第34卷第2期 2017年06月

Chinese Journal of Magnetic Resonance

志

杂

Vol. 34 No. 2 Jun. 2017

Chinese J Magn Reson, 2017, 34(2): 148-155

doi:10.11938/cjmr20170203

甲烷水合物的固体核磁共振碳谱与激光拉曼光谱研究

谱

付 娟^{1,2,5}, 吴能友^{3,4}, 邬黛黛^{2*}, 苏秋成²

波

1. 中国科学院 广州地球化学研究所,广东 广州 510640; 2. 中国科学院天然气水合物重点实验室,中国科学院 广州能源研究所,广东 广 州 510650; 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; 4. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋矿 产资源评价与探测技术功能实验室,山东 青岛 266071; 5. 中国科学院大学,北京 100049

摘 要:甲烷水合物(CH₄·nH₂O)是主要由甲烷和水分子构成的冰状笼型化合物,在自然界储量巨大.固体核磁共振 (NMR)波谱和激光拉曼光谱是在分子水平分析甲烷水合物的重要手段.该文利用低温固体核磁共振碳谱(¹³C NMR) 对合成的甲烷水合物结构进行了研究,分别使用 ¹³C 交叉极化(¹³C CP)和高功率质子去偶(¹H HPDEC)2种脉冲程 序采集甲烷水合物的 ¹³C NMR 谱图,结合实验结果分析及理论推导可知,使用 ¹H HPDEC 方法得到的 ¹³C NMR 谱图 信号更强,更利于定量分析;甲烷气体与冰粉合成的甲烷水合物为 I 型,其大笼和小笼占有率分别为 0.988 和 0.824, 水合数为 6.07;甲烷气体与 SH2 站位沉积物和冰粉合成的甲烷水合物也为 I 型,其大笼和小笼占有率分别为 0.987 和 0.887,水合数为 5.98; SH2 站位沉积物使合成的甲烷水合物的小笼占有率提高、水合数降低、水合物饱和度提高.激 光拉曼光谱结果证实了上述结果的准确性.该文为甲烷水合物测试提供了重要的方法参考.

关键词:固体¹³C NMR;激光拉曼光谱;甲烷水合物 中图分类号:O482.53 文献标识码:A

A Solid-State ¹³C NMR and Laser Raman Spectroscopy Study on Synthesized Methane Hydrates

FU Juan^{1,2,5}, WU Neng-you^{3,4}, WU Dai-dai^{2*}, SU Qiu-cheng²

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China; 4. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Methane hydrates (CH₄•*n*H₂O) mainly composed of methane and water are ice-like crystalline clathrate compounds. They form a large natural gas reservoir due to their abundance. Solid-state NMR and laser Raman spectroscopy are two techniques which can be used for microscopic analysis for methane hydrates. In this paper, a low temperature solid-state ¹³C NMR technology was used to study the structures of synthesized methane hydrates. It was shown that ¹H high power decoupling (¹H HPDEC) had a better performance than ¹³C cross polarization (¹³C CP) for quantitative analysis for methane hydrates. The NMR results indicated that the methane hydrates synthesized by mixing methane gas with ice powder had a type-I structure, with large and small cage occupancies of 0.988 and 0.824, respectively, and a hydrate number of 6.07. Methane hydrates synthesized by mixing the methane gas with the continental slope of the South China Sea site SH2 sediments and ice powder also had a type-I structure, with large and small cage occupancies of 0.987 and 0.887, respectively, and a hydrate number of 5.98. The result showed that addition of site SH2 sediments could reduce hydrate number of methane hydrates, and make small cage occupancy and hydrate saturation higher, which were verified by laser Raman spectroscopy.

Key words: solid-state ¹³C NMR, laser Raman spectroscopy, methane hydrates

通讯联系人(Corresponding author): * Tel: 020-37397496, E-mail: wudd@ms.giec.ac.cn.

收稿日期: 2016-09-05; 收修改稿日期: 2017-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41273022); 中国石油-中科院科技合作项目(2015A-4813); 中国科学院广州能源研究所所长创新基金培育专项(y307p51001).

引 言

天然气水合物形成于低温高压条件下,富存于海洋大陆边缘和陆地的永久冻土区,是一种非常规天然气资源,具有分布广、储量大和能量密度高等特征,被视为未来的替代能源之一,因此被各国政府和科学界高度关注^[1].自然界中的天然气水合物以甲烷水合物(CH₄•*n*H₂O)最为典型,在自然界的含量达 90%以上^[2].甲烷水合物是主要由甲烷和水分子构成的固态物质,属于非化学计量的结晶物质.与1 mol 甲烷分子生成水合物的水分子摩尔数,即为水合数(*n*)^[3].由水合数和所研究气体水合物的密度可计算出沉积物中水合物的丰度^[4].天然气水合物能够存储大量气体,可以用来存储和运输气体.准确测定水合数对水合物资源的研究、开采及工业应用有重要意义.

水合数可通过水合物分解法直接测量得到,但受水合物中冰的影响会导致结果不准确^[2].水合数间接测量方法包括差示扫描量热法(DSC)、激光拉曼光谱法和固体核磁共振(NMR)波谱法. Handa 等人^[5]用 DSC 法测得天然气水合物的水合数为 5.91~6.00. Uchida 等人^[3]使用激光拉曼光谱法 测得平衡态甲烷水合物晶体的水合数为 6.20±0.2. Ripmeester 等人^[6]采集了 ¹³C 标记的 I 型甲烷水合 物和 II 型甲烷丙烷混合气体水合物的固体 ¹³C NMR 谱图,并计算出甲烷水合物的水合数为 6.05±0.06. 相对于 DSC,固体 NMR 测试不受冰融化的影响,能够表征气体水合物笼内物质的信息,为气体水 合物的研究提供重要参考数据.甲烷水合物中,由于质子的个数较多、天然丰度高、旋磁比大,所 以极化较强;而 ¹³C 核的天然丰度较低(约为 1.1%)、旋磁比小,所以极化较弱.交叉极化(CP) 能使 ¹H 核的磁化强度通过极化转移传递到 ¹³C 核,从而增强 ¹³C NMR 信号;而高功率质子去偶(¹H HPDEC)能通过射频照射消除质子对 ¹³C 核的偶极偶合作用,以提高 ¹³C 核的 NMR 检测灵敏度.这 些固体 NMR 技术可以进一步提高甲烷水合物的检测灵敏度、改善 NMR 谱图分辨率,从而提高所 得水合数的准确度.

气体水合物按其结构不同分为3类:I型水合物、II型水合物及H型水合物.I型水合物每个晶 胞单元含有 2 个 5¹² 小笼(5 边 12 面体)和 6 个 5¹²6² 大笼(14 面体), II 型水合物每个晶胞单元含 有 16 个 5¹² 小笼和 8 个 5¹² 6⁴ 大笼 (16 面体), H 型水合物每个晶胞含有 3 个 5¹² 小笼、2 个 4³5⁶6³ 中笼(扁球形 12 面体)和1个5¹²6⁸大笼(椭球型 12 面体)^[7](图 1).甲烷分子直径较小,单纯 甲烷分子形成 I 型水合物,进入 5¹²和 5¹²6²笼,在超高压下也能形成 II 型水合物;而甲烷与乙烷、 二氧化碳等以一定比例混合时可形成 II 型水合物, 甲烷可进入 5¹²和 5¹²6⁴ 笼^[8]; 当甲烷与大分子(如 环辛烷、四氢呋喃等)混合时,易形成 H 型的二元水合物,小分子气体(如甲烷)进入 5¹² 小笼和 4³5⁶6³中笼,而大分子(如环辛烷)进入3种笼型中腔体最大的5¹²6⁸笼^[9].填充在不同笼型中的甲 烷分子的¹³C NMR 化学位移不同^[10]: 甲烷分子在 I、II、H 型水合物的 5¹² 笼中的化学位移通常位于 $\delta_{\rm C}$ -4.1~-4.5 之间,在 I 型的 5¹²6² 大笼中的化学位移在 $\delta_{\rm C}$ -6.5~-6.7 之间,在 II 型的 5¹²6⁴ 大笼的化 学位移在 δ_C-8.1~-8.2 之间,在 H 型的 4³5⁶6³ 中笼中的化学位移 δ_C-4.7~-4.9 之间^[11]. 2007 年,中 国地质调查局在南海北部陆坡神狐海域组织实施了首个水合物钻探航次(GMGS1航次),完成钻探 站位 8 个,其中在 SH2 站位钻获水合物样品,主要富集于稳定带底界上部 10~43 m 的范围之内,且 水合物饱和度最高达 48%, 平均饱和度为 22%, 钻探证实水合物分布面积为 15 km^{2 [12]}. 本研究利用 SH2 站位沉积物模拟天然气水合物生成条件,采用低温高分辨¹³C CP 和¹H HPDEC 两种固体 NMR 技术表征所合成的甲烷水合物,包括冰粉+甲烷气体和冰粉+沉积物+甲烷气体,并利用激光拉曼光 谱验证所测量的甲烷水合物的笼占有率和水合数的准确性,研究沉积物对甲烷水合物结构、笼占有 率和水合数的影响.



Fig. 1 The unit cell structures of three common hydrate gases

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

所用仪器主要包括自制的可视化气体水合物合成装置(压力为 20 MPa,体积为 100 mL)、300 MHz AVANCEIII 宽腔固体 NMR 谱仪(瑞士 Bruker)、LabRAM HR800 激光共焦拉曼光谱仪(法国 HORIBA JY,配备波长为 532 nm 的激光器)、Direct-Q3 纯水系统(法国 MILLIPORE)、FD-1C-50 真空冷冻干燥机(西安太康).

所用试剂主要包括高纯甲烷(纯度为 99.999%,购自广州盛盈气体有限公司)、金刚烷(纯度为 99%,购自美国 Sigma 公司).

1.2 样品制备

沉积物为南海北部陆坡神狐海域,SH2站位(图2).沉积物经过纯净水分散后,冷冻干燥备用. 甲烷水合物样品由自制可视化气体水合物合成装置合成,具体过程如下:首先将纯净水制成冰 粉,研磨,过200目筛;然后称取20g过筛冰粉于反应釜中,制备冰粉+沉积物+甲烷气体样品时, 还需向冰粉中加入10g冷冻干燥后的沉积物;然后充入高纯甲烷,增压进行甲烷气体置换3次后, 充压至10 MPa;在乙二醇-水浴控制的263 K 温度下反应4h后,设置水浴温度为272 K,待温度、 压力平衡后继续反应反应7d;反应结束卸压,在液氮保护下取出水合物,将合成的甲烷水合物于 液氮中研磨后,用自制 NMR 装样工具在液氮中将样品均匀填入转子,并在液氮中装好盖子,将装 好样品的定子保存于液氮中待测.

1.3 实验条件优化

进行¹³C NMR 实验时,使用 7 mm DVT 双共振固体 NMR 高分辨探头,以及 7 mm 的 ZrO₂转子 和盖子.¹³C NMR 工作频率为 75.5 MHz. 以金刚烷为外标对化学位移进行定标(*&* 38.5),并利用



图 2 SH2 站位地理位置^[13] Fig. 2 Geographical location of site SH2^[13]

金刚烷作为标准物质对 ¹³C CP 和 ¹H HPDEC 实验的参数进行优化.优化后的 ¹³C CP 实验参数为: ¹H 90°脉宽为 3.5 μs, ¹³C 核接触时间为 2 ms;优化后的 ¹H HPDEC 实验参数为:去偶序列为 tppm15, 脉冲重复间隔时间为 20 s. 首先使用空转子进行魔角旋转,旋转转速为 2 kHz.将探头温度降低至 170 K 后,取出空转子,放入装有样品的转子,继续以 2 kHz 转速进行魔角旋转,扫描次数为 128.

2 结果与讨论

2.1 冰粉与甲烷气体合成的甲烷水合物的¹³C NMR 谱图分析

根据化学位移判断甲烷所处的笼的类型,而且水合物的 NMR 谱峰面积之比可反映大笼和小笼 个数之比,因此结合化学位移和大小笼数的峰面积比可判断水合物的类型:I型水合物的大小笼数 比为 3:1, II 型水合物的大小笼数比为 1:2.由 ¹³C CP 实验测得的冰粉与甲烷气体合成的甲烷水合 物的小笼特征峰位于 δ_c -4.14、大笼特征峰位于 δ_c -6.49,小笼和大笼的峰面积比为 1:3.81;由 ¹H HPDEC 实验测得上述水合物小笼的特征峰位于 δ_c -6.49,小笼和大笼的峰面积比为 1:3.81;由 ¹H HPDEC 实验测得上述水合物小笼的特征峰位于 δ_c -4.15、大笼特征峰位于 δ_c -6.53,小笼和大笼的峰 面积比为 1:3.62,表明冰粉与甲烷气体合成的甲烷水合物为 I 型水合物 (见图 3).气态甲烷的化学 位移为 δ_c -10.2,笼型水合物中水分子的静电场对甲烷客体分子存在扰动,谱峰出现裂分.大笼是 14 面体,具有不同的形状和大小,笼内甲烷分子具有不同的化学位移,化学位移分布位于高场 δ_c -6.41~-6.53 之间;小笼是维度相同的 5 边 12 面体,甲烷分子在小笼中的化学位移分布更为集中, 出现在低场 δ_{c} -4.14^[6]. 根据 Buckingham 的松笼-紧笼理论^[14],甲烷分子在大笼中意味着更松的环境,腔体更大,分子运动更快,因此化学位移更接近气体峰;小笼为更紧的环境,甲烷分子运动受束,化学位移与气体峰更远.





sequence) and with (using ¹H HPDEC pulse sequence) SH2 site sediments and methane gas

笼占有率(θ)为客体分子占有的笼数与总水合物笼数的比值,可影响水合物晶体的气体容量^[15]. 为了计算晶体水合数,假定甲烷分子的横截面及其极性在大小笼中几乎一致, I_L/I_S 是大小笼 NMR 特征谱峰面积之比^[14],甲烷在大笼和小笼中的笼占有率(θ_L/θ_S)之比^[16]为:

$$\frac{\theta_L}{\theta_S} = \frac{I_L}{3I_S} \tag{1}$$

对于 I 型水合物,每个晶胞单元含有 46 个水分子、2 个小笼和 6 个大笼,甲烷水合物通常可以表述为 CH₄·*n*H₂O,*n* 为水合数.当甲烷分子填满小笼和大笼时,*n* 接近于理想值 5.75,然而,实际甲烷 分子不能完全占满小笼和大笼,因此实际水合数(*n*_C)的计算公式^[14]为:

$$n_C = \frac{23}{(3\theta_I + \theta_S)} \tag{2}$$

在没有客体分子间相互作用和主体晶格扭曲时,水分子在空晶格中与冰之间的化学势能差 $(\Delta \mu_w^0)$ 为:

$$\Delta \mu_{w}^{0} = -RT[3\ln(1 - \theta_{L}) - \ln(1 - \theta_{S})]/23$$
(3)

其中 I 型水合物 $\Delta \mu_w^0$ 为 1 297 J/mol, R 为摩尔气体常数 8.314, T 为相平衡温度 273 K.

由(1)~(3)式即可计算出 θ_L 、 θ_S 以及水合数 n_C . 由图 3 和(1)~(3)式计算出的冰粉和和甲烷气体合成的甲烷水合物的 θ_L 、 θ_S 、 n_C ,及其文献值见表 1.

样品	结构	甲烷在小笼中 的化学位移	甲烷在大笼中 的化学位移	小笼占有率 (6s)	大笼占有率 (<i>θ</i> _)	水合数 (<i>n_C</i>)	方法	来源
冰粉+13C标记CH4	I 型	-2.8	-5.2	0.89	0.97	6.05 ± 0.06	СР	文献[5]
冰粉+CH ₄	I 型	-4.10	-6.50	0.87	1.00	5.94	СР	文献[17]
水+CH4	I 型	-4.2	-6.6	0.81	0.99	5.91	СР	文献[18]
Lake Baikal	I 型	-4.29	-6.62	0.81 ± 0.025	0.977 ± 0.001	6.14 ± 0.04	Single pulse	文献[2]
Cascadia	I 型	-4.4	-6.5	0.78	0.97	$6.2\!\pm\!.01$	_*	文献[19]
Mallik	I 型	-5	-7.5	0.74	0.98	6.27	HPDEC	文献[14]
Hydrate Ridge	I 型	-4.3	-6.7	0.802	0.987	6.11	СР	文献[20]
冰粉+CH4	I 型	-4.14	-6.49	0.778	0.987	6.15	СР	本文
冰粉+CH4	I 型	-4.15	-6.53	0.824	0.988	6.07	HPDEC	本文
冰粉+沉积物+CH4	I 型	-4.14	-6.41	0.887	0.987	5.98	HPDEC	本文

表1 甲烷水合物的化学位移、小笼占有率、大笼占有率和水合数

Table 1 Chemical shifts, small cage occupancies, large cage occupancies and hydrate numbers of methane hydrates

* 文献未说明方法

表1显示本文利用冰粉与甲烷气体合成的甲烷水合物为I型,其大笼和小笼占有率分别为0.988 和 0.824,水合数为 6.07. 甲烷在小笼占有率低于大笼,表明甲烷分子占有小笼的数量相对低于大 笼,这与 Klapproth 报道^[21]的人工合成甲烷水合物的小笼偏离理想朗缪尔行为的观点一致,而大笼 中甲烷分子的填充情况与理想朗缪尔行为几乎完全相同.

由图 3 可见,¹³C CP 法采集的谱图信号较 ¹H HPDEC 法弱,主要在于 ¹H HPDEC 法可以有效消除 ¹H-¹³C 异核偶极偶合和 J 偶合,从而提高 ¹³C 核的检测灵敏度和谱图分辨率.而且 CP 法在快速 魔角旋转条件下,需要严格的实验参数优化才能实现 Hartmann-Hahn 匹配,从而达到信号增强;偏离匹配条件,非但不能实现 ¹³C NMR 信号增强,还有可能无法观测到信号^[22].由于 CP 参数优化是在 293 K 时使用金刚烷进行的,因而甲烷水合物测试条件为 170 K,未必完全满足 Hartmann-Hahn 匹配条件^[22];而且气体水合物测试在 170 K 和 2 kHz 旋转速率条件下,实现实验参数严格优化比较 难,因而 ¹³C CP 实验难以取得良好效果,故得到的 NMR 谱图信号和计算得到的水合数准确度相对 ¹H HPDEC 法更低.因此气体水合物测试建议使用 ¹H HPDEC 法.

2.2 甲烷气体与 SH2 站位沉积物和冰粉合成的甲烷水合物谱图分析

甲烷气体与 SH2 站位沉积物和冰粉合成的甲烷水合物经过淘洗后,使用 ¹H HPDEC 法测得 NMR 谱图见图 3. 小笼和大笼特征峰的化学位移分别为& -4.14 和& -6.41. 少量沉积物的存在对化学位 移存在一定干扰,导致大笼峰和小笼峰的化学位移较不含沉积物时向低场位移动. 大笼和小笼的峰 面积比为 3.34:1,为 I 型水合物. 由图 3 和(1)~(3)式计算出的甲烷气体与 SH2 站位沉积物和冰粉合 成的甲烷水合物的小笼占有率 0.887,大笼占有率为 0.987,水合数为 5.98 (详见表 1). 水合数稍低 于理想值,却与利用固体 NMR 测得甲烷水合物水合数在 5.8~6.3^[12]之间相一致,表明本方法不仅适 用于纯甲烷水合物,也适用于沉积物中生成的甲烷水合物.

SH2 站位沉积物的存在不影响水合物类型,但提高了甲烷气体在小笼中的占有率和甲烷水合物饱和度、降低了水合物水合数.该水合数比利用激光拉曼光谱测得的 SH2 站位天然水合物的水合数 5.91 略高^[23],可能是由于测试方法不同引起的,因而本文也利用激光拉曼光谱法对该结果进行了验证.

2.3 NMR 技术与激光拉曼光谱法测得的水合数对比

利用共聚焦激光拉曼光谱仪对不含沉积物和含有沉积物的冰粉与甲烷气体合成的甲烷水合物 进行表征(见图4):大笼峰(5¹²6²)出现在2903 cm⁻¹,小笼峰(5¹²)出现在2914 cm⁻¹;峰没达 到基线,分峰拟合后,冰粉与甲烷气体合成的甲烷水合物大笼和小笼峰面积比为3.51:1,甲烷气体 与 SH2 站位沉积物和冰粉合成的甲烷水合物大笼和小笼峰面积比为3.36:1,也表明这两种水合物均 为 I 型水合物.利用(1)~(3)式计算^[24]得到:冰粉与甲烷气体合成的甲烷水合物小笼占有率0.844,大 笼占有率0.987,水合数为6.04;甲烷气体与SH2站位沉积物和冰粉合成的甲烷水合物小笼占有率 0.881,大笼占有率为0.987,水合数为5.82,低于该站位天然气水合物水合数5.98^[23].该结果与使 用 NMR 技术测得的结果相近,进一步验证了 SH2 站位沉积物的存在降低了甲烷水合物的水合数, 提高了甲烷气体在小笼中的占有率和甲烷水合物的饱和度.



图 4 不含沉积物和含有 SH2 站位沉积物的冰粉与甲烷气体合成的甲烷水合物的激光拉曼谱图

Fig. 4 Laser Raman spectra of methane hydrates synthesized by mixing ice power without and with SH2 site sediments and methane gas

3 结论

利用¹³C CP 和¹H HPDEC 两种固体 NMR 方法对无沉积物参与和 SH2 站位沉积物参与的冰粉和 甲烷气体合成的甲烷水合物进行了对比分析可知:¹H HPDEC 脉冲序列得到的 NMR 谱图信号和计 算得到的水合数准确度相对更高,更适用于气体水合物测试. NMR 实验结果显示,两种甲烷水合 物均为 I 型,冰粉和甲烷气体合成的甲烷水合物大笼和小笼占有率分别为 0.988 和 0.824,水合数为 6.07. 甲烷气体与 SH2 站位沉积物和冰粉合成的甲烷水合物大笼和小笼占有率分别为 0.987 和 0.887, 水合数为 5.98. 该结果说明 SH2 站位沉积物的存在降低了甲烷水合物的水合数,提高了甲烷气体在 小笼中的占有率和甲烷水合物的饱和度. 使用激光拉曼光谱法的测试结果证实了上述结论. 因此, 可使用 ¹H HPDEC 固体 NMR 方法测定甲烷水合物的水合数,该测定可结果为气体水合物资源的研 究及气体水合物技术工业应用提供参考.

致谢:感谢北京大学卢海龙教授对 NMR 测试气体水合物工作的指导.

参考文献:

- PAULL C K, DILLON W P, et al. Natural gas hydrates: occurrence, distribution, and detection[M]. Washington DC: American Geophysical Union, 2001: 131-143.
- [2] KIDA M, HACHIKUBO A, SAKAGAMI H, et al. Natural gas hydrates with locally different cage occupancies and hydration numbers in Lake Baikal[J]. Geochem Geophy Geosy, 2009, 10(5): 1-8.
- [3] UCHIDA T, HIRANO T, EBINUMA T, et al. Raman spectroscopic determination of hydration number of methane hydrates[J]. AIChE J, 1999, 45(12): 2641-2645.
- [4] LU H L, LORENSON T D, MOUDRAKOVSKI I L, et al. The characteristics of gas hydrates recovered from the Mount Elbert Gas Hydrate stratigraphic test well, Alaska North Slope[J]. Mar Petrol Geol, 2011, 28(2): 411-418.
- [5] HANDA Y P. A Calorimetric study of naturally occurring gas hydrated[J]. Ind Eng Chem Res, 1988, 27(5): 872-874.
- [6] RIPMEESTER J A, RATCLIFFEA C I. Low-temperature cross-polarization/magic angle spinning ¹³C NMR of solid methane hydrates: structure, cage occupancy, and hydration number[J]. J Phys Chem, 1988, 92(2): 337-339.
- [7] XIA N, LIU C L, YE Y G, et al. Study on determination method of natural gas hydrates by micro-laser raman spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4): 416-422.
 - 夏宁, 刘昌岭, 业渝光, 等. 显微激光拉曼光谱测定天然气水合物的方法研究[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4): 416-422.
- [8] OHNO H, TIMOTHY A S, STEVEN F D, et al. Raman studies of methane-ethane hydrate metastability[J]. J Phys Chem A, 2009, 113: 1711-1716.
- [9] MENG Q G, LIU C L, YE Y G, et al. Measurement of micro-struc ture features of binary CH₄-THF clathrate hydrate based on the ¹³C solid state NMR[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(3): 1-6.
 - 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): 1-6.
- [10] LIU C L, MENG Q G, YE Y G. Applications of solid state NMR in the studies of gas hydrate[J]. Chinese J Magn Reson, 2012, 29(3): 465-474.

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.

- [11] MOUDRAKOVSHI I, LU H L, RIPMEESTER J A. Experimental solid state NMR of gas hydrates: problems and solutions[C]//Vancouver: Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, 2008.
- [12] WU N Y, ZHANG H Q, YANG S X, et al. Preliminary discussion on natural gas hydrate(NGH) reservoir system of Shenhu Area, North Slope of South China Sea[J]. Natural Gas Industry, 2007, 27(9): 1-6.

吴能友, 张海啟, 杨胜雄, 等. 南海神狐海域天然气水合物成藏系统初探[J]. 天然气工业, 2007, 27(9): 1-6.

- [13] WU N Y, ZHANG H Q, YANG S X, et al. Gas hydrate system of Shenhu area, Northern South China Sea: Geochemical results[J]. Journal of Geological Research, 2011: 370298.
- [14] SUBRAMANIAN S, SLOAN E D. Trends in vibrational frequencies of guests trapped in clathrate hydrate cages[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(17): 4348-4355.
- [15] KIDA M, SUZUKI K, KAWAMURA T, et al. Characteristics of natural gas hydrates occurring in pore-spaces of marine sediments collected from the eastern Nankai Trough, off Japan[J]. Energy Fuels, 2009, 23(11): 5580-5586.
- [16] DAVDSON D W, HANDA Y P, RIPMEESTER J A. Xenon¹²⁹ NMR and the thermodynamic parameters of xenon hydrate[J]. J Phys Chem, 1986, 90: 6549-6552.
- [17] SUSILO R, RIPMEESTER J A, ENGLEZOS P. Characterization of gas hydrates with PXRD, DSC, NMR, and Raman spectroscopy[J]. Chem Eng Sci, 2007, 62(15): 3930-3939.
- [18] LEE J W, LEE J, KANG S P. ¹³C NMR spectroscopies and formation kinetics of gas hydrates in the presence of monoethylene glycol as an inhibitor[J]. Chem Eng Sci, 2013, 104: 755-759.
- [19] RIPMEESTER J A, LU H, MOUDRAKOVSKI I L, et al. Structure and composition of gas hydrate in sediment recovered from the JAPEX/JNOC/GSC et al. Mallik 5L-38 gas hydrate production research well, determined by X-ray diffraction and Raman and solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Geological Survey of Canada Bulletin. 2005, 585: 106.
- [20] KIM D Y, UHM T W, LEE H, et al. Compositional and structural identification of natural gas hydrates collected at Site 1249 on Ocean DrillingProgram Leg 204[J]. Korean J Chem Eng, 2005, 22(4): 569-572.
- [21] KLAPPROTH A, GORESHNIK E, STAKOVA D, et al. Structural studies of gas hydrates[J]. Can J Phys, 2003, 81(1, 2): 503-518.
- [22] TANG X Q, ZHANG Z F, YANG J. Heating of biological samples in studies of MAS solid-state NMR[J]. Chinese J Magn Reson, 2015, 32(1): 123-140.

唐新启,张正逢,杨俊. 生物固体核磁共振中样品发热的研究进展[J]. 波谱学杂志, 2015, 32(1): 123-140.

[23] 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]. Mar Geol, 2012, 307-310: 22-27.