



天然气水合物微观测试技术与应用进展

刘昌岭, 张永超, 纪云开, 孟庆国, 郝锡莹, 孙建业, 胡高伟, 陈强, 李承峰, 刘乐乐

Advances in microscopic testing techniques and applications for natural gas hydrates

LIU Changling, ZHANG Yongchao, JI Yunkai, MENG Qingguo, HAO Xiluo, SUN Jianye, HU Gaowei, CHEN Qiang, LI Chengfeng, and LIU Lele

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023102301>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水合物生成导致沉积物孔隙结构和渗透率变化的低场核磁共振观测

Sediment pore-structure and permeability variation induced by hydrate formation: Evidence from low field nuclear magnetic resonance observation

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(3): 193-202

波形反演在天然气水合物中的应用研究进展

Application of full waveform inversion to gas hydrate research

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(4): 207-221

海洋天然气水合物储层蠕变行为的主控因素与研究展望

Controlling factors and research prospect on creeping behaviors of marine natural gas hydrate-bearing-strata

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 3-11

海洋天然气水合物储层特性及其资源量评价方法

Characteristics of marine gas hydrate reservoir and its resource evaluation methods

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 44-57

北极波弗特—马更些三角洲盆地天然气水合物成藏模式

Accumulation model of natural gas hydrate in the Beaufort-Mackenzie Delta Basin, the Arctic

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(6): 146-158

南海神狐海域非均质性天然气水合物储层的分频反演

Frequency-divided inversion method of heterogenous natural gas hydrates reservoir in the Shenhu area, South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(6): 106-120



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘昌岭, 张永超, 纪云开, 等. 天然气水合物微观测试技术与应用进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44(3): 136-148.

LIU Changling, ZHANG Yongchao, JI Yunkai, et al. Advances in microscopic testing techniques and applications for natural gas hydrates[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2024, 44(3): 136-148.

天然气水合物微观测试技术与应用进展

刘昌岭^{1,2}, 张永超^{1,2}, 纪云开^{1,2}, 孟庆国^{1,2}, 郝锡莹^{1,2}, 孙建业^{1,2}, 胡高伟^{1,2}, 陈强^{1,2},
李承峰^{1,2}, 刘乐乐^{1,2}

1. 青岛海洋地质研究所自然资源部天然气水合物重点实验室, 青岛 266237
2. 青岛海洋科技中心海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237

摘要: 天然气水合物作为一种重要的战略资源, 其在沉积物中的动态聚散过程非常复杂, 涉及的许多科学问题需要从微观层面来解答。微观测试技术可以在毫米、微米甚至纳米尺度上获取研究对象的状态、演化等特征信息, 是天然气水合物基础研究的重要手段。本文系统回顾了基于X射线计算机层析扫描(X-CT)、X射线衍射(XRD)、固体核磁共振(NMR)、低场核磁共振(LFNMR)、拉曼光谱(RM)、扫描电子显微镜(SEM)和高压差示扫描量热(HPDSC)等技术建立的天然气水合物微观测试技术体系; 重点介绍了各项技术的特点及进展, 以及相关微观测试技术在含水合物沉积物微观结构量化表征、微观渗流特征等方面的应用成果与最新进展; 提出了天然气水合物微观测试技术与应用的研究方向与趋势, 旨在为天然气水合物的深入研究提供更多思路。

关键词: 天然气水合物; 微观测试; 晶体结构; 孔隙结构; 微观渗流

中图分类号: P744 文献标识码: A DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2023102301

Advances in microscopic testing techniques and applications for natural gas hydrates

LIU Changling^{1,2}, ZHANG Yongchao^{1,2}, JI Yunkai^{1,2}, MENG Qingguo^{1,2}, HAO Xiluo^{1,2}, SUN Jianye^{1,2}, HU Gaowei^{1,2}, CHEN Qiang^{1,2},
LI Chengfeng^{1,2}, LIU Lele^{1,2}

1. Key Laboratory of Gas Hydrate of Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266237, China
2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao Marine Science and Technology Center, Qingdao 266237, China

Abstract: Natural gas hydrates, as an important strategic resource, exhibit highly complex dynamic aggregation and dispersion processes within sediments, involving numerous scientific questions that necessitate a microscopic perspective for resolution. Microscopic testing techniques enable the acquisition of information on the state and evolution of research subjects at millimeter, micrometer, or even nanometer scales, making them essential tools for fundamental research on natural gas hydrates. This paper systematically reviewed the microscopic testing technology system for natural gas hydrates, which has been established using advanced techniques such as X-ray computed tomography (X-CT), X-ray diffraction (XRD), nuclear magnetic resonance (NMR), low-field nuclear magnetic resonance (LFNMR), Raman spectroscopy (RM), scanning electron microscopy (SEM), and high-pressure differential scanning calorimetry (HPDSC). It mainly focused on the characteristics and advancements of each technique, as well as the applications and recent developments of these microscopic testing techniques in the quantitative characterization of the microstructure of hydrate-bearing sediments and the characterization of micro-scale permeability features. At last, this paper also proposed research directions and trends in the field of natural gas hydrate microscopic testing technology and applications, with the aim of providing more insights for in-depth research on natural gas hydrates.

Key words: natural gas hydrate; microscopic testing; crystal structure; pore structure; microscopic seepage

天然气水合物作为一种新兴矿种, 具备巨大的能源潜力。在天然气水合物资源勘查、评价及开发方面, 需要基础理论与方法来原因解决一些关键的科学问题。例如, 复杂成分气体形成的水合物晶体在结

资助项目: 国家自然科学基金项目“海洋沉积物中水合物生成过程的孔隙水转化规律及其控制机理研究”(42176212), “南海含有孔虫沉积物双重孔隙特征对水合物分解过程中渗透率演化的影响机理”(42006181); 海洋地质调查专项(DD20221704); 山东省自然科学基金“含空充沉积物微观孔隙特征对水合物生成和赋存的影响”(ZR2020QE109)

作者简介: 刘昌岭(1966—), 男, 博士, 研究员, 主要从事天然气水合物模拟实验与测试技术研究, E-mail: qdliuchangling@163.com

收稿日期: 2023-10-23; **改回日期:** 2024-01-29. 张现荣编辑

构上有何特点? 海洋沉积物中水合物是如何成核、聚集与分布的? 水合物微观分布如何影响储层物性? 而这些问题解决需要先进的微观测试技术支撑^[1]。微观测试技术能够从微观角度揭示水合物结构组成、赋存形态及其在沉积物孔隙中的动态演化规律, 是支撑天然气水合物基础理论研究必不可少的技术手段。

天然气水合物微观测试技术是指利用诸多现代分析仪器建立的微观测试技术, 如 X 射线计算机层析成像 (X-ray computed tomography, X-CT)、X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD)、固体核磁共振 (solid-state nuclear magnetic resonance, NMR)、低场核磁共振 (low-field nuclear magnetic resonance, LFNMR)、拉曼光谱 (Raman spectroscopy, RM)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM)、高压差示扫描量热 (high-pressure differential scanning calorimetry, HPDSC) 等技术, 针对水合物或含水合物介质进行晶体结构、表面形态、水合物赋存形态、多孔介质孔隙结构等方面测试与分析^[2]。随着现代分析技术的进步, 越来越多的精密测试手段在水合物研究中得到广泛的应用, 使天然气水合物研究朝着更加精细、微观的方向发展。微观测试技术与分子动力学模拟相结合, 从孔隙甚至分子尺度上理解水合物生成微观行为, 揭示水合物在沉积物孔隙中成核、生长、聚集与分布的细节过程, 从微观角度理解天然气水合物成藏机理。通过现代分析仪器间的联合使用, 可实现“纳米-微米-毫米”全尺寸孔隙结构测试, 形成含水合物沉积物孔隙结构量化表征方法, 揭示天然气水合物开采渗流微观机制。本文系统介绍了各种天然气水合物微观测试技术的进展, 以及这些技术的最新应用成果, 同时提出了未来天然

气水合物微观测试技术及其应用的发展趋势。

1 天然气水合物微观测试技术体系

青岛海洋地质研究所天然气水合物实验室自 2002 年以来, 先后引进了激光拉曼光谱仪、X 射线计算机层析扫描仪、X 射线衍射仪、固体核磁共振波谱仪、低场核磁共振测试仪、低温扫描电子显微镜、高压差示扫描量热仪等先进测试仪器, 针对水合物在常压常温下不稳定、易分解的特性, 创新研发了一系列适用于水合物探测的实验装置, 建立了天然气水合物微观测试技术体系 (图 1), 并制定了相关的技术标准^[3], 具备了天然气水合物晶体结构分析、谱学性质分析、孔隙结构分析、形态学特征分析和热学性质分析的能力, 有力支撑了中国陆源冻土区和海域的天然气水合物项目开展。

1.1 晶体结构测试技术

晶体结构是水合物基础物性研究的重要组成部分^[4]。X 射线衍射 (XRD) 技术因其分子结构层面信息的获取能力, 成为水合物晶体结构测试的首选^[4-5]。XRD 技术可以通过测量水合物晶体的晶格参数准确判定水合物的结构类型, 尤其在复杂组分水合物结构类型的判别上具有不可替代的作用^[4,6]。

利用 XRD 技术进行水合物测试的关键是确保测试过程中水合物的状态不发生变化。因此, 无论是针对水合物样品的常压 XRD 测试还是涉及水合物反应过程 (生成或分解) 的高压原位 XRD 测试, 均需要严格控制被测样品的温度。在常压测试方面, XRD 技术可以测定不同气体组成的人工或天然水合物样品的晶体结构类型、晶胞参数、空间群、

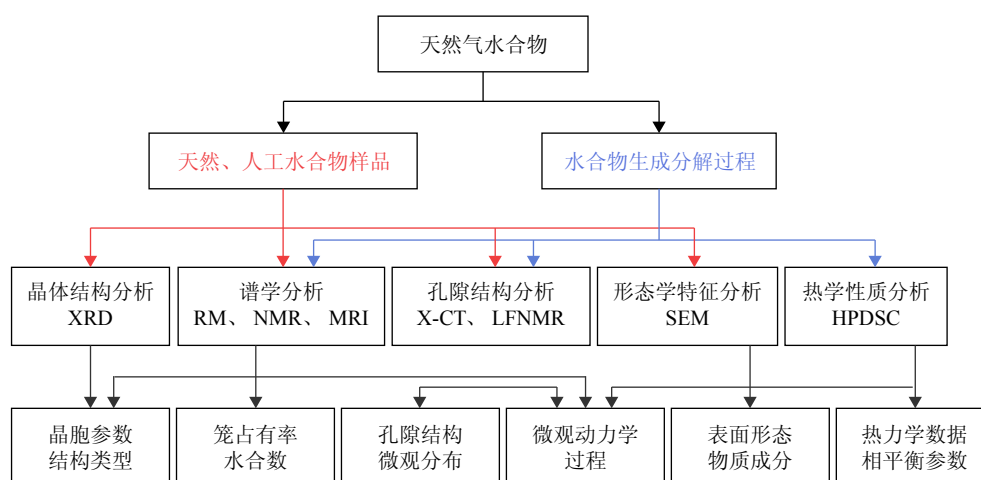


图 1 天然气水合物微观测试技术体系

Fig.1 Schematic diagram of the microscopic testing technology system for natural gas hydrate

所属晶系、晶胞组成等晶体结构参数^[7-12]。其中,晶体结构类型和晶胞参数是水合物的关键结构参数。近年来,原位 XRD 测试技术快速发展,借助适用于水合物原位观测的 XRD 低温高压样品台,可实时识别水合物不同反应阶段的晶体结构特征,进而实现对水合物生成和分解过程中晶体结构类型转化规律、晶胞参数变化规律的深入研究^[12-16]。

1.2 谱学测试技术

1.2.1 拉曼光谱技术

拉曼光谱(RM)技术是基于拉曼散射效应对物质的分子结构进行分析的一种无损探测技术,可对被测物质的分子进行准确的“指纹性”识别和认定。通常情况下,在水合物晶体中客体分子填充的“笼”的尺寸越小,其与“笼”间的相互作用越强,其拉曼位移也越大^[17]。因此,通过分析拉曼光谱中客体分子拉曼特征峰的位移和强度信息,可鉴别水合物中客体分子的种类及其笼型分布,进而为水合物结构类型的判定以及笼占有率、水合数等微观结构信息的定量计算提供依据^[18-23]。

此外,通过研发适用于激光拉曼光谱仪的低温高压反应器,可实现水合物实际储层或其他特定环境条件的模拟,原位观测水合物生成分解过程中水合物笼型结构的动态变化过程,通过测定不同环境条件下客体分子(气相、液相或固相)及孔隙水离子浓度等拉曼光谱的变化,反映体系中水合物生成分解行为、结构转化、物质扩散迁移等微观动态信息^[24-28]。

1.2.2 固体核磁共振波谱及成像技术

固体核磁共振(NMR)技术主要用于水合物客体组成识别和微观结构特征研究^[29]。固体 NMR 技术关注的是水合物客体分子中¹H、¹³C 及¹²⁹Xe 等原子核的化学环境^[22, 30-33],而这些化学环境与水合物的结构相关联。不同笼结构中的客体分子均有其特定的化学位移^[34]。将实验测得的化学位移与已知结构类型水合物的数据相对比,即可判定水合物的客体分子种类及笼型分布,进而推断水合物的结构类型^[31]。相较于 XRD 技术和 RM 技术,固体 NMR 技术测试水合物不受冰的影响,且谱线简单易于分析解释。更重要的是,固体 NMR 技术可为确定不同客体组分的笼占有率和水合数等提供更为丰富、准确的定量信息,故其在水合物客体分子识别、笼型分布、笼占有率、水合数、晶相转化、高效储气、分子交换与分离等多方面都有很好的应用^[35-41]。

核磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)

技术是一种无损成像技术,基于氢质子在液态水和固态水合物之间较大的信号强度差异以及相变过程中信号强度的演化特征,可以很容易区分体系中不同的相态,通过相态的变化来指示水合物的生成与分解过程^[42]。通过研制高压低温的无磁反应器,可以原位获得低温高压环境下水合物生成分解过程的 MRI 图像以及信号强度变化等信息,获取沉积物的有效孔隙度、孔隙尺寸分布、流体分布以及水合物饱和度变化等定量数据,在此基础上可开展水合物生成分解动力学、CO₂ 置换开采、CO₂ 封存能力、流体迁移等方面的实验研究^[42-46]。

1.3 沉积物孔隙结构测试技术

1.3.1 X 射线计算机层析成像技术

X 射线计算机层析成像(X-CT)技术是基于不同材料对 X 射线衰减程度不同的原理,通过 X 射线对样品多角度扫描后,获得样品在不同方向的衰减投影信息,进而利用反射变换算法重建出样品的内部结构^[47]。X-CT 技术应用于含水合物沉积物测试的优势,首先体现在空间成像能力上,能够在无损伤的情况下真实呈现沉积物内部不同组分的空间分布状况。其次,利用 X-CT 技术获得的图像分辨率较高,通常在几到十几微米,能够反映含水合物沉积物内部孔隙的结构形态和连通关系^[48]。此外,通过对 X-CT 图像进行信息提取,能够进行样品微观孔隙特征量化分析^[49],为一些介观尺度或孔隙尺度的数值模拟方法(例如孔隙网络模拟^[50]、格子玻尔兹曼方法^[51])提供几何边界条件。在常规 X-CT 成像基础上发展起来的 X-CT 动态成像^[52](或称为 X-CT 原位成像)是现有研究中探测水合物相变过程中结构特征变化的有效手段,用于展示含水合物沉积物孔隙结构信息的连续发展变化。

X-CT 技术在含水合物沉积物微观探测中的应用的主要挑战是图像分辨率受限和相态区分问题。X-CT 动态成像的空间图像分辨率难以满足类似我国南海泥质粉砂沉积物中水合物相变过程探测的精度要求^[53]。同步辐射 X-CT 技术^[54-55]能够提供更高质量的含水合物沉积物图像精度,但其测试成本太高。相态区分问题主要是由于水合物相和水相的 X 射线衰减系数相近造成的,无法准确分析两相的分布和含量^[56]。在水相中添加辅助成分^[57](例如碘化钾、溴化钠等),或使用代替甲烷的其他客体分子(例如氙气、氙气、四氢呋喃等)进行水合物合成^[58-60],能克服相态区分的问题,但所得结果与真实甲烷水合物可能存在一定差异。“水合物标记物法”也被

一些学者用以克服含水合物沉积物中的相态区分问题^[52,61],但标记物的引入在特定条件下也会对实验本身造成影响。

1.3.2 低场核磁测试技术

低场核磁共振(LFNMR)技术利用多孔介质中具有自旋特性的原子核(例如¹H、¹¹B、¹³C、¹⁷O、¹⁹F等,在天然气水合物研究中是¹H),在低磁场(磁场场强小于0.5 T^[62])中的共振特性以及其产生信号的特点,来高效、连续、无损、非侵入地获取孔隙流体的质子密度、弛豫时间、扩散系数等多个重要物理参数,进而实现对多孔介质中物质定量、孔隙结构表征以及扩散动力学分析。在天然气水合物研究中,LFNMR技术常包含以下两种分析手段:①核磁共振成像^[63];②基于时域信号的核磁共振弛豫分析^[64-69]。核磁共振成像与前面介绍的高场MRI相同,在此不再重复介绍。核磁共振弛豫分析主要关注两个弛豫特性参数:纵向弛豫时间(T_1)与横向弛豫时间(T_2),其分别表征了宏观磁化矢量在纵向的重建和在横向的消散。分析天然气水合物相变过程,本质上是以含¹H的孔隙流体作为探测对象,通过解析孔隙流体中¹H的弛豫特性,来表征孔隙结构(孔径大小与分布、孔隙连通性、比表面积等),通过明确信号归属和信号强度,来确定水、气与水合物的含量^[70]。由于在不同状态的物质在 T_1 上会存在重叠以及 T_1 测试无法快速完成等原因,在天然气水合物的核磁共振弛豫分析中,仍以 T_2 的测试为主,图2展示了沉积物中甲烷水合物相变过程的 T_2 分布演化三维图。

1.4 表面形貌测试技术

自20世纪30年代在油气管道中发现水合物堵

塞以来,水合物表面形貌特征的研究一直备受关注,主要涉及到水合物颗粒结构特征、水合物颗粒间聚集、水合物与管道壁面或沉积物颗粒间接触关系等问题。扫描电子显微镜(SEM)是近年来被普遍应用于研究水合物表面形貌的非接触式测量技术^[71],该技术主要通过收集并解析高能电子束与样品表面发生相互作用后产生的二次电子、背散射电子、俄歇电子和特征X射线等不同能量的光子信号获取样品的图像^[72],具有高分辨率、高景深(0.1~1 mm)的优势,可清晰呈现水合物样品的表面形态特征及其在水合物生成分解过程中的动态变化^[73](图3)。

此外,原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)作为一种接触式测量技术近年来逐渐开始应用于水合物表面形貌测试。该技术通过激光检测微纳探针的震动或变形来反映样品表面微结构的特征信息,并可以逐行逐点扫描进行三维成像^[74],为微纳尺度下研究水合物表面特征提供了新的测试思路。

1.5 热学测试技术

天然气水合物生成分解过程伴随着强烈的热交换作用。水合物热学性质测试是研究水合物与周围环境之间热能交换作用的基础,为水合物相变机理研究提供重要线索。差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)技术通过获得样品和参照物的热流量差或功率差与温度或时间的关系,提供物理化学变化过程中有关吸热、放热、热熔变化等定量或定性的信息^[2]。通过对DSC量热池的高压化改造,建立专门用于研究水合物热学性质的高压差示扫描量热仪(HPDSC),可以原位获得不同实验

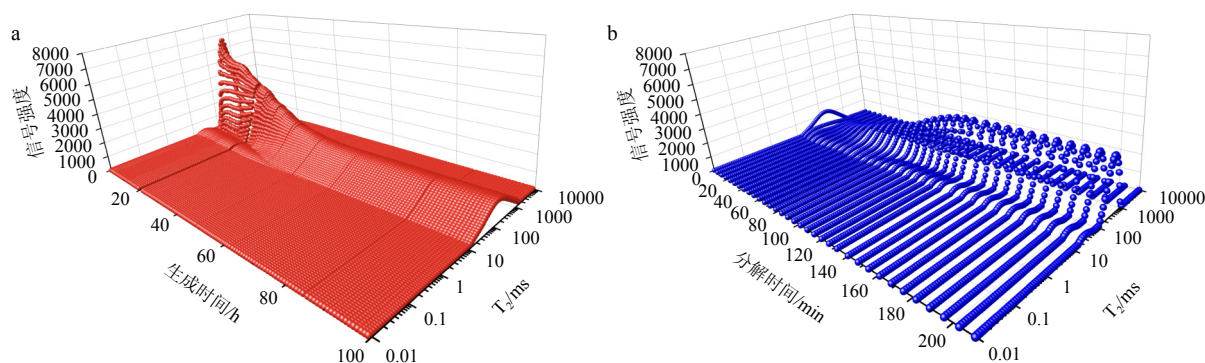


图2 沉积物中甲烷水合物相变过程的 T_2 分布演化三维图

a: 水合物生成过程, b: 水合物分解过程。

Fig.2 3D map of T_2 distribution evolution during phase transition of methane hydrate in sediments

a: Hydrate formation, b: hydrate dissociation.

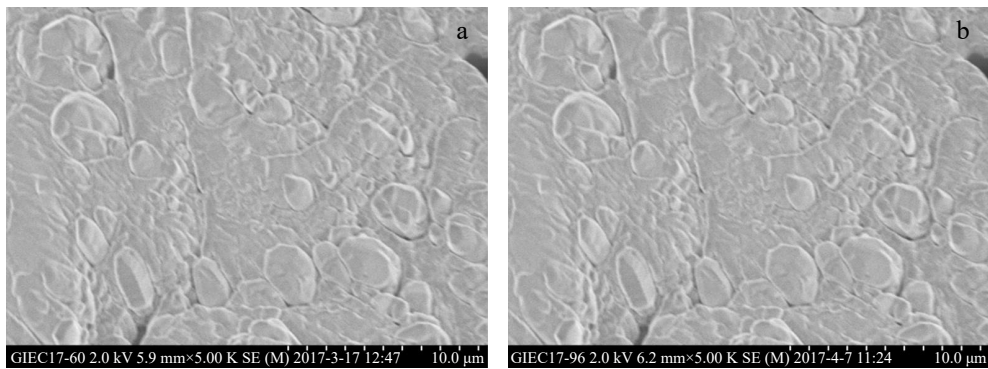


图3 通过SEM观察到的水合物表面形貌对比^[73]

a: 纯水中生成的甲烷水合物表面, b: 0.5wt% 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶液生成的甲烷水合物表面。

Fig.3 Surface morphology of methane hydrate

a: Methane hydrate formed in pure water, b: methane hydrate formed in PVP solution (0.5wt%).

条件下水合物的分解热、相平衡参数、比热^[75-77],并能进一步通过数据分析推算水合数以及研究水合物的自保护效应^[78]等稳定性特征。近年来,研究人员还开发了具有原位搅拌功能的高压量热池^[79],量热池中微型搅拌器的旋转不仅不会破坏热流信号,还可有效地降低结晶亚稳性,增加水合物的转化率,减少了分析所需的时间。

2 天然气水合物微观测试技术应用

2.1 含水合物沉积物微观结构量化分析

2.1.1 含水合物沉积物孔隙结构定量表征

含水合物沉积物的孔隙结构特征是指各相组分在体系中的空间结构、连通方式、分布形态等特征,其微观结构定量表征技术是通过微观探测数据结果进行处理和计算,提取含水合物沉积物微观结构的参数化特征,实现沉积物微观结构特征的量化描述^[80]。含水合物沉积物孔隙结构定量表征的意义,在于准确分析孔隙尺度上水合物反应过程中呈现出来的复杂现象和规律,同时为更大尺度上的物性分析和预测提供基础参数。现阶段,针对含水合物沉积物的孔隙结构定量表征研究,多是基于X-CT图像数据和LFNMR弛豫时间数据完成的。以X-CT图像数据为基础的孔隙结构定量表征较为灵活,主要通过统计区域内的某种像素属性以及不同区域间同一属性像素的拓扑关系完成,常用的表征参数包括相饱和度、孔隙度、半径相关参数、配位数、迂曲度、形状因子等^[49, 81](图4)。以LFNMR弛豫时间数据为基础的孔隙结构定量表征,通常需要先测得的横向弛豫时间(T_2)谱近似为孔隙尺寸

关系,再推算此关系下反映的相饱和度、孔隙尺寸分布、孔隙分形系数和水合物反应速率等参数特征^[64, 67, 82-84](图5)。上述两种定量表征方法通常结合水合物反应过程实验来完成,综合反映含水合物沉积物在生成分解过程中的孔隙结构特征演化规律。但需说明,由于X-CT技术和LFNMR技术的测量原理、精度范围和表征方法不同,根据两种方法获得的同一孔隙结构参数具体值可能存在差异。在这种情况下,在X-CT技术和LFNMR技术联合测试数据的基础上加以参数校正^[85],能够取得更好的探测和表征结果。

2.1.2 沉积物中水合物界面演化过程定量分析

水合物生成和分解过程中的界面演化是影响含水合物沉积物物性表现的重要因素。针对水合物界面演化过程的微观探测和分析,可以以X-CT图像信息为基础。本文作者在前期研究中,利用水合物生成过程中的X-CT图像,计算得到了不同水合物饱和度条件下水合物-流体界面表面积和沉积物-流体界面表面积(图6);在此基础上,考虑水合物表面和沉积矿物表面的表面弛豫率差异,提出了不同水合物饱和度条件下的核磁弛豫时间分析的新思路^[69, 86],为提高水合物储层核磁共振测井物性反演的准确性奠定了基础。此外,本文作者利用沉积物中水合物分解过程的X-CT图像,重点对水合物分解界面比表面积进行了研究。水合物分解界面比表面积是指单位体积内水合物颗粒与周围流体之间界面的表面积^[87-88],是影响水合物分解速率的关键因素之一^[89]。研究首先测量并计算了沉积物中水合物分解界面比表面积的演化规律,再基于分形理论利用沉积物微观孔隙结构参数对水合物分解界面比表面积进行了有效表征(图7);随

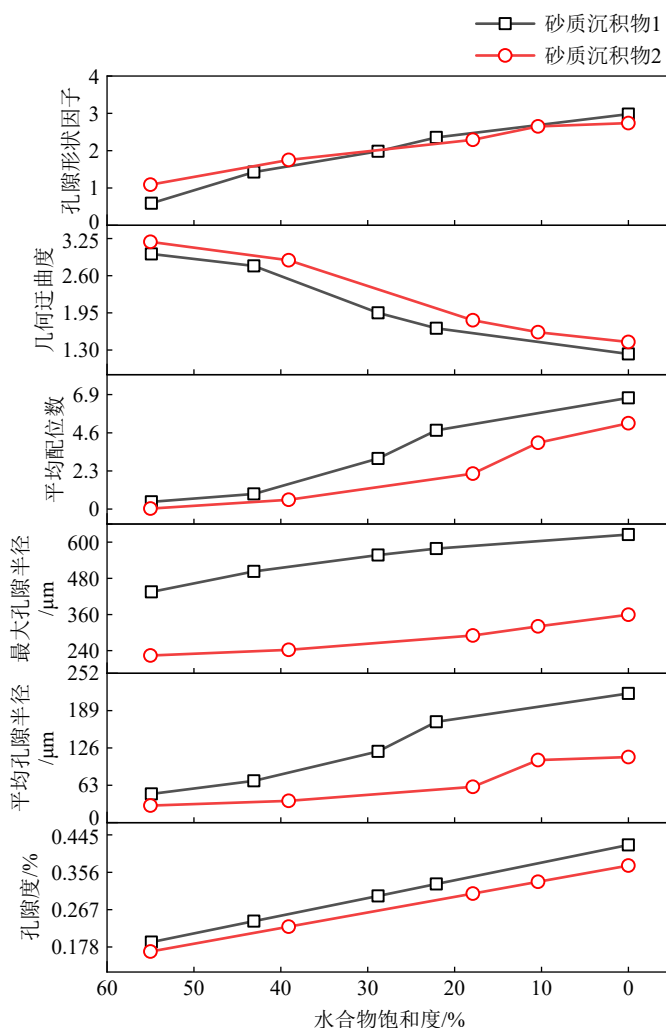


图 4 基于 X-CT 图像表征的砂质样品在水合物分解过程中的孔隙结构参数演化规律^[80]

样品 1: 粒径分布范围 600~1 200 μm, 样品 2: 粒径分布范围 300~600 μm。

Fig.4 Changes of pore-structure parameters during the hydrate dissociation process in sand calculated from X-CT images

Sample 1: particle size distribution range is 600~1 200 μm, Sample 2: particle size distribution range is 300~600 μm.

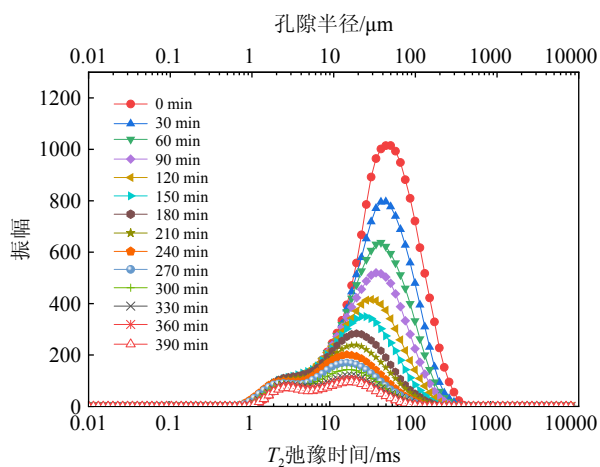


图 5 基于 LFNMR 表征的砂质样品在水合物分解过程中的半径分布演化规律^[64]

Fig.5 Changes of pore radius distribution during the hydrate dissociation process in sand calculated from LFNMR results

后, 通过修正 Kim-Bishnoi 模型对水合物分解速率进行了预测。研究结果显示, 水合物在沉积物中的分解过程中, 分解界面比表面积随水合物饱和度的减小呈现出先缓慢减小后迅速减小的非线性演化规律; 在分解界面比表面积的影响下, 沉积物中的水合物在前期分解速率较快, 后期缓慢下降^[49]。该研究为完善水合物分解动力学理论、提高水合物储层开采数值模拟预测精度提供了帮助。

除此之外, 一些学者利用微观探测手段发现的一些其他微观特征也值得关注。Chaouachi 等^[55] 利用同步辐射 X 射线计算机层析成像 (SRXCTM) 技术观测到了氙气水合物表面的水膜现象; Lei 等^[90] 通过 X-CT 技术观察到水合物在沉积物孔隙中生成时存在水合物钉 (hydrate Spike) 的特征; 还有不少学者观察到过量气条件下的水合物生成过程中存在

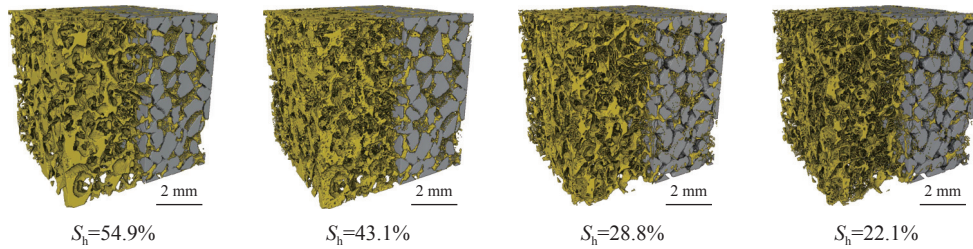


图6 基于X-CT图像的水合物分解过程中表面形态演化规律^[49]

黄色表示水合物,灰色表示砂质沉积物;为增加展示效果沉积物只显示了后半部分。

Fig.6 Morphological changes of hydrate during dissociation obtained from X-CT images

The yellow parts represent hydrate, the grey parts represent sand; only the back part of sediment is set as visible for better display.

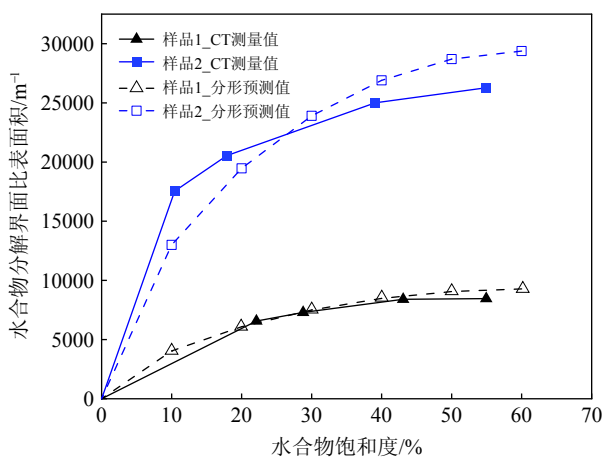


图7 水合物分解界面比表面积测量结果和分形模型预测结果^[49]

Fig.7 Comparison of reaction specific surface area of hydrate between the experimental measurement and fractal prediction

水迁移的现象等。这些特征和现象的产生机理尚不明确,对此进一步的深入研究将有助于我们更好地认识水合物的性质。

2.2 含水合物沉积物微观渗流特征

2.2.1 绝对渗透率演化的微观孔隙结构

含水合物沉积物的绝对渗透率是表征其允许单相流体通过的能力,是多孔介质的固有属性,与通过其中的流体的性质无关。因此,微观孔隙结构是控制含水合物沉积物绝对渗透率演化的核心要素。水合物作为固体骨架的一部分,其相变导致沉积物中流体的有效渗流空间发生改变,直接影响沉积物的渗透率表现^[52, 86]。

水合物的饱和度与赋存形式是影响含水合物沉积物微观孔隙结构的两个关键因素。基于X-CT技术的天然气水合物分解实验表明(图4),除了水合物饱和度与有效孔隙度之间呈现出线性负相

关之外,水合物饱和度与平均孔隙半径、孔隙配位数、孔隙迂曲度之间呈现明显的非线性关系,表现为平均孔隙半径和孔隙配位数随水合物饱和度的减小,呈现初期缓慢增长、中期快速增长、后期缓慢增长的趋势;孔隙迂曲度随水合物饱和度的减小,呈现初期缓慢减小、中期快速减小、后期缓慢减小的趋势。这些孔隙结构参数的变化规律直接控制着水合物分解过程中绝对渗透率与水合物饱和度之间的非线性演化特征。Lei等^[90]通过X-CT技术获得了砂质沉积物中甲烷水合物微观赋存形式的真实情况,测试表明孔隙中水合物分布极不规则,多数情况下水合物呈现几种典型赋存模式的组合状态。不同赋存形式的水合物对沉积物绝对渗透率的影响是不同的,相比于固结型水合物,悬浮型水合物对孔隙中流体运移的阻碍作用较大,致使相同水合物饱和度下,含悬浮型水合物沉积物的绝对渗透率更低,准确探测天然气水合物的微观赋存特征对沉积物绝对渗透率分析十分重要。

2.2.2 气液相对渗透率演化的微观介质分布

含水合物沉积物的气液有效渗透率是表征孔隙中饱和气体与液体两种流体时允许其中一种流体通过的能力,其与绝对渗透率的比值为气液相对渗透率。由于含水合物沉积物气液相对渗透率测试涉及到气液两相渗流过程,气液两相渗流不可避免地致使孔隙中水合物分解或生成,因此,相比绝对渗透率,气液相对渗透率测试研究的困难度更大。

气液相对渗透率既与多孔介质自身性质有关,又与流体饱和度及其在孔隙中的分布有关,还与多孔介质润湿性等有关。因此,微观介质分布(包括微观孔隙结构与流体微观分布)是控制含水合物沉积物气液相对渗透率演化的核心要素。基于X-CT技术与孔隙网络模拟方法的研究表明,水合物分解过程中水的相对渗透率提升幅度低于水合物

生成过程中水的相对渗透率降低幅度,水合物分解会导致的微观孔隙结构分布中小孔隙(10~20 μm)比例增大是引起上述现象的主要原因^[91]。基于X-CT技术与分形理论的研究表明,含水合物沉积物中孔隙空间以及气水微观分布是分形的,气水微观空间分布结构可以通过分形参数量化表征(图8),以此构建的气水相对渗透率分形模型可以较好地描述气液相对渗透率的演化规律^[92-93]。此外,研究认为流体饱和度、流体比表面以及流动方向上流体迂曲度是刻画含水合物沉积物气液相对渗透率变化规律的关键微观表征参数^[94]。

3 研究展望

3.1 微观测试技术的发展

对天然气水合物物理性质进行实验研究的传统方法是测定压力、温度及流体相组分,主要涉及宏观与介观的仪器设备,如可视化高压反应釜、温压计量表、量热计、流体回路及相关小型检测仪器或数据采集器。近年来,随着现代分析测试技术的快速发展,通过研制水合物专用的低温高压实验装置,并与现代仪器如X-CT、XRD、NMR、LFNMR、RM、SEM、HPDSC等相结合,能够获得天然气水合物的微观特征信息,包括热力学、动力学、结晶学、

形态学以及分子或原子尺度上的谱学信息。这些技术均已被应用于研究不同体系下水合物的相平衡、相变机制和热物性等研究工作中^[6, 8-9, 52, 75, 95-100]。表1给出了各种微观测试技术及其在天然气水合物基础性测试中的应用。

随着水合物基础研究的逐步深入,研究人员对于水合物微观测试的精度要求也越来越高。同步辐射光源、中子源等大科学装置也逐步被用于观测水合物的微观性质。例如,研究人员^[34, 101-103]使用X射线同步加速器延时4D成像来研究水合物在沉积物孔隙中的形态与行为,能够获得比传统X-CT更高的图像分辨率。Pefoute等^[104]与Brant等^[105]分别用准弹性中子散射与飞行时间中子衍射研究了THF水合物的晶体结构。

此外,单一仪器的测试已经难以满足研究的需要,这使得两种以上现代分析技术的联合测试在水合物研究中愈加受到重视。张准等^[85]开发了一套能够同时与X-CT技术及LFNMR技术适配的装置与技术,可获得同一含水合物沉积物样品的物质微观空间分布与横向弛豫时间分布,该技术已被成功用于研究水合物分解过程中界面演化特性及有效渗透率的预测^[86]。另外,将RM与SEM相结合的联用技术可以同时获得样品表面微观形貌特性,元素组分及其化学结构信息^[106],这一技术在材料学、地质学等领域已有应用^[107-109],未来也有望应用于水合

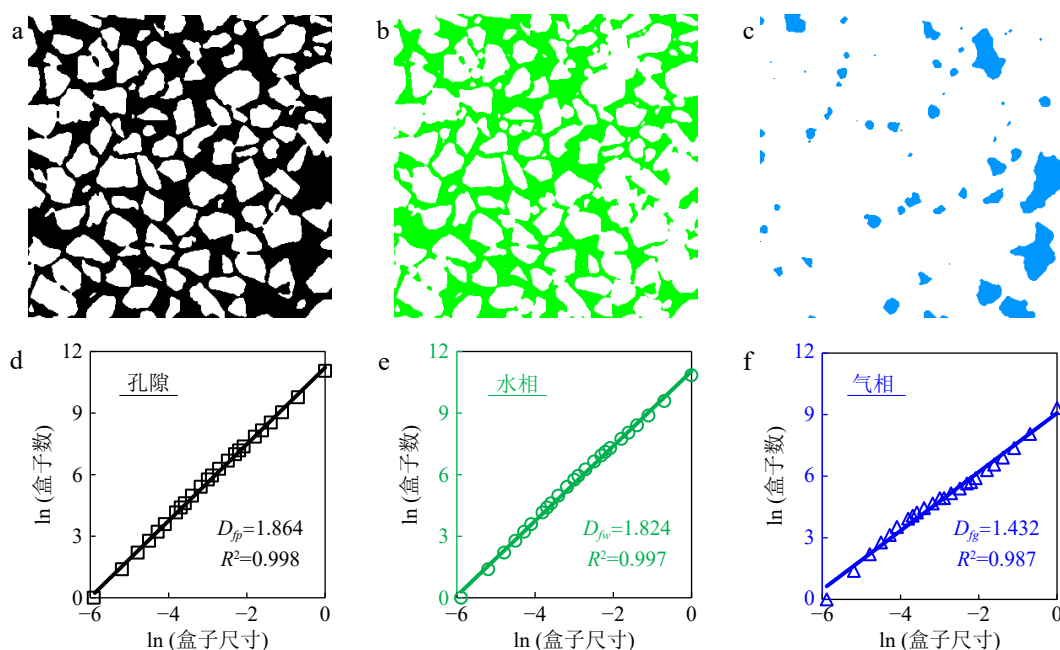


图8 基于X-CT技术获取的(a)孔隙、(b)水相以及(c)气相微观空间分布与(d)孔隙、(e)水相以及(f)气相面积分形维数^[93]
Fig.8 Microscopic spatial distribution of (a) pores, (b) water phase and (c) gas phase, and the fractal dimension of (d) pores, (e) water phase and (f) gas phase based on the X-CT technology

表1 天然气水合物微观测试技术及应用表

Table 1 Microscopic testing techniques for gas hydrates and related applications

测试类型	探测技术	天然气水合物性质
晶体结构测试	XRD	结构鉴定; 晶格参数; 生长速率; 相的鉴定; 晶格参数随温度变化; 热膨胀; 高压下的相转换性质
谱学测试	NMR	结构鉴定; 化学组成; 笼占有率与水移动性; 晶核与晶核间的相互作用; 弛豫过程及其与温度、压力的依赖
	RM	气体分子化学键的伸缩、扭转振动; 微观结构与稳定性; 生成与分解过程; 气体组成与笼占有率
沉积物孔隙结构测试	X-CT	沉积物中水合物生成与分解原位观测; 沉积物中水合物的位置确定; 3D形态学; 孔隙空间通道; 扩散率与渗透率
	LFNMR	分子间相互作用; 弛豫时间; 孔隙结构; 水合物生成与分解; 渗透率模型
表面形貌测试	SEM	生长过程和形态学; 晶体分布与结构; 含水合物沉积物微观结构发育
	AFM	3D形态学, 水合物与颗粒间的粘附力; 水合物自身的力学行为
热学测试	HPDSC	热力学与相平衡性质(生成与分解焓、热导率、热容量); 结晶与融化; 水合物抑制剂的动力学、热力学、聚合物-水相互作用、作用模型

注: 此表据刘昌岭等^[2]以及Rojas and Lou^[34]修改

物微观测试研究领域。此外, 微观测试技术与理论计算及数值模拟方法的耦合也将推动水合物基础研究向纵深发展。

3.2 微观测试技术的应用展望

现有微观测试技术在水合物及含水合物介质研究中的应用并不完善, 尤其在以下方面值得开展进一步研究。

(1) 水合物成核是水合物动力学研究中的重点内容, 在现有研究中分子模拟仍是进行水合物成核研究的主要手段^[110-111], 相关实验研究稀缺且滞后。水合物成核理论和分子模拟的相关成果, 亟需准确的微观测试结果的验证。

(2) 现有微观测试手段尚不能真正连续观测水合物的生长和分解过程, 水合物相变过程中存在的水迁移^[90]、水合物类型转变^[112]、水合物生成和分解过程“反复”等现象, 缺少直观观测认识。

(3) 现有微观测试技术在含水合物沉积物的孔隙特征探测和渗流特征分析方面应用较多, 而针对含水合物沉积物的力学性质、声学响应、电学响应和热力学特征等方面的研究明显不足。

(4) 含水合物砂质沉积物是现有微观测试技术的主要研究对象, 而针对我国南海泥质粉砂沉积物的物性研究较少, 其中涉及的黏土对水合物成核和生长的影响、水合物相变与沉积物相互作用、含水合物泥质粉砂沉积物的力学、渗流力学特征等问题都值得深入研究。

(5) 利用水合物原理进行二氧化碳的捕集和封存具备较好的发展前景^[113-114], 多种微观测试技术能为该技术的实现提供助力。

参考文献 (References)

- [1] 刘昌岭, 郝锡萃, 孟庆国, 等. 气体水合物基础特性研究进展 [J]. 海洋地质前沿, 2020, 36(9): 1-10. [LIU Changling, HAO Xiluo, MENG Qingguo, et al. Research progress in basic characteristics of gas hydrate[J]. Marine Geology Frontiers, 2020, 36(9): 1-10.]
- [2] 刘昌岭, 孟庆国. 天然气水合物实验测试技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2016. [LIU Changling, MENG Qingguo. Gas Hydrates Experiment and Testing Technologies[M]. Beijing: Science Press, 2016.]
- [3] 中国海洋工程咨询协会. T/CAOE 23-2020 天然气水合物实验测试技术规范 [S]. 2020. [China Ocean Engineering Consulting Association. Technical specification for test methods of natural gas hydrates[S]. 2020.]
- [4] 刘昌岭, 孟庆国. X射线衍射法在天然气水合物研究中的应用 [J]. 岩矿测试, 2014, 33(4): 468-479. [LIU Changling, MENG Qingguo. Applications of X-ray diffraction in natural gas hydrate research[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(4): 468-479.]
- [5] 孟庆国. 多组分气体水合物结构特征及生成分解过程研究 [D]. 北京: 中国地质科学院博士学位论文, 2019. [MENG Qingguo. A dissertation submitted to Chinese academy of geological sciences for doctoral degree[D]. Doctor Dissertation of Chinese Academy of Geological Sciences, 2019.]
- [6] Liu C L, Meng Q G, Hu G W, et al. Characterization of hydrate-bearing sediments recovered from the Shenhu area of the South China Sea[J]. Interpretation, 2017, 5(3): SM13-SM23.
- [7] Arzbacher S, Rahmatian N, Ostermann A, et al. Macroscopic defects upon decomposition of CO₂ clathrate hydrate crystals[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21(19): 9694-9708.
- [8] 孟庆国, 刘昌岭, 李承峰, 等. 常见客体分子对笼型水合物晶格常数的影响 [J]. 物理化学学报, 2020, 36(11): 1910010. [MENG Qingguo, LIU Changling, LI Chengfeng, et al. Effect of common guest molecules on the lattice constants of clathrate hydrates[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2020, 36(11): 1910010.]
- [9] 孟庆国, 刘昌岭, 李承峰, 等. X射线粉末衍射-拉曼光谱法研究含甲烷双组分水合物结构及谱学特征 [J]. 岩矿测试, 2021, 40(1):

- 85-94. [MENG Qingguo, LIU Changling, LI Chengfeng, et al. Characterization of binary hydrates containing methane by X-ray diffraction and microscopic laser Raman spectroscopy[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(1): 85-94.]
- [10] 田苗, 孟庆国, 刘昌岭, 等. 天然气水合物粉晶 X 射线衍射测试参数优化及分析方法 [J]. *岩矿测试*, 2017, 36(5): 481-488. [TIAN Miao, MENG Qingguo, LIU Changling, et al. Parameter optimization and analysis method for determination of natural gas hydrate by powder X-ray diffraction[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(5): 481-488.]
- [11] Chen S, Wang Y, Lang X, et al. Multiple H₂ occupancies of clathrate hydrate and its significance in hydrogen storage[C]. Singapore, 2023.
- [12] Mok J, Choi W, Seo Y. Time-dependent observation of a cage-specific guest exchange in sI hydrates for CH₄ recovery and CO₂ sequestration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124434.
- [13] Zhou X B, Zhang Q, Long Z, et al. In situ PXRD analysis on the kinetic effect of PVP-K90 and PVCap on methane hydrate dissociation below ice point[J]. *Fuel*, 2021, 286: 119491.
- [14] Pakhomova A, Collings I E, Journaux B, et al. Host-guest hydrogen bonding in high-pressure acetone clathrate hydrates: *in situ* single-crystal X-ray diffraction study[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, 13(7): 1833-1838.
- [15] Naeiji P, Pan M D, Luzi-Helbing M, et al. Experimental and simulation study for the dissociation behavior of gas hydrates – Part I: CH₄ hydrates[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(6): 4484-4496.
- [16] Day S J, Thompson S P, Evans A, et al. In situ apparatus for the study of clathrate hydrates relevant to solar system bodies using synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2015, 574: A91.
- [17] Subramanian S, Sloan E D. Trends in vibrational frequencies of guests trapped in clathrate hydrate cages[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(17): 4348-4355.
- [18] 刘昌岭, 李承峰, 孟庆国. 天然气水合物拉曼光谱研究进展 [J]. *光散射学报*, 2013, 25(4): 329-337. [LIU Changling, LI Chengfeng, MENG Qingguo. Progress of Raman spectroscopic research on natural gas hydrate[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2013, 25(4): 329-337.]
- [19] 刘昌岭, 业渝光, 孟庆国. 显微激光拉曼光谱测定甲烷水合物的水合指数 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(4): 963-966. [LIU Changling, YE Yuguang, MENG Qingguo. Determination of hydration number of methane hydrates using micro-laser Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(4): 963-966.]
- [20] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光, 等. 氮气水合物储氢的激光拉曼光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(8): 2139-2142. [MENG Qingguo, LIU Changling, YE Yuguang, et al. Raman spectroscopic investigation of hydrogen storage in nitrogen gas hydrates[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(8): 2139-2142.]
- [21] Liu C L, Meng Q G, He X L, et al. Comparison of the characteristics for natural gas hydrate recovered from marine and terrestrial areas in China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 152: 67-74.
- [22] Geo Lim S, Yeop Oh C, Lee J W, et al. Sustainable freshwater recovery from radioactive wastewater by gas hydrate formation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141830.
- [23] 孟庆国, 刘昌岭, 李承峰, 等. 青海聚乎更钻探区天然气水合物拉曼光谱特征 [J]. *现代地质*, 2015, 29(5): 1180-1188. [MENG Qingguo, LIU Changling, LI Chengfeng, et al. Raman spectroscopic characteristics of natural gas hydrates from Juhugeng drilling area, Qinghai[J]. *Geoscience*, 2015, 29(5): 1180-1188.]
- [24] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光, 等. 甲烷水合物分解过程原位激光拉曼光谱观测 [J]. *天然气工业*, 2010, 30(6): 117-120. [MENG Qingguo, LIU Changling, YE Yuguang, et al. In situ Raman spectroscopic observation on methane hydrate dissociation[J]. *Natural Gas Industry*, 2010, 30(6): 117-120.]
- [25] 郝娅楠, 孟庆国, 刘昌岭, 等. 含水合物 CH₄-H₂O 体系中溶解甲烷的拉曼光谱原位监测 [J]. *中国海洋大学学报*, 2017, 47(9): 96-103. [HAO Yanan, MENG Qingguo, LIU Changling, et al. In-situ Raman observation of dissolved CH₄ in hydrate-bearing CH₄-H₂O system[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2017, 47(9): 96-103.]
- [26] 刘昌岭, 业渝光, 孟庆国, 等. 显微激光拉曼光谱原位观测甲烷水合物生成与分解的微观过程 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(6): 1524-1528. [LIU Changling, YE Yuguang, MENG Qingguo, et al. *In situ* Raman spectroscopic observation of micro-processes of methane hydrate formation and dissociation[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(6): 1524-1528.]
- [27] Pan M D, Naeiji P, Schicks J M. Experimental and simulation study for the dissociation behavior of gas hydrates—Part II: sII mixed gas hydrates[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(6): 4497-4514.
- [28] Zhang W, Xu C G, Li X S, et al. Microscopic study on the key process and influence of efficient synthesis of natural gas hydrate by in situ Raman analysis of water microstructure in different systems with temperature drop[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 82: 317-333.
- [29] 刘昌岭, 孟庆国, 业渝光. 固体核磁共振技术在气体水合物研究中的应用 [J]. *波谱学杂志*, 2012, 29(3): 465-474. [LIU Changling, MENG Qingguo, YE Yuguang. Applications of solid State NMR in the studies of gas hydrate[J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 2012, 29(3): 465-474.]
- [30] Chu H, Shin K. Highly-selective xenon-krypton separation using hydrate-based technology[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 319: 124094.
- [31] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光. ¹³C 固体核磁共振测定气体水合物结构实验研究 [J]. *分析化学*, 2011, 39(9): 1447-1450. [MENG Qingguo, LIU Changling, YE Yuguang. ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance investigations of gas hydrate structures[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(9): 1447-1450.]
- [32] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光, 等. ¹³C 固体核磁共振法测定 CH₄-THF 二元水合物的微观结构特征 [J]. *天然气工业*, 2015, 35(3): 135-140. [MENG Qingguo, LIU Changling, YE Yuguang, et al. Measurement of micro-structure features of binary CH₄-THF clathrate hydrate based on the ¹³C solid state NMR[J]. *Natural Gas Industry*, 2015, 35(3): 135-140.]
- [33] Gupta A, Dec S F, Koh C A, et al. NMR investigation of methane hydrate dissociation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(5): 2341-2346.
- [34] Rojas Y, Lou X. Instrumental analysis of gas hydrates properties[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5(2): 310-323.

- [35] 付娟, 吴能友, 鄂黛黛, 等. 甲烷水合物的固体核磁共振碳谱与激光拉曼光谱研究 [J]. *波谱学杂志*, 2017, 34(2): 148-155. [FU Juan, WU Nengyou, WU Daidai, et al. A solid-state ^{13}C NMR and laser Raman spectroscopy study on synthesized methane hydrates[J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 2017, 34(2): 148-155.]
- [36] Park K H, Kim D H, Cha M J. Spectroscopic observations of host-guest interactions occurring in (cyclobutanemethanol + methane) hydrate and their potential application to gas storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127835.
- [37] Lee Y, Moon S, Seo D, et al. Hydrogen-bonded clathrate hydrate as tunable media for efficient methane storage[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108473.
- [38] Jeong J H, Cha M J, Jang J, et al. Thermodynamic behavior and spectroscopic properties of CO and C_2H_6 mixed gas hydrates: implications for hydrate-based gas separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 132076.
- [39] Seo D, Moon S, Lee Y, et al. Investigation of tuning behavior of trimethylene oxide hydrate with guest methane molecule and its critical guest concentration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 123582.
- [40] Lee Y, Go W, Kim Y, et al. Molecular guest exchange and subsequent structural transformation in $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ replacement occurring in sH hydrates as revealed by ^{13}C NMR spectroscopy and molecular dynamic simulations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 140937.
- [41] Yang M J, Chong Z R, Zheng J N, et al. Advances in nuclear magnetic resonance (NMR) techniques for the investigation of clathrate hydrates[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 74: 1346-1360.
- [42] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光. 核磁共振成像原位监测冰融化及四氢呋喃水合物分解的微观过程 [J]. *应用基础与工程科学学报*, 2012, 20(1): 11-20. [MENG Qingguo, LIU Changling, YE Yuguang. In situ monitoring ice melting and tetrahydrofuran hydrates dissociation with magnetic resonance imaging[J]. *Journal of Basic Science and Engineering*, 2012, 20(1): 11-20.]
- [43] Zhao G J, Yang M J, Lv X, et al. MRI insight on multiphase flow in hydrate-bearing sediment and development mechanism of hydrate seal[J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(6): 3854-3864.
- [44] Zhao Y C, Lei X, Zheng J N, et al. High resolution MRI studies of CO_2 hydrate formation and dissociation near the gas-water interface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131426.
- [45] Lv J C, Jiang L L, Mu H L, et al. MRI investigation of hydrate pore habits and dynamic seepage characteristics in natural gas hydrates sand matrix[J]. *Fuel*, 2021, 303: 121287.
- [46] Almenningen S, Gautepluss J, Fotland P, et al. Visualization of hydrate formation during CO_2 storage in water-saturated sandstone[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 79: 272-278.
- [47] 姚军, 赵秀才. 数字岩心及孔隙级渗流模拟理论 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2010. [YAO Jun, ZHAO Xiucan. Digital Core and Pore-Scale Seepage Simulation Theory[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2010.]
- [48] 张永超, 刘昌岭, 吴能友, 等. 含水合物沉积物孔隙结构特征与微观渗流模拟研究 [J]. *海洋地质前沿*, 2020, 36(9): 23-33. [ZHANG Yongchao, LIU Changling, WU Nengyou, et al. Advances in the pore-structure characteristics and microscopic seepage numerical simulation of the hydrate-bearing sediments[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2020, 36(9): 23-33.]
- [49] Zhang Y C, Wan Y Z, Liu L L, et al. Changes in reaction surface during the methane hydrate dissociation and its implications for hydrate production[J]. *Energy*, 2021, 230: 120848.
- [50] Zhang Y C, Li C F, Ma J S, et al. Investigating the effective permeability evolution as a function of hydrate saturation in the hydrate-bearing sands using a kinetic-theory-based pore network model[J]. *Computers and Geotechnics*, 2022, 150: 104930.
- [51] Hou J, Ji Y K, Zhou K, et al. Effect of hydrate on permeability in porous media: pore-scale micro-simulation[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 126: 416-424.
- [52] Li C F, Liu C L, Hu G W, et al. Investigation on the multiparameter of hydrate-bearing sands using nano-focus X-ray computed tomography[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2019, 124(3): 2286-2296.
- [53] Liu C L, Ye Y G, Meng Q G, et al. The characteristics of gas hydrates recovered from Shenhu area in the South China Sea[J]. *Marine Geology*, 2012, 307-310: 22-27.
- [54] Murshed M M, Klapp S A, Enzmann F, et al. Natural gas hydrate investigations by synchrotron radiation X-ray cryo-tomographic microscopy (SRXCTM)[J]. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(23): L23612.
- [55] Chaouachi M, Falenty A, Sell K, et al. Microstructural evolution of gas hydrates in sedimentary matrices observed with synchrotron X-ray computed tomographic microscopy[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(6): 1711-1722.
- [56] Kim J, Kim S, Park C, et al. Construction of prior models for ESM-DNA by a deep neural network with a stacked autoencoder for predicting reservoir production[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 187: 106800.
- [57] Ta X H, Yun T S, Muhunthan B, et al. Observations of pore-scale growth patterns of carbon dioxide hydrate using X-ray computed microtomography[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2015, 16(3): 912-924.
- [58] Chen X Y, Espinoza D N. Ostwald ripening changes the pore habit and spatial variability of clathrate hydrate[J]. *Fuel*, 2018, 214: 614-622.
- [59] Lv J C, Cheng Z C, Xue K P, et al. Pore-scale morphology and wettability characteristics of xenon hydrate in sand matrix: laboratory visualization with micro-CT[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 120: 104525.
- [60] Liu Z C, Kim J, Lei L, et al. Tetrahydrofuran hydrate in clayey sediments: laboratory formation, morphology, and wave characterization[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2019, 124(4): 3307-3319.
- [61] 胡高伟, 李承峰, 业渝光, 等. 沉积物孔隙空间天然气水合物微观分布观测 [J]. *地球物理学报*, 2014, 57(5): 1675-1682. [HU Gaowei, LI Chengfeng, YE Yuguang, et al. Observation of gas hydrate distribution in sediment pore space[J]. *Chinese Journal of Geophysics*, 2014, 57(5): 1675-1682.]

- [62] Guo J C, Zhou H Y, Zeng J, et al. Advances in low-field nuclear magnetic resonance (NMR) technologies applied for characterization of pore space inside rocks: a critical review[J]. *Petroleum Science*, 2020, 17(5): 1281-1297.
- [63] Ji Y K, Hou J, Zhao E M, et al. Study on the effects of heterogeneous distribution of methane hydrate on permeability of porous media using low-field NMR technique[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2020, 125(2): e2019JB018572.
- [64] Zhang Y C, Liu L L, Wang D G, et al. Application of low-field nuclear magnetic resonance (LFNMR) in characterizing the dissociation of gas hydrate in a porous media[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(3): 2174-2182.
- [65] Liu Z, Chen L T, Wang Z Y, et al. Hydrate phase equilibria in natural sediments: inhibition mechanism and NMR-based prediction method[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139447.
- [66] Ma S H, Zheng J N, Tian M R, et al. NMR quantitative investigation on methane hydrate formation characteristics under different driving forces[J]. *Fuel*, 2020, 261: 116364.
- [67] Ji Y K, Liu C L, Zhang Z, et al. Experimental study on characteristics of pore water conversion during methane hydrates formation in unsaturated sand[J]. *China Geology*, 2022, 5(2): 276-284.
- [68] Ji Y K, Hou J, Cui G D, et al. Experimental study on methane hydrate formation in a partially saturated sandstone using low-field NMR technique[J]. *Fuel*, 2019, 251: 82-90.
- [69] Liu L L, Zhang Z, Liu C L, et al. Nuclear magnetic resonance transverse surface relaxivity in quartzitic sands containing gas hydrate[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(7): 6144-6152.
- [70] 李文郁, 尹健昊, 王健, 等. 低场核磁共振技术在水泥基材料中的理论模型及应用 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(11): 2992-3008. [LI Wenyu, YIN Jianhao, WANG Jian, et al. Principles and applications of low-field nuclear magnetic resonance in cementitious materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 50(11): 2992-3008.]
- [71] Stern L A, Kirby S H, Durham W B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice[J]. *Science*, 1996, 273(5283): 1843-1848.
- [72] 庞水全. 基于扫描电子显微镜的微结构特征尺寸测量方法研究 [D]. 华南理工大学博士学位论文, 2022. [PANG Shuiquan. Research on measurement method of microstructure feature size based on scanning electron microscope[D]. Doctor Dissertation of South China University of Technology, 2022.]
- [73] Tang C P, Zhou X B, Li D L, et al. In situ Raman investigation on mixed CH₄-C₃H₈ hydrate dissociation in the presence of polyvinylpyrrolidone[J]. *Fuel*, 2018, 214: 505-511.
- [74] 彭力. 基于原子力显微镜的四氢呋喃水合物表面特征与力学行为研究 [D]. 中国地质大学博士学位论文, 2020. [PENG Li. Study on surface characteristics and mechanical behavior of THF hydrate by atomic force microscope[D]. Doctor Dissertation of China University of Geosciences, 2020.]
- [75] Chen Q, Liu C L, Ye Y G. Differential scanning calorimetry research of hydrates phase equilibrium in porous media[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 512-515: 2122-2126.
- [76] Kim S, Lee S H, Kang Y T. Characteristics of CO₂ hydrate formation/dissociation in H₂O + THF aqueous solution and estimation of CO₂ emission reduction by district cooling application[J]. *Energy*, 2017, 120: 362-373.
- [77] Lee J, Kim K S, Seo Y. Thermodynamic, structural, and kinetic studies of cyclopentane + CO₂ hydrates: applications for desalination and CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121974.
- [78] Li X Y, Zhong D L, Englezos P, et al. Insights into the self-preservation effect of methane hydrate at atmospheric pressure using high pressure DSC[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 86: 103738.
- [79] Torré J P, Plantier F, Marlin L, et al. A novel stirred microcalorimetric cell for DSC measurements applied to the study of ice slurries and clathrate hydrates[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 160: 465-475.
- [80] 刘乐乐, 吴能友, 张永超, 等. 海洋天然气水合物开采储层渗流基础 [M]. 北京: 科学出版社, 2022. [LIU Lele, WU Nengyou, ZHANG Yongchao, et al. Foundation of Reservoir Seepage for the Exploitation of Marine Natural Gas Hydrate[M]. Beijing: Science Press, 2022.]
- [81] Wang D G, Li Y, Liu C L, et al. Study of hydrate occupancy, morphology and microstructure evolution with hydrate dissociation in sediment matrices using X-ray micro-CT[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 113: 104138.
- [82] 张永超, 刘昌岭, 刘乐乐, 等. 水合物生成导致沉积物孔隙结构和渗透率变化的低场核磁共振观测 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2021, 41(3): 193-202. [ZHANG Yongchao, LIU Changling, LIU Lele, et al. Sediment pore-structure and permeability variation induced by hydrate formation: evidence from low field nuclear magnetic resonance observation[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2021, 41(3): 193-202.]
- [83] 陈合龙, 韦昌富, 田慧会, 等. CO₂ 水合物在砂中生成和分解的核磁共振弛豫响应 (英文)[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(8): 1599-1604. [CHEN Helong, WEI Changfu, TIAN Huihui, et al. NMR relaxation response of CO₂ hydrate formation and dissociation in sand[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(8): 1599-1604.]
- [84] Ge X M, Liu J Y, Fan Y R, et al. Laboratory investigation into the formation and dissociation process of gas hydrate by low-field NMR technique[J]. *Journal of Geophysical Research:Solid Earth*, 2018, 123(5): 3339-3346.
- [85] Zhang Z, Liu L L, Li C F, et al. A testing assembly for combination measurements on gas hydrate-bearing sediments using x-ray computed tomography and low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2021, 92(8): 085108.
- [86] Zhang Y C, Liu L L, Wang D G, et al. The interface evolution during methane hydrate dissociation within quartz sands and its implications to the permeability prediction based on NMR data[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2021, 129: 105065.
- [87] Youslf M H, Abass H H, Selim M S, et al. Experimental and theoretical investigation of methane-gas-hydrate dissociation in porous media[J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1991, 6(1): 69-76.
- [88] Sun X F, Mohanty K K. Kinetic simulation of methane hydrate formation and dissociation in porous media[J]. *Chemical Engineering Science*, 2006, 61(11): 3476-3495.

- [89] Kim H C, Bishnoi P R, Heidemann R A, et al. Kinetics of methane hydrate decomposition[J]. *Chemical Engineering Science*, 1987, 42(7): 1645-1653.
- [90] Lei L, Seol Y, Choi J H, et al. Pore habit of methane hydrate and its evolution in sediment matrix – Laboratory visualization with phase-contrast micro-CT[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2019, 104: 451-467.
- [91] Wang D G, Wang C C, Li C F, et al. Effect of gas hydrate formation and decomposition on flow properties of fine-grained quartz sand sediments using X-ray CT based pore network model simulation[J]. *Fuel*, 2018, 226: 516-526.
- [92] Liu L L, Zhang Z, Li C F, et al. Hydrate growth in quartzitic sands and implication of pore fractal characteristics to hydraulic, mechanical, and electrical properties of hydrate-bearing sediments[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 75: 103109.
- [93] Liu L L, Dai S, Ning F L, et al. Fractal characteristics of unsaturated sands – implications to relative permeability in hydrate-bearing sediments[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 66: 11-17.
- [94] Ji Y K, Kneafsey T J, Hou J, et al. Relative permeability of gas and water flow in hydrate-bearing porous media: a micro-scale study by lattice Boltzmann simulation[J]. *Fuel*, 2022, 321: 124013.
- [95] Liu C L, Meng Q G, He X L, et al. Characterization of natural gas hydrate recovered from Pearl River Mouth basin in South China Sea[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 61: 14-21.
- [96] Sun J Y, Li C F, Hao X L, et al. Study of the surface morphology of gas hydrate[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2020, 19(2): 331-338.
- [97] 李晨安, 李承峰, 刘昌岭, 等. X-CT 法研究砂岩中甲烷水合物动态分布规律 [J]. *核电子学与探测技术*, 2018, 38(2): 266-270. [LI Chenan, LI Chengfeng, LIU Changling, et al. Research of methane hydrate distribution in sandstone's pore space during hydrate formation and dissociation based on X-CT[J]. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2018, 38(2): 266-270.]
- [98] 李承峰, 胡高伟, 业渝光, 等. X 射线计算机断层扫描测定沉积物中水合物微观分布 [J]. *光电子·激光*, 2013, 24(3): 551-557. [LI Chengfeng, HU Gaowei, YE Yuguang, et al. Microscopic distribution of gas hydrate in sediment determined by X-ray computerized tomography[J]. *Journal of Optoelectronics·Laser*, 2013, 24(3): 551-557.]
- [99] 李承峰, 刘昌岭, 孟庆国, 等. 青海聚乎更水合物赋存区岩心微观孔隙、裂隙的微 CT 图像表征 [J]. *现代地质*, 2015, 29(5): 1189-1193. [LI Chengfeng, LIU Changling, MENG Qingguo, et al. CT image characterization of pores and fissures in rock core from Juhugeng gas hydrate area in Qinghai[J]. *Geoscience*, 2015, 29(5): 1189-1193.]
- [100] 刘昌岭, 孟庆国, 李承峰, 等. 南海北部陆坡天然气水合物及其赋存沉积物特征 [J]. *地学前缘*, 2017, 24(4): 41-50. [LIU Changling, MENG Qingguo, LI Chengfeng, et al. Characterization of natural gas hydrate and its deposits recovered from the northern slope of the South China Sea[J]. *Earth Science Frontiers*, 2017, 24(4): 41-50.]
- [101] Le T X, Bornert M, Aïmedieu P, et al. An experimental investigation on methane hydrate morphologies and pore habits in sandy sediment using synchrotron X-ray computed tomography[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 122: 104646.
- [102] Li R, Zhou Y F, Zhan W B, et al. Pore-scale modelling of elastic properties in hydrate-bearing sediments using 4-D synchrotron radiation imaging[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 145: 105864.
- [103] Sahoo S K, Madhusudhan B N, Marín-Moreno H, et al. Laboratory insights into the effect of sediment-hosted methane hydrate morphology on elastic wave velocity from time-lapse 4-D synchrotron X-ray computed tomography[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, 19(11): 4502-4521.
- [104] Pefoute E, Martin-Gondre L, Ollivier J, et al. Modeling the THF clathrate hydrate dynamics by combining molecular dynamics and quasi-elastic neutron scattering[J]. *Chemical Physics*, 2017, 496: 24-34.
- [105] Brant Carvalho P H B, Mace A, Bull C L, et al. Elucidation of the pressure induced amorphization of tetrahydrofuran clathrate hydrate[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2019, 150(20): 204506.
- [106] Wille G, Bourrat X, Maubec N, et al. Raman-in-SEM, a multimodal and multiscale analytical tool: performance for materials and expertise[J]. *Micron*, 2014, 67: 50-64.
- [107] Li G, Yang Z R, Pei Z G, et al. Single-particle analysis of micro/nanoplastics by SEM-Raman technique[J]. *Talanta*, 2022, 249: 123701.
- [108] Wille G, Lahondere D, Schmidt U, et al. Coupling SEM-EDS and confocal Raman-in-SEM imaging: a new method for identification and 3D morphology of asbestos-like fibers in a mineral matrix[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 374: 447-458.
- [109] Yilmaz H, Ahmed S, Rodriguez J D, et al. Scanning electron-Raman cryomicroscopy for characterization of nanoparticle-albumin drug products[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(5): 2633-2638.
- [110] Zhang Z C, Kusalik P G, Guo G J. Bridging solution properties to gas hydrate nucleation through guest dynamics[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(38): 24535-24538.
- [111] Zhang Z C, Liu C J, Walsh M R, et al. Effects of ensembles on methane hydrate nucleation kinetics[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(23): 15602-15608.
- [112] Pan M D, Luzi-Helbing M, Schicks J M. Heterogeneous and coexisting hydrate phases: formation under natural and laboratory conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(18): 10489-10503.
- [113] Linga P, Kumar R, Lee J D, et al. A new apparatus to enhance the rate of gas hydrate formation: application to capture of carbon dioxide[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(4): 630-637.
- [114] Wang X L, Zhang F Y, Lipiński W. Research progress and challenges in hydrate-based carbon dioxide capture applications[J]. *Applied Energy*, 2020, 269: 114928.