

文章编号: 1000-7598 (2010) 10-3069-06

# 天然气水合物沉积物力学性质的试验研究

张旭辉<sup>1</sup>, 王淑云<sup>1</sup>, 李清平<sup>2</sup>, 赵京<sup>1</sup>, 王爱兰<sup>1</sup>

(1.中国科学院力学研究所, 北京 100190; 2.中海石油研究中心, 北京 100027)

**摘 要:** 利用研制的天然气水合物沉积物合成及力学性质一体化试验设备, 以粉细砂土作为土骨架, 分别对冰沉积物以及对四氢呋喃(THF)、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和甲烷 3 种水合物沉积物进行了室内合成和三轴剪切试验, 分析和比较了这 4 种沉积物样品的应力-应变和强度特性, 初步探究了冰和不同气体在水合物沉积物强度中所起的作用。试验结果表明: 4 种沉积物均表现为塑性破坏; 围压越大, 水合物沉积物强度越高; 在水合物含量相同条件下, 不同气体水合物会使水合物沉积物的强度不同。

**关 键 词:** 水合物; 水合物沉积物; 一体化试验设备; 应力-应变关系; 剪切强度

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

## Experimental study of mechanical properties of gas hydrate deposits

ZHANG Xu-hui<sup>1</sup>, WANG Shu-yun<sup>1</sup>, LI Qing-ping<sup>2</sup>, ZHAO Jing<sup>1</sup>, WANG Ai-lan<sup>1</sup>

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Research Centre, China Ocean Oil Co., Beijing 100027, China)

**Abstract:** With the integrated experiment apparatus of gas hydrate deposit syntheses and triaxial compression test, a series of ice, tetrahydrofuran(THF) hydrate, CO<sub>2</sub> hydrate and methane hydrate(MH) in the skeleton of fine silty sand are synthesized; and then shear tests are carried out. The stress-strain and shear strength characteristics of these four kinds of deposits and the effects of gas hydrate and ice on the strength of deposit are analyzed and compared. It is shown that these four deposits behave as plastic failure. The larger the confined pressure is the higher the strength is. The deposits with the same saturation of gas hydrate have different strengths when the kinds of hydrates are different.

**Key words:** hydrate; hydrate deposit; integrated experiment apparatus; stress-strain relationship; shear strength

## 1 引 言

天然气水合物(简称水合物)是指在一定范围的高压和低温条件下, 由天然气和水形成的笼形冰状晶体。天然气水合物沉积物(简称水合物沉积物)则是指蕴含这种固态水合物的砂、黏土以及混合土等土质的沉积物质。水合物广泛分布在大陆、海洋和一些内陆湖的深水环境中, 是一种储量巨大的新型能源<sup>[1-2]</sup>。美国、日本和印度等国家均已制定了水合物商业开采的计划, 并投入巨资支持水合物的研究。我国近几年也加快了对水合物勘探和开发方面的研究工作, 并取得了一定的成果<sup>[3]</sup>。

目前, 国内外对水合物的室内试验研究工作主要集中在水合物沉积物合成与分解的热物理和化学性质、水合物室内模拟开采等方面, 针对水合物沉

积物力学性质的试验研究工作还很少<sup>[4]</sup>。一方面是由于国内外还没有专门的针对水合物沉积物力学性质的试验设备, 现有的水合物沉积物的合成与分解及强度试验的一体化装置基本是在岩土三轴或扭剪仪上改造而成。如: Hyodo 的水合物沉积物合成和三轴试验一体化装置<sup>[5]</sup>, Clayton 等的水合物沉积物合成和扭剪共振试验一体化装置<sup>[6]</sup>。另外, 国内外对水合物沉积物力学性质的试验研究工作起步也较晚, 试验数据有限。有关水合物沉积物力学性质研究的文献报道仅限于 Winters、Hyodo、Masui 以及 Clayton 等人的室内试验研究结果, 对水合物沉积物应力-应变关系和强度特性亟待进行深入研究<sup>[7]</sup>。

Winters<sup>[8]</sup>主要针对马更歇三角洲 Malik21-38 钻井原状岩芯样和甲烷水合物渥太华砂沉积物室内合成样品, 进行了水合物沉积物的三轴压缩和声波

收稿日期: 200906-26

基金项目: 国家高技术研究发展专项(863)和中科院 3 期创新方向性项目资助(No. KJ CX2-YW-L02)。

第一作者简介: 张旭辉, 男, 1982 年生, 博士研究生, 主要从事水合物开采关键力学问题的研究。E-mail: zxx424@163.com

试验,最早形成了对水合物沉积物的应力-应变和强度等力学性质的初步认识。其试验结果表明,与未含水合物的试样相比,原状和重塑甲烷水合物沉积物样品的剪切强度和压缩波波速都增大,增大的比例取决于水合物的含量和分布、沉积物的性质和试验条件。此外,试验中还发现部分自然界的水合物并未与沉积物颗粒胶结,而试验室合成的甲烷水合物的渥太华砂沉积物样品中的水合物与沉积物颗粒却存在胶结现象。

Hyodo<sup>[5]</sup>比较了砂样孔隙中不同甲烷饱和度对甲烷水合物砂样力学性质的影响,得到了甲烷水合物砂样的力学性质与温度、反压、有效围压和甲烷饱和度的关系,以及甲烷分解过程中砂样体积应变的变化与有效围压、剪应力和临界孔隙比的关系。

Masui 等<sup>[9]</sup>对日本南海海槽地区原状水合物岩芯样和室内合成水合物 Toyoura 砂样的三轴压缩试验结果表明:水合物沉积物的强度随着水合物孔隙饱和度的增加而增加;原状样与合成样的强度基本相同,但两者的应力-应变和体变-应变关系明显不同,两者变形特性的不同主要是由于初始孔隙比和沉积物颗粒级配的不同造成的。

Clayton 等<sup>[6]</sup>则着重调查了在 0.25~2.00 MPa 范围内甲烷水合物含量对砂样沉积物的剪切模量、体积模量以及阻尼比的影响,并与那些没有与水合物黏结的和分离后的甲烷水合物砂样进行了对比。

考虑到甲烷水合物分解,沉积物强度降低,可能导致海床结构破坏、海底滑坡等灾害<sup>[10-11]</sup>;二氧化碳以水合物形式埋存可以减少温室气体效应,同时也可以驱替甲烷水合物或煤层气中的甲烷气体<sup>[12-13]</sup>;四氢呋喃水合物人工合成条件要求低且与甲烷水合物和二氧化碳水合物有类似的性质<sup>[14]</sup>,在实验室内常用来替代甲烷水合物沉积物进行试验,因此,利用研制的水合物沉积物合成及力学性质一体化试验设备,分别对冰沉积物以及对四氢呋喃(THF)、二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和甲烷等 3 种水合物沉积物进行室内合成和力学性质试验研究,具有重要的理论和工程意义。

## 2 试验介绍

### 2.1 试验设备

图 1 为笔者研制的水合物沉积物合成与力学性质试验一体化装置简图,它将水合物反应室与高压三轴仪的压力室合二为一,并增设低温和高压气体进出控制与计量系统,保持进水饱和和管路、孔压和轴向剪切等系统不变。其主要技术参数为:最大围

压为 14 MPa,通过压力室内防冻液传递加载于试样上(试样与防冻液之间由橡皮膜隔开);温度范围为 -20~20℃;最大气压为 10 MPa,试验时提供的气压与围压平衡,同时满足形成水合物所需的压力条件。通过增设缓冲罐,不仅能达到水合物合成所需的气体压力,又能保证气体平稳流动。流量计最大允许流量为 500 mL/min,适用压力范围为 0~10 MPa。水合物沉积物样品中的气体含量由两个 3 L 的有机玻璃容器连接而成的收集系统测量。

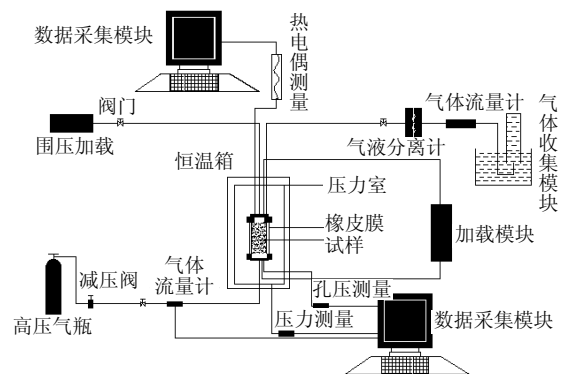


图 1 水合物沉积物合成分解及力学性质试验一体化装置的简图

Fig.1 Sketch of integrated experiment apparatus of gas hydrate deposit syntheses and triaxial compression test

### 2.2 沉积物骨架的基本性质

试验中选用粉细砂作为水合物沉积物的合成骨架,粉细砂的颗粒级配曲线如图 2 所示。样品的尺寸为:直径×高度=3.91 cm×8 cm。按照干密度  $\rho_d = 1.6 \text{ g/cm}^3$ ,分层击实成样。砂样的相对密度为 0.54,属于中密砂。

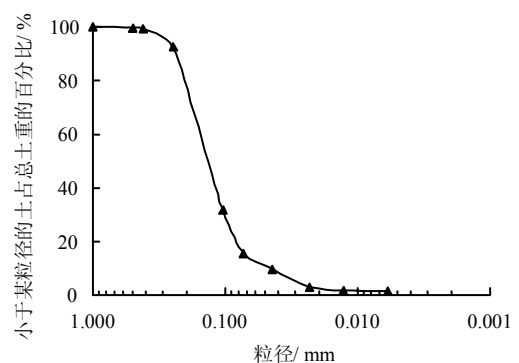


图 2 粉细砂的颗粒级配曲线

Fig.2 Grain size distribution of fine silty sands

### 2.3 水合物沉积物合成温度和压力的选择依据

水合物在沉积物孔隙内形成时所需的压力和温度与孔隙尺寸有关<sup>[13]</sup>。由于毛细压力的影响,孔

隙内合成水合物所需的压力、温度条件比纯水合物合成条件高，只有当孔隙尺寸大于 100 nm 时，孔隙效应才可以忽略。因此，针对采用的粉细砂骨架颗粒和相对密度，在土样内形成水合物的压力、温度条件的选择需要参照土样内的孔隙平均尺寸确定。

在试验室内截取土样的顶部、中间、底部 3 个断面的饱和土样，在单筒连续变倍显微镜下（精度为 1%）观察各个部位土样的平面微孔隙结构，参见图 3。图 3 中两条相邻白色线条之间所夹的通道为喉道，喉道间的交叉处为孔穴。通过测量统计，土样的孔穴半径平均尺寸在 100  $\mu\text{m}$  以上，喉道半径平均尺寸在 50  $\mu\text{m}$  以上。在制备甲烷水合物沉积物以及二氧化碳水合物沉积物时，根据孔隙尺寸的观察结果，并参考纯水合物的相平衡条件确定水合物沉积物合成所需要的压力和温度条件。

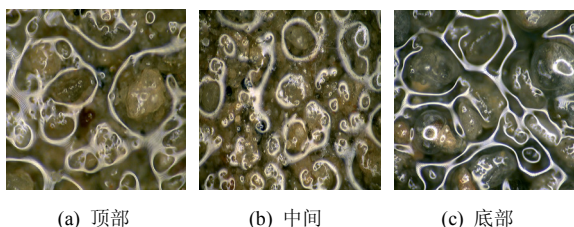


图 3 饱和粉细砂样的孔隙结构

Fig.3 The pore-throat structure of saturated fine silty sand sample

## 2.4 试验步骤

首先，将制备好的沉积物砂样用橡皮膜包好并置于三轴压力室内，通过样品底部管路注入含有少量十二烷基硫酸钠与四氢呋喃（加速水合物合成）<sup>[15]</sup>的水溶液使土样达到一定的饱和度，分别缓慢施加围压和气压至水合物合成所需要的压力值，并在此过程中始终保证围压稍大于气压，保持此压力并通气 24 h，使气体尽可能均匀分布并溶解在土样的孔隙水中；然后启动制冷机使恒温箱内降温至水合物合成所需要的温度值，本文中的温度均设定在冰点以下，便于不同水合物沉积物之间对比分析，并根据不同水合物的合成情况，保持适当的时间直到进气量和孔隙压力不再变化，通过反复 2 次升温 and 降温的合成和分解过程，以提高水合物合成的饱和度<sup>[16]</sup>，至孔隙压力为 0 时初步判断水合物合成完成；最后，调整至不同围压值，给定 0.9 mm/min 的剪切速率，对样品进行剪切试验，同时记录应力、应变数据，剪切试验在不排水（未反应生成水合物的水绝大部分已结冰）情况下进行。待剪切结束，升高压力室温度使水合物分解，通过收集系统测量气体量，并

计算水合物饱和度。这里水合物的饱和度  $S_{\text{H}}$  或冰的饱和度  $S_{\text{I}}$ ，是指水合物体积  $V_{\text{H}}$  或冰的体积  $V_{\text{I}}$  与样品中总的孔隙体积  $V_{\text{V}}$  之比，即  $S_{\text{H}} = V_{\text{H}}/V_{\text{V}}$  或  $S_{\text{I}} = V_{\text{I}}/V_{\text{V}}$ 。

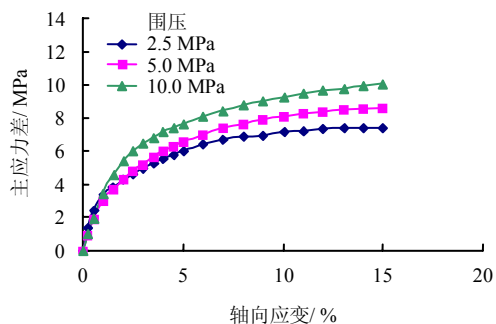
由于二氧化碳气体的量小且较易溶于水，不宜采用上述加温使水合物分解和收集气体的方法测量水合物的饱和度。二氧化碳气体量的测量是采用将试验后的土样快速放入密封袋内，并通过称量样品试验前、后土样质量的变化换算而成。

## 3 试验结果及分析

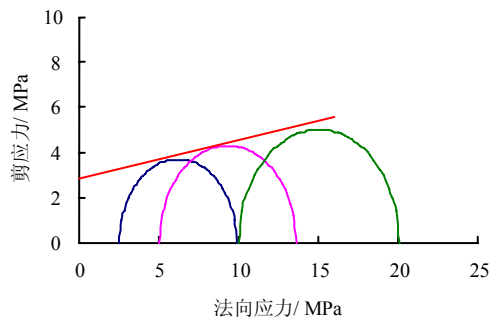
### 3.1 冰沉积物的合成和剪切试验结果

冰沉积物合成的温度和压力条件分别为  $-9^{\circ}\text{C}$  和 2.5 MPa。3 个冰沉积物样品中的冰饱和度分别为 86.3%、83.2% 和 85.5%，剪切时施加的围压大小分别为 2.5、5、10 MPa。

图 4(a)、(b)分别为 3 个冰沉积物样品的应力-应变曲线和摩尔圆。可以看出：冰沉积物均呈塑性破坏；围压越大，强度越高；沉积物中冰的平均饱和度为 85.0% 时，强度参数  $c$  和  $\varphi$  分别为 2.85 MPa 和  $9.6^{\circ}$ 。



(a) 应力-应变曲线



(b) 摩尔圆

图 4 冰沉积物的应力-应变曲线及摩尔圆

Fig.4 Stress-strain curves and Mohr circles of ice deposit

### 3.2 四氢呋喃水合物沉积物的合成和剪切试验结果

四氢呋喃在 0.1 MPa 的压力和温度  $4^{\circ}\text{C}$  条件下

即可形成四氢呋喃水合物沉积物。试验中使用 21% 的四氢呋喃溶液，给定合成的温度为  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  和压力为  $2.5\text{ MPa}$  条件并保持  $24\text{ h}$ 。3 个四氢呋喃水合物沉积物样品的饱和度分别为 86%、86.6% 和 83.4%，剪切时施加的围压分别为 2.5、5、10 MPa。

图 5 为四氢呋喃水合物沉积物的应力-应变曲线和摩尔圆。可以看出：四氢呋喃水合物沉积物也表现为塑性破坏；围压越大，强度越高；沉积物中四氢呋喃的平均饱和度为 85.3% 时，强度参数  $c$  和  $\varphi$  分别为  $3.1\text{ MPa}$  和  $12.4^{\circ}$ 。

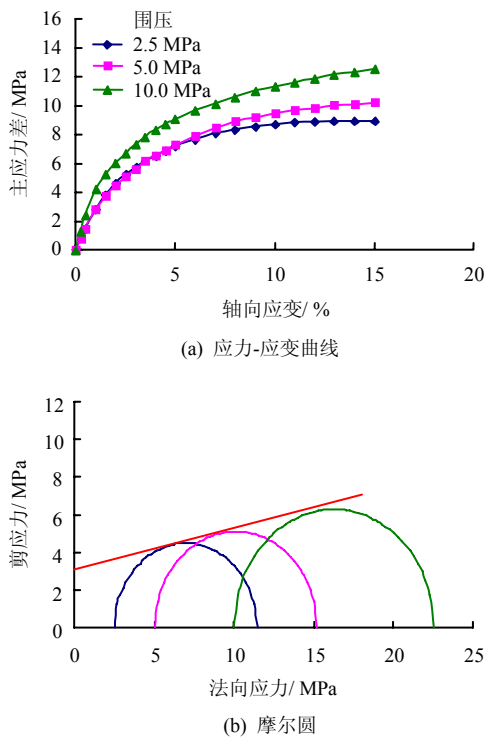


图 5 四氢呋喃水合物沉积物的应力-应变曲线及摩尔圆  
Fig.5 Stress-strain curves and Mohr circles of THF deposit

### 3.3 二氧化碳水合物沉积物的合成和剪切试验结果

先给土样施加 1 MPa 的围压，并在土样底部通入接近 1 MPa 的二氧化碳气体且保持 24 h，使二氧化碳气体充分在土样中扩散；然后控制水合物合成温度和压力分别为  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  和 1 MPa。3 个试样编号分别为 A1、B1、C1，合成后的二氧化碳水合物和冰的饱和度参见表 1。3 个试样剪切时的围压分别为 0.5、1、2 MPa。

图 6 为二氧化碳水合物饱和度与冰饱和度相近的沉积物在不同围压下的应力-应变曲线及摩尔圆。可以看出：二氧化碳水合物沉积物表现为塑性破坏；围压越大，强度越高；沉积物中二氧化碳水合物和冰的饱和度分别为 7.3% 和 86.1% 时，强度参数  $c$  和  $\varphi$  分别为  $1.16\text{ MPa}$  和  $19.3^{\circ}$ 。

表 1 二氧化碳水合物和冰的饱和度  
Table 1 Saturation degree of  $\text{CO}_2$  hydrate and ice in samples

试样编号	二氧化碳水合物饱和度 / %	冰饱和度 / %
A1	7.0	90.2
B1	7.5	82.2
C1	7.3	86.0

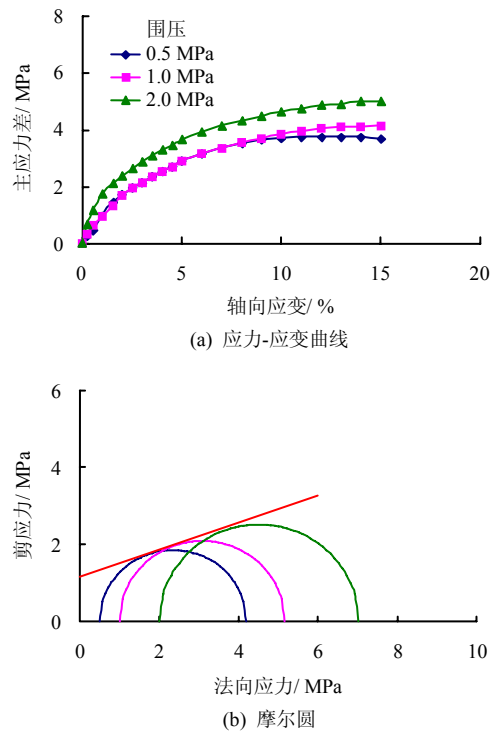


图 6 二氧化碳水合物沉积物的应力-应变曲线及摩尔圆  
Fig.6 Stress-strain curves and Mohr circles of  $\text{CO}_2$  hydrate deposit

### 3.4 甲烷水合物沉积物的合成和剪切试验结果

甲烷水合物沉积物合成控制温度压力分别为  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  和 2.5 MPa，3 个试样编号分别为 A2、B2、C2，合成后甲烷水合物以及冰的饱和度参见表 2，其中，甲烷水合物以 MH (methane hydrate) 表示。3 个试样剪切时的围压分别 2.5、5、10 MPa，轴向应变到 20% 时停止试验。

表 2 甲烷水合物和冰的饱和度  
Table 2 Saturation degrees of MH and ice in samples

试样编号	甲烷水合物饱和度 / %	冰饱和度 / %
A2	29.6	59.6
B2	31.1	55.5
C2	31.1	51.1

图 7 给出了甲烷水合物饱和度与冰饱和度相近的沉积物在不同围压下的应力-应变曲线及摩尔圆。可以看出：甲烷水合物沉积物亦表现为塑性破坏；围压越大，强度越高；沉积物中水合物和冰的

平均饱和度分别为 30.7%和 55.4%时,强度参数  $c$  和  $\phi$  分别为 1.17 MPa 和  $8.5^\circ$ 。

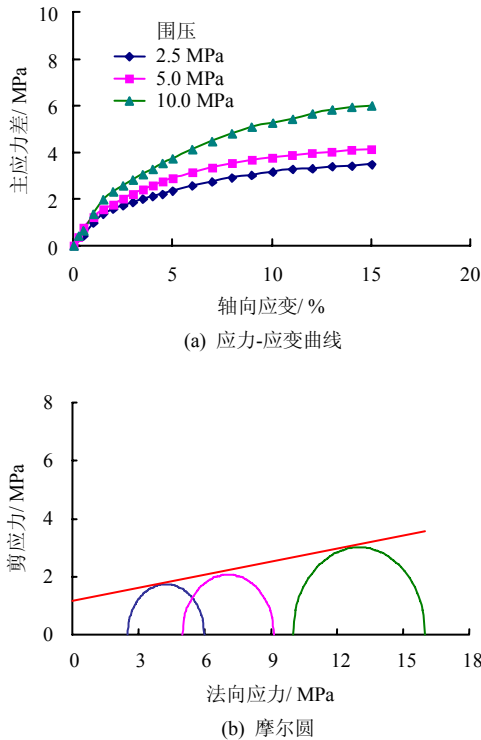


图 7 甲烷水合物沉积物的应力-应变曲线及摩尔圆

Fig.7 Stress-strain curves and Mohr circles of MH deposit

对比 Hyodo 等<sup>[7]</sup>在压力 4 MPa 和温度  $1^\circ\text{C}$  条件下合成甲烷水合物 Toyoura 砂样的围压 1、3、5 MPa 时的剪切试验结论,与本文的非常接近。它们的甲烷水合物沉积物也表现为塑性破坏,围压越大,强度越高,但当样品中甲烷水合物饱和度与本文相近时,  $c$ 、 $\phi$  却分别为 0.6 MPa 和  $26.6^\circ$ 。相对于本文得到的结果来说,甲烷水合物 Toyoura 砂样的黏聚力较低,摩擦角较大。其主要原因可能是由于本文的甲烷水合物沉积物是在 0 点以下合成的,含有冰相。另外, Toyoura 砂样属于密实状态,而本文中的粉细砂样属于中密状态。

### 3.5 冰沉积物与 3 种水合物沉积物剪切试验结果的比较

本文中甲烷水合物沉积物和二氧化碳水合物沉积物由水合物、冰与土骨架三相组成,而冰沉积物则仅由冰与土骨架两相组成,四氢呋喃水合物沉积物由四氢呋喃水合物与土骨架组成。表 3 给出了冰沉积物、四氢呋喃水合物沉积物、二氧化碳水合物沉积物、甲烷水合物沉积物的含冰或水合物的饱和度以及强度参数  $c$  和  $\phi$  值。从表中可以看出:

(1) 在冰沉积物的含冰饱和度与四氢呋喃水合物沉积物的水合物饱和度基本相同时,四氢呋喃水

合物沉积物的黏聚力和内摩擦角均大于冰沉积物,表明四氢呋喃水合物比冰明显地提高了沉积物的强度。

(2) 在含冰饱和度相同时,二氧化碳水合物沉积物与冰沉积物的强度参数明显不同。主要因为二氧化碳水合物沉积物中含有二氧化碳水合物,它的存在使得二氧化碳水合物沉积物比冰沉积物的黏聚力降低两倍,内摩擦角增大两倍。

(3) 当甲烷水合物沉积物的含冰饱和度与水合物饱和度之和与冰沉积物的含冰饱和度相同时,甲烷水合物沉积物的黏聚力比冰沉积物的降低两倍,内摩擦角稍小,说明甲烷水合物对粉细砂黏聚力的提高程度低于冰,而内摩擦角的提高程度与冰相近。

表 3 4 种沉积物的饱和度及强度参数  
Table 3 Comparison of strength parameters and saturations of the four kinds of deposit samples

沉积物类型	$c$ /MPa	$\phi$ / ( $^\circ$ )	水合物饱和度 / %	冰的饱和度 / %
甲烷水合物沉积物	1.17	8.5	30.7	55.4
二氧化碳水合物沉积物	1.16	19.3	7.3	86.1
四氢呋喃水合物沉积物	3.10	12.4	85.3	0
冰沉积物	2.86	9.6	0	85.0

通过以上比较和分析可以看出,水合物沉积物的强度会因水合物种类的不同而不同,同时水合物沉积物与冰沉积物的强度有明显差异。因此,在水合物沉积物中所含的冰饱和度与水合物饱和度之和不变的条件下,不同水合物饱和度的沉积物强度与仅含冰的沉积物强度比较,可以分析水合物对于沉积物强度的影响。

3 种水合物沉积物的应力-应变发展趋势相同,但破坏强度不同。在不同的应用情况下,如天然气水合物开采、 $\text{CO}_2$  埋存,应开展有针对性的试验。一般地,四氢呋喃水合物沉积物分布比较均匀,在一定程度上可作为甲烷水合物的替代品定性描述水合物对沉积物强度的影响。甲烷水合物与二氧化碳水合物在沉积物中合成时的含量不高,且可能分布较零散而难于控制,再加上沉积物中可能有少量气体存在,定量化描述还有一定难度。但从目前来看,二氧化碳水合物对沉积物强度的提高大于甲烷水合物,二氧化碳以水合物形式埋存并驱替甲烷水合物有利于沉积层稳定性。

## 4 结 论

本文以粉细砂土为骨架,合成了冰沉积物、四氢呋喃水合物沉积物、二氧化碳水合物沉积物以及

甲烷水合物沉积物样品, 并对其进行了三轴剪切试验。试验结果表明: 4 种沉积物均表现为塑性破坏行为, 其强度参数因冰的存在或水合物的种类不同而明显不同。在用 Mohr-Coulomb 强度理论, 对 4 种沉积物的三轴压缩试验结果进行分析后发现: 四氢呋喃水合物沉积物的黏聚力和内摩擦角均大于冰沉积物; 二氧化碳水合物沉积物中的黏聚力低于冰沉积物, 而内摩擦角高于冰沉积物; 甲烷水合物沉积物的黏聚力比冰沉积物的低, 内摩擦角与冰沉积物的相近。

不同水合物以及不同水合物饱和度对水合物沉积物强度所起的作用差别很大, 因为试验较少, 水合物沉积物样品合成时对水合物饱和度的控制技术还不很完善, 因此, 目前还不能得到水合物饱和度对水合物沉积物强度影响的定量化结论。下一步试验研究工作将针对水合物饱和度等因素, 定量考察其水合物沉积物力学性质的影响。

### 参 考 文 献

- [1] KVENVOLDEN K A, LORENSON T D. The global occurrence of natural gas hydrate[J]. **Geophysical Monograph**, 2001, 124: 3—18
- [2] KLAUDA J B, SANDLER S I. Global distribution of methane hydrate in ocean sediment[J]. **Energy and Fuels**, 2005, 19: 459—470.
- [3] 张洪涛, 张海启, 祝有海. 中国天然气水合物调查研究现状及其进展[J]. **中国地质**, 2007, 34(6): 953—961.  
ZHANG Hong-tao, ZHANG Hai-qi, ZHU You-hai. Gas hydrate investigation and research in China: present status and progress[J]. **Geology in China**, 2007, 34(6): 953—961.
- [4] 王淑云, 鲁晓兵. 水合物沉积物合成与分解及力学性质试验的一体化装置[C]//土工测试新技术——第25届全国土工测试学术研讨会论文集. 杭州: 浙江大学出版社, 2008: 115—119.
- [5] HYODO M, NAKATA Y, YOSHIMOTO N, ORENSE R. Shear behaviour of methane hydrate-bearing sand[C]// Proceedings of 17th International Offshore and Polar Engineering Conference. [S. l.]: The International Society of Offshore and Polar Engineers, 2007: 1326—1333.
- [6] CLAYTON C R I, PRIEST J A, BEST A I. The effects of disseminated methane hydrate on the dynamic stiffness and damping of a sand [J]. **Geotechnique**, 2005, 55(6): 423—434.
- [7] 王淑云, 鲁晓兵. 水合物沉积物力学性质的研究现状[J]. **力学进展**, 2009, 39(2): 176—188.  
WANG Shu-yun, LU Xiao-bing. Advances of research on mechanical properties of gas hydrate deposits[J]. **Advances in Mechanics**, 2009, 39(2): 176—188.
- [8] WINTERS W J, WAITE W F, MASON D H, et al. Methane gas hydrate effect on sediment acoustic and strength properties[J]. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 2007, (56): 127—135.
- [9] MASUI A, HANEDA H, OGATA Y, AOKI K. Mechanical properties of sandy sediment containing marine gas hydrates in deep sea offshore Japan[C]// Proceedings of the 17th International Offshore and Polar Engineering Conference. [S. l.]: The International Society of Offshore and Polar Engineers, 2007: 53—56.
- [10] 张光学, 黄永祥, 陈邦彦. 海域天然气水合物地震学[M]. 北京: 海洋出版社, 2003: 10—11.
- [11] PAULL C K, BUELOW W J, USSLER W, et al. Increased continental-margin slumping frequency during sea-level lowstands above gas hydrate-bearing sediments[J]. **Geology**, 1996, (24): 143—146.
- [12] TZIMAS E, PETEVES S. Controlling carbon emissions: the option of carbon sequestration[R]. Netherlands: Report EUR 20752EN, European Commission Joint Research Centre, 2003: 9—12.
- [13] SEONG-PIL KANG, HO-JUNG RYU, YONGWON SEO. Phase Behavior of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Hydrate in porous media[J]. **International Journal of Applied Science, Engineering and Technology**, 2007, (4): 189—194.
- [14] NAGASHIMA K, SUZUKI T, NAGAMOTO M, et al. Formation of periodic layered pattern of tetrahydrofuran clathrate hydrates in porous media[J]. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2008, 112: 9876—9882.
- [15] 涂运中, 蒋国盛, 张凌, 等. SDS 和 THF 对甲烷水合物合成影响的实验研究[J]. **现代地质**, 2008, 22(3): 485—488.  
TU Yun-zhong, JIANG Guo-sheng, ZHANG Ling, et al. The study on effects of SDS and THF on methane hydrate formation[J]. **Geoscience**, 2008, 22(3): 485—488.
- [16] 黄犊子, 樊栓狮. 甲烷水合物在静态体系中生成反应的促进[J]. **化学通报**, 2005, (5): 379—384.  
HUANG Du-zi, FAN Shuan-shi. The promotion of methane hydrate formation in quiescent system[J]. **Chemistry**, 2005, (5): 379—384.