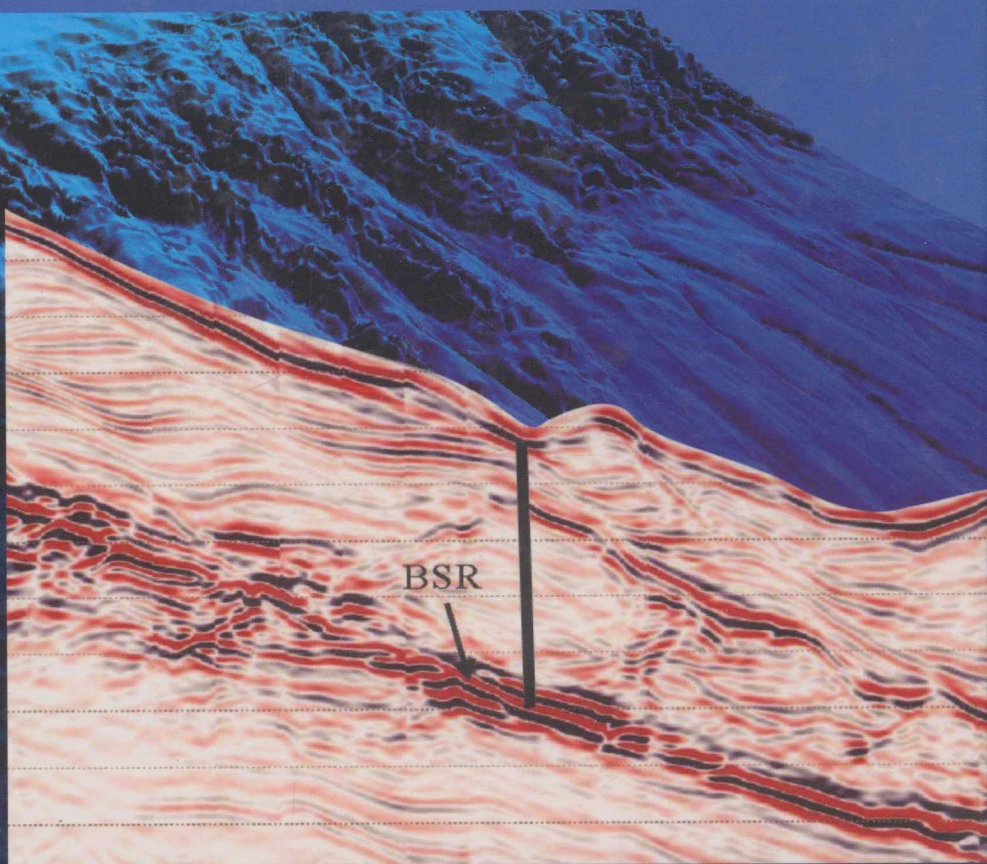




天然气水合物丛书

天然气水合物 地质概论

吴时国 王秀娟 陈端新 王志君 等◎著



科学出版社



天然气水合物丛书

天然气水合物 地质概论

吴时国 王秀娟 陈端新 王志君 等◎著

内 容 简 介

本书总结了天然气水合物国内外研究的最新进展,系统地介绍了天然气水合物形成的地质理论。针对我国南海海域,建立了一套估算无井和有井地区天然气水合物饱和度的方法,阐述了天然气水合物富集机理,并对南海天然气水合物进行了远景资源评价。

本书是天然气水合物研究的系统总结,无论是基础理论的创新,还是对勘探实例的分析都有独到的见解,可为天然气水合物的研究工作者和地质专业学生,以及对新能源有兴趣的读者提供有价值的参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然气水合物地质概论 / 吴时国等著. —北京:科学出版社,2015.5
(天然气水合物丛书)

ISBN 978-7-03-043659-7

I. ①天… II. ①吴… III. ①天然气水合物-石油天然气地质-概论
IV. ①P618.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 046232 号

责任编辑:李 敏 周 杰 王 倩 / 责任校对:钟 洋

责任印制:肖 兴 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 5 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 5 月第一次印刷 印张:20 1/4

字数:510 000

定价:158.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

天然气水合物是一种清洁高效的能源，被认为是 21 世纪的替代能源。天然气水合物对油气勘探开发、天然气传输又有灾难性的影响，如在天然气传输中常见到水合物堵塞现象，天然气水合物的分解可能引发海底天然气的快速释放和沉积层液化，导致海底滑坡、海啸等灾害，对海洋工程造成毁灭性的破坏。其分解产生的甲烷作为一种主要的温室气体，可能对全球气候变化以及海洋生态环境产生重大影响。因此，天然气水合物的资源潜力、有效利用及其与全球环境和海底地质灾害的关系研究，已经成为前沿科学研究的热点课题。

吴时国研究员及其研究团队是我国较早从事天然气水合物研究的队伍之一。吴时国 2001 年参加了有关天然气水合物的香山会议，其团队先后完成了中国科学院知识创新重要方向性项目，118 专项综合研究项目子课题，国家自然科学基金重点项目，科技部 973 基础研究项目课题，科技部高技术 863 课题，科技部重要国际合作项目，国家油气重大专项子课题等一系列重要研究工作，开展了广泛的国际合作，取得了众多的创新科研成果，在东海冲绳海槽和南海北部天然气水合物探测中做出了应有的贡献。

2006 年和 2013 年我国有关单位分别在神狐和东沙海域钻探到多种储集类型的天然气水合物样品，2014 年 7 月在北京成功举办了第八届国际天然气水合物大会，由中国地质调查局组织指导的国家天然气水合物专项的顺利实施，推动了我国水合物研究的步伐。当前，吴时国、王秀娟、陈端新、王志君等 4 位同志撰写的《天然气水合物地质概论》一书出版，将有助于我国天然气水合物地质理论的讨论和发展。

《天然气水合物地质概论》一书是该团队十余年来有关天然气水合物研究工作的总结，在基础理论的创新和勘探实例的分析上都有可供参考的独到见解，该书可为天然气水合物的研究工作者和地质专业学生提供参考。

李彦珊

2015年4月于青岛

前言

自 1998 年我到日本海洋研究开发机构 (JAMSTEC)^①开展日本南海海槽俯冲带地质研究工作初识天然气水合物的概念 (以下简称“水合物”), 至今已有十余载。十几年来, 我对水合物研究的热情一直不减。2001 年, 我满怀激情地参加了由金翔龙、汪集旻、秦蕴珊、汪品先等院士组织的香山科学技术会议; 2003 年积极申请并承担了中国科学院资源环境与技术第一个重要方向性项目和国家水合物专项综合研究; 2008 年成功申请了有关水合物的国家自然科学基金重点项目, 经过多年的努力, 对水合物的认识不断深入。然而, 在水合物的研究道路上, 也经历了 973 项目申请的失败, 关于水合物的认知依然不足。幸运的是, 虽在研究道路上历经曲折, 但结识了不少良师益友, 伴我走到了今天。

一分耕耘, 一分收获, 十几年来在学科组共同努力下, 我们在水合物方面取得了骄人的研究成果, 在 *Journal of Geophysical Research*、*Geophysics*、*Geofluids*、*Marine Geology*、*Marine and Petroleum Geology* 等国际著名刊物上发表了数十篇研究论文。这些研究成果是在与中国海洋石油总公司 (以下简称中海油) 及中国地质调查局共同开展研究工作过程中取得的。与他们合作, 既提升了我们的研究水平, 也促进了我们水合物的勘探实践经验积累。

国际上对水合物的研究忽冷忽热, 跌宕起伏, 尤其是水合物作为资源潜力到底有多大, 备受争议。大多数政府、石油公司认为距离对水合物进行商业开发仍十分遥远, 因此对水合物研究的投入不断减少, 国内项目申请难度也不断增加。但学科组王秀娟、陈端新、孙启良等同志不放弃、不气馁, 从资源评价、水合物海底滑坡, 到水合物引起的全球变化, 不断拓展水合物的研究范围。本书也是对我们的工作总结。

我们的研究水平仍十分有限。从今年 7 月在北京召开了第八届国际天然气水

^① JAMSTEC: Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology。

合物大会上，了解到同行的重大研究进展，我们备受鼓舞。科学是无止境的，因此，我们也想通过本书的出版，一方面加强与同行的交流，另一方面也激励自身努力赶上世界先进水平，勇攀水合物研究高峰，希望学科组出现更多、更好的成果。本书系统介绍天然气水合物成藏的地质条件，结合南海的具体实践，也给出了很多研究实例，希望能够对我们的水合物科学工作者、大学生和水合物爱好者有所裨益。

虽然许多人的名字没有出现在本书的封面上，但本书是学科组及合作伙伴的共同成果。特别感谢孙启良、徐宁、董冬冬、王大伟、钱进、李翠琳、张广旭、袁圣强、刘锋、孙运宝、王吉亮、秦芹、谢杨冰等同志的杰出贡献。特别感谢广州海洋地质调查局付少英博士、龚跃华博士对书稿在执行重点基金时的共同讨论和对我们研究工作的长期支持。衷心感谢中海石油研究总院〔中海石油（中国）有限公司北京研究中心〕首席工程师李清平博士的支持和帮助。

尽管我们在写作上力图突出重点、点面结合，注重理论与实际结合，但面对水合物涉及学科多、研究手段发展的日新月异，我们还是深感压力和挑战，本书的不足之处和缺点恳请读者批评指正。我们将本书呈奉给读者，希望借此抛砖引玉，引起更多对热心天然气水合物研究的同仁关注，使更多学子为之奋斗，共同推动这一迅速发展着的研究领域的不断深入，为我国的海洋科学事业发展添砖加瓦。

吴时国

2014年12月

目 录

第1章 天然气水合物概况	1
1.1 天然气水合物概念及其研究意义	1
1.2 天然气水合物的晶体结构特征	2
1.3 天然气水合物的研究进展	5
1.3.1 国际研究进展	5
1.3.2 国内研究进展	10
1.4 天然气水合物在海洋沉积物中的分布	11
1.4.1 被动大陆边缘	12
1.4.2 活动大陆边缘	22
1.4.3 边缘海盆地	29
参考文献	38
第2章 天然气水合物的识别标志	44
2.1 天然气水合物地球物理识别标志	44
2.1.1 似海底反射层	44
2.1.2 地球物理属性识别技术	47
2.1.3 测井地球物理特征	53
2.1.4 海洋电磁法	55
2.2 天然气水合物的地球化学识别标志	55
2.2.1 海底甲烷异常	55
2.2.2 孔隙水氯离子异常	56
2.2.3 孔隙水 SO_4^{2-} 异常	57
2.2.4 孔隙水 $\delta^{18}\text{O}$ 异常	58
2.2.5 沉积物地球化学异常	58
2.3 天然气水合物的海底地质识别标志	60
2.3.1 麻坑	60

2.3.2	冷泉碳酸盐岩	64
2.3.3	化能自养生物群	73
	参考文献	74
第3章	天然气水合物地质构造分析	77
3.1	天然气水合物形成和富集的构造因素	77
3.1.1	构造应力	77
3.1.2	孔隙超压流体	78
3.2	活动断裂构造	80
3.2.1	断层封堵对流体运移的影响	80
3.2.2	断层带流体运移	82
3.2.3	与断层有关的天然气水合物的成藏模式	84
3.3	多边形断层	85
3.3.1	概念及其特征	85
3.3.2	南海北部多边形断层	87
3.3.3	多边形断层对水合物成藏的影响	92
3.4	泥底辟构造	96
3.4.1	泥底辟类型及识别特征	97
3.4.2	与泥底辟构造有关的天然气水合物	98
3.4.3	东海泥底辟构造水合物	100
3.4.4	琼东南盆地底辟构造水合物	104
3.5	气烟囱构造	111
3.5.1	气烟囱类型	112
3.5.2	气烟囱形成机理	114
3.5.3	南海北部深水盆地气烟囱构造	116
3.5.4	气烟囱对水合物成藏的影响	124
3.6	大型海底滑坡	125
3.6.1	大型海底滑坡单元	127
3.6.2	白云海底滑坡	132
3.6.3	白云海底滑坡与天然气水合物	138
	参考文献	141
第4章	天然气水合物系统	145
4.1	天然气水合物形成的温压条件	145
4.2	天然气水合物的气源条件	148
4.2.1	郁陵盆地气源	150

4.2.2 日本南海海槽气源	154
4.2.3 墨西哥湾气源	159
4.2.4 水合物脊气源	161
4.3 天然气水合物的储层	164
4.3.1 砂岩储层	165
4.3.2 细粒沉积物	194
4.4 流体运移	206
4.5 天然气水合物成藏时间	208
4.6 天然气水合物成藏模式	208
参考文献	211
第5章 砂岩型储层水合物	219
5.1 砂岩型水合物概念	219
5.2 深水砂体的沉积体系	220
5.2.1 深水水道沉积体系	220
5.2.2 深水底流沉积体系	224
5.3 砂岩型天然气水合物形成模式	226
5.3.1 墨西哥湾(被动陆缘)砂岩型水合物成藏模式	226
5.3.2 日本南海海槽(弧前盆地)砂岩型水合物成藏模式	230
5.3.3 韩国郁陵盆地砂岩型水合物成藏模式	232
5.3.4 南海北部陆坡砂岩型水合物成藏模式	233
参考文献	238
第6章 细粒沉积物天然气水合物系统	241
6.1 细粒沉积物水合物系统	241
6.2 细粒沉积物天然气水合物系统的识别特征	243
6.3 我国南海北部陆坡细粒沉积物天然气水合物系统	244
6.3.1 温压条件	246
6.3.2 南海气源条件	246
6.3.3 气体运移	253
6.3.4 储层特征	254
6.3.5 孔隙水特征	255
6.3.6 流体疏导系统与水合物形成时间	257
6.4 细粒沉积物天然气水合物系统的成因模式	258
参考文献	262

第7章 海洋天然气水合物的资源评价	267
7.1 孔隙充填型水合物饱和度估算	267
7.1.1 电阻率法	267
7.1.2 声波速度法	274
7.1.3 含水合物层的饱和度估算	284
7.2 裂隙充填型水合物饱和度	290
7.2.1 层状介质的速度模型	290
7.2.2 裂隙充填型天然气水合物饱和度估算	292
7.3 孔隙水氯离子浓度计算水合物饱和度	294
7.4 天然气水合物资源前景	297
7.4.1 天然气水合物资源评价	297
7.4.2 天然气水合物资源前景	302
7.4.3 天然气水合物资源分级	304
7.5 南海天然气水合物远景资源评价	306
参考文献	308

第1章 天然气水合物概况

天然气水合物作为一种新能源,已经引起了政府、各大公司和高等院校的广泛注意,他们纷纷开设相关研究部门和新能源学院以加强水合物方面的研究。有关水合物的概念、结构和机理及其在自然界的分布成为热点。本章将抛出对这些热点问题的评述,以便读者有一个总体认识,并进一步讨论。

1.1 天然气水合物概念及其研究意义

天然气水合物,简称水合物,又称“可燃冰”,是由水和天然气在高压低温环境条件下形成的冰态、结晶状笼形化合物 (Paull and Dillon, 2001; Sloan and Koh, 2008)。它是自然界中天然气存在的一种特殊形式,主要分布在一定水深(通常>300m)的海底以下和永久冻土带。在自然界中,天然气水合物常常以甲烷水合物为主,其包络的气体以甲烷为主,与天然气组成非常相似,这种化合物具有小的分子质量,化学成分不稳定(即成分可变),可用通式 $M \cdot nH_2O$ 表示,式中, M 为水合物中的气体分子, n 为水分子数。除此之外,还有其他单种气体水合物,虽存在着多种气体混合的水合物,但比较少见。在自然界发现的水合物多呈白色、淡黄色、琥珀色、暗褐色等轴状、层状、小针状结晶体或分散状结晶体。从目前所取得的岩芯样品来看,水合物主要以以下方式赋存:①以球粒状散布于细粒沉积物或岩石中;②占据粗粒沉积物或岩石粒间孔隙;③以固体形式填充在裂缝中;④出现在海底的块状水合物伴随少量沉积物 (Lee and Collett, 2009; Boswell and Collett, 2011; Zhang et al., 2014)。

天然气水合物被认为是一种巨大的高效清洁能源。据研究人员估计,全球天然气水合物的资源总量换算成甲烷气体为 $1.8 \times 10^{16} \sim 2.1 \times 10^{16} \text{ m}^3$,有机碳储量相当于全球已探明矿物燃料(煤炭、石油和天然气等)的两倍 (Paull and Dillon, 2001)。海洋天然气水合物资源量十分巨大,通常是陆地冻土带的100倍以上 (Paull and Dillon, 2001)。天然气水合物的显著特点是分布广、储量大、高密度、

高热值, 1m^3 天然气水合物可以释放出 164m^3 甲烷气和 0.8m^3 水。因此, 天然气水合物, 特别是海洋天然气水合物被认为将是 21 世纪的替代能源。

与此同时, 天然气水合物既是一种十分棘手的自然灾害 (MacDonald, 1990), 又是一种十分有用的技术。水合物的分解可能引发海底天然气的快速释放, 造成温室气体的增加; 水合物分解使沉积层液化, 导致海底滑坡 (submarine landslide)、重力流和海啸等地质灾害, 对海洋工程造成毁灭性的破坏作用。由于天然气水合物引发地层失稳、溢流、井涌和导管下沉等, 也成为深水钻井地质灾害研究的“三浅”地质之一 (吴时国等, 2011)。在深水油气田的生产过程中, 由于水合物造成的井筒、处理装置和输气管线堵塞一直是困扰油气生产和运输的棘手问题, 开发研制经济环保的水合物抑制剂是当前的热点之一。同时, 水合物技术正在应用到资源、环保、气候、油气储运、石油化工、生化制药等诸多领域。其中, 典型的例子有以水合物的形式储存、运输、集散天然气, 用水合物法分离低沸点气体混合物 (如乙烯裂解气、各种炼厂干气和天然气), 用水合物法淡化海水, 利用 CO_2 水合物法将温室气体 CO_2 存于海底以改善全球气候环境等。

甲烷可能是导致全球气候变暖、冰期终止和海洋生物灭绝的重要原因之一, 海底天然气水合物的分解会释放大量甲烷, 对全球气候变化以及海洋生态环境将产生重大影响。

1.2 天然气水合物的晶体结构特征

水合物的基本结构特征是主体水分子通过氢键在空间相连, 形成一系列不同大小的多面体孔穴, 这些多面体孔穴或通过顶点相连, 或通过面相连, 向空中发展形成笼状水合物晶格。如果不考虑客体分子, 空的水合物晶格可以被认为是一种不稳定的冰。当这种不稳定冰的孔穴有一部分被客体分子填充后, 它就变成了稳定的气体水合物。水合物的稳定性主要取决于其孔穴被客体填充的比例, 被填充的比例越大, 它就越稳定。而被填充的比例则取决于客体分子的大小及其气相逸度, 可以按照严格的热力学方法进行计算。目前已发现的水合物晶体结构 (按水分子的空间分布特征区分, 与客体分子无关) 有 I 型、II 型、H 型三种 (Sloan and Koh, 2008)。结构 I、结构 II 的水合物晶格都具有大小不同的两种笼形孔穴, 结构 H 则有三种不同的笼形孔穴。一个笼形孔穴一般只能容纳一个客体分子 (在压力很高时也能容纳两个像氢分子这样很小的分子)。客体分子与主体分子间以范德华 (van der Waals) 力相互作用, 这种作用力是水合物的结构形成和稳定存在的关键。I 型、II 型和 H 型水合物的典型晶体结构如图 1-1 所示。

I 型水合物的晶胞是体心立方结构, 包含 46 个水分子, 由 2 个小孔穴和 6

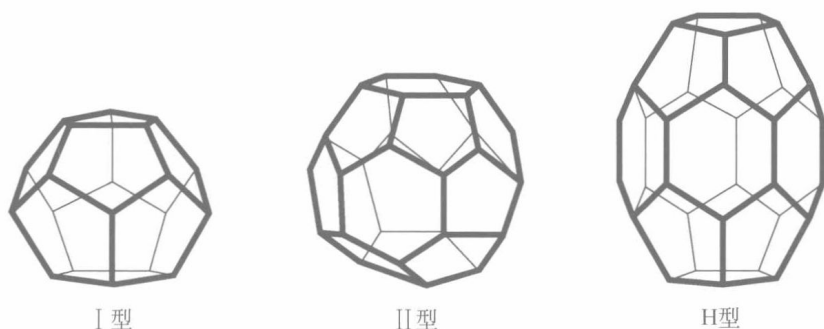


图 1-1 天然气水合物结构示意图

个大孔穴组成。小孔穴为五边形十二面体 (5^{12})，大孔穴是由 12 个五边形和 2 个六边形组成的十四面体 ($5^{12}6^2$)。 5^{12} 孔穴由 20 个水分子组成，其形状近似为球形。 $5^{12}6^2$ 孔穴则是由 24 个水分子所组成的扁球形结构。 I 型水合物的晶胞结构式为 $2(5^{12})6(5^{12}6^2) \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ ，理想分子式为 $8\text{M} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{M} \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$)，式中，M 表示客体分子，5.75 称为水合数。 I 型结构在自然界分布最为广泛，形成 I 型水合物的气体分子的直径要小于 0.52nm，仅能容纳甲烷 (C_1)、乙烷 (C_2) 这两种小分子的烃以及 N_2 、 CO_2 、 H_2S 等非烃分子。

II 型水合物晶胞是面心立方结构，包含 136 个水分子，由 8 个大孔穴和 16 个小孔穴组成。小孔穴也是 5^{12} 孔穴，但直径上略小于 I 型的 5^{12} 孔穴；大孔穴是包含 28 个水分子的立方对称的准球形十六面体 ($5^{12}6^4$)，由 12 个五边形和 4 个六边形所组成。 II 型水合物的晶胞结构式为 $16(5^{12})8(5^{12}6^4) \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ ，理想分子式是 $24\text{M} \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ (或 $\text{M} \cdot 5.67\text{H}_2\text{O}$)。 II 型水合物要求气体分子直径小于 0.59nm，除包容 C_1 、 C_2 等小分子外，较大的“笼子”（水合物分子中水分子间的空穴）还可容纳丙烷 (C_3) 及异丁烷 ($i\text{-C}_4$) 等烃类。

H 型水合物晶胞是简单的六方结构，包含 34 个水分子。晶胞中有 3 种不同的孔穴：3 个 5^{12} 孔穴、2 个 $4^35^66^3$ 孔穴和 1 个 $5^{12}6^8$ 孔穴。 $4^35^66^3$ 孔穴是由 20 个水分子组成的扁球形的十二面体，如图 1-2 所示。 $5^{12}6^8$ 孔穴则是由 36 个水分子组成的椭球形的二十面体，如图 1-2 所示。结构 H 水合物的晶胞结构分子式为 $3(5^{12})2(4^35^66^3)1(5^{12}6^8) \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ ，理想分子式为 $6\text{M} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$ 。 H 型水合物中的大“笼子”甚至可以容纳直径超过异丁烷 ($i\text{-C}_4$) 的分子，如 $i\text{-C}_5$ 和其他直径为 7.5 ~ 8.6Å^① 的分子。 H 型结构水合物早期仅见于实验室，1993 年才在

① $1\text{Å} = 0.1\text{nm} = 10^{-10}\text{m}$ 。

墨西哥湾大陆斜坡发现其天然形态。Ⅱ型和H型水合物比Ⅰ型水合物更稳定。除墨西哥湾外，在格林大峡谷地区也发现了Ⅰ型、Ⅱ型、H型三种水合物共存的现象。三种类型的天然气水合物的结构参数见表1-1。三种天然气水合物的孔隙结构如图1-2所示。

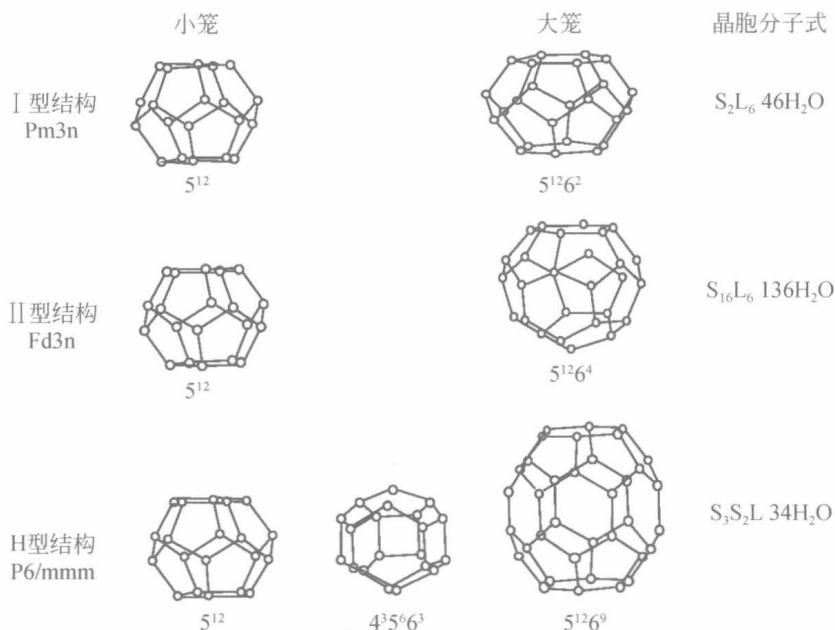


图1-2 天然气水合物的结构

表1-1 三种类型的天然气水合物结构参数

项目	Ⅰ型		Ⅱ型		H型		
晶种类	小晶穴	大晶穴	小晶穴	大晶穴	小晶穴	中晶穴	大晶穴
晶穴结构	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
晶穴数目	2	6	16	8	3	2	1
晶穴平均半径/Å	3.95	4.33	3.91	4.73	3.8	3.85	5.2
配位数	20	24	20	28	20	20	36
单位晶胞水分子数	46	46	136	136	34	34	34
晶体结构	立方型	立方型	立方型	立方型	六面体型	六面体型	六面体型

客体分子与主体分子在一定条件下通常只能形成单一的晶体结构，但随着条件改变形成的晶体结构也可能发生变化。小客体分子能稳定Ⅱ型水合物中的小孔，因此形成Ⅱ型晶体，如N₂、O₂等。中等大小的客体分子能稳定Ⅰ型水合物中的中孔，因此形成结构Ⅰ型水合物，如CH₄、H₂S、CO₂及C₂H₆等。较大的客

体分子只能进入 II 型水合物的大孔, 因此只能形成结构 II 型晶体, 如 C_3H_8 、 $i-C_4H_{10}$ 等。更大的客体分子必须与小分子一起形成结构 II 型或 H 型晶体, 如正丁烷、己烷、金刚烷、环辛烷及甲基环戊烷等。

当温度变化时, 环丙烷形成的水合物的晶体结构会从结构 I 变到结构 II 或从结构 II 变到结构 I, 而且可能出现结构 I、II 共存的情况。晶体结构还可能会因为另一种客体分子的加入而改变, 如甲烷纯态时形成 I 型水合物, 如果加入少量的丙烷, 将形成 II 型水合物。

比较常用的研究水合物结构的方法有拉曼光谱法、核磁共振 (NMR) 波谱法、X 射线多晶衍射法、中子衍射法、红外光谱法等, 应用这些方法不仅可以识别水合物的晶体结构类型, 还可以识别客体分子所占据的孔穴结构以及水合数、占有率等参数 (Sloan and Koh, 2008)。

1.3 天然气水合物的研究进展

1.3.1 国际研究进展

人们从开始认识天然气水合物至今已有 200 年的历史。早在 1810 年就已发现天然气水合物, 但天然气水合物的晶体结构直到 20 世纪 50 年代才得以确定。从水合物研究的历程 (表 1-2) 来看, 天然气水合物研究大致可分为三个阶段。

表 1-2 天然气水合物研究的重要事件

阶段	年份	重要事件
第一阶段 实验室探索阶段	1810	Cl_2 水合物被 Davy 发现
	1823	Faraday 确定 Cl_2 水合物的组成为 $Cl_2 \cdot 10H_2O$
	1828	Br 水合物被 Lowig 发现
	1829	SO_2 水合物被 de la Rive 发现
	1848	Pierre 确定 SO_2 水合物的组成为 $SO_2 \cdot 11H_2O$
	1855	Schoenfield 测定 SO_2 水合物的组成为 $SO_2 \cdot 14H_2O$
	1876	Alexeyeff 确定 Br 水合物的组成为 $Br_2 \cdot 10H_2O$
	1877	Caillietet 等首次测定了混合气体 (CO_2+PH_3 ; H_2S+PH_3) 水合物
	1882	Wroblewski 测定了 CO_2 水合物
	1882	de Forcrand 提出的 H_2S 水合物的组成为 $H_2S \cdot (12 \sim 16) H_2O$, 并测定了 30 种含 H_2S 的二元气体水合物的组成, 认为可用通式 $G \cdot 2H_2S \cdot 23H_2O$ 。二元气体的另一个组分有 $CHCl_3$ 、 CH_3Cl 、 C_2H_5Cl 、 C_2H_5Br 、 C_2H_3Cl 等

续表

阶段	年份	重要事件
第一阶段 实验室探索阶段	1882	Ditte 和 Maumene 怀疑 Cl_2 水合物的组成
	1884	Roozeboom 证明了 Cl_2 水合物的组成为 $\text{Cl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
	1885	Chancel 和 Parmentier 确定 CHCl_3 能生成水合物
	1888	Villard 获得了 H_2S 水合物对温度的依赖关系
	1888	de Forcrand 和 Villard 测定了 CH_3Cl 水合物对温度的依赖关系
	1888	Villard 测定了 CH_4 水合物、 C_2H_6 水合物、 C_2H_4 水合物、 C_2H_2 水合物、 N_2O 水合物
	1890	Villard 测定了 C_3H_8 水合物, 提出水合物的低四相点随客体分子量的增加而降低, 并提出水合物为规则晶体
	1896	Villard 测定了 Ar 水合物, 并推测氮气和氧气也能形成水合物, 第一次用热生成数据确定水/气值
	1902	de Forcrand 首次用 Clausius-Clapeyron 公式确定反应热和水合物组成
	1919	Schefer 和 Meyer 改进了用 Clausius-Clapeyron 公式确定反应热和水合物组成的方法
	1925	de Forcrand 测定了 Ar 水合物和 Xe 水合物
第二阶段 应用发展阶段	1934	Hammerschmidt 发现水合物堵塞管线现象, 水合物开始引起工业界的关注
	1949	von Stackelberg 报道对水合物晶体结构近 20 年的散射研究结果
	1951	由 Claussen 提出, von Stackelberg 证实了 II 型水合物结构
	1952	Claussen 等确定了 I 型水合物结构
	1959	van der Waals 和 Platteeuw 提出基于统计热力学的水合物热力学模型
	1963	McKoy 和 Sinanoglu 将 Kihara 位能模型应用于 VDW-P 理论
	1963	Davidson 进行首次绝缘性实验
	1965	Kobayashi 及其合作者将 VDW-P 理论应用于混合物
	1965	Makogon 及其合作者声明西伯利亚冻土带存在水合物
	1966	Davidson 首次对水合物进行广泛的 NMR 测定
	1969	俄罗斯开采 Messoyakha 的天然气水合物
	1972	Parrish 和 Prausnitz 将 VDW-P 理论应用于天然气水合物
	1972	ARCO-Exxon 公司在 Alaskan 井取得水合物岩芯样品
	1974	Bily 和 Dick 报道在加拿大的 MacKenzie Delta 发现天然气水合物
	1976	Holder 开始研究 I 型、II 型水合物结构共存的问题
	1979	Bishnoi 等开始进行水合物动力学研究
	1980	Kvenvolden 发表全球水合物调查报告
	1980	Dillon 和 Paull 开始研究大西洋的水合物
	1982	Tse 等开始进行水合物的分子动力学研究