

含 CO₂ 水合物沉积物力学特性研究

李力昕^{1,2}, 周家作², 韦昌富^{1,2}, 魏厚振², 李彦龙³

(1. 桂林理工大学 土木与建筑工程学院 广西建筑新能源与节能重点实验室, 广西 桂林 541004;

2. 中国科学院 武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 湖北 武汉 430071;

3. 国土资源部 天然气水合物重点实验室 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 参照我国南海神狐海域含天然气水合物富集区沉积物的特点, 配制近似粒径的泥质粉细砂作为水合物的赋存骨架, 利用含天然气水合物多功能设备制备含 CO₂ 水合物泥质粉细砂, 进行三轴剪切试验, 研究水合物对赋存介质的强度与变形特性的影响。试验结果表明: 在净围压相同的情况下, 随着水合物饱和度增大, 含 CO₂ 水合物沉积物的强度和刚度都增大并出现剪胀现象, 土样黏聚力也有明显上升, 但对内摩擦角影响不大。在饱和度相同的情况下, 随着围压的增大, 土样的强度逐渐增强, 应变硬化趋势明显, 且剪胀趋势减弱。

关键词: 含 CO₂ 水合物; 泥质粉细砂; 三轴剪切试验; 水合物饱和度

中图分类号: TU411

文献标识码: A

文章编号: 1672-1144(2019)02-0034-07

Mechanical Properties of CO₂ Hydrate Sediment

LI Lixin^{1,2}, ZHOU Jiazuo², WEI Changfu^{1,2}, WEI Houzhen², LI Yanlong³

(1. Guangxi Key Laboratory of New Energy and Building Energy Saving, College of Civil Engineering and Architecture,

Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 2. State Key Laboratory of Geomechanics and

Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, Hubei 430071, China;

3. The Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract: Referring to the characteristics of sediments in the natural gas hydrate-rich area of the Shenhu sea area in the South China Sea, the Silty fine sand specimens with approximate particle size was prepared as the hydrated skeleton, and the CO₂ hydrate samples was prepared by using the natural gas hydrate triaxial test system. The CO₂ - hydrate soil samples were conducted triaxial shear test to study the effects of hydrate on the strength and deformation characteristics for the medium. The experimental results show that with the same net confining pressure, as the hydrate saturation increases, the strength and stiffness of CO₂ hydrate deposits increase and dilatancy occurs, and the cohesion of soil samples also increases significantly. However, it has little effect on the internal friction angle. In the case of the same saturation, as the confining pressure increases, the strength of the soil sample gradually increases, and the strain hardening clearly trend with dilatancy tend to decrease.

Keywords: CO₂ - hydrate - bearing; silty-fine sand; triaxial shear test; hydrate saturation

天然气水合物是由天然气和水在高压、低温条件下形成的笼形结晶化合物, 广泛的分布于深海沉积物和陆域永久冻土中。甲烷为其主要气体组分, 天然气水合物燃烧后生成二氧化碳和水, 清洁无污

染。因此被认为是未来潜在的理想新能源, 它具有分布广泛、埋藏浅、资源量巨大、能量密度高等特点^[1]。2017年5月我国在南海神狐海域首创“三相控制”开采理论实现了海域天然气水合物试采, 连续

收稿日期: 2018-10-25

修稿日期: 2018-11-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(41572293, 41602312, 41572295); 海洋地质调查二级项目(DD20189330)

作者简介: 李力昕(1992—), 男, 重庆南岸人, 硕士研究生, 研究方向为含天然气水合物沉积物力学特性。E-mail: 987936225@qq.com

通讯作者: 韦昌富(1966—), 男, 广西宁明人, 博士生导师, 教授, 主要从事多孔介质理论及非饱和土理论的研究工作。

E-mail: cfwei@whrsm.ac.cn

稳定生产 60 d, 累计产气 30 万 m³, 产气总量大且气流稳定, 环境安全^[2]。作为具有巨大开发价值的战略性能源, 水合物的开采利用备受世界各国关注, 然而海底天然气水合物以固体状态存在, 能将沉积物颗粒胶结在一起, 使海底原来疏松的结构变得致密, 开采过程中水合物的分解, 会使沉积物的强度降低, 诱发海底滑坡^[3]。分解出的甲烷是一种活性强的温室气体, 可能导致温室效应, 而且甲烷进入海水中后的有氧氧化作用会消耗大量的氧气, 使海洋形成缺氧环境, 诱发海洋生态平衡破坏。因此了解含天然气水合物沉积物的强度、变形等特性是进行开采利用的关键研究内容之一。

由于海底原状样获取困难, 目前含天然气水合物力学特性的研究主要都是在实验室内人工合成含水合物土样进行试验。Winters 等^[4]研究了人工合成含甲烷水合物渥太华砂的声速特点和力学特性, 以及水合物均匀性对沉积物强度的影响。Hyodo 等^[5]以日本南海海槽砂样为赋存骨架, 合成含甲烷水合物研究了饱和度、净围压与沉积物强度、变形的关系。同样对于日本南海海槽地区 Masui 等^[6]将钻取的原状样与室内制样合成的含天然气水合物进行了多组对比试验。Yun 等^[7]利用四氢呋喃分别与砂土、粉土、黏土合成水合物, 研究了不同饱和度下含四氢呋喃水合物的强度特性。国内针对含天然气水合物力学特性研究也积累了不少数据, 魏厚振^[8]利用高压低温三轴压缩试验仪合成含 CO₂ 水合物砂, 开展不同水合物含量的粉质砂三轴剪切试验, 研究了水合物含量对赋存介质的强度与变形特性的影响。颜荣涛等^[9]采用两种不同的制样方法合成了含 CO₂ 水合物砂土试样, 并完成了相应的三轴剪切试验。

目前已有成果大部分是用砂作为赋存介质合成水合物, 而神狐海域取样发现沉积物中含有相当数量的黏土颗粒, 为泥质粉细砂, 且国内外大部分试验结果鲜有水合物沉积物三轴剪切过程中的体变数据, 而本次试验所采用的含天然气水合物沉积物三轴试验机能准确测定土样体变。因此, 为了进一步研究含天然气水合物强度、变形的影响机理, 积累相关试验数据, 本文改进了合成水合物的赋存土样, 与常规砂土不同, 本试验赋存介质参考了我国南海试开采海域含水合物沉积物的土样粒径, 参照该沉积物配制近似的粒径, 室内试验较好的模拟了实际海底沉积物的性状且能测定出体变数据, 为水合物相关力学特性研究和工程实践提供了参考。

1 试验过程

1.1 试验材料

试验采用的合成水合物的气体为 CO₂, 采用的土样是标准砂和伊利石按一定质量配比模拟我国南海神狐海域海底沉积物, 土样比重为 2.65, 干密度为 1.65 g/cm³, 土样颗粒粒径级配曲线如图 1 所示, 图 1 中还给出了南海神狐海域含水合物沉积物的颗粒分布^[10], 可以看出在颗粒粒径范围上, 本文试验土样和南海泥质细粉砂十分接近, 因此笔者认为本试验在土样配比上具有代表性。

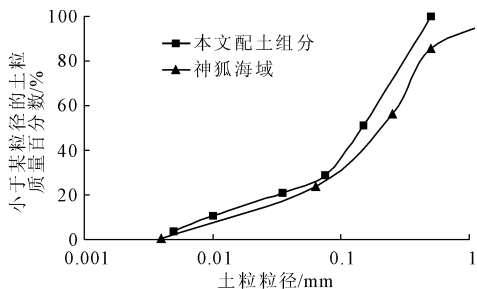


图1 泥质粉细砂颗粒级配曲线

1.2 试验仪器

试验采用含天然气水合物多功能设备, 主要用于模拟海洋与冻土区地层中的水合物生成过程, 以及水合物对赋存介质的强度变形影响的试验研究。仪器示意图如图 2 所示, 整套试验装置主要由供气系统、恒温水浴系统、压力加载控制系统、三轴剪切压力室和数据处理系统等部分组成。恒温混合容器体积 460 mL, 进、出口压力传感器量程 0 ~ 30 MPa, 精度 $\pm 0.1\text{FS}$ 。回压跟踪泵流量速度 0.01 mL/min ~ 30.00 mL/min, 工作压力为 40 MPa。恒温水浴系统利用冷却液体(乙二醇配比溶液)对土样进行精确控温, 以达到水合物生成稳定所需的温度条件。工作温度 -20℃ ~ 100℃, 温度传感器量程 -20℃ ~ 100℃。压力加载控制系统分为环压跟踪泵和轴压泵, 两者都采用液压施加压力, 泵内实时显示液体流量。环压泵用于加载不同梯度的压力差跟踪气体压力, 使土样外部压力高于内部气压从而达到保护土样和提供净围压的目的。跟踪模式可以保证水合物生成过程中土样内部气压降低而净围压保持不变。环压泵的累积流量读数则能准确测算出土样的体积变形。轴压泵用于应力加载, 环压跟踪泵和轴压泵流量速度 0.01 mL/min ~ 30.00 mL/min, 工作压力为 40 MPa。三轴剪切压力室用于水合物的生成、含水合物沉积物的固结和三轴剪切试验, 压杆轴向活塞

行程 50 mm,工作压力 25 MPa。

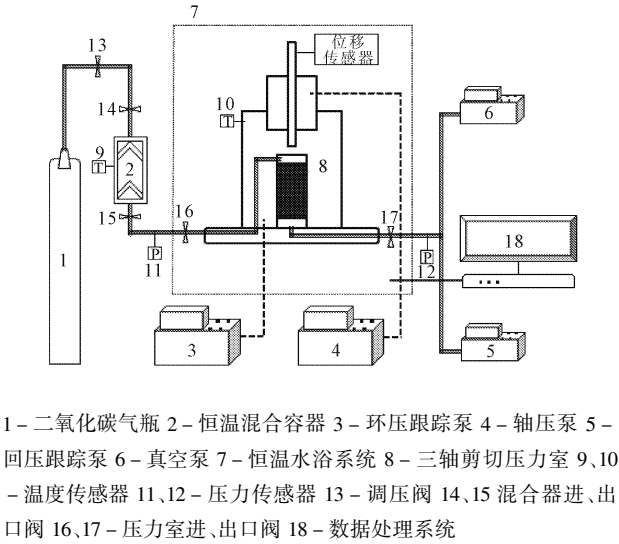


图 2 含天然气水合物多功能设备

1.3 土样制备

因为目前含天然气水合物沉积物原状样开采困难,天然样品的水合物分布也通常不均匀,且样品储运技术也不成熟^[11],例如在钻取和运输过程中水合物一旦发生分解,即可明显改变土样的状态。所以在试验室内利用赋存土合成水合物是研究含水合物沉积物力学特性的主要方法。试验室内合成水合物主要有:溶气法、冰种子法、预制水合物粉末法和非饱和法^[12-15]。

本试验采用非饱和法来合成水合物,首先将过 0.5 mm 筛的标准砂(ISO 679 - 1989)和 800 目筛伊利石粉按质量比 5:2 均匀混合作为沉积物骨架,配置一定初始含水率后装入压样器(土样直径 50 mm、高 100 mm)分层捣实后用千斤顶压样成型。土样比重 2.65,孔隙比控制为 0.6。其次将土样顶出模具后套膜装样,套膜从里到外共分为 4 层,依次为乳胶膜、锡箔纸、乳胶膜和乳胶膜。锡箔纸置于两层膜间能防止土样中 CO₂ 气体渗透出膜外,乳胶膜保护土样使孔隙水和膜外围压液完全隔开,多层乳胶膜能避免高围压时围压液渗透过膜进入土样,同时也能让锡箔纸更好的与土样贴合。然后将土样装入压力室注入围压液密封,真空泵开启抽真空后封闭气体管路,环压跟踪泵打开跟踪压差 0.5 MPa,使土样和外部压差恒定后再通入 CO₂ 气体。最后待整体气压稳定,CO₂ 气体与孔隙水充分混合后再开启恒温水浴系统至 1℃使土样开始降温,不同初始含水率土样水合物生成所需时间都不同,气压下降至恒定状态后,视为水合物生成完成^[16]。

1.4 试验方案

本次试验制备初始含水率为 6%、8%、10% 的土样加压降温生成水合物后,在净围压分别为 1 MPa、2 MPa、4 MPa 下进行三轴剪切试验研究不同饱和度、不同净围压下含 CO₂ 水合物沉积物的强度、变形特性。另制备一组初始含水率 8% 的土样,在相同的温度、压力条件下不生成水合物直接进行固结和三轴剪切,用此组试验作为对比组。具体方案见表 1。

首先制样生成水合物完毕,然后开始固结准备三轴剪切,参照《土工试验方法标准》^[17](GB/T 50123—1999)中标准固结试验里 20 mm 环刀样每小时变形 0.01 mm 以内时固结完成,换算为本试验固结标准则为在 1 h 内土样体变小于 0.05%时视为固结完成。最后开始剪切,剪切速率为 0.5 mm/min,试验过程中每 5 s 记录一次数据,当土样应变超过 15%后试验停止。

表 1 试验方案

土样编号	初始含水率/%	净围压/MPa
HD0-1	8	1
HD0-2	8	2
HD0-4	8	4
HD6-1	6	1
HD6-2	6	2
HD6-4	6	4
HD8-1	8	1
HD8-2	8	2
HD8-4	8	4
HD10-1	10	1
HD10-2	10	2
HD10-4	10	4

2 试验结果与讨论

2.1 水合物生成与饱和度计算

CO₂ 水合物是一种由水分子和 CO₂ 气体分子所形成的笼形结晶化合物,它的生成是一种类似于结晶的过程,形成过程通常包括诱导成核和生长两个步骤^[18]。

试验开始后随着时间增加,CO₂ 气体分子会在水中溶解,再随着温度降低的同时,CO₂ 气体分子与水分子结合簇团并逐渐增大形成 CO₂ 水合物晶核,诱导成核之后水合物会大量生长。整个形成过程会消耗 CO₂ 气体,因此气压的降低和土样温度的变化能观察水合物的生成情况。图 3 以土样编号 HD6 -

4、HD8-4、HD10-4 为例给出它们气压、土样温度随时间变化的曲线。可以看出:初始含水率越大,反映至气压恒定所需的时间越长。

图 4 为截取的三个土样气压在诱导成核阶段的变化趋势,结合图 3、图 4 观察在降温之前都使气压恒定 3 h 左右,让 CO₂ 气体在土样孔隙中与水充分混合。这一阶段气压保持恒定不变,3 h 时长也可用于检查确保气体管路气密性良好。随着温度的降低,气压在陡降之前,都会有一阶段稍缓的下降,这一时期是诱导成核阶段。随着试验时间增加,CO₂ 气体溶解在了水中,此时并没有水合物大量的生成。图 4 中 HD6-4、HD8-4 里标注区域则为缓降阶段,由于水合物诱导成核时长随着含水率的增大而减少^[19]。这是因为孔隙中含水多,CO₂ 气体与水的接触面积增大,气液传质效应增大,水合物诱导成核时间缩短。所以在图 3、图 4 中观察 HD10-4 的诱导成核时间并不是很明显,但依旧存在。

诱导成核时期之后进入水合物生长阶段,气压开始陡降直至压力恒定水合物生成完成。

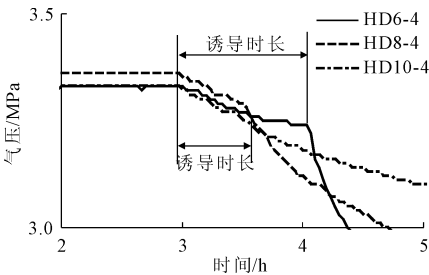


图 4 诱导成核时长

本试验水合物饱和度的计算根据范德瓦尔斯实际气体状态方程:

$$\left[P + \frac{a}{(V/n)^2} \right] \left(\frac{V}{n} - b \right) = RT \quad (1)$$

式中: a 为度量分子间引力的参数; b 为每个分子平均占有的空间大小; R 为普适气体常数,取 $8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; V 为气体体积; n 为摩尔数。由于本次试验采用 CO₂ 气体,所以 a 取 $0.365 \text{ J} \cdot \text{m}^3/\text{mol}^2$, b 取 $4.28 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ^[20]。根据试验的气体体积、温度和压力值,采用气体状态方程计算水合物反应生成前、后 CO₂ 摩尔数的变化,即为生成水合物消耗的 CO₂ 摩尔数。表 2 为计算 CO₂ 摩尔数所需采集的参数。

根据土的物理性质指标:

$$V_a = V - V_s - V_w \quad (2)$$

式中: V 为土样体积 196.4 mL 、 V_s 为土颗粒体积; V_w 为土中水的体积; V_a 为土中气体体积。

$$V_s = \frac{V \rho_d}{d_s} \quad (3)$$

式中: ρ_d 土样干密度 $1.65 \text{ g}/\text{cm}^3$; d_s 为土样比重 2.65 。

$$V_w = \frac{V \omega \rho_d}{100} \quad (4)$$

式中: ω 为土样初始含水率。

由上述式(2)、式(3)、式(4) 计算可得不同初始含水率时土样中气体的体积 V_a 。

表 2 CO₂ 消耗量计算参数

反应状态	位置	气压 P /MPa	温度 T /℃	体积 V /mL	计算值 /mol	计算值 求和/mol
反应前	容器	P_1	T_R	460	n_{R1}	$n_1 = n_{R1} + n_{s1}$
	土样	P_1	T_{s1}	V_a	n_{s1}	
反应后	容器	P_2	T_R	460	n_{R2}	$n_2 = n_{R2} + n_{s2}$
	土样	P_2	T_{s2}	V_a	n_{s2}	

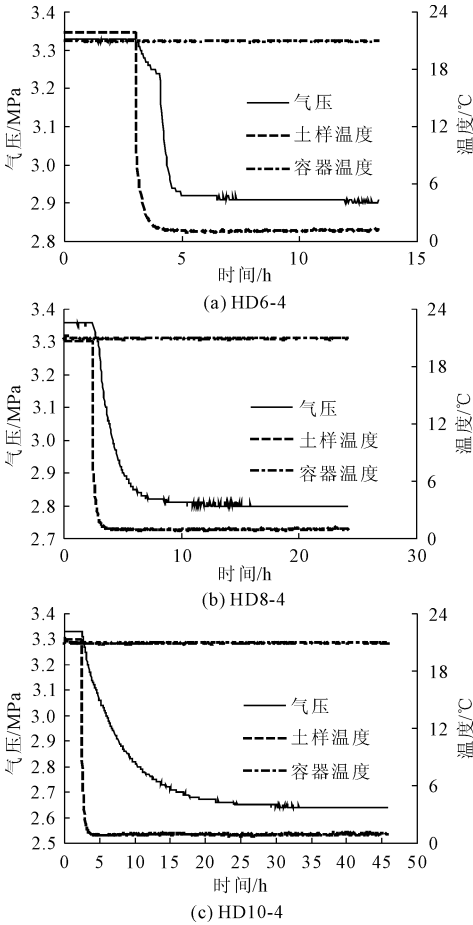


图 3 含 CO₂ 水合物沉积物生成过程

自然界中 CO₂ 水合物通常为 I 型结构,它包含了 46 个水分子和 8 个气体分子,理想的水合物分子

式为 $8\text{CO}_2\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CO}_2\cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$, 其中 5.75 称为水合数, 又由于 1 体积的水合物中气体占 0.13, 其余 0.87 是水^[20], 水的摩尔质量为 18 g/mol。所以由表 2 中参数计算出消耗的 CO_2 摩尔数后, 再计算土样中参与反应生成水合物所消耗水的体积。最后由水合物中气体和水的比例则能得出水合物的体积和饱和度。表 3 为统计的饱和度计算结果。

表 3 饱和度结果

土样编号	实测饱和度/%	饱和度均值 S_h /%
HD0-1	0.0	0.0
HD0-2	0.0	
HD0-4	0.0	
HD6-1	18.8	19.3
HD6-2	19.9	
HD6-4	19.1	
HD8-1	25.9	25.3
HD8-2	24.0	
HD8-4	25.9	
HD10-1	33.8	32.4
HD10-2	31.2	
HD10-4	32.1	

2.2 应力-应变、体变-应变关系

图 5 给出了净围压 1 MPa、2 MPa、4 MPa 下, 不同饱和度水合物沉积物(各组试验结果均取饱和度均值)应力-应变曲线和体变-应变曲线。偏应力出现最大值则为峰值强度, 若无最大值则取 $\epsilon_1 = 15\%$ 处偏应力为峰值强度。随着剪切的进行, CO_2 水合物饱和度为 0% 的土样在不同围压下强度逐渐增大。

对比相同围压下的曲线, 饱和度的增加使应力-应变曲线的斜率逐渐增大, 强度逐渐增大, 含水合物沉积物土样出现明显的峰值强度, 并出现应变软化现象。体变-应变曲线中, 0.0% 饱和度土样压缩变形不断增大, 这是由于土样孔隙中并没有水合物, 因而固结后颗粒之间密实度加大, 剪切时也不会使土颗粒重新排布, 只能出现压缩性大, 体变增加的现象。饱和度高相对于饱和度低的土样, 压缩性较小且出现剪胀现象。这是由于非饱和法制样所生成的水合物大多在土颗粒接触面形成, 呈胶结状^[12]。胶结状的赋存形式可以使土样的刚度增强, 但随着剪切的进行水合物脱离土颗粒接触面, 随着水合物的破坏, 由于土颗粒排列紧密, 在剪切面处的土颗粒要产生较大的移动必然要围绕相邻颗粒而转动, 从而造成土体的膨胀, 就出现了明显的剪胀。

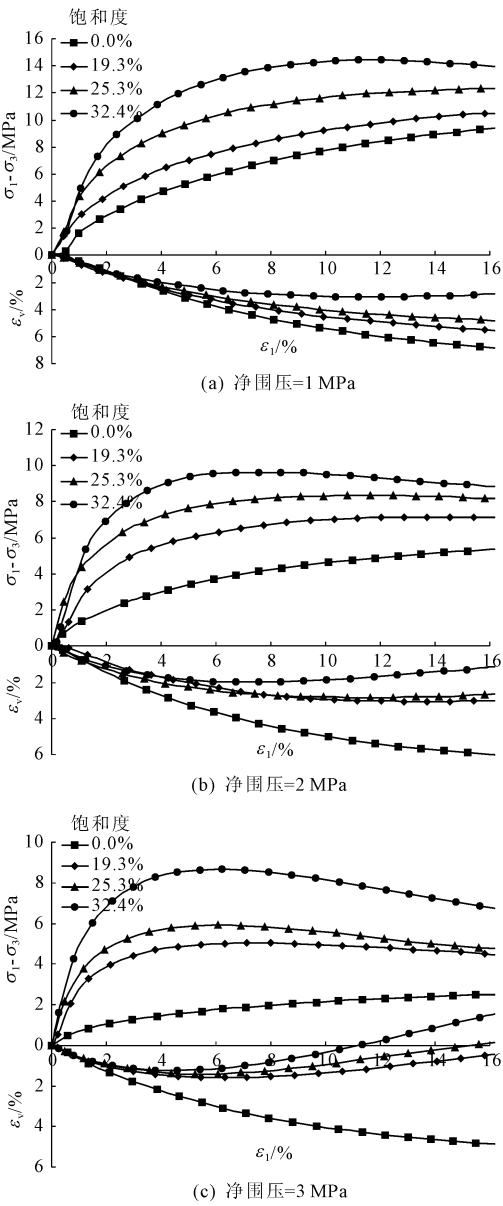


图 5 不同净围压下含水合物沉积物的应力、体变与轴向应变的关系

含水合物沉积物在剪切过程中的应变软化现象由水合物饱和度和净围压共同决定^[9]。对比 1 MPa、2 MPa、4 MPa 应力-应变曲线, 除饱和度 0.0% 在不同围压下都呈现应变硬化的趋势外, 低围压下随着饱和度的增加土样都呈现应变软化的现象, 2 MPa 和 4 MPa 时只有饱和度 32.4% 土样出现应变软化现象, 其余都呈现应变硬化的趋势。

2.3 饱和度与强度的关系

图 6 给出了饱和度 0.0%、19.3%、25.3%、32.4% 下, 不同净围压时土样的应力-应变曲线和体变-应变曲线。饱和度为 0.0% 的土样在不同的净围压下均呈现出应变硬化的趋势, 随着剪切的

进行,强度越大,压缩性越大。饱和度为 19.3%、25.3%、32.4% 的土样在 1 MPa 净围压时随着剪切进行均在达到峰值强度点后开始应变软化,体变压缩性小并有剪胀现象。但在 2 MPa、4 MPa 净围压

下,土样呈现应变硬化的趋势且体变增大。这说明随着围压的增加,相同饱和度下土样应变硬化趋势明显,且剪胀现象被减弱。

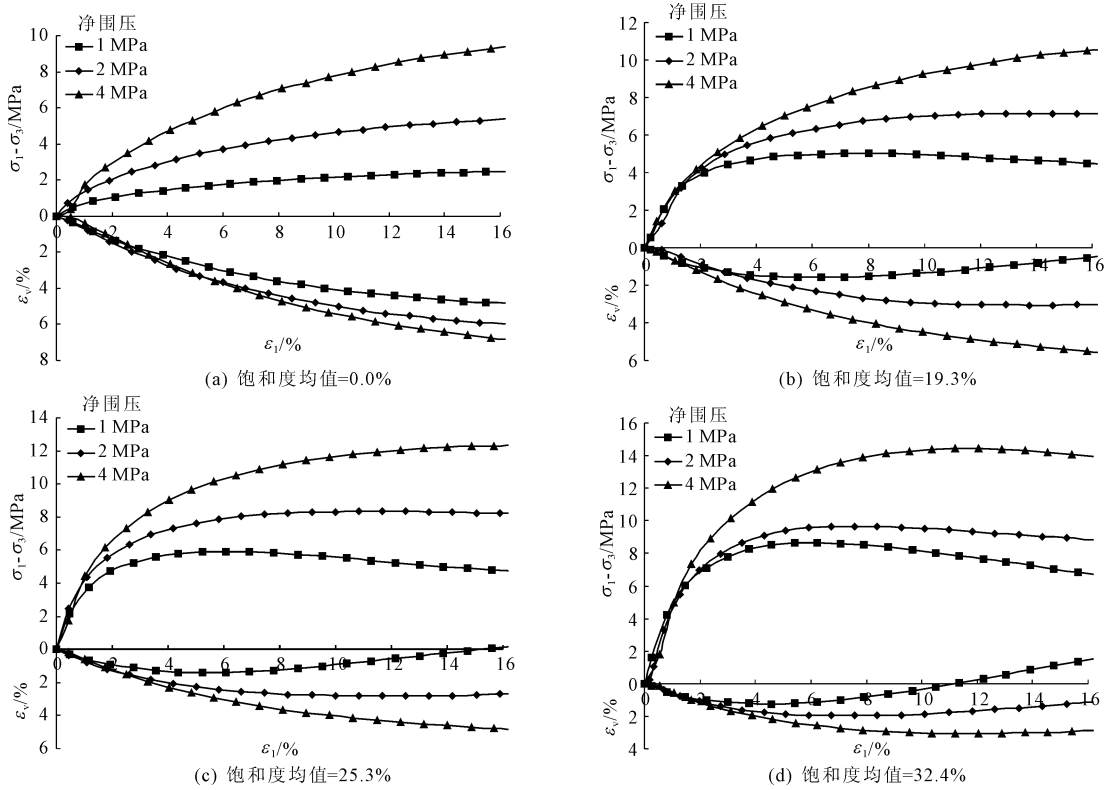


图 6 相同饱和度均值下含水合物沉积物的应力、体变与轴向应变的关系

图 7 给出了不同饱和度含量水合物剪切峰值强度和净围压的关系,各围压下剪切峰值强度随随着水合物饱和度增加而增大,由于非饱和法制样通过改变初始含水率来控制饱和度大小,也说明了水合物胶结状赋存于土颗粒接触面使土样的抗剪强度增大。

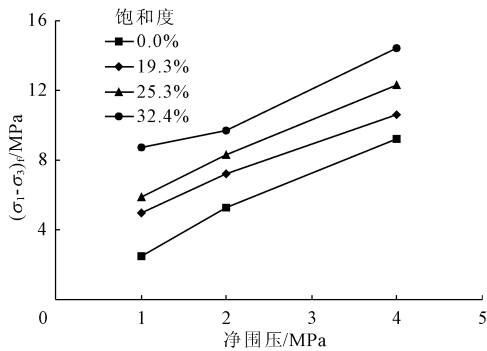


图 7 水合物饱和度和峰值强度的关系

根据摩尔-库仑强度准则,黏性土的抗剪强度表达式为

$$\tau_f = c + \sigma \tan \varphi \tag{5}$$

式中: τ_f 为土的抗剪强度; σ 为作用在剪切面上的法向应力; c 为土的黏聚力; φ 为内摩擦角。

由表达式可知土的抗剪强度为黏聚力 c 和摩擦阻力 $\sigma \tan \varphi$ 组成,土样的 c 、 φ 统称为土的强度指标,由莫尔圆与抗剪强度包线的极限平衡条件可计算得到各组饱和度水合物的强度指标。

图 8 给出了黏聚力、内摩擦角随饱和度变化的关系,随着水合物饱和度的增加内摩擦角略有减小随后又增加,基本趋势保持不变。由于水合物是胶结于土颗粒表面,在剪切时土样内部颗粒排列和相对摩擦滑移趋势较饱和度为 0.0% 时变化不大,因此饱和度大小对内摩擦角大小变化影响较小。而高饱和度则胶结与土颗粒表面的水合物含量多,从而提高了黏聚力。饱和度为 0.0% 的土样黏聚力值为 0.15 MPa,饱和度增加黏聚力明显上升,胶结作用增强。这一结果符合含甲烷水合物砂生成于土颗粒界面处的水合物能显著提高 c 值,但对 φ 值影响不大^[6]。

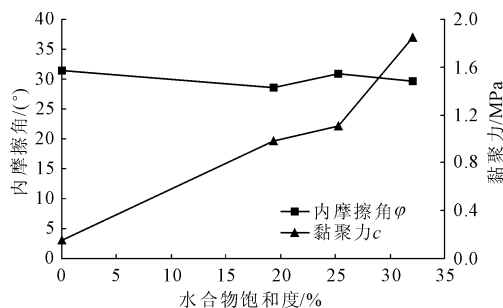


图 8 饱和度与内摩擦角、黏聚力的关系

3 结论及展望

试验以砂土和伊利石混合配制赋存土制样模拟南海神狐海域含水合物沉积物,用非饱和法生成水合物进行三轴剪切试验,研究了不同饱和度和不同净围压条件下含 CO_2 水合物沉积物的强度、变形特性。

(1) 在净围压相同的情况下,随着饱和度增大,含 CO_2 水合物沉积物的强度增大,变形减小且峰值强度越来越明显,并出现剪胀现象。在饱和度相同的情况下,随着围压的增大,土样的强度增大,变形增大,呈现显著塑性,应变软化趋势和剪胀被减弱。

(2) 水合物饱和度增加,加强了土颗粒骨架的胶结和强度,使黏聚力有明显上升,但饱和度变化对内摩擦角大小影响不大。

(3) 非饱和法在制样生成水合物的过程中,水合物以胶结状为主赋存于土颗粒界面。初始含水率影响诱导成核阶段时间的长短,含水率高诱导成核时间短,含水率低则时间长。但是水合物生成并不均匀,也存在诸多不足,下一步以期在制样方法上提高水合物的均匀性,继续完善含 CO_2 水合物沉积物力学特性试验。

参考文献:

- [1] Kvenvolden K A. Methane hydrate – a major reservoir of carbon in the shallow geosphere [J]. Chemical Geology, 1988, 71(1/3): 41-51.
- [2] Li J F, Ye J L, Qin X W, et al. The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea [J]. China Geology, 2018(1): 5-16.
- [3] Paull C K, Buelow W J, Ussler W I, et al. Increased continental-margin slumping frequency during sea-level lowstands above gas hydrate bearing sediments [J]. Geology, 1996, 24: 143-146.
- [4] WSinters 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.

- [5] Hyodo M, Nakata Y, Yoshimoto N, et al. Basic research on the mechanical behavior of methane hydrate sediments mixture [J]. Soils Found, 2005, 45: 75-85.
- [6] Masui A, Hand H, Ogata Y, et al. Effects of methane hydrate formation on shear strength of synthetic methane hydrate sediments [C]//Proceeding of the Fifteenth International Off-shore and Polar Engineering Conference, Korea, 2005: 19-24.
- [7] Yun T S, Santamarina J C, Ruppel C. Mechanical properties of sand, silt, and clay containing tetrahydrofuran hydrate [J]. Journal of Geophysical Research, 2007, 112, B04106.
- [8] 魏厚振, 颜荣涛, 陈盼, 等. 不同水合物含量含二氧化碳水合物砂三轴试验研究 [J]. 岩土力学, 2011, 32(2): 198-203.
- [9] 颜荣涛, 韦昌富, 魏厚振, 等. 水合物形成对含水合物砂土强度影响 [J]. 岩土工程学报, 2012, 34(7): 1234-1240.
- [10] 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]. 地质前缘, 2017, 24(4): 41-50.
- [11] Gudmundsson J S. Natural gas hydrate an alternative to liquefied natural gas [J]. Petroleum Review, 1996, 19(5): 232-235.
- [12] Wait W F, Santamarina J C, Cortes D D, et al. Physical properties of hydrate-bearing sediments [J]. Reviews of Geophysics, 2009, 47: RG4003.
- [13] Davi M K, Zatespina O Y, Buffett B A. Methane solubility in marine hydrate environments [J]. Marine Geology, 2004, 203(1/2): 177-184.
- [14] Stern L A, Kirby S H, Durham W B. Polycrystalline methane hydrate: Synthesis from superheated ice and low-temperature mechanical properties [J]. Energy Fuels, 1998, 12: 201-211.
- [15] Wait W F, Winters W J, Mason D H. Methane hydrate formation in partially water-saturated Ottawa sand [J]. American Mineralogist, 2004, 89(8/9): 1202-1207.
- [16] Timothy J K, Livi T, George J M, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56: 108-126.
- [17] 中华人民共和国建设部. 土工试验方法标准: GB/T 50123—1999 [S]. 北京: 中国计划出版社, 1999.
- [18] Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases [M]. New York: CRC Press, 2008.
- [19] Turner D J. Clathrate hydrate formation in water – in – oil dispersions [D]. Colorado: Colorado School of Mines, 2005.
- [20] Hossein G, Jocelyn L G. Strength behavior of methane hydrate bearing sand in undrained triaxial testing [J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 43: 310-319.