

蒋观利, 吴青柏, 蒲毅彬. 降温过程对粗砂土中甲烷水合物形成的影响. 地球物理学报, 2009, 52(9): 2387~2393, DOI: 10.3969/j. issn. 0001-5733. 2009. 09. 025

Jiang G L, Wu Q B, Pu Y B. The effect of cooling process on the formation of methane hydrate within the coarse sand. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 2009, 52(9): 2387~2393, DOI: 10.3969/j. issn. 0001-5733. 2009. 09. 025

# 降温过程对粗砂土中甲烷水合物形成的影响

蒋观利<sup>1,2</sup>, 吴青柏<sup>1</sup>, 蒲毅彬<sup>1</sup>

1 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冻土工程国家重点实验室, 兰州 730000

2 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘 要** 多孔介质中甲烷水合物的形成和分解研究对于了解自然界多年冻土中的天然气水合物具有重要意义. 本文通过 3 组 10 次甲烷水合物形成实验, 研究了降温过程对粗砂土中甲烷水合物形成的影响. 实验结果表明, 降温过程对粗砂土中甲烷水合物的形成过程有较大的影响, 在反应釜内温度降到 0 °C 之前约 90% 的甲烷水合物已经形成, 且降温速率越慢, 水转化为甲烷水合物的转化率越高. 0 °C 以下冻结过程对甲烷水合物的形成基本没有影响, 但在冻结土体开始融化时发现有水合物二次生成的现象.

**关键词** 甲烷水合物, 降温过程, 粗砂土, 降温速率, 转化率

DOI: 10.3969/j. issn. 0001-5733. 2009. 09. 025

中图分类号 P631

收稿日期 2009-01-20, 2009-03-20 收修定稿

## The effect of cooling process on the formation of methane hydrate within the coarse sand

JIANG Guan-Li<sup>1,2</sup>, WU Qing-Bai<sup>1</sup>, PU Yi-Bin<sup>1</sup>

1 State Key Laboratory of Frozen Soil Engineering, Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** The research on the formation and dissociation of methane hydrate in porous media is very important for understanding the natural gas hydrate in permafrost regions. 10 times of the experiments were conducted to research the effect of the cooling process on the formation of methane hydrate within the coarse sand. And the results showed that the cooling process affected the formation of methane hydrate within the coarse sand very much; about 90% of the methane hydrate had been formed before the temperature inside the pressure vessel decreased to 0 °C which meant that little methane hydrate was formed during the frozen process; and the slower the temperature decreased, the greater the converting rate from the water to the hydrate was. When the frozen sand began to melt, the formation of methane hydrate was observed.

**Keywords** Methane hydrate, Cooling process, Coarse sand, Cooling rate, Conversion rate

## 1 引 言

天然气水合物是一种由水分子和烃类气体分子组成的结晶状、类冰固态化合物, 多存在于多年冻土区和洋底沉积物环境中. 海洋天然气水合物数量要

比多年冻土区天然气水合物大许多, 但是多年冻土区蕴藏有更高浓度的天然气水合物<sup>[1]</sup>, 自然界中最广泛分布的是甲烷水合物<sup>[2]</sup>.

多年冻土区的天然气水合物与多年冻土热状态、多年冻土厚度等有密切的关系<sup>[3]</sup>, 多年冻土区已经发现有大量的天然气水合物. 加拿大马更些三角

洲 Taglu 气田多年冻土层内见有脉状气水合物发育<sup>[4]</sup>, 俄罗斯西伯利亚多年冻土层区, 天然气水合物蕴藏在其中, 甚至在平衡条件之外也能以水合物的形式存在<sup>[5]</sup>. 据推测, 在多年冻土区, 冻结沉积物孔隙中甲烷水合物可以在 119 m 深度上存在, 这一深度远低于甲烷水合物的相平衡稳定带深度<sup>[4,5]</sup>. 关于青藏高原多年冻土区天然气水合物的研究相对较少, 大多数研究主要讨论了多年冻土区天然气水合物赋存状态、气体来源、地质环境等因素, 总结出冻土区天然气水合物的形成模式, 认为青藏高原羌塘盆地多年冻土区可能蕴藏天然气水合物<sup>[6~8]</sup>. 刘怀山等人详细论述天然气水合物形成条件、羌塘盆地构造及永久冻土特征, 重点讨论了羌塘盆地天然气水合物地球物理特征的识别和预测<sup>[8]</sup>. 陈多福等人根据青藏高原冻土层厚度和地温梯度特征, 使用天然气水合物的热力学稳定区域预测方法, 确定了中低纬度高海拔地区多年冻土带天然气水合物的产出特征, 并初步估算了青藏高原冻土带水合物形式的天然气资源储量<sup>[9]</sup>.

冻结过程极大地限制土体的正常固结过程, 使得冻结土体中含有大量游离的甲烷气体; 当多年冻土融化或升温时, 融化带和层间融区深度范围内易使孔隙水压力升高<sup>[10]</sup>, 多年冻土区天然气水合物形成与冻土中冰形成机制极为相似<sup>[11]</sup>. 因此, 冻融过程极大地限制了多孔介质中甲烷水合物的形成和分解. 然而, 冻融过程和多年冻土热状态等对甲烷水合物形成和分解的影响认识极为有限. Wu Zhang 开展了冰点以下微小孔径硅胶中甲烷水合物的分解实验研究, 研究表明冰点以下微小孔径硅胶分解压力相同, 其大小与块状水合物完全相同<sup>[12]</sup>. Chuvilin 等人开展了含水合物的冻结沉积物的模拟实验研

究, 揭示了各种不同类型的土体冻结饱和水合物沉积物影响水合物积累的条件和因素<sup>[13]</sup>. 吴青柏等人在 CT 系统下开展了冻结粗砂土中甲烷水合物的形成实验研究, 讨论和分析了冻结过程粗砂土甲烷水合物形成中压力和温度的变化<sup>[14,15]</sup>. 李刚等人讨论了降温模式对石英砂中甲烷水合物形成的影响, 认为在快速降温模式下水合物生长明显快于缓慢降温模式<sup>[16]</sup>.

多孔介质内天然气水合物的研究主要着重于多孔介质孔径对水合物形成和分解的影响, 而降温过程对多孔介质中水合物的形成过程的影响关注较少. 本文主要讨论了实验室内开展 3 组 10 次降温过程粗砂土中甲烷水合物形成的实验结果, 提出了用甲烷气体消耗速率出现峰值来定量描述降温过程对甲烷水合物形成的影响, 并探讨了不同降温速率与甲烷水合物转化率间的关系.

## 2 实验装置及实验方法

### 2.1 实验装置

实验反应釜装置如图 1 所示. 反应釜直径为 100 mm, 长度为 240 mm, 体积为 1840 cm<sup>3</sup>. 反应釜装置设计指标压力为 10 MPa, 温度范围为 -30 ~ 30 °C. 反应釜内实验温度通过低温循环冷浴控制, 采用热敏电阻来量测. 通过气瓶压力控制反应釜内压力, 采用压力传感器记录实验过程中的压力变化情况.

实验釜中心放置直径为 40 mm 的圆柱加热筒作为热源, 反应釜壁温度由冷浴控制. 加热筒与反应釜壁间形成 30 mm 厚度、具有温度梯度的环形柱, 以模拟多年冻土的真实情况. 产生温度梯度的目的

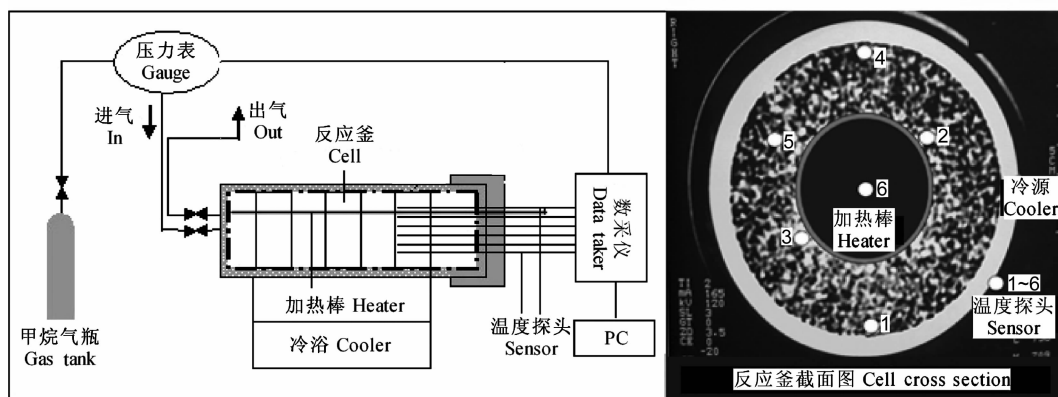


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental apparatus

是为了模拟真实冻土环境以形成水合物. 位于加热筒中间的 6 号探头所测得的温度会随着控温冷浴的温度变化, 但始终比其他探头处测得的温度要高. 我们试图在温度梯度的控制上尽可能地接近真实情况; 但在实验过程中我们发现, 因为反应釜壁到加热筒的距离太小, 温度梯度较难控制, 我们得到的温度梯度一般在 50~60 °C/m. 而真实情况下, 多年冻土的地温梯度一般为 1~10 °C/100 m, 这就导致实验情况与真实情况有较大的出入. 但从实验情况来看, 温度梯度对实验过程及实验结果似乎影响不大. 反应釜内充填粒径为 1~2 mm 的无级配粗砂土, 砂土内埋设有 6 个热敏电阻温度探头, 主要用来了解实验过程中反应釜内砂土和甲烷气体以及反应釜侧壁温度变化特征. 通过对实验数据的分析, 采用位于砂土中的 5 号探头所测到的温度数据来对实验进行分析. 实验采用压力传感器测量系统压力, 其测量精度为 0.01 MPa. 温度和压力通过数采仪采集并记录. 埋设温度探头之后的反应釜截面图如图 1 所示.

## 2.2 实验方法

本文主要进行了粗砂土中甲烷水合物在降温过

程中的形成和升温过程中的分解实验, 通过控制降温速率, 降低反应釜内温度至 -12 °C 左右, 使粗砂土中甲烷水合物充分形成, 然后关闭冷浴, 在室温下自然升高反应釜内温度至室温, 使粗砂土中已形成的甲烷水合物充分分解.

粗砂土中甲烷水合物形成实验进行了 3 组共 10 次(“组”缩写为 G, “轮次”缩写为 R, “G1R1”即表示“第一组第一次实验”, 下同); 各设置了不同的降温速率开展粗砂土中甲烷水合物的形成实验研究. 为了减少实验因素带来的差异, 在甲烷水合物形成实验完成后, 将反应釜自然升温至室温, 使形成的甲烷水合物完全分解, 然后在新一轮实验中再次在一定的降温速率下形成甲烷水合物. 每组实验的含水率、初始温度及加入甲烷气体的压力值和每一次的实验降温速率(本文中提到的“降温速率”均指从开始降温到反应釜内温度初降至 0 °C 的降温速率, 单位为 °C/min)如表 1 所示.

将按照实验所需含水率配制好的粒径为 1~2 mm 的无级配含水砂粒装入反应釜, 布置好温度探头之后封闭反应釜. 然后对反应釜抽真空; 抽真空结

表 1 各组实验土体含水率、初始温度和压力及降温速率

Table 1 Details of the water contents, initial temperatures and pressures, and cooling rates

实验编号	含水率	初始条件		降温速率(°C/min)			
		压力值(MPa)	温度(°C)	R1	R2	R3	R4
G1	20%	5.35	20.5	0.179	0.040	0.187	0.201
G2	12.8%	5.20	20.5	0.209	0.046		
G3	6.5%	7.25	21.0	0.103	0.257	0.073	0.015

束后, 向反应釜内注入甲烷气体(纯度为 99.99%), 设置冷浴温度 -12 °C, 开启反应釜中心的热筒电源(20 V), 同时记录温度、压力数据. 设置低温到 -12 °C 是为了观察更低的温度是否会促进甲烷水合物的形成. 通过反应釜内压力的变化来判断甲烷水合物在粗砂土中的形成情况. 当反应釜内温度按照一定的降温速率降低到预定温度时, 且有足够甲烷水合物形成后, 关闭冷浴和热筒电源(有的分解过程未关闭热筒电源), 让反应釜内形成的甲烷水合物分解. 降温速率的控制通过设置冷浴程序来实现, 也即设定降温的幅度和所需时间来达到控制降温速率的目的. 冷浴在运行过程中会有小幅度的波动, 这导致最终获得的降温速率和预设置稍有差异. 在实验分析中我们采用实际获得的降温速率来对实验进行分析.

当反应釜内的压力在室温下回升到初始压力值并维持一小时以上不再升高时, 表明釜内的甲烷水

合物已经基本分解完毕. 然后再开始新一轮甲烷水合物的形成实验. 当在有形成水合物的水-气混合物中再次形成水合物时, 诱导时间会缩短, 这意味着水合物在系统中更容易形成, 这一现象被称为记忆效应. 记忆效应的机制目前还不是很清楚, 但大多数研究人员认为, 当水合物系统在给定压力下被加热到平衡温度以上一定程度时, 记忆效应将不会出现. Tohidi 等人认为, 当水合物系统在分解过程中被加热到平衡温度 6 °C 以上时, 记忆效应将会消失<sup>[17]</sup>. 本实验中, 每轮次的分解实验中, 系统都被加热至 20 °C 以上, 并维持 1 h 左右. 根据 Tohidi 等人的研究结论, 这样的实验设置可以避免记忆效应的出现.

实验中  $t$  时刻反应釜内的甲烷摩尔量  $n$  由以下公式得出:

$$n = \frac{PV}{ZRT},$$

其中,  $P$  为  $t$  时刻系统压力,  $V$  为  $t$  时刻系统内游离态甲烷所占体积, 由系统总体积减去砂土颗粒体积、水(冰)体积和水合物体积. 冰的密度为  $0.917 \text{ g/cm}^3$ <sup>[18]</sup>, 甲烷水合物的密度在  $273.15 \text{ K}$  时约为  $0.91 \text{ g/cm}^3$ <sup>[18]</sup>, 二者比较接近, 为简化计算, 我们对水的密度取值为  $1 \text{ g/cm}^3$ , 对冰和甲烷水合物的密度都取值为  $0.91 \text{ g/cm}^3$ .  $T$  为  $t$  时刻系统温度,  $Z$  为气体压缩系数, 可以通过 Peng-Robinson 状态方程得到. 计算中使用的甲烷气体的临界温度  $T_c = 191.15 \text{ K}$ , 临界压力  $P_c = 46.41 \text{ bar}$  ( $1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ ), 偏心因子  $\omega = 0.0115$ <sup>[19]</sup>.

### 3 实验分析

#### 3.1 实验过程

图 2 显示了第一组实验粗砂土中甲烷水合物形成和分解过程反应釜内温度和压力的变化特征. 从图中可以看出, 随着温度下降, 压力也迅速大幅度下降, 说明降温过程中甲烷水合物正在形成. 当反应釜

内温度升高时, 压力也逐渐升高, 说明形成的甲烷水合物逐渐分解. 甲烷水合物形成和分解过程中, 反应釜内温度和压力均有明显的一致性. 然而, 在第一组第 3 和 4 次升温过程中, 发现压力存在较大幅度的下降现象, 图 3 显示了第一组第 4 轮实验升温过程中压力下降的细节图.

对于水合物的形成来说, 压力越高、温度越低, 越有利于水合物的形成. 但是在本文的实验中, 在升高反应釜内温度的过程中, 随着土体融化, 冰融化为水时刻, 大部分轮次实验中都观察到了压力下降的现象, 且伴随有温度波动(图 3), 这说明在冰融化为水时甲烷水合物会出现二次形成现象. Kneafsey (2007) 等人在多孔介质中甲烷水合物形成和分解实验中也观察到了这样的现象<sup>[20]</sup>. 实验中所观察到的升温过程中压力下降的现象, 可能与甲烷在水中的溶解度变化有关. 一种可能的原因是在甲烷水合物的形成过程中, 一部分水可能被形成的甲烷水合物阻隔, 失去了与外部甲烷气体之间的接触, 产生了含

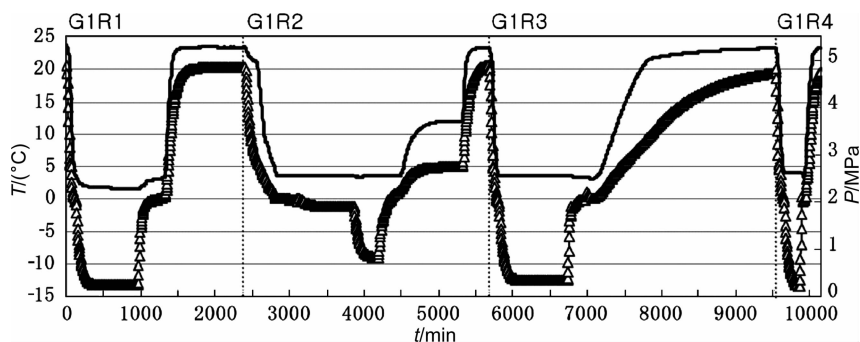


图 2 第一组实验甲烷水合物形成和分解过程  
空心三角形代表温度, 黑线代表压力.

Fig. 2 The methane hydrate formation and dissociation processes of experiment G1  
The hollow triangle represents the temperature and the black line represents the pressure.

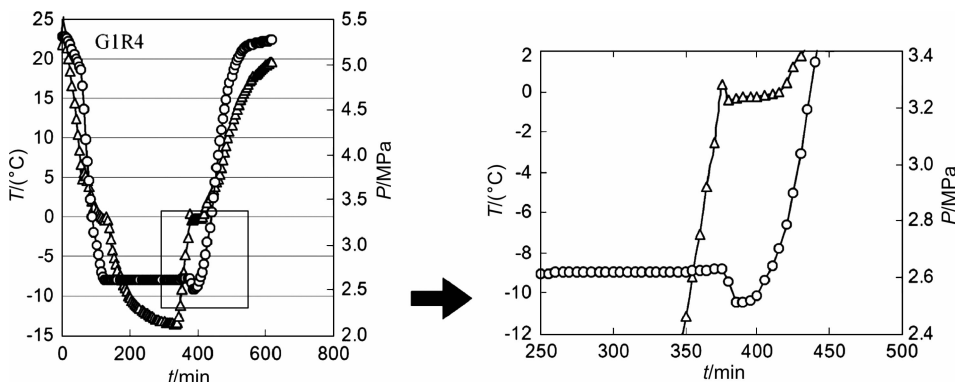


图 3 升温过程中压力下降的现象  
空心三角形代表温度, 空心圆点代表压力.

Fig. 3 The pressure decline while raising the temperature

The hollow triangle represents the temperature and the hollow round represents the pressure.

有已溶解的甲烷气体的隔离水包. 升温会导致甲烷气体在水中的溶解度降低, 那么隔离水包中的甲烷变得过压而突破阻隔的水合物层, 这就增加了水相和气相之间的接触, 因而促使了新的甲烷水合物形成. 另外一种可能的原因是因为在升温过程中, 水中的甲烷在一瞬间内突然变得过饱和, 这就增大了形成甲烷水合物的驱动力, 促使了一定量的甲烷水合物的形成.

### 3.2 实验结果分析

#### 3.2.1 降温速率对甲烷水合物形成的影响

天然气水合物形成并不是以一个恒定的速率进

行的, 而是以偶发性、不均匀的方式进行的<sup>[18]</sup>. 在实验中, 我们发现绝大部分甲烷水合物形成在反应釜内温度降到 0 °C 之前已基本全部完成. 表 2 显示了反应釜内温度降到 0 °C 前甲烷水合物形成时所消耗的甲烷气体占总消耗量的百分比. 从表 2 可以看出, 在反应釜内温度降到 0 °C 之前, 几乎所有实验中甲烷水合物的形成已达到 90% 以上, 这意味着冻结过程中仅有少量甲烷水合物形成.

图 4 显示了粗砂土中水转化为甲烷水合物的转化率与反应釜内从开始降温到降至 0 °C 时的降温速率之间的关系. 从图 4 可以看出, 降温速率与粗砂土

表 2 反应釜内温度降到 0 °C 时消耗的甲烷气体占总消耗量的百分比

Table 2 The percentages of methane consumption before the temperature inside the vessel decreasing to 0 °C

实验编号	G1				G2		G3			
	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R1	R2	R3	R4
百分比(%)	90.4	99.9	95.2	99.0	85.2	95.6	89.6	93.8	97.8	94.9

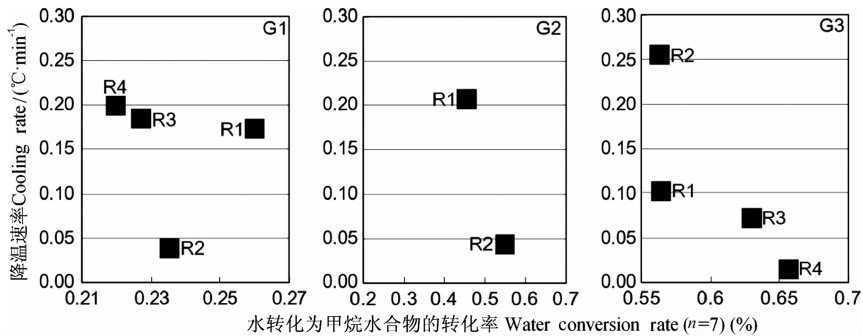


图 4 降温速率和水转化为甲烷水合物的转化率关系图

Fig. 4 The relationships between the cooling rate and the conversion rate from water to methane hydrate

中水转化为甲烷水合物的转化率基本呈反比关系, 降温速率越低, 粗砂土中水转化为甲烷水合物的转化率越高. 但在第一组实验中第二次(G1R2)实验降温过程出现了异常, 这一异常可能与反应釜在该轮次实验中, 长时间维持釜内温度在 0 °C 附近和这一轮次中相对较慢的降温速率有关. 第三组实验中, 第一次(G3R1)和第二次(G3R2)实验的降温速率差别较大, 但是它们的水转化为甲烷水合物的转化率却非常接近, 这一结果可能与实验因素有关, 需要进一步探讨.

#### 3.2.2 降温过程中甲烷气体消耗速率的变化

为了分析降温过程甲烷水合物形成时甲烷气体消耗速率的变化特征, 本文提出了用甲烷气体消耗速率峰值出现时刻( $T_{C_{max}}$ )与从开始降温到反应釜内温度降到 0 °C 的总耗时( $T_w$ )的比值( $T_{C_{max}}/T_w$ )

来描述降温速率对粗砂土中甲烷水合物形成的影响. 甲烷气体消耗速率是指前一时刻与后一时刻系统中甲烷气体减少的物质的量( $\Delta n$ )与两个时刻之间时长的比值, 当甲烷气体消耗速率出现峰值时, 说明甲烷水合物正在大量形成.

图 5 显示了第一组实验(G1)甲烷气体消耗速率的变化情况. 从图 5 可以看出, 甲烷水合物形成过程中, 甲烷气体消耗速率的峰值( $C_{max}$ )都出现在反应釜内温度降到 0 °C 之前, 冻结过程对甲烷水合物的形成影响较小, 这一现象在所有 3 组实验中均有出现.

图 6 显示了各组实验中  $T_{C_{max}}/T_w$  和水转化为甲烷水合物的转化率关系. 从图 6-G1 可以看出, 随着冻融过程的进行,  $T_{C_{max}}/T_w$  逐渐升高, 甲烷水合物转化逐渐减小; 图 6-G2 看出, 随着冻融过程的进

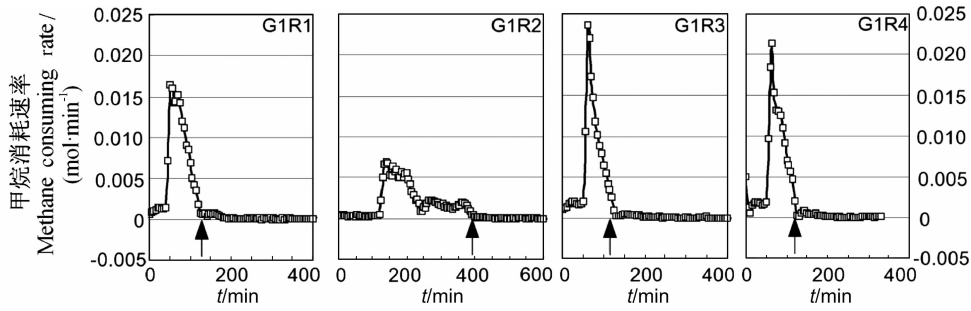
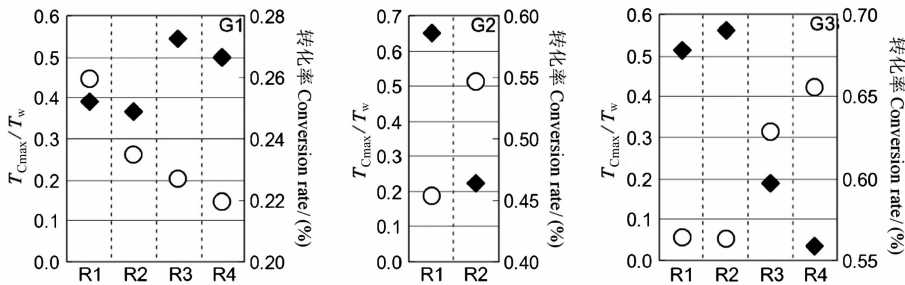
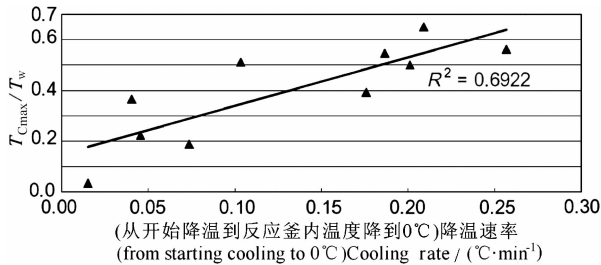


图5 第一组实验(G1)甲烷消耗速率变化

箭头指示处为反应釜内温度降到 0 °C 的时刻。

Fig. 5 The methane consumption rates of G1

The black arrow indicates the occasion when the temperature inside the vessel reaches 0 °C.

图6  $T_{Cmax}/T_w$  (黑色菱形)与水转化为甲烷水合物的转化率(空心圆点)变化情况Fig. 6 The relationships between the  $T_{Cmax}/T_w$  (the black diamond) and the conversion rate from water to methane hydrate (the hollow round)图7  $T_{Cmax}/T_w$  与降温速率关系图Fig. 7 The relationship between  $T_{Cmax}/T_w$  and the cooling rate

行,  $T_{Cmax}/T_w$  降低, 甲烷水合物转化率是增大的; 图 6-G3 表现出了相同的规律. 这说明随着  $T_{Cmax}/T_w$  降低, 甲烷水合物的转化率逐渐增大. 然而, 甲烷水合物形成 90% 以上是在温度降低至 0 °C 之前完成的, 冻结过程实际上可能对甲烷水合物的形成没有太大影响, 甲烷水合物的形成主要受到降温速率的影响. 图 7 显示了  $T_{Cmax}/T_w$  与降温速率的关系. 从图 7 可以看出, 降温速率与  $T_{Cmax}/T_w$  基本呈正比, 降温速率越慢,  $T_{Cmax}/T_w$  越小, 甲烷水合物转化率越高.

## 4 结 论

本文通过 3 组 10 次降温过程对粗砂土中甲烷水合物形成的实验分析, 并根据所提出的甲烷气体消耗速率的计算结果, 得出以下结论:

(1) 伴随着反应釜内温度降低, 反应釜内压力具有明显的下降过程, 同时在冻结土体融化时发现压力降低、温度降低的现象, 水合物分解过程中存在二次形成现象.

(2) 在粗砂土甲烷水合物的形成过程中, 绝大部分的甲烷水合物在反应釜内温度降低到 0 °C 之前已经形成, 甲烷气体消耗速率的峰值都出现在反应釜内温度降低到 0 °C 之前.

(3) 甲烷气体消耗速率峰值出现的时刻和温度降到 0 °C 的总耗时的比值 ( $T_{Cmax}/T_w$ ) 与从开始到反应釜内温度降到 0 °C 的降温速率之间的关系呈正比, 降温速率越慢,  $T_{Cmax}/T_w$  越小, 这样甲烷水合物转化率会越高.

## 参考文献(References)

- [1] Sloan E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, 2003, **426**:353~359
- [2] Kvenvolden K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proceeding of National Academy of Science Colloquium, USA*, 1999, **96**:3420~3426
- [3] Collett T S. Energy resource potential of natural gas hydrates. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 2002, **86**(11):1971~1992
- [4] Dallimore S R, Collett T S. Intrapermafrost gas hydrate from a deep corehole in the Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada. *Geology*, 1995, **23**:527~530
- [5] Yakushev V S, Chuvilin E M. Natural gas and gas hydrate accumulations within permafrost in Russia. *Cold Regions Science and Technology*, 2000, **31**:189~197
- [6] 伊海生, 时志强, 刘文均等. 青藏高原多年冻土区天然气水合物形成潜力及远景. *西藏地质*, 2002, **20**(1):45~52  
Yi H S, Shi Z Q, Liu W J, et al. The potential and perspective of natural gas hydrate in the permafrost region of Qinghai-Tibet Plateau. *Tibetan Geology* (in Chinese), 2002, **20**(1):45~52
- [7] 黄 朋, 潘桂棠, 王立全等. 青藏高原天然气水合物资源预测. *地质通报*, 2002, **21**(11):794~798  
Huang P, Pan G T, Wang L Q, et al. Prospect evaluation of natural gas hydrate resources on the Qinghai-Tibet Plateau. *Geological Bulletin of China* (in Chinese), 2002, **21**(11):794~798
- [8] 刘怀山, 韩晓丽. 西藏羌塘盆地天然气水合物地球物理特征识别与预测. *西北地质*, 2004, **37**(4):33~38  
Liu H S, Han X L. Geophysical recognition and prediction of natural gas hydrates in Qiangtang basin of Tibet. *Northwestern Geology* (in Chinese), 2004, **37**(4):33~38
- [9] 陈多福, 王茂春, 夏 斌. 青藏高原冻土带天然气水合物的形成条件与分布预测. *地球物理学报*, 2005, **48**(1):165~172  
Chen D F, Wang M C, Xia B. Formation condition and distribution prediction of gas hydrate in Qinghai-Tibet Plateau permafrost. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 2005, **48**(1):165~172
- [10] Catthro D S. Specialized deep core testing of samples from the cross-delta transect. In: Dallimore S R, Matthews J V. The Mackenzie Delta Borehole Project, 1977. Environmental Studies Research Funds Report, 135
- [11] Clennell M B, Hovland M, Booth J S. Formation of natural gas hydrates in marine sediments 1. Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties. *Journal of Geophysical Research*, 1999, **104**(B10):22985~23003
- [12] Zhang W, Wilder J W, Smith D H. Interpretation of ethane hydrate equilibrium data for porous media involving hydrate-ice equilibria. *Thermodynamics*, 2002, **48**(10):2324~2331
- [13] Chuvilin E M, Kozlova E V, Skolotneva T S. Experimental simulation of frozen hydrate-containing sediments formation. Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway, 2005
- [14] 吴青柏, 蒲毅彬, 蒋观利等. 冻结粗砂土中甲烷水合物形成 CT 实验研究. *天然气地球科学*, 2006, **17**(2):239~243  
Wu Q B, Pu Y B, Jiang G L, et al. Experimental research of formation process of methane hydrate in freezing coarse-grain sand by computerized tomography. *Natural Gas Geoscience* (in Chinese), 2006, **17**(2):239~243
- [15] 吴青柏, 蒲毅彬, 蒋观利. X 射线断层扫描系统研究甲烷水合物形成和分解过程. *自然科学进展*, 2006, **16**(1):61~65  
Wu Q B, Pu Y B, Jiang G L. Formation and dissociation processes researched by computerized tomography. *Progress in Natural Science* (in Chinese), 2006, **16**(1):61~65
- [16] 李 刚, 李小森, 唐良广等. 降温模式对甲烷水合物形成的影响. *过程工程学报*, 2007, **7**(4):723~727  
Li G, Li X S, Tang L G, et al. Experimental study on the effect of temperature cooling profile on methane hydrate formation. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2007, **7**(4):723~727
- [17] Buchanan P, Soper A K, Thompson H, et al. Search for memory effects in methane hydrate: structure of water before hydrate formation and after hydrate decomposition. *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**:164507
- [18] Sloan E D. *Clathrate Hydrates of Natural Gas* (Second Edition). New York: Marcel Bekker Inc., 1990
- [19] Barth G A. Methane gas volume expansion ratios and ideal gas deviation factors for the deep-water Bering Sea Basins. U.S. Geological Survey, Open-File Report 2005-1451, 2005
- [20] Kneafsey T J, Tomutsa L, Moridis G J, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2007, **56**:108~126

(本文编辑 何 燕)