

张 鹏, 吴青柏, 王英梅. 饱和粗砂、粉土内甲烷水合物形成与分解过程中的水分迁移规律. 地球物理学报, 2011, 54(4): 1071~1078, DOI: 10.3969/j.issn.0001-5733.2011.04.022

Zhang P, Wu Q B, Wang Y M. Water transfer rules during methane hydrate formation and dissociation inside saturated coarse sand and loess. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 2011, 54(4): 1071~1078, DOI: 10.3969/j.issn.0001-5733.2011.04.022

## 饱和粗砂、粉土内甲烷水合物形成与 分解过程中的水分迁移规律

张 鹏, 吴青柏, 王英梅

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

**摘 要** 用可探测土壤水分变化的 pF-meter 探头组装了新型水合物研究设备, 并对两种饱和介质内甲烷水合物形成与分解过程中的水分迁移规律进行研究, 以期能为为进一步探索多孔介质内甲烷水合物形成与分解机制提供参考. 通过实验发现相同条件下, 不同饱和介质内生成的甲烷水合物形态存在较大差异, 且形成过程中的水分迁移规律也不同; 水合物分解过程表现出的水分迁移规律与水合物常规分解事实相悖, 其具体原因仍需做进一步研究.

**关键词** 饱和, 甲烷水合物, 形成与分解过程, 水分迁移

DOI: 10.3969/j.issn.0001-5733.2011.04.022

中图分类号 P631

收稿日期 2009-07-27, 2011-02-28 收修定稿

### Water transfer rules during methane hydrate formation and dissociation inside saturated coarse sand and loess

ZHANG Peng, WU Qing-Bai, WANG Ying-Mei

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

**Abstract** In order to understand the kinetics mechanism of methane hydrate formation and dissociation inside porous media more comprehensively, a novel research apparatus with three pF-meter sensors which could detect water changes of soil was designed and manufactured and the water transfer rules during methane hydrate formation and dissociation inside two different saturated media were studied with the novel apparatus. It was experimentally proved that under the same formation condition, there were obvious differences in methane hydrate formation configuration and water transfer rules between inside the saturated coarse sand and inside the saturated loess during the same hydrate formation processes. During hydrate dissociation processes, the water transfer rules were abnormal and inconsistent with the conventional methane dissociation facts, which needed more studies to find out the real reasons.

**Keywords** Saturated, Methane hydrate, Formation and dissociation, Water transfer

## 1 引言

天然气水合物是一种由天然气与水形成的非化学计量的笼型化合物,水分子通过氢键形成具有一定尺寸的晶格空穴,相对较小的气体分子则包容在空穴之中<sup>[1]</sup>.到目前为止自然界中已发现的水合物结构有三种:结构 I、II 和 H 型<sup>[1]</sup>.天然气水合物能量密度很高,标准条件下,1 体积水合物可释放 164 体积天然气和 0.8 体积纯水<sup>[2]</sup>.经研究,天然气水合物在自然界中储量巨大,资源量在  $10^{15} \sim 10^{17} \text{ m}^3$  甲烷气(常温常压)范围内<sup>[3]</sup>,全球天然气水合物中甲烷碳含量相当于传统化石能源(煤、石油、天然气、油页岩等)碳总贮量的两倍<sup>[4~7]</sup>.

天然沉积物的成分非常复杂,可明显影响赋存于其中的水合物性质,而人们目前对沉积物中天然气水合物的形成与分解性质了解还不是很充分<sup>[8]</sup>,因此有必要在多孔介质中进行有关模拟实验研究<sup>[9]</sup>.另外,经研究发现,海洋沉积物中天然气水合物储量比冻土区水合物储量大得多,但是冻土区蕴藏的天然气水合物浓度更高<sup>[10]</sup>,我国的青藏高原多年冻土区就可能蕴藏丰富的天然气水合物<sup>[11,12]</sup>,且自然界中分布最广泛的是甲烷水合物<sup>[13]</sup>,因此介质内甲烷水合物形成与分解性质研究,可为未来合理开发利用这种储量巨大的非常规能源提供一定的理论指导.

多孔介质中天然气水合物的形成会引起介质内水分迁移<sup>[14]</sup>,且自然界中有大量甲烷水合物赋存于含水量很高的海底沉积物中<sup>[15,16]</sup>,因此对甲烷水合物形成与分解过程中介质内水分迁移规律进行研究,有助于更好地了解介质内甲烷水合物的形成与分解机制.目前, Timothy<sup>[17]</sup>、Shigeki Jin<sup>[18]</sup>、Tatsuji Kawasaki<sup>[19]</sup>、吴青柏<sup>[20,21]</sup>等已经利用 CT 技术开展了多孔介质中水合物形成和分解过程中的水分变化研究,但这些研究主要是从外部观测水分变化,不能在介质内部直接探测.为了能更深入地了解介质内水合物形成与分解过程中水分变化,我们将一种可探测土壤内部水分变化的 pF-meter 探头应用于水合物实验中,以直接探测水合物形成与分解过程中介质内水分迁移规律.

## 2 实验装置及实验方法

### 2.1 实验装置

如图 1 所示,本实验装置由供气系统、反应系统

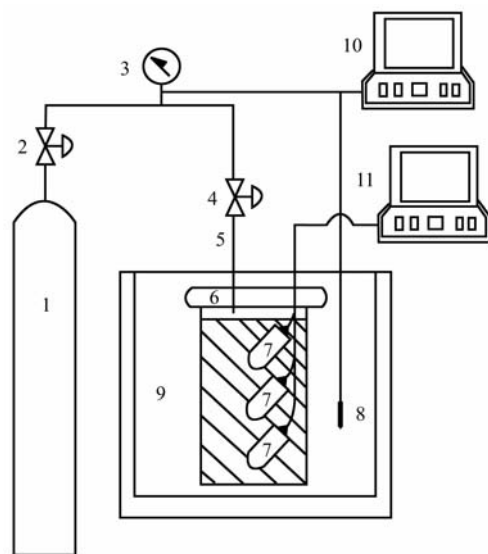


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

和数据采集系统三部分组成.供气系统由储气钢瓶 1 组成,内盛纯度为 99.99% 甲烷气体;反应系统由低温水浴槽 9(杭州雪中碳恒温技术有限公司)、低温水浴温度探头 8 和高压反应釜 6 及置于釜中介质内的三支 pF-meter 探头 7(德国生产)组成;数据采集系统由两台计算机组成,计算机 10 采集压力( $0 \sim 10 \pm 0.02 \text{ MPa}$ )和水浴温度( $-20 \sim 30 \pm 0.02 \text{ }^\circ\text{C}$ )参数,时间间隔 1 min,计算机 11 采集三支 pF-meter 探头 7 的 pF 值和反应釜 6 中介质内部温度参数,时间间隔 2 min.

pF-meter 探头是本装置的核心部件,这种探头起初被用来探测土壤基质势,其 pF 值与土壤水含量呈绝对线性关系,伴随土壤水含量增加,pF 值逐渐降低,土壤饱和时 pF 值显示 0<sup>[22]</sup>.这种探头已被我们成功应用于此前的水合物初步实验研究<sup>[23]</sup>.

### 2.2 实验方法

实验所用介质为粗砂与粉土(兰州黄土),介质条件列于表 1.实验开始前,首先用蒸馏水对定量介质反复冲洗,然后浸泡 48 h,  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干后用蒸馏水调节介质含水率到饱和态,之后将具均一含水率的饱和介质装入高压反应釜,同时将三支 pF-meter 探头分别埋于介质内中心处的上、中、下三个位置(图 1),三探头分别位于介质表层以下 3、6、9 cm 处(表 1),可分别探测介质内上、中、下三个位置的水分变化,因此根据这三个位置的水分变化可推断实验过程中的介质内水分迁移规律.实验开始时先对高压反应釜抽真空,之后向釜内缓慢充入甲烷气体,气体由供气系统通过控制阀 2、4 及气体压力计 3 后充入

表 1 介质实验条件

Table 1 Experimental condition of porous media

介质种类	粒径 (mm)	质量 (g)	含水率 (%)	样高 (cm)	上探头埋深 (cm)	中探头埋深 (cm)	下探头埋深 (cm)
粗砂	1~2	1445	14	12	3	6	9
粉土	$34.5 \times 10^{-3}$	1150	35	12	3	6	9

反应釜 6(图 1),达到一定压力后调节水浴温度至 12℃,在 12℃稳定一段时间使甲烷气体充分溶解后,迅速降温至 0.5℃(理论相平衡压力 2.73 MPa),使水合物在介质内形成.水合物形成过程结束并在 0.5℃稳定一段时间后,以 3℃/h 升温速率将温度由 0.5℃升至 12℃(理论相平衡压力 9.02 MPa)以充分分解水合物.数据采集系统对整个实验过程中的压力、水浴槽温度、pF 值、反应釜中介质内部温度参数进行采集并记录.水合物形成与分解实验完成后,重复水合物形成实验操作,反应结束后迅速释放釜内高压

甲烷气体,打开反应釜直接观察不同介质内水合物的生成形态并采集照片以便进行比较.

### 3 实验结果及讨论

#### 3.1 不同介质内的水合物生成形态

为了观察饱和粗砂、粉土内甲烷水合物的形成状态,将介质装入高压反应釜,充入高压甲烷气体并稳定一段时间后,进行 12℃至 0.5℃的降温操作以在介质内形成甲烷水合物,形成过程结束后,释放釜内高压甲烷气,打开反应釜直接观察不同介质内水合物形态,在开釜过程中介质内部分水合物已开始分解,但至水合物完全分解仍需一段时间,因而水合物部分分解不会影响对其生成形态的观察及照片采集.图 2 为开釜后观察到的水合物形态,由照片看出,经过相同的形成条件,饱和粗砂与饱和粉土内的水合物生成形态存在较大差异:粗砂内的水合物主

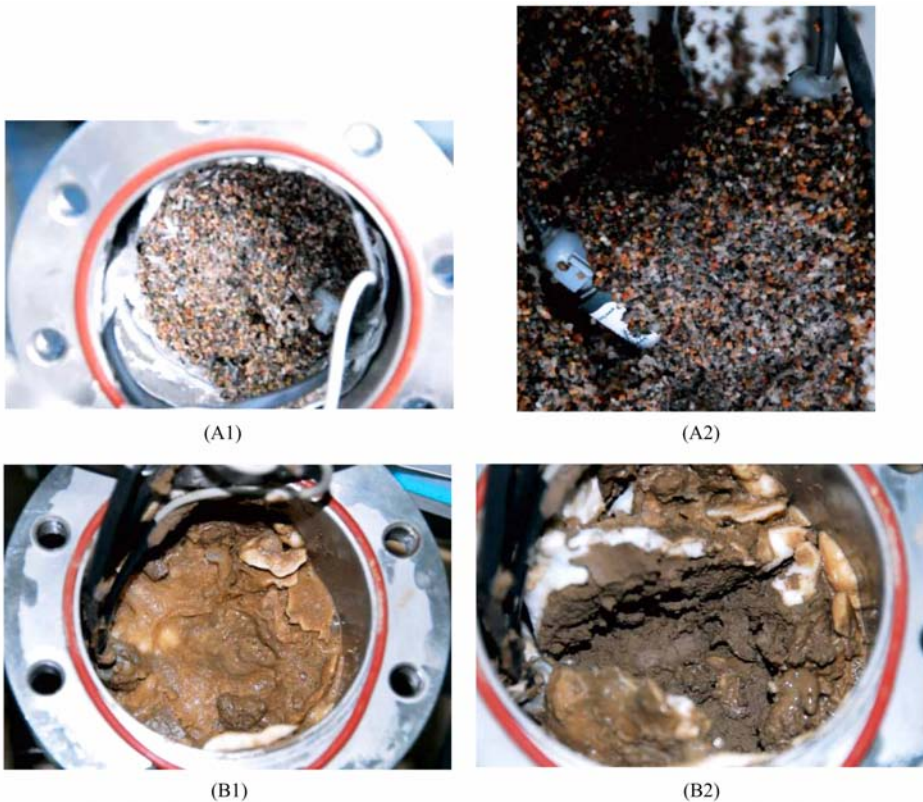


图 2 饱和粗砂、粉土内生成的甲烷水合物形态

(A1)粗砂内水合物形成的釜内照片;(A2)粗砂内水合物形成的釜外照片;

(B1)粉土内水合物形成的釜内表层照片;(B2)粉土内水合物形成的釜内深层照片.

Fig. 2 Photographs of methane hydrate formation configuration inside saturated coarse sand and loess

(A1) Photograph of hydrate formation configuration in coarse sand inside reaction cell;

(A2) Photograph of hydrate formation configuration in coarse sand outside reaction cell;

(B1) Photograph of hydrate formation configuration on surface layer of loess;

(B2) Photograph of hydrate formation configuration on deep-seated locations of loess.

要形成于介质上半部(图 2(A1)),且呈分散状均匀分布于粗砂孔隙之中(图 2(A2)),粗砂下部分湿润而无水合物存在;粉土内形成的水合物位于粉土表层之上,呈薄层状(图 2(B1)),水合物形成的渗透范围很小,全部形成于表层粉土处(图 2(B2)).差异的产生原因是:粗砂颗粒粒径大(1~2 mm),对其内水分的吸持作用弱,在反应釜内充入高压气体后的稳定过程中粗砂内上部水分会向下流动,使粗砂上部呈现非饱和状态,甲烷气体与上部非饱和粗砂内水分充分接触,因而在降温过程中甲烷水合物容易在上部非饱和的粗砂内形成,并且伴随水合物不断形成,上部非饱和粗砂内孔隙逐渐被水合物堵塞,限制了粗砂下部水分与甲烷气体的接触,从而抑制下部粗砂内水合物形成,因此开釜后观察到粗砂下部湿润但是没有水合物存在,另外这也可能与介质内存在的微孔隙有关;粉土颗粒粒径很小( $34.5 \times 10^{-3}$  mm),对其内水分具有很强吸持作用,在气体充入反应釜后的稳定过程中粉土内水分不向下流,甲烷气体与粉土上部水分充分接触,因此在降温过程中甲烷水

合物在粉土表层形成,且水合物的形成在粉土内的渗透范围很小.此外,水合物在不同介质内生成形态不同而在介质下部较深范围内均未形成天然气水合物,这一点可能还与甲烷气体向下(深处)运移(扩散速度)规律有关,可为自然界中天然气水合物产状受介质孔隙大小约束提供理论依据.

### 3.2 饱和粗砂内甲烷水合物形成与分解过程中的水分迁移

图 3 为降温过程中粗砂内上、中、下三位置的温度及 pF 值变化.图 3 中温度变化曲线显示,温度降至  $5.1^{\circ}\text{C}$  时,上部温度显著升高,说明甲烷水合物此时在粗砂上部形成并释放大热量,此时的压力条件为  $7.53 \text{ MPa}$ ,由于甲烷水合物在多孔介质内形成时不需要很长的诱导时间,因而水合物在实验中可以迅速形成<sup>[24]</sup>.中、下部温度曲线无异常变化,说明粗砂中、下部分内无水合物形成.温度在  $0 \sim 2.5 \text{ h}$  内由  $12^{\circ}\text{C}$  降至  $0.5^{\circ}\text{C}$ ,之后于  $0.5^{\circ}\text{C}$  稳定一段时间.图中 pF 值曲线变化显示甲烷水合物在粗砂上部的形成引起了介质内不同位置上水分的明显变化.

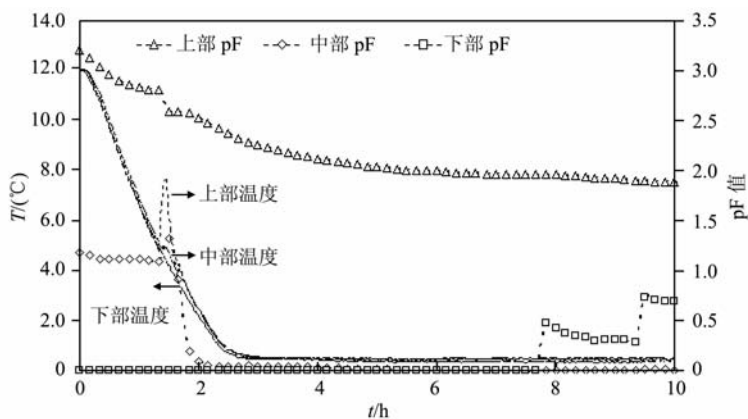


图 3 降温过程中饱和粗砂内温度、pF 值变化

Fig. 3 Temperature and pF value changes inside saturated coarse sand during temperature reducing process

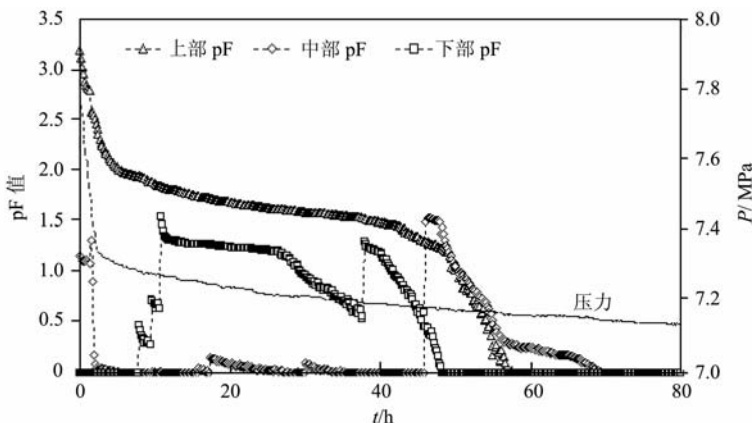


图 4 饱和粗砂内甲烷水合物形成过程中的压力、pF 值变化

Fig. 4 Gas pressure and pF value changes inside saturated coarse sand during methane hydrate formation

图 4 为水合物形成过程中 pF 值及压力变化情况. 如图所示, 开始降温操作前, 粗砂上、中、下三位置的初始 pF 值分别为 3.16、1.12、0. 考虑到介质饱和时的 pF 值应为 0, 因此初始 pF 值显示实验开始前粗砂内的上、中部分已变为非饱和, 其原因是降温之前反应系统要在  $12^{\circ}\text{C}$ 、7.8 MPa 的环境中稳定一段时间, 使甲烷气体与粗砂内水分充分接触, 高压气体会剧烈压缩介质, 使其内孔隙变形, 介质内水分被挤出孔隙并向下聚集, 使粗砂上部呈现非饱和态, 而下部呈现过饱和状态. 降温时, 温度在  $0\sim 6\text{h}$  内由  $12^{\circ}\text{C}$  降至  $0.5^{\circ}\text{C}$ , 粗砂上部 pF 值由 3.16 降至 1.98, 中部 pF 值由 1.12 升至 1.45 后骤降至 0, 下部 pF 值始终为 0, 原因是温度降低过程中甲烷水合物首先在粗砂上部形成(图 3), 周围水分则迅速向具有较低吉布斯自由能的水合物表面移动<sup>[25]</sup>, 因此水合物的形成会对粗砂中部的的水分产生一种抽吸力, 将粗砂中部分水分向上抽吸至粗砂上部. 由三条 pF 值曲线变化规律可看出, 水合物形成过程中粗砂内的水分按由中部至上部、由下部至中部的顺序迁移, 从而使中部 pF 值经过骤升后迅速降为 0. 然而由于下部粗砂水分呈过饱和状态, 因此粗砂下部的 pF 值在整个过程中始终为 0. 温度稳定于  $0.5^{\circ}\text{C}$  后, 上部 pF 值在  $6\sim 15\text{h}$  内持续降低, 下部 pF 值出现了几次跳跃, 中部 pF 值始终保持于 0, 说明温度稳定后甲烷水合物在压力驱动力作用下继续形成并将下部水分经中部向上部抽吸.  $15\sim 25\text{h}$ , 上、下部 pF 值持续缓慢下降, 而中部 pF 值出现几次跳跃, 说明水合物形成范围此时已扩展到粗砂中部, 中部粗砂开始失水.  $25\sim 37\text{h}$ , 水合物形成过程趋于结束, 由水

合物形成产生的对粗砂下部水分的抽吸作用降低, 水分开始向下回流, 下部 pF 值迅速下降. 下部和中部 pF 值在 38 h 和 46 h 分别又出现一次大的跳跃, 显示水合物此时在粗砂下部和中部位置又经历一次剧烈形成. 之后, 水合物形成过程基本结束, 由水合物形成引起的对水分的抽吸作用逐渐消失, 水分开始回流, 因此下部 pF 经历 38 h 处的跳跃后迅速降到 0, 而此后粗砂上部、中部的 pF 值也均迅速降到 0. 另外, 图 4 中的压力曲线变化显示,  $0\sim 2.5\text{h}$  时间内, 伴随温度迅速降低甲烷气体压力迅速下降, 2.5 h 后温度稳定维持于  $0.5^{\circ}\text{C}$ , 水合物在压力驱动力作用下继续形成并消耗甲烷气体, 气体压力持续缓慢下降.

形成过程结束且反应系统在  $0.5^{\circ}\text{C}$  稳定一段时间后, 以  $3^{\circ}\text{C}/\text{h}$  升温速率将温度由  $0.5^{\circ}\text{C}$  升至  $12^{\circ}\text{C}$  以分解粗砂内甲烷水合物. 如图 5 所示, 当温度在 91 h 升至  $10.5^{\circ}\text{C}$  时, 粗砂上部、中部的温度曲线开始明显偏离线性升温规律, 说明水合物开始分解并吸收大量热量, 此时的压力条件为 7.42 MPa, 而下部温度曲线无明显变化, 说明甲烷水合物之前仅在粗砂上、中部位置形成, 下部没有形成水合物. 图中压力曲线变化显示, 水合物分解过程中不断释放甲烷气体, 使系统气体压力剧烈上升. 另外, 值得注意的是, 伴随水合物分解, 粗砂内三个位置的 pF 值均显著升高并最终稳定维持于 1.5 以上, 这种现象与水合物分解后仅产生液态水和甲烷气体会使 pF 值降低的常规事实相悖, 其原因需今后进一步的研究来探索. 100 h 后, 缓慢释放反应系统内甲烷气体, 整个实验结束.

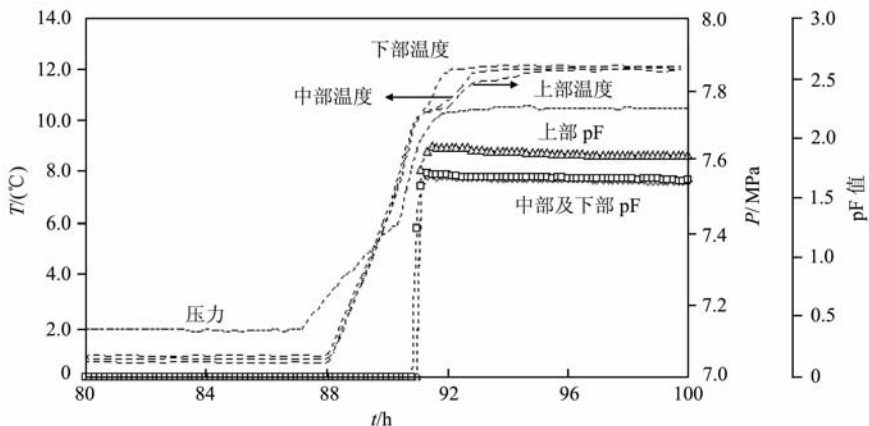


图 5 饱和粗砂内甲烷水合物分解过程中的温度、压力、pF 值变化

Fig. 5 Temperature, gas pressure and pF value changes inside saturated coarse sand during methane hydrate dissociation

### 3.3 饱和粉土内甲烷水合物形成与分解过程中的水分迁移

采用与粗砂内水合物形成与分解相同的实验程序,在饱和粉土内进行甲烷水合物的形成与分解.图6为降温过程中饱和粉土内温度及 pF 值变化.由图看出,降温过程中粉土下、中、上三位置处的 pF 值分别在 3.1 h、6.1 h、6.4 h 处出现跳跃,温度曲线只在 6.4 h 处升高.上述现象出现的原因是降温过程中饱和粉土内水合物只在粉土表层形成(图 2),水合物形成引起对水分的强烈抽吸,将粉土内水分由下部抽吸至表层,下部粉土首先变为非饱和,然后抽吸中部水分,最后消耗上部水分,粉土上部最终也变为非饱和.在整个降温过程中只有上部温度在 6.4 h 时升高,这是由上部探头附近粉土内水合物形成放热引起,而 3.1 h、6.1 h 处的温度无明显异常,其原因是粉土表层水合物的形成范围此时还没有延伸至探头处.

图 7 为温度由 12℃ 降至 0.5℃ 并在 0.5℃ 稳定的水合物整个形成过程中的压力及 pF 值变化.0~6.5 h,水合物在粉土表层形成并不断抽吸粉土下、中部水分,之后消耗粉土上部水分,因此三位置处的 pF 值在此过程中骤然上升.与粗砂内水合物形成过程(图 4)类似,水合物形成过程趋于结束时,由水合物形成引起的对水分的抽吸作用开始下降,水分开始回流,pF 值下降.图 7 中的压力曲线变化显示,伴随温度由 12℃ 降至 0.5℃,气体压力由 8.2 MPa 降至 7.2 MPa,之后压力降低幅度较小,说明饱和粉土内水合物形成过程主要集中于温度降低阶段,之后的形成反应变缓,对水分的抽吸作用减弱,使得粉土中部水分较快回流,因此中部 pF 值最先下降并降至 0,然后是粉土上部水分回流,最后是下部水分.温度稳定于 0.5℃ 时气体压力依然持续下降(图 4),说明温度稳定后粉土内水合物在压力驱动力作用下持续形成.粉土中三个 pF 值降至 0 的先后顺

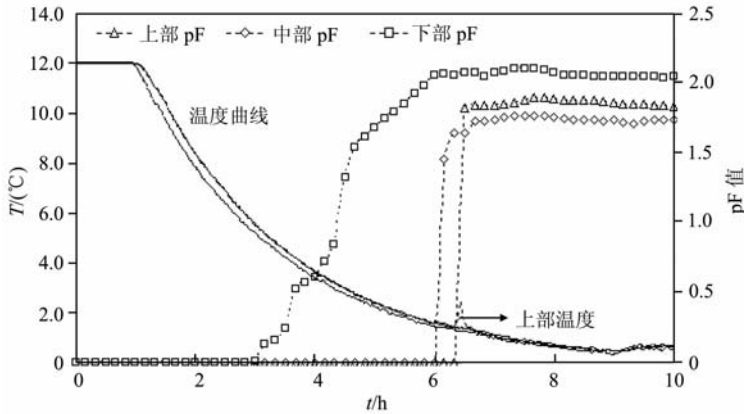


图 6 降温过程中饱和粉土内的温度、pF 值变化

Fig. 6 Temperature and pF value changes inside saturated loess during temperature reducing process

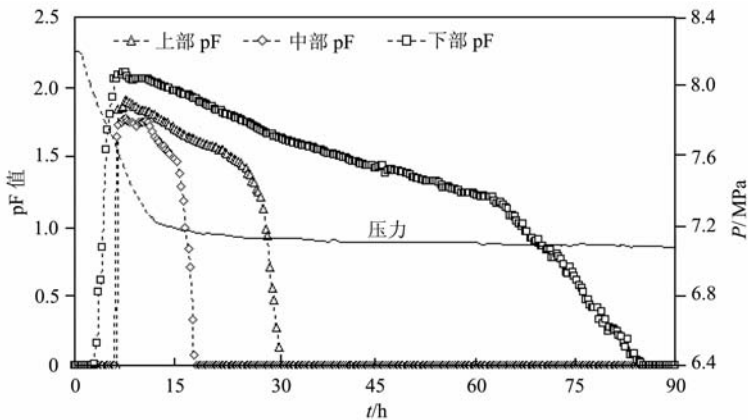


图 7 饱和粉土内甲烷水合物形成过程中的压力、pF 值变化

Fig. 7 Gas pressure and pF value changes inside saturated loess during methane hydrate formation

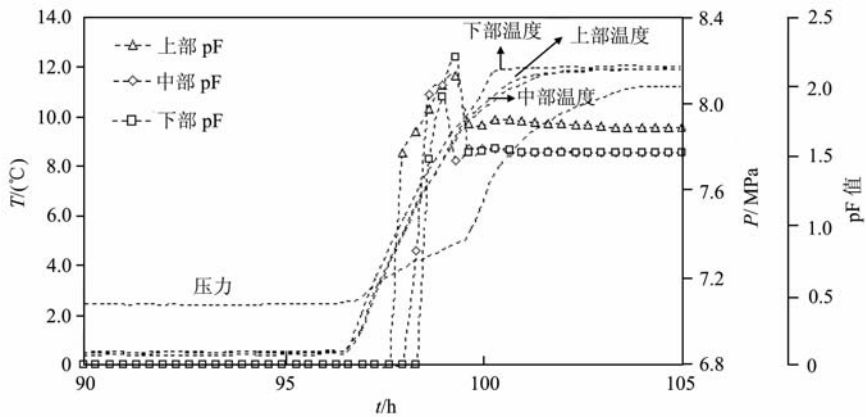


图 8 饱和粉土内甲烷水合物分解过程中的温度、压力、pF 值变化

Fig. 8 Temperature, gas pressure and pF value changes inside saturated loess during methane hydrate dissociation

序与粗砂中的 pF 值降低规律(图 4)明显不同,其原因可能是,由于粉土对水分的吸持作用强,上部水分向下流动的速率慢,因此使得水合物形成反应结束后,粉土下部 pF 值最后降至 0,而粗砂中的下部 pF 值却最先降至 0.

水合物形成过程最终结束后,用  $3^{\circ}\text{C}/\text{h}$  升温速率将温度由  $0.5^{\circ}\text{C}$  升至  $12^{\circ}\text{C}$  以分解粉土内甲烷水合物,图 8 为分解过程中温度、压力及 pF 值变化.由图中温度曲线变化可看出,温度升至  $10.2^{\circ}\text{C}$  时,粉土上、中部温度开始明显偏离线性升温规律,此时气体压力骤然上升,说明水合物开始分解,吸收大量热量并释放甲烷气体,此时的压力条件为  $7.42\text{ MPa}$ .与粗砂内水合物分解过程(图 5)类似,伴随水合物分解粉土内三位置的 pF 值均骤然上升并最终同样稳定维持于 1.5 以上,这同样可能与水合物分解后在水中产生的残存笼型结构有关,而与粗砂内水合物分解过程不同的是,粉土内 pF 值在水合物开始分解之前的升温阶段就开始升高,说明水合物分解过程中的 pF 值异常升高与介质种类存在一定的关系,其具体原因仍需做进一步的研究.105h 后,释放甲烷气体,整个实验结束.

### 3.4 不同介质内水合物形成、分解条件

据图 3 中的温度曲线变化,可判断饱和粗砂内水合物形成条件为  $5.1^{\circ}\text{C}$ 、 $7.53\text{ MPa}$ .饱和粉土内水合物主要在表层形成,水合物的初始形成没有引起介质温度的明显变化,却引起了粉土下部 pF 值在 3.1 h 的明显上升,据此判断水合物在粉土内的初始形成条件为  $5.0^{\circ}\text{C}$ 、 $7.93\text{ MPa}$ .由上看出粉土内水合物形成条件高于粗砂内水合物形成条件,其原因可能是粉土颗粒粒径( $34.5 \times 10^{-3}\text{ mm}$ )比粗砂颗粒

粒径( $1\sim 2\text{ mm}$ )小得多,粉土介质内含有大量毛细管,毛细作用力明显抑制了甲烷水合物在其内的形成<sup>[26]</sup>.水合物在粗砂、粉土内的分解条件分别为  $10.5^{\circ}\text{C}$ 、 $7.42\text{ MPa}$ (图 5)和  $10.2^{\circ}\text{C}$ 、 $7.42\text{ MPa}$ (图 8),这与用 CSMGem 软件(由 Center for Hydrate Research of Colorado School of Mines 提供)计算出的纯甲烷水合物的理论分解条件( $10.2^{\circ}\text{C}$ 、 $7.42\text{ MPa}$ )基本吻合,说明介质种类基本没有影响在其内形成的甲烷水合物的分解条件.

## 4 结 论

用三支可探测土壤中水分变化的 pF-meter 探头组装出一种新型的水合物水分迁移规律研究装置,并用此装置开展了饱和粗砂、粉土两种介质内甲烷水合物形成与分解过程中水分迁移规律的研究,得出如下结论:相同条件下,甲烷水合物在不同介质内的生成形态存在较大差异,饱和粗砂内水合物主要在介质上半部分形成且呈分散状,饱和粉土内水合物全部形成于粉土表层且呈薄层状;饱和粉土内的毛细作用力对水合物形成产生明显抑制作用,但基本不影响水合物的分解;水合物在介质内的形成可引起对其内水分的强烈抽吸作用使介质内水分迁移,而由于不同介质对水分的吸持力不同,使水合物形成引起的介质内垂直方向上的水分迁移规律也不同;水合物形成过程趋于结束时由水合物形成引起的对水的抽吸作用会减弱.

### 参考文献(References)

[1] Sloan E D. Fundamental principles and applications of natural

- gas hydrates. *Nature*, 2003, **426**(20): 353~359
- [2] 樊栓狮, 郭天民. 笼型水合物研究进展. 化工进展, 1999, **18**(1): 5~10  
Fan S S, Guo T M. Progress in study of clathrate hydrates. *Chemical Industry and Engineering Progress* (in Chinese), 1999, **18**(1): 5~10
- [3] Kvenvolden K A. Natural gas hydrate occurrence and issues. *In Proceedings 1st International on Natural Gas Hydrates*, 1994, **715**: 233~246
- [4] Kvenvolden K A. A review of geochemistry of methane in nature gas hydrates. *Organic Geochemistry*, 1995, **23**(11/12): 997~1008
- [5] Mac Donald G J. The future of methane as an energy resource. *Annual Review of Energy*, 1990, **15**: 53~83
- [6] Max M O, Lowrie A. Oceanic methane hydrate: A frontier gas resource. *J. Petroleum Geology*, 1996, **19**(1): 41~56
- [7] 方银霞, 金翔龙, 杨树锋. 海底天然气水合物的研究进展. 海洋科学, 2000, **24**(4): 18~21  
Fang Y X, Jin X L, Yang S F. Progression on Marine Gas Hydrate Study. *Marine Sciences* (in Chinese), 2000, **24**(4): 18~21
- [8] Buffett B A, Zatsepina O Y. Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous Media. *Marine Geology*, 2000, **164**(1): 69~77
- [9] Hisashi O Kono, Sridhar Narasimhan and Feng Song et al. Synthesis of methane gas hydrate in porous sediments and its dissociation by depressurizing. *Powder Technology*, 2002, **122**(2/3): 239~246
- [10] Dendy Sloan E. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. *Nature*, 2003, **426**: 353~359
- [11] 卢振权, SULTAN Nabil, 金春爽等. 青藏高原多年冻土区天然气水合物形成条件模拟研究. 地球物理学报, 2009, **52**(1): 157~168  
Lu Z Q, SULTAN Nabil, Jin C S et al. Modeling on gas hydrate formation conditions in the Qinghai-Tibet plateau permafrost. *Chinese Journal of Geophysics* (in Chinese), 2009, **52**(1): 157~168
- [12] 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 and distribution prediction of gas hydrate in Qinghai-Tibet Plateau permafrost. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 2005, **48**(1): 165~172
- [13] Kvenvolden K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proceeding of National Academy of Science Colloquium*, 1999, **96**: 3420~3426
- [14] Chuvilin E M, Yakushev V S, Perlova E V. Experimental study of gas hydrate formation in porous media. *Advances in Cold-Region Thermal Engineering and Sciences*, 1999, **533**: 431~440
- [15] Shipley T H, Didyk B M. Occurrence of methane hydrates offshore southern Mexico: Initial Reports. *Deep Sea Drilling Project*, 1982, **66**: 547~555
- [16] Kvenvolden K A, McDonald T J. Gas hydrates of the Middle America Trench, Deep Sea Drilling Project Leg 84: Initial Reports. *Deep Sea Drilling Project*, 1985, **84**: 667~682
- [17] Timothy J K, Liviu T, George J M, 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
- [18] Shigeki Jin, Satoshi Takeya, Junko Hayashi, et al. Structure Analyses of Methane Hydrate Sediments by Microfocus X-ray CT. *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates*, Trondheim, Norway, 2005, June 12~16
- [19] Tatsuji Kawasaki, Yoshihiro Tsuchiya, Masaru Nakamizu. Observation of Methane Hydrate Dissociation Behavior in Methane Hydrate Bearing Sediments by X-ray CT Scanner. *Proceedings of the Fifth International Conference on Gas Hydrates*, Trondheim, Norway, 2005, June 12~16
- [20] 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, P Y, Jiang G L. Study on Methane Hydrate formation and Decomposition processes with X-ray tomography system. *Progress in Natural Science* (in Chinese), 2006, **16**(1): 61~65
- [21] 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. 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
- [22] Geo-precision environment technology, user guide of pF-meter, 2006
- [23] Zhang Peng, Wu Qingbai, Wang Yingmei. Comparison of the water change characteristics between the formation and dissociation of methane hydrate and the freezing and thawing of ice in sand. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, **18**(2): 205~210
- [24] Yousif M H, Sloan E D. Experimental investigation of hydrate formation and dissociation in consolidated porous media. *SPE Reservoir Eng*, 1991, **6**: 452~458
- [25] Sloan E D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (Second Edition). New York: Marcel Dekker, 1998. 111
- [26] Handa Y P, Stupin D. Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70-radius silica-gel pores. *J. Phys Chem B*, 1992, **96**: 8599~8603