这种相关性普遍存在于其他黑色页岩层系中^[22-29],反映了黄铁矿含量的高低与有机质丰度之间存在密切的关系。如 Love 等^[9]、聂海宽等^[14]认为铁是有机质沉积必须的物质,铁含量高有利于有机质富集。但黄

铁矿的形成不仅要有充足的铁含量还需要其他的条件,如国内外学者^[28,30]认为黄铁矿的形成与有机质有关,有机质母质生物膜为黄铁矿的生长提供了结构和化学环境^[31,32],初始有机质被硫酸盐还原菌降解,生成的 H_2S 与铁发生反应生成黄铁矿^[33],甚至 Berner 等^[34]提出了正常海相沉积物中控制黄铁矿

形成的基本因素是有机质含量。图4和表2显示了页岩中黄铁矿赋存的位置与不同类型有机质之间的关系。可以看出I型和II型有机质与黄铁矿形成有机/黄铁矿复合体[图4(a),图4(b)],整体形成一个围绕黄铁矿的团体,中心常形成 FeS_2 核。III型有机质则多呈轮廓形出现,其内很少发育黄铁矿[图4(c),图4(d)],基本不能形成 FeS_2 包裹体。林禾杰等^[35]和张景廉等^[36]认为腐泥型有机质生油岩中黄铁矿含量很高,并认为有机质类型也会影响

到黄铁矿的含量,有机质类型越好,黄铁矿含量越高,这也充分说明了还原性沉积环境利于有机质和黄铁矿的形成。张吉振等^[37]研究发现川南III型龙潭组页岩中黄铁矿的含量明显低于海相I型Barnett页岩和Woodford页岩,陆琦等^[38]、宿晶^[39]也认为形成于氧化环境中的III型有机质页岩其矿物组合中基本不含黄铁矿。这些例子都证明了草莓体黄铁矿主要发育在类型较好的富有机质泥页岩中,与沉积环境和有机质类型具有密切的关系。

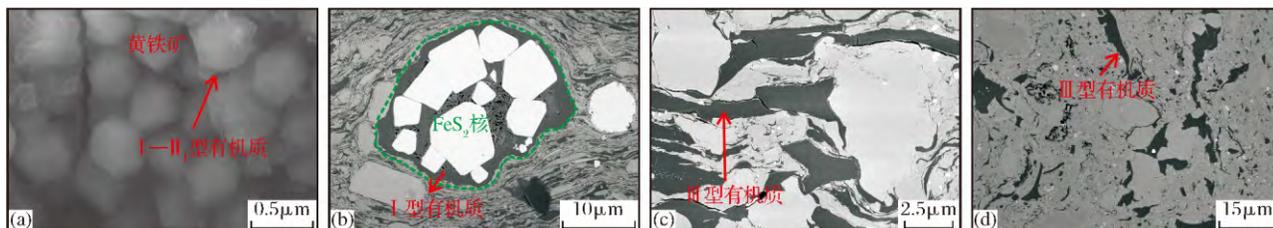


图4 黄铁矿对不同类型有机质聚集的影响

Fig.4 The effect of pyrite on the accumulation of organic matter with different types

(a) 大隆组页岩 广元长江沟剖面; (b) 油柑窝组页岩 茂名 MY1 井; (c) 龙潭组页岩 兴文玉屏剖面; (d) 龙潭组页岩 邻水华蓥山剖面

4 黄铁矿对有机质生烃的影响

茂名地区油柑窝组油页岩、芜湖地区 HC1 井和 CC1 井二叠系页岩以及南江剖面大隆组页岩中的黄铁矿和液态烃 S_1 含量之间都存在一定的正相关性

(图5),显示黄铁矿含量能够影响页岩中的液态烃赋存。黄铁矿对有机质生烃的影响已被广泛地研究,认为黄铁矿可以通过降低热解反应的表现活化能或增加热解反应的视频因子加快热解反应速率,促使有机质提前分解,利于有机孔的形成^[36,40]。吴艳

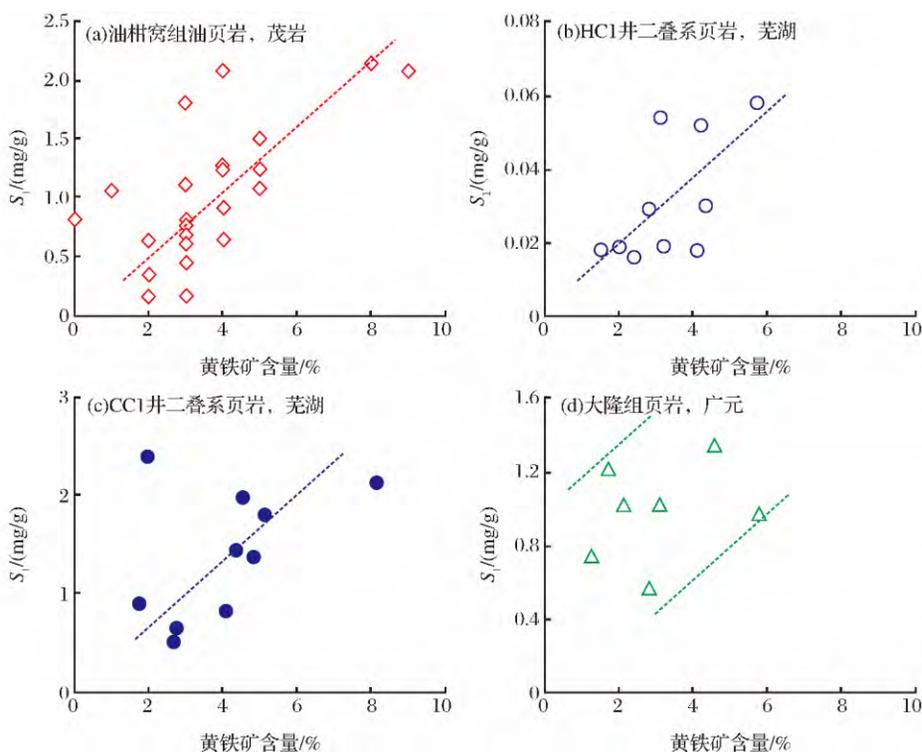


图5 黄铁矿与液态烃 S_1 含量之间的相关性

Fig.5 Correlation of pyrite with free hydrocarbon (S_1) contents

艳等^[26]、祖小京等^[41]研究揭示含铁矿物对生油岩生烃具有催化作用和裂解作用,可能导致液态烃发生明显的裂解,使气态烃的产率增加了1.5~3倍。热模拟实验也表明黄铁矿的分解温度通常在485℃以上,这与烃源岩最大产烃率的范围一致^[36]。因而,有黄铁矿存在的情况下可以大大增加有机质裂解成油气的速度和产量,对于非常规页岩油气储层的生烃量和含油气饱和度同样具有重要的意义。

5 黄铁矿对页岩储油气能力的影响

5.1 黄铁矿对有机孔发育的影响

草莓体黄铁矿能够与有机质形成有机/黄铁矿复合体,这种关系类似于有机/黏土矿物复合体,它们之间是一种不可分割的关系,其内包含了有机孔和矿物晶间孔2种类型的孔隙,且其内有机孔普遍

发育较好(图6)。图6(a)~图6(d)显示了芜湖HC1井孤峰组页岩中草莓体黄铁矿间的有机孔,特别是在这些松散的黄铁矿间存在的有机孔发育很好且孔径较大,这些有机孔的数量和密度超过了单独有机质中的孔隙。图6(e)~图6(g)为利川麻山剖面龙潭组页岩中有机孔围绕着黄铁矿颗粒边缘充分发育,草莓体黄铁矿间有机孔的数量多于周围有机质内的孔隙。图6(h)、图6(i)则显示茂名地区油柑窝组油页岩中黄铁矿间的有机孔,而其他有机质由于处于低成熟阶段而基本不发育孔隙,体现了黄铁矿对有机质生烃产孔的促进能力。由此可见,有机/黄铁矿复合体内有机孔发育较好的原因一方面在于黄铁矿颗粒对有机孔的支撑和保护作用^[25],另一方面黄铁矿在有机质生烃演化过程中促使有机质产生更多的有机孔^[25,40,42,43]。

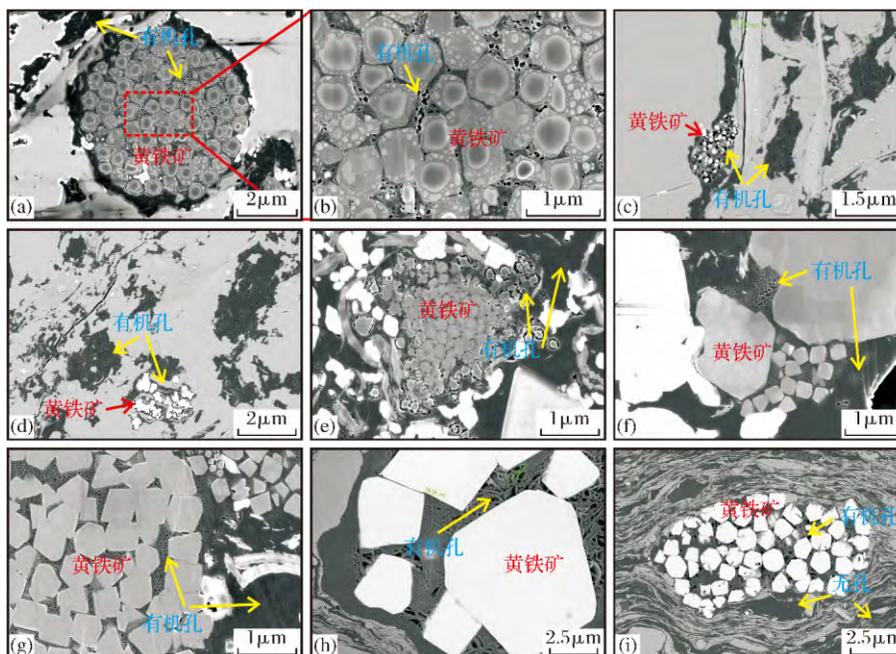


图6 有机/黄铁矿复合体内有机孔发育特征

Fig.6 Characteristics of organic pores existing within organic/pyrite assemblages

(a)~(d) 下扬子地区芜湖 HC1 井和 CC1 井孤峰组页岩,盆地相; (e)~(g) 上扬子地区利川麻山剖面龙潭组页岩,深水陆棚相; (h)~(i) 茂名地区油柑窝组油页岩,半深湖—深湖陆相

5.2 黄铁矿晶间孔

页岩中与黄铁矿相关性的孔隙类型主要有3类:第一类为黄铁矿与有机质形成有机/黄铁矿复合体,其内包含了有机孔和晶间孔;第二类为草莓体黄铁矿单独存在,并未与有机质赋存在一起,其内孔隙发育少、形态不规则;第三类为草莓体黄铁矿脱落后形成的铸模孔,多赋存在页岩表面,形状受控于草莓体黄铁矿的形态,多呈蜂窝状分布^[44]。Loucks 等^[3]

研究 Fort Worth 盆地 Barnett 页岩时,认为页岩中主要的孔隙类型为有机孔和黄铁矿晶间孔,其他类型的孔隙较少或不常见。通过对我国扬子地区古生界页岩研究,发现页岩中草莓体黄铁矿具有较多的晶间孔,这是由于黄铁矿晶体生长过程中不紧密堆积形成的,其孔隙的尺度为数百个纳米[图7(a)~图7(d)]。这些黄铁矿晶间孔隙彼此之间较为孤立,与页岩中的其他矿物孔隙和微裂缝的连通性较差,

但是与其内的有机孔具有很好的连通,与有机孔一起成为页岩气首要聚集的场所。黄铁矿的抗溶蚀和抗风化的能力较弱,同沉积或成岩早期形成的黄铁矿容易在后期遭受侵蚀,较小的黄铁矿颗粒往往会部分甚至全部丢失形成铸模孔,使得整个硅质空腔得到了很好的连通。从图 7(e) — 图 7(i) 中可以看出在黄铁矿被溶蚀脱落后形成蜂窝状孔隙,孔

隙形态受控于黄铁矿的形态。在蜂窝状孔隙内常发育有大量孤立的孔隙,直径多在数百个纳米,大于有机孔的大小(约数十纳米) [图 7(e), 图 7(f)]。这些铸模孔存在于硅质矿物格架中和黏土矿物层间,顺着矿物层间孔隙与外界裂缝连通。黄铁矿晶间孔以及被溶蚀脱落后形成的铸模孔具有一定的比表面积和较大的孔体积,有利于页岩吸附

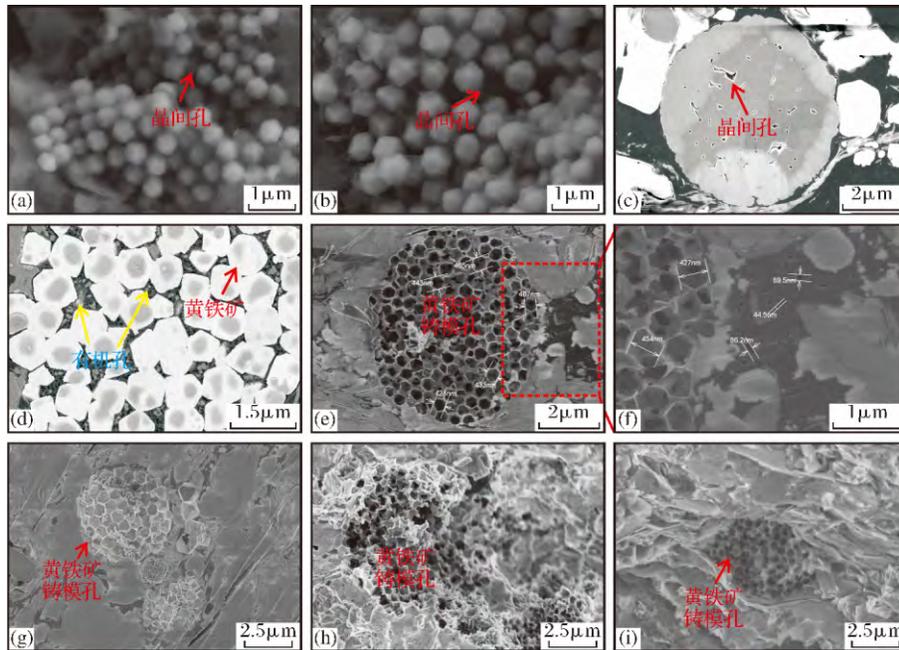


图 7 草莓体黄铁矿晶间孔和黄铁矿颗粒溶蚀脱落的孔隙

Fig.7 The intergranular pores within pyrite framboids and the dissolution pores formed due to the loss of pyrite crystallites

(a)、(b) 大隆组页岩,广元长江沟剖面; (c)、(d) 孤峰组页岩,芜湖 HCl 井;
(e) — (g) 龙马溪组,南江桥亭剖面; (h)、(i) 幕府山组,南京幕府山剖面

气量的提高和游离气的储集。

5.3 黄铁矿对页岩油气的富集作用

利用扫描电镜对低—高成熟页岩中草莓体黄铁矿进行分析,发现在南江大隆组、茂名油柑窝组和芜湖孤峰组页岩中草莓体黄铁矿的表面和孔隙中充填了大量的液态烃 [图 8(a) — 图 8(f)],这些液态烃的存在说明了草莓体黄铁矿对页岩油富集起着积极的促进作用。雷裕红等^[45]也发现草莓体黄铁矿中赋存大量的液态烃,EDS 能谱检测结果表明了碳的含量为 44.35% [图 8(g) — 图 8(h)]。崔景伟等^[13,22]利用 AFM 观测到黄铁矿表面存在沥青质分子,利用荧光显微镜发现粒间孔未被胶结时黄铁矿显示荧光性,而被胶结后黄铁矿不显示荧光,认为草莓体黄铁矿表面及晶间孔隙是液态烃聚集的重要场所。

图 9 显示了不同地区和层位的页岩中黄铁矿含量与甲烷吸附量之间较好的正相关性,且这种现象

在富有机质页岩中广泛存在^[14,23,46],甚至黄铁矿对液态烃也具有较好的吸附^[47],说明了黄铁矿的存在有利于页岩油气的富集。但不同层位页岩的吸附量随黄铁矿含量增加会有较大的差别,这是因为吸附气还受其他主控因素如 TOC 含量、成熟度、有机质类型等因素的影响。另外,草莓体黄铁矿晶间孔和溶蚀脱落后形成的孔隙是页岩游离气重要的赋存场所。因此,黄铁矿能够从吸附和游离等 2 个方面促进页岩油气富集成藏,且可能是通过以下 3 个方面来体现:一是黄铁矿在有机质生烃演化中扮演着重要角色,特别是对页岩油气的生成和储存起重要作用^[22,43];二是有机/黄铁矿复合体间发育丰富的有机孔,不仅增加了有机孔的数量更增加了页岩的比表面积,从而为吸附气和部分游离气提供了储集空间;三是页岩中具有大量的草莓体黄铁矿,按照 Love 等^[9]估计的每立方毫米页岩中含有 1×10^4 个草

莓体黄铁矿,在草莓体黄铁矿间发育有大量的孔隙,能够在一定程度上增加页岩的孔隙空间^[48]。

值得指出的是 Barnett 页岩是北美页岩气产区中含气性最好的页岩之一,其吸附气含量很高,占总

含气量的 61%^[49],利用 TOC 含量并不能完全解释其高产机理,推测高含气性还可能与高含量的黄铁矿(多>5%)有关^[10]。Shiley 等^[50]则指出可以根据页岩中铁含量变化来预测页岩中气体大量聚集的地

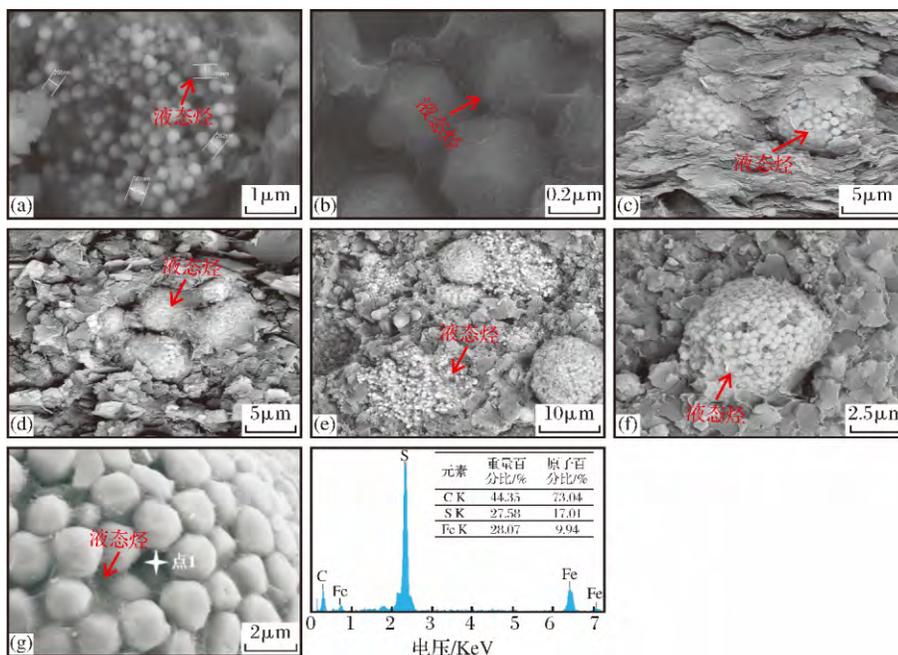


图 8 赋存在草莓体黄铁矿表面和孔隙中的液态烃

Fig.8 Liquid hydrocarbon on the surface of and in the pore space of framboid pyrite

(a)、(b)为大隆组页岩,广元长江沟剖面;(c)、(d)为油柑窝组页岩,茂名 MY1 井;

(e)、(f)为孤峰组页岩,芜湖 HCl 井;(g)、(h)为延长组页岩,鄂尔多斯盆地,引自雷裕红等^[46]

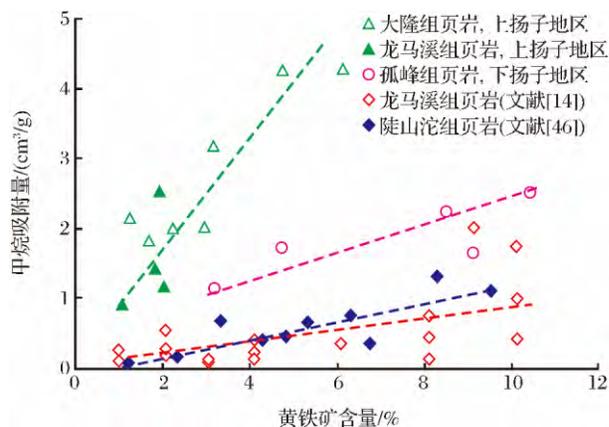


图 9 黄铁矿含量与甲烷吸附量之间的关系

Fig.9 Correlation of pyrite content with methane sorption capacity

方,聂海宽等^[14]也认为可以依据黄铁矿的富集程度预测页岩最大含气区。这些研究都充分说明了黄铁矿在页岩气富集成藏过程中起着非常重要的作用乃至在后期勘探过程中具有很好的页岩气富集区指示意义。

6 结论

(1) 黄铁矿的发育形态受沉积环境控制明显。静水缺氧的盆地和深水陆棚沉积条件下形成的草莓体黄铁矿粒径较小,含量较高;水体含氧的半深湖—深湖相油页岩中草莓体黄铁矿含量多、粒径较大;水动力条件强和较强氧化环境的滨岸沼泽和浅水陆棚相黄铁矿含量较少或不存在。

(2) 黄铁矿的形成和含量与有机质含量之间存在一定的相关性,有机质生物膜的存在能够为黄铁矿的形成和富集提供较好的化学环境;反之黄铁矿的存在又进一步促进有机质的生烃演化,加快有机质热解反应速率、利于有机孔的形成。

(3) 有机/黄铁矿复合体为页岩提供发育很好的有机孔,显著地提升页岩的比表面积、促进页岩对甲烷的吸附能力;草莓体黄铁矿内部晶间孔以及溶蚀脱落后形成铸模孔,能为页岩油气的赋存提供一定的储集空间。因此,黄铁矿特别是草莓体黄铁矿对有机质生烃和页岩油气聚集成藏具有重要影响,

根据黄铁矿的富集程度在一定程度上可以预测页岩油气成藏的有利区。

参考文献(References)

- [1] Curtis J B. Fractured shale-gas system [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.
- [2] Zhang Jinchuan, Jin Zhijun, Yuan Mingsheng. Reservoiring mechanism of shale gas and distribution [J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(7): 15-18.
张金川, 金之钧, 袁明生. 页岩气成藏机理和分布 [J]. 天然气工业, 2004, 24(7): 15-18.
- [3] Loucks R M, Reed R M, Ruppel S C *et al.* Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale [J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(11/12): 848-861.
- [4] Zou Caineng, Dong Dazhong, Wang Shejiao *et al.* Geological characteristics, formation mechanism and resource potential of shale gas in China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(6): 641-653.
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.
- [5] Hao F, Zou H Y, Lu Y C. Mechanisms of shale gas storage: Implications for shale gas exploration in China [J]. AAPG Bulletin, 2013, 97(8): 1325-1346.
- [6] Guo Tonglou, Zhang Hanrong. Formation and enrichment mode of Jiaoshiha shale gasfield, Sichuan Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(1): 28-36.
郭彤楼, 张汉荣. 四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式 [J]. 石油勘探与开发, 2014, 41(1): 28-36.
- [7] Cao T T, Song Z G, Wang S B *et al.* A comparative study of the specific surface area and pore structure of different shales and their kerogens [J]. Science China Earth Science, 2015, 58(4): 510-522.
- [8] Ross D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the Lower Jurassic gordonale member, northeastern british columbia, Canada [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2007, 55(1): 51-75.
- [9] Love L G, Amstutz G C. Review of microscopic pyrite from the devonian chattanooga shale and rammelsberg banderz [J]. Fortschritt der Mineralogie, 1966, 43: 273-309.
- [10] Loucks R M, Reed R M, Ruppel S C *et al.* Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett shale [J]. Journal of Sedimentary Research, 2009, 79(11/12): 848-861.
- [11] Slatt R M, O'Brien N R. Pore types in the Barnett and Woodford gas shales: Contribution to understanding gas storage and migration pathways in fine-grained rocks [J]. AAPG Bulletin, 2011, 95(12): 2017-2030.
- [12] Wang Yuman, Dong Dazhong, Li Jianzhong *et al.* Reservoir characteristics of shale gas in Longmaxi Formation of Lower Silurian, southern Sichuan [J]. Acta Petroli Sinica, 2012, 33(4): 551-561.
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.
- [13] Cui Jingwei, Zhu Rukai, Wu Songtao *et al.* The effect of pyrite on the accumulation of organic matter, hydrocarbon generation and expulsion, and accumulation of oil in shale [J]. Geological Review, 2013, 59(supplement): 783-784.
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): 783-784.
- [14] Nie Haikuan, Zhang Jinchuan. Shale gas accumulation conditions and gas content calculation: A case study of Sichuan Basin and its periphery in the Lower Paleozoic [J]. Acta Geologica Sinica, 2012, 86(2): 349-361.
聂海宽, 张金川. 页岩气聚集条件及含气量计算——以四川盆地及其周缘下古生界为例 [J]. 地质学报, 2012, 86(2): 349-361.
- [15] Zou Caineng, Tao Shizhen, Hou Lianhua *et al.* Unconventional Oil and Gas Geology [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 140-151.
邹才能, 陶士振, 侯连华, 等. 非常规油气地质 [M]. 北京: 地质出版社, 2011: 140-151.
- [16] Wilken 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.
- [17] Newton R. Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks [J]. American Journal of Science, 1998, 298(7): 537-552.
- [18] Suits N S, Wilkin R T. Pyrite formation in the water column and sediments of a meromictic lake [J]. Geology, 1998, 26(12): 1099-1102.
- [19] Bond D, Wignall P B, Racki G. Extent and duration of marine anoxia during the Frasnian-Famennian (Late Devonian) mass extinction in Poland, Germany, Austria and France [J]. Geological Magazine, 2004, 141(2): 173-179.
- [20] Wilkin R T, Arthur M A, Dean W E. History of water-column anoxia in the black sea indicated by pyrite framboid size distributions [J]. Earth and Planetary Science Letter, 1997, 148(3/4): 517-525.
- [21] Wu Chenjun, Zhang Mingfeng, Ma Wanyun *et al.* Organic matter characteristics and sedimentary environment of the Lower Cambrian Niutitang shale in southeastern Chongqing [J]. Natural Gas Geoscience, 2014, 25(8): 1267-1274.
吴陈君, 张明峰, 马万云, 等. 渝东南牛蹄塘组页岩有机质特征及沉积环境研究 [J]. 天然气地球科学, 2014, 25(8): 1267-1274.
- [22] Cui Jingwei, Zou Caineng, Wu Songtao *et al.* New advances in shale porosity research [J]. Advances in Earth Science, 2012, 27(12): 1319-1325.
崔景伟, 邹才能, 吴松涛, 等. 页岩孔隙研究新进展 [J]. 地球科学进展, 2012, 27(12): 1319-1325.
- [23] Chen Kang, Zhang Jinchuan, Tang Xuan *et al.* Main controlling factors on shale adsorption capacity of the Lower Silurian Long-

- maxi Formation in western Hunan-Hubei area[J].Oil and Gas Geology 2016 37(1): 730-736.
- 陈康 张金川 唐玄 等.湘鄂西地区下志留统龙马溪组页岩吸附能力主控因素[J].石油与天然气地质 2016 37(1): 23-29.
- [24] Li Ziyi Zhang Jinchuan Liu Yang *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.
- 刘子驿 张金川 刘颯 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.
- [25] Sun Yinsen Guo Shaobin.Characteristics of microscopic pores of shale from Upper Sinian Doushantuo Formation in the western of Hunan and Hubei,China and the main controlling factors [J].Journal of Earth Sciences and Environment 2017 39(1): 114-125.
- 孙寅森 郭少斌.湘鄂西地区上震旦统陡山沱组页岩微观孔隙特征及主控因素[J].地球科学与环境学报 2017 39(1): 114-125.
- [26] Wu Yanyan Cao Haihong Ding Anxu *et al.*Pore Characteristics of a shale gas reservoir and its effect on gas content[J].Petroleum Geology and Experiment 2015 37(2): 231-236.
- 吴艳艳 曹海虹 丁安徐 等.页岩气储层孔隙特征差异及其对含气量影响[J].石油实验地质 2015 37(2): 231-236.
- [27] Chen Q Zhang J C Tang X *et al.*Relationship between pore type and pore size of marine shale: An example from the Sinian-Cambrian Formation Upper Yangtze region south China [J].International Journal of Coal Geology 2016 158(3): 13-28.
- [28] Ji W M Song Y Jiang Z X *et al.*Estimation of marine shale methane adsorption capacity based on experimental investigations of Lower Silurian Longmaxi Formation in the Upper Yangtze Platform south China [J].Marine and Petroleum Geology 2015 68(12): 94-106.
- [29] Tan M J Mao K Y Song X D *et al.*NMR petrophysical interpretation method of gas shale based on core NMR experiment [J].Journal of Petroleum Science and Engineering 2015 136(12): 100-111.
- [30] Liu Chunlian Dong Yixin Che Ping *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.
- 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.
- [31] Maclean L C Tylliszczak T Gilbert P U *et al.*A high-resolution chemical and structural study of framboidal pyrite formed within a low-temperature bacterial biofilm [J].Geobiology 2008 6(5): 471-80.
- [32] Wacey D Kilburn M R Saunders M *et al.*Uncovering framboidal pyrite biogenicity using nano-scale CNorg mapping [J].Geology 2015 43(1): 27-30.
- [33] Uffmann A K Litke R Rippen D.Mineralogy and geochemistry of Mississippian and Lower Pennsylvanian black shales at the northern margin of the Variscan Mountain Belt (Germany and Belgium) [J].International Journal of Coal Geology 2012 103(3/4): 92-108.
- [34] Berner R A Leeuw J W D Spiro B *et al.*Sulphate reduction organic matter decomposition and pyrite formation (and discussion) [J].Philosophical Transactions of the Royal Society of London 1985 315(1531): 25-38.
- [35] Lin Hejie Chen Lihua.The discussion on significance of authigenic spheres pyrite using scanning electron microscopy [J].Science in China: Series B 1983(1): 56-64.
- 林禾杰 陈丽华.论自生显微球体黄铁矿扫描电子显微镜研究的意义[J].中国科学: B 辑 1983(1): 56-64.
- [36] Zhang Jinglian Zhang Pingzhong.A discussion of pyrite catalysis on the hydrocarbon generate process [J].Advance in Earth Science 1996 11(3): 282-287.
- 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.
- [37] Zhang Jizhen Li Xianqing Liu Yang *et al.*Longtan Formation shale gas reservoiring conditions and favorable region analysis in southern Sichuan area [J].Coal Geology of China 2014 26(12): 1-7.
- 张吉振 李贤庆 刘洋 等.川南地区龙潭组页岩气成藏条件及有利区分析[J].中国煤炭地质 2014 26(12): 1-7.
- [38] Lu Qi Liu Huifang Luo Lijuan *et al.*Studies of kerogen from Baise Basin Guangxi-Also on relationship of evolution of kerogen and clay minerals [J].Acta Sedimentologica Sinica 1993 11(2): 124-131.
- 陆琦 刘惠芳 罗莉娟 等.广西百色盆地干酪根的研究—兼谈干酪根的演化与黏土矿物的关系[J].沉积学报 1993 11(2): 124-131.
- [39] Su Jing.Understanding of Microscopic Patterns of Organic Matter in Continental Source Rocks: A Case Study of Palaeogene Formation in the Jiyang Depression [D].Changsha: Central South University 2007: 55-57.
- 宿晶.陆相烃源岩有机质微观赋存方式的认识—以济阳拗陷下第三系为例 [D].长沙: 中南大学 2007: 55-57.
- [40] Ma Cunfei Dong Chunmei Luan Guoqiang *et al.*Characteristics and influencing factors of organic-matter pores in Paleogene shale Subei Basin [J].Journal of China University of Petroleum: Edition of Natural Science 2017 41(3): 1-13.
- 马存飞 董春梅 栾国强 等.苏北盆地古近系泥页岩有机质孔发育特征及影响因素[J].中国石油大学学报: 自然科学版 2017 41(3): 1-13.
- [41] Zu Xiaojing Tuo Jincai Zhang Mingfeng *et al.*The roles of inorganic minerals on the oil and gas generating processes [J].Acta Sedimentologica Sinica 2007 25(2): 140-148.
- 祖小京 妥进才 张明峰 等.矿物在油气形成过程中的作用[J].沉积学报 2007 25(2): 140-148.
- [42] Xue Bing Zhang Jinchuan Tang Xuan *et al.*Characteristics of microscopic pore and gas accumulation on shale in Longmaxi Formation northwest Guizhou [J].Acta Petrolei Sinica 2015 36(2): 138-149.

- 薛冰,张金川,唐玄等.黔西北龙马溪组页岩微观孔隙结构及储气特征[J].石油学报,2015,36(2):138-149.
- [43] Cai Xiao,Wang Liang Jin Yaxi *et al.* Types and characteristics of organic pore in shale gas reservoir of southeastern Chongqing area [J].Natural Gas Geoscience 2016 27(3):513-519.
- 蔡潇,王亮,靳雅夕等.渝东南地区页岩有机孔隙类型及特征[J].天然气地球科学,2016,27(3):513-519.
- [44] Zhang Hui,Jiao Shujing,Pang Qifa *et al.* SEM observation of organic matters in the Eopaleozoic shale in south China [J].Oil and Gas Geology 2015 36(4):675-680.
- 张慧,焦淑静,庞起发等.中国南方早古生代页岩有机质的扫描电镜研究[J].石油与天然气地质,2015,36(4):675-680.
- [45] Lei Yuhong,Wang Hui,Luo Xiaorong *et al.* The characteristics of liquid hydrocarbon in Zhangjiatan shale,Ordos Basin and its effect on estimation of shale gas content [J].Acta Petrolei Sinica 2016,37(8):952-961.
- 雷裕红,王晖,罗晓蓉等.鄂尔多斯盆地张家滩页岩液态烃特征及对页岩气量估算的影响[J].石油学报,2016,37(8):952-961.
- [46] Xu Zuxin,Han Shumin,Wang Qichao. Characteristics of pyrite and its hydrocarbon significance of shale reservoir of Doushantuo Formation in middle Yangtze area [J].Lithologic Reservoir 2015,27(2):31-37.
- 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.
- [47] Li J Q,Lu S F,Xie L J *et al.* Modeling of hydrocarbon adsorption on continental oil shale: A case study on n-alkane [J].Fuel 2017,206(10):603-613.
- [48] Zeng J,Jia W L,Peng P A *et al.* Composition and pore characteristics of black shales from ediacaran Lantian Formation in the Yangtze block,south China [J].Marine and Petroleum Geology,2016,76(9):246-261.
- [49] Mavor M. Barnett Shale-in-Place Volume Including Sorbed and Free Gas Content [C]. AAPG Southwest Section Meeting, Fort Worth,Texas,USA, March 1-4,2003.
- [50] Shiley R H,Cluffr M,Dickerson D R *et al.* Correlation of natural gas content to iron species in the New Albany shale group [J].Fuel,1981,60(8):732-738.

Study on the effect of pyrite on the accumulation of shale oil and gas

Cao Tao-tao¹,Deng Mo²,Song Zhi-guang³,Liu Guang-xiang²,
Huang Yan-ran¹,Andrew Stefan Hursthouse¹

(1.Hunan Provincial Key Laboratory of Shale Gas Resource Utilization,
Hunan University of Science and Technology,Xiangtan 411201,China;

2.Wuxi Research Institute of Petroleum Geology,SINOPEC,Wuxi 214126,China;

3.Guangzhou Institute of Geochemistry,Chinese Academy of Sciences,Guangzhou 510640,China)

Abstract: Pyrite is widely distributed in organic matter rich mudstones, which is regarded as an indicator mineral of sedimentary and diagenetic environment. However, the study on the effect of pyrite on shale oil and gas accumulation is relatively poor. The study on the morphologies of pyrite in organic-rich shales from Yangtze region and Maoming Basin reveals that (1) pyrite framboid in shales formed in hydrostatic deep-water shelf and basin facies is plentiful and has a small size, (2) the shale formed in oxygenic semi-deep to deep facies has a large number of large-sized framboid pyrites, and (3) there is few or no pyrite in shale formed in shoreland-swamp and shallow shelf environments. Pyrite has positive correlations with TOC and liquid hydrocarbon (S_1) contents, reflecting that the formation and content of pyrite is closely related to organic matter and pyrite could promote the pyrolysis and cracking of organic matter. Abundant organic pores are developed in the organic/pyrite assemblages, which could significantly increase the specific surface area and then increase methane sorption capacity of shale. A large amount of intergranular pores in pyrite framboids and their surface areas and the moldic pores related to the dissolution of the pyrites are able to provide large space for liquid hydrocarbon and free gas. Therefore, the pyrite, especially framboid pyrite, is an important factor of the evolution of organic matter and hydrocarbon accumulation in shale reservoir, and the favorable area of shale gas could be predicted according to the distribution of pyrite in vertical and horizontal directions.

Key words: Framboid pyrite; Sedimentary environment; Organic matter evolution; Organic pore; Intergranular pore; Shale gas and oil accumulation