

页岩气开采工艺的微生物分子生态学研究进展*

张一梦¹ 余志晟^{1**} 张乙铭² 张洪勋¹

(¹中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; ²天津师范大学城市与环境学院, 天津 300387)

摘要 页岩气因其储量丰富及绿色清洁等特点已成为能源领域的研究热点。微生物对页岩气的形成和开采过程有一定影响, 研究与页岩气相关的微生物分子生态, 将有助于解析页岩气成因, 改进页岩气生产设备及产出水等的管理。本文阐述了国内外对微生物在页岩气形成及开采方面的研究进展, 包括页岩气成因类型, 微生物产甲烷途径及环境对产甲烷途径的影响, 钻井液和水力压裂液对微生物群落结构的影响及微生物对生产设备的影响, 指出深层页岩气井生产设备中微生物分子生态和商业开采对地下微生物的影响可作为今后的关注重点, 旨在为我国页岩气产业的可持续发展提供参考。

关键词 页岩气; 成因; 开采; 微生物多样性

中图分类号 Q938.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-4890(2015)8-2333-06

Research progress on molecular microbial ecology associated with shale gas exploration.

ZHANG Yi-meng¹, YU Zhi-sheng^{1**}, ZHANG Yi-ming², ZHANG Hong-xun¹ (¹College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ²College of Urban and Environmental Sciences, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China). *Chinese Journal of Ecology*, 2015, 34(8): 2333–2338.

Abstract: Shale gas, due to its large reserves worldwide and green nature, has drawn extreme attention in recent years in energy-related research. Microorganisms play important roles in the formation and exploration of shale gas. Studies of the molecular microbial ecology associated with shale gas can help to better understand the mechanism of shale gas formation and management of gas production and wastewater treatment. The current paper is a review on research progresses in the stated areas, including shale gas genesis, pathways of methane formation, effects of environmental factors on methane formation, impacts of drilling mud and hydraulic fracturing liquids on microorganisms, and the existence of microbial communities on production facilities. A better understanding of microbial ecology in the production facilities of deep shale gas wells and how commercial exploration affects the subsurface microorganisms would help extract the valuable shale gas resources.

Key words: shale gas; formation mechanism; exploration; microbial diversity.

页岩气是以多种相态(主要以吸附或者游离状态)存在、主体上富集于泥页岩(部分粉砂岩)地层中的非常规天然气藏。页岩气已成为继致密砂岩气和煤层气之后的第3种重要的非常规天然气资源。全世界页岩气资源总量约 $456 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 中国页岩气资源量约为 $26 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 约占全球页岩气资源量的5.7%(王中华, 2013), 且中国和中亚地区是仅次于北美地区的世界第二大页岩气资源大区(Rogner,

1997)。美国是世界上最早发现和生产页岩气的国家, 目前已经成功实现了大规模商业开采, 改变了其天然气供应格局, 并影响到全球能源供给格局, 使页岩气成为当前新兴能源领域的研究热点。中国于2007年在重庆市綦江县启动了中国首个页岩气资源勘查项目, 正式开始页岩气这一新型能源的勘探开发(齐慧等, 2010)。

水平井钻井技术和水力压裂技术的应用极大促进了页岩气的开采进程。水平井钻井技术源自海洋油气工业, 即从一个海上钻井平台竖直向下钻井, 然后改变井眼轨迹。陆上水平井钻技术可使一个钻井

* 国家自然科学基金项目(21177153)资助。

** 通讯作者 E-mail: yuzs@ucas.ac.cn

收稿日期: 2015-02-03 接受日期: 2015-04-10

位点在页岩储层内延伸 2.5 km,是单井长度的 5~10 倍 (Richard,2010)。水力压裂技术为向水平井段高压注入大量压裂液(水、支撑剂、化学添加剂的混合液)用以打开小的裂缝,提高页岩的渗透性,进而提高气体产量 (Arthur *et al.*,2009)。中国页岩气被划分为上扬子及滇黔桂区,中下扬子及东南区、华北及东北区、西北区、青藏区 5 大区,各大区的页岩地质条件、地表开发条件、成藏特点迥异 (裴森龙,2013),使得中国页岩气资源的勘探开发需在借鉴国外先进技术的同时,不断创新与中国实际情况相符的地质与开发理论和关键技术,才能取得突破性进展。

微生物对页岩气的形成及开采过程有一定影响。本文综述了国内外在页岩气成因及开采过程中微生物作用的研究进展,以期为我国页岩气资源的勘探开发提供参考。

1 微生物对页岩气形成的贡献

1.1 页岩气成因概述

页岩气成因类型有生物成因型、热解成因型及其混合型 3 种类型 (Curtis,2002)。生物成因气为页岩在生物化学成岩阶段由微生物降解形成的气体,也包含有机质丰富的盆地抬升后经后期生物作用改造形成的气体。热裂解成因气是指干酪根和生成的原油在高温下热裂、裂解形成的气体。生成页岩气的源岩富含有机质,在有机母质的热作用下生成了天然气。有机母质进入热成熟之前,都要经历一个生物降解作用,此阶段生成的未成熟生物气大多被滞留在源岩内,并与后期生成的热解气混合,构成成熟热解气或热解气的一部分 (Robert,2005)。生物成因气的源岩热演化程度低,有机成熟度 R_0 一般不到 0.7%,以提供甲烷菌成气的母质 (姜福杰等,2012),甲烷菌的最佳产气温度为 35~55 ℃,最高温度为 70 ℃,地下埋深一般为 300~1200 m (胡国艺等,2010)。美国主要的 20 个页岩气藏中有 17 个热成因气藏,2 个生物成因气藏,一个混合成因气藏 (Jarvie *et al.*,2004);中国页岩气工作主要集中在热成因页岩气藏,南方海相页岩气区的长宁-威远、昭通和富顺永川区块为典型的热成因气藏,松辽、鄂尔多斯和渤海等陆相盆地主力烃源岩成熟度较低,热成因页岩气成藏的条件有限,但具备生物成因页岩气的成藏潜力 (赵群等,2012)。

1.2 生物成因与热成因的鉴别

页岩气储层为富有有机质的页岩层,具有致密性低渗透性等特点,自生自储式成藏,需增产改造才可获得工业产能。而页岩气成因类型的判断有利于开采开发策略的制定,因此具有重要的理论和实际意义。如以生物成因为主的页岩气田,水文结构非常重要,有机成熟度较低、孔隙更加开放的盆地应成为首选目标;而对于热成因为主的页岩气田,开采应集中于更深,热成熟度更高的区域 (Curtis,2002; Schurr *et al.*,2002)。

可初步根据生物成因或热成因的成藏条件判断某页岩气的成因类型。如我国松辽盆地白垩系青山口组青 1 段和鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长 7 段页岩,是盆地的主力烃源岩,埋藏深度<1000 m 并且成熟度较低的页岩分布范围广泛,厚度为 40~60 m,总有机碳含量高,与典型生物成因的 Antrim 页岩气成藏的主要参数类似,因此初步推测其为生物成因页岩气 (赵群等,2012)。

对气体和产出水进行理化性质及稳定同位素分析是判断成因类型的常用技术手段。这些检测指标包括:产出水的碱度和可溶性无机碳的 $\delta^{13}\text{C}$;产出水和甲烷的 $\delta^2\text{H}$; CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 。Martini 等 (1996) 分析 Antrim 页岩气体和产出水的化学和同位素组成,根据甲烷和产出水氢同位素组成及碳同位素组成推断 Antrim 页岩中大部分甲烷是生物产生;但页岩气 (包括乙烷、丙烷等气体) 是有热成因气 ($\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)<100$,其中 C_1 表示甲烷, C_2 、 C_3 分别表示含有 2 个和 3 个的碳氢化合物,如乙烷和丙烷) 和微生物成因的甲烷 ($\delta^{13}\text{C}$) 的混合气体 (图 1)。

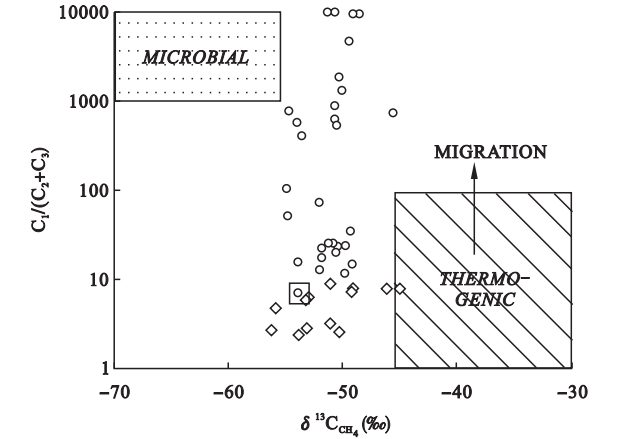


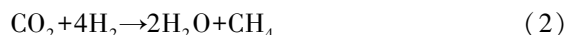
图 1 安特里姆页岩气 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 与 $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ 关系
Fig.1 A plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ versus $\text{C}_1/(\text{C}_2+\text{C}_3)$ for Antrim shale gases
引自 Martini *et al.*,1996。

除采集工业产出气体和回流水等样品用以分析甲烷成因外,还可在开采前选取岩心样品用于分析。

Martini 等(2008)分析 New Albany 页岩岩心总解析气体量、组成和同位素数据得出的结果与之前对同一矿井研究结果的趋势相似,甲烷生物成因岩心样品要高于热成因的吸附气体量;结果还表明,包含早期热成因和生物成因的页岩要比单纯热成因的页岩更具生产力。

1.3 微生物产甲烷的形成途径

在许多非常规天然气藏中,生物成因气中有一大部分气体是由微生物群落降解沉积的有机物形成(Bates *et al.*, 2011)。天然气的主要成分甲烷是由一系列微生物作用生成。水解和发酵型细菌降解复杂有机物生成可被产甲烷古菌利用的底物,然后产甲烷菌主要利用乙酸和氢气作为底物,通过乙酸发酵和二氧化碳还原途径生成甲烷(Conrad, 1999):



微生物代谢的直接证据是 CH_4 和产出水的 δD 呈正相关关系。Martini 等(1996)通过两者相关性分析得出 Antrim 页岩的 CH_4 主要通过二氧化碳还原途径获得:图2中的直线 *a* 是由线性方程 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4} = \delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}} - (160 \pm 10)\text{‰}$ 得到,直线 *b* 是由 Antrim 页岩得到的线性相关直线($Y = 0.76X - 186.17, r^2 = 0.80$),说明甲烷由二氧化碳还原产生。而乙酸发酵途径产生的 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 大约是 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 2 倍左右(Schoell, 1980)。此外,同位素分馏系数也可用来区分2种途径:

$$\alpha_c = (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + 1000) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} + 1000)$$

二氧化碳还原途径该值一般较高($\alpha_c > 1.06$),

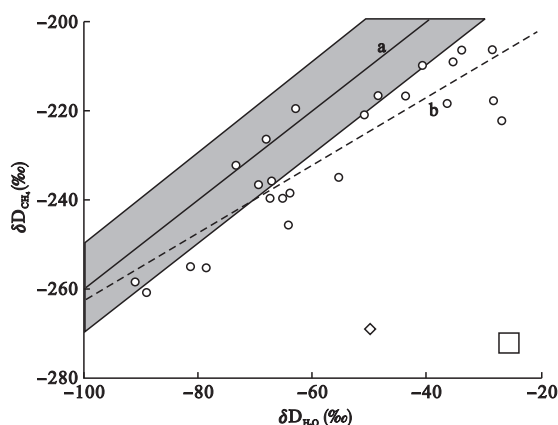


图2 页岩气 $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ 与产出水 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 关系
Fig.2 A plot of $\delta\text{D}_{\text{CH}_4}$ for shale gases and $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ for associated (co-produced) water
引自 Martini *et al.*, 1996。

典型的乙酸发酵途径该值较低($\alpha_c < 1.06$)(Whiticar *et al.*, 1986)。Kirk 等(2012)使用以上同位素数据和相关微生物群落分析得出,商业开采过程并未改变 Antrim 页岩中产甲烷的二氧化碳还原途径。

1.4 环境因素对微生物产甲烷的影响

温度、pH、页岩孔隙度和渗透性、营养物质的可利用性、微量金属的毒性、盐浓度等都会影响产甲烷菌活性。产甲烷菌能在营养丰富的极高温(超过 $100\text{ }^\circ\text{C}$)下生存(Zinder, 1998),但在营养贫瘠的系统如在沉积层中甲烷菌的极端生存温度降低(低于 $80\text{ }^\circ\text{C}$)(Head, 2003)。接近中性 pH 最适合甲烷菌生长(Zinder, 1998)。适合甲烷菌生存的孔径和裂缝至少直径为 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 才有利于产甲烷(Strapoc *et al.*, 2008)。耐盐甲烷菌能够在盐浓度达到 $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ Cl}^-$ 时生存(Zinder, 1998)。硫酸盐还原菌在 $\text{SO}_4^{2-} > 2\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐水中会抑制甲烷菌生长(Megonigal *et al.*, 2005)。

Schlege 等(2011)通过分析水的理化性质 $\text{SO}_4^{2-} < 2\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Cl}^- < 3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为中性,说明了 Illinois 层适合微生物产甲烷;并结合稳定同位素分析和 TRFLP 分子生物学手段证实了产甲烷微生物的存在;也证实了地下水的转移为页岩层重新引入了微生物。Osborn 等(2010)通过分析产出水的理化性质:较高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} (> +10\text{‰})$, 升高的碱度(达到 $12.01\text{ meq} \cdot \text{kg}^{-1}$), 较低的 $\text{SO}_4^{2-} (< 1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ 说明了 Devonian 页岩存在产甲烷现象。

2 微生物对页岩气开采的影响

2.1 微生物影响概述

微生物对页岩气开采过程有较大的影响。微生物代谢产生硫化物如硫化氢等会引发天然气的变质;形成的生物膜会造成孔径堵塞,降低渗透性;微生物及其代谢产物会引发气液分离器、运输管道等设备的腐蚀(Kermani *et al.*, 1996; Fichter *et al.*, 2008)。因此,杀菌剂被添加至压裂液中用以控制孔穴和地面生产设备中的微生物数量。即便如此,杀菌剂的作用也会因高盐、金属离子等的存在而受到影响,因而回流水或产出水中仍存在由压裂液引入的微生物(Struchtemeyer *et al.*, 2012a)。硫酸盐还原菌的危害较大,其产生的硫化氢气体不但增加了气体处理的成本,还引发生产设备的腐蚀,并导致页岩孔隙被其产生的生物物质和金属硫化物沉淀堵塞,

影响天然气产率。

2.2 钻井液和水力压裂液下的微生物群落的分布

钻井液中包含纤维素、重晶石和木质素磺酸盐等成分可用于增加钻井液的粘度和重量,也可作为微生物生长的碳源。而钻井液中的微生物会对页岩气开采产生不利影响。钻井液的连续配置和外界环境亦能促进微生物增殖。Struchtemeyer 等(2011)研究了钻井液的配置过程对热成因天然气井中细菌群落的影响。他们收集了用于配置钻井液的水和已配置好的钻井液,采用 q-PCR 和细菌群落计数法对比发现水中加入钻井液成分可刺激细菌群落(包括可引发设备腐蚀的好氧异氧菌、硫酸盐还原菌、产酸细菌)的增长,同时促进硫化物生成。对钻井水和钻井液的焦磷酸测序发现其群落结构有很大不同,证实了外界环境的影响,还发现了同样对海上或陆上油气开采不利的菌群。

注入天然气井的压裂液有一部分反排回地表,有一部分仍残留在矿井中,故压裂液中的微生物也会对矿井及生产设备带来不利影响。Struchtemeyer 等(2012b)也研究了压裂液的配置过程对天然气矿井中细菌群落的影响。最大显著计数法结果显示,杀菌剂的加入并不能完全杀灭压裂液中的所有细菌。基于 16S RNA 的焦磷酸测序表明与压裂液相比回流水中微生物群落多样性较低,且与压裂液中微生物群落完全不同。还得出,细菌能够在杀菌剂存在、高温且缺氧的环境下生存。

页岩气开采也对地下微生物产生一定的影响。地下微生物可能通过钻井设备、钻井液(Struchtemeyer *et al.*, 2011)、水利压裂液(Mohan *et al.*, 2013)引入,也可能是地下本来就存在的微生物(Fredrickson *et al.*, 1997)。Cluff 等(2014)用 16S rRNA 基因焦磷酸测序技术对美国 Marcellus 页岩井的水样进行 328 天的跟踪测序,发现微生物丰度和多样性随时间慢慢降低,第 49 天多样性最低;压裂液、回流水和产出水中主要有 31 个分类群,这也表明地下页岩中的碳源和电子受体不断减少;回流水和产出水中绝大部分菌群为与发酵、氧化碳水化合物和促进硫循环代谢有关的耐盐细菌;水力压裂后几个月低丰度的耐盐产甲烷古菌才被检测出;5 个分类群可作为后期产出水的检测标记物。

Mohan 等(2013)使用基于 16S rRNA 基因的克隆文库、焦磷酸测序和 q-PCR 技术比较了压裂源水、压裂液和产出水在不同时间点的微生物分布,发

现在压裂源水和压裂液中的大部分细菌菌落是与好氧种属相关的 *Alphaproteobacteria*, 此类菌群丰度不断降低并伴随着耐盐、厌氧菌群的增长;第 187 天产出水的序列几乎全部与 *Clostridia* 相似,与压裂源水、压裂液和早期的产出水相比,其细菌丰度下降 3 个数量级;产出水比压裂液含有更高的盐度和放射性。

2.3 与生产设备有关的微生物

页岩气开采过程产生的回流水经过预处理除去固体物质、沉淀二价阳离子和移除有机碳化合物后,被存储于蓄水池中等待进一步处理,如添加杀菌剂或进行氧化处理防止生成还原性硫化物(Kermani *et al.*, 1996; Li *et al.*, 2007),并防止碳化合物发酵产生有机酸等有害生化活动的进行(Roger, 2000)。Mohan 等(2013)选取 3 个进行不同预处理操作的蓄水池,研究蓄水池不同深度的微生物分子生态。16S rRNA 基因克隆文库结果表明在未处理和添加杀菌剂的蓄水池中,微生物随深度而变化,种类更加丰富;经预处理和氧化后蓄水池中的微生物几乎不随深度变化,多样性较差;古菌仅在未处理和添加灭菌剂的蓄水池中才能鉴定出来。

即使像美国 Barnett 页岩这样的非生物成因气,仍然有微生物产生硫化物并引发设备腐蚀(如气液分离器和储水罐)(Fichter *et al.*, 2009)。Davis 等(2012)检测 2 口新开采页岩气井 6 个月内气液分离器和储水罐中细菌群落变化情况,采用基于 16S rRNA 基因的焦磷酸测序技术发现 2 口页岩气井在所有取样时间不同生产设备中主要细菌种类为中性嗜盐菌和耐盐菌;该实验检测到的大部分细菌种类与之前油气田生产设备中细菌种类一样;并检测出产 H_2S 的细菌;气液分离器和储水罐中的细菌群落与钻井液和压裂液中相差极大,这说明独特细菌群落的原位繁殖与水的理化性质相对应;通过比较不同时空的细菌菌落,发现在每一个取样地点都有一个核心菌群。

天然气管道的腐蚀是导致气体运输失败和增加成本的一个重要影响因素(Buck *et al.*, 1996)。而微生物是引发管道腐蚀的一个原因(Pope *et al.*, 1998)。Zhu 等(2003)从天然气运输管道中采集水样,直接提取 DNA,把水样接种于硫酸盐还原菌培养基中或接种于与管道环境类似的反应器中;采用 PCR、变形梯度凝胶电泳(DGGE)分析、基于 16S rRNA 基因序列的随机克隆方法分析管道中微生物群落多样性;分析 9 个样品中细菌 16S rRNA 基因的

V2~V3 可变区和古菌 16S rRNA 基因的 V3~V6 可变区; DGGE 条带获得共 106 个细菌的 16S rDNA 序列, 主要是变形菌类的 beta 和 gamma 菌群、和革兰氏阳性细菌。*Comamonas denitrificans* 是此次研究最常出现的细菌, 也是之前管道腐蚀研究中从未发现的细菌; 获得 31 个古菌 16S rDNA 序列, 且全部都是产甲烷菌。

3 展 望

随着“页岩气革命”在全球范围内的进行, 关于微生物在页岩气成因及开采过程中所起的作用也逐渐得到国内外学者的重视。但是, 关于页岩气田生产设备中微生物引发的各种问题及水力压裂等开采过程对深层页岩气井中微生物的影响等方面的研究比较薄弱, 需要进一步开展相关研究:

目前已发现页岩气生产设备(气液分离器和污水罐)有不同程度的腐蚀, 且污水罐中回流水需经进一步处理才可重新用于配置压裂液或排放, 微生物的种类及数量应作为后期水处理的考虑因素, 但是很少研究关注以集气站为单位的页岩气生产设备和污水中的微生物分子生态。

国外关于页岩气井的研究较多, 但大多气井开采深度较浅, 而中国地质条件更加复杂, 气井开采更深, 因此研究中国深层页岩气井相关的微生物具有一定的代表意义。

页岩气井的商业开采过程如水力压裂等会对页岩气井中的微生物和水的理化性质产生影响, 加深这方面的了解或许对延长气井的生产寿命有一定的指导意义, 而此类研究较少。

参考文献

胡国艺, 罗 霞, 李志生, 等. 2010. 生物气中轻烃分布特征及其成因. 中国科学: 地球科学, **40**(4): 426-438.

姜福杰, 庞雄奇, 欧阳学成, 等. 2012. 世界页岩气研究概况及中国页岩气资源潜力分析. 地质前缘, **19**(2): 198-211.

裴森龙. 2013. 多级压裂技术在龙马溪组页岩中的适应性研究. 北京: 中国地质大学.

齐 慧, 江书程. 2010. 页岩气: 在石缝中挖掘出的“真金” [EB/OL]. [2014-12-31]. <http://www.chinanews.com/ny/2010/08-24/2486228.shtml>.

王中华. 2013. 国内页岩气开采技术进展. 中外能源, **18**(2): 23-32.

赵 群, 杜 东, 王红岩, 等. 2012. 不同成因类型页岩气藏特征分析. 中外能源, **17**(11): 43-47.

Arthur J, Bohm B, Coughlin BJ, et al. 2009. Evaluating the en-

vironmental implications of hydraulic fracturing in shale gas reservoirs// SPE Americas Environmental and Safety Conference, San Antonio, TX: 23-25.

Bates BL, McIntosh JC, Lohse KA, et al. 2011. Influence of groundwater flowpaths, residence times and nutrients on the extent of microbial methanogenesis in coal beds: Powder River Basin. *Chemical Geology*, **284**: 45-61.

Buck E, Maddux GC, Sullivan RL. 1996. Internal corrosion cost impact study: United States natural gas exploration and production industry. GRI-96/0056 document no. 96-1466.

Curtis JB. 2002. Fractured shale-gas systems. *AAPG Bulletin*, **86**: 1921-1938.

Conrad R. 1999. Contribution of hydrogen to methane production and control of hydrogen concentrations in methanogenic soils and sediments. *FEMS Microbiology Ecology*, **28**: 193-202.

Cluff M, Hartsock A, Macrae J, et al. 2014. Temporal changes in microbial ecology and geochemistry in produced water from hydraulically fractured marcellus shale gas wells. *Environmental Science & Technology*, **48**: 6508-6517.

Davis JP, Struchtemeyer CG, Elshahed MS. 2012. Bacterial communities associated with production facilities of two newly drilled thermogenic natural gas wells in the Barnett Shale (Texas, USA). *Microbial Ecology*, **64**: 942-954.

Fichter J, Johnson K, Oden R. 2008. Use of microbiocides in Barnett shale gas well fracturing fluids to control bacterial-related problems// Nace International 2008 Corrosion Conference and Exposition, Houston, TX, NACE. Paper No. 08658.

Fredrickson JK, McKinley JP, Bjornstad BN, et al. 1997. Pore-size constraints on the activity and survival of subsurface bacteria in a late Cretaceous shale-sandstone sequence, northwestern New Mexico. *Geomicrobiology Journal*, **14**: 183-202.

Fichter JK, Johnson K, French K, et al. 2009. Biocides control Barnett shale fracturing fluid contamination. *Oil & Gas Journal*, **107**: 38-44.

Head IM, Jones DM, Larter SR. 2003. Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature*, **426**: 344-352.

Jarvie D, Pollastro RM, Hill RJ, et al. 2004. Evaluation of hydrocarbon generation and storage in the Barnett Shale, Ft. Worth Basin, Texas. Ellison Miles Memorial Symposium, Farmers Branch, Texas, USA.

Kirk MF, Martini AM, Breecker DO, et al. 2012. Impact of commercial natural gas production on geochemistry and microbiology in a shale-gas reservoir. *Chemical Geology*, **332-333**: 15-25.

Kermani MB, Harrop D. 1996. The impact of corrosion on oil and gas industry. *SPE Production & Facilities*, **11**: 186-190.

Li H, Yang SZ, Mu BZ, et al. 2007. Molecular phylogenetic diversity of the microbial community associated with a high-temperature petroleum reservoir at an offshore oil field.

- FEMS Microbiology Ecology*, **60**: 74–84.
- Martini AM, Budai JM, Walter LM, *et al.* 1996. Microbial generation of economic accumulations of methane within a shallow organic rich shale. *Nature*, **383**: 155–158.
- Martini AM, Walter LM, McIntosh JC. 2008. Identification of microbial and thermogenic gas components from Upper Devonian black shale cores, Illinois and Michigan basins. *AAPG Bulletin*, **92**: 327–339.
- Megonigal JP, Hines ME, Visscher PT. 2005. Anaerobic metabolism: linkages to trace gases and aerobic processes// Schlesinger WH, Holland HD, Turikian KK, eds. *Biogeochemistry, Treatise on Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier: 317–424.
- Mohan AM, Hartsock A, Hammack RW, *et al.* 2013. Microbial communities in flowback water impoundments from hydraulic fracturing for recovery of shale gas. *FEMS Microbiology Ecology*, **86**: 567–580.
- Mohan AM, Hartsock A, Bibby KJ, *et al.* 2013. Microbial community changes in hydraulic fracturing fluids and produced water from shale gas extraction. *Environmental Science & Technology*, **47**: 13141–13150.
- Osborn SG, McIntosh JC. 2010. Chemical and isotopic tracers of the contribution of microbial gas in Devonian organic-rich shales and reservoir sandstones, northern Appalachian Basin. *Applied Geochemistry*, **25**: 456–471.
- Pope DH, Pope RM. 1998. Guide for the monitoring and treatment of microbiologically influenced corrosion in the natural gas industry. GRI report GRI-96/0488. Gas Research Institute, Des Plaines, Ill.
- Rogner HH. 1997. An assessment of world hydrocarbon resources. *Annual Review of Energy and the Environment*, **22**: 217–262.
- Richard AK. 2010. Natural gas from shale bursts onto the scene. *Science*, **328**: 1624–1626.
- Robert C M. 2005. Assessment of Undiscovered Natural Gas Resources in Devonian Black Shales, Appalachian Basin, Eastern U.S.A. U.S. Geological Survey Open-File Report. Reston, VA USA: 1–68.
- Roger PR. 2000. *Handbook of Corrosion Engineering*. New York: McGraw-Hill.
- Schurr GW, Ridgley JL. 2002. Unconventional shallow biogenic gas systems. *AAPG Bulletin*, **86**: 1939–1969.
- Schoell M. 1980. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**: 649–661.
- Strapoc D, Mastalerz M, Schimmelmann A, *et al.* 2008. Variability of geochemical properties in a microbially dominated coalbed gas system from the eastern margin of the Illinois Basin, USA. *International Journal of Coal Geology*, **76**: 98–110.
- Schlegel ME, McIntosh JC, Bates BL. 2011. Comparison of fluid geochemistry and microbiology of multiple organic-rich reservoirs in the Illinois Basin, USA: Evidence for controls on methanogenesis and microbial transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**: 1903–1919.
- Struchtemeyer CG, Morrison MD, Elshahed MS. 2012a. A critical assessment of the efficacy of biocides used during the hydraulic fracturing process in shale natural gas wells. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **71**: 15–21.
- Struchtemeyer CG, Elshahed MS. 2012b. Bacterial communities associated with hydraulic fracturing fluids in thermogenic natural gas wells in North Central Texas, USA. *FEMS Microbiology Ecology*, **81**: 13–25.
- Struchtemeyer CG, Davis JP, Elshahed MS. 2011. Influence of the drilling mud formulation process on the bacterial communities in thermogenic natural gas wells of the Barnett Shale. *Applied and Environmental Microbiology*, **77**: 4744–4753.
- Whiticar MJ, Faber E, Schoell M. 1986. Biogenic methane formation in marine and fresh-water environments—CO₂ reduction vs acetate fermentation isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**: 693–709.
- Zinder SH. 1998. Physiological ecology of methanogens// Ferry JG, eds. *Methanogenesis Ecology. Physiology, Biochemistry, and Genetic*. New York: Chapman and Hall: 128–206.
- Zhu XY, Lubeck J, Kilbane JJ. 2003. Characterization of microbial communities in gas industry pipelines. *Applied and Environmental Microbiology*, **69**: 5354–5363.

作者简介 张一梦,女,1992年生,硕士研究生,主要从事研究环境微生物学研究。E-mail: zhangyimeng21314@163.com
责任编辑 魏中青
