

煤与煤系气地质与勘查

构造煤中有机显微组分变形差异的力学及分子结构本质

侯晨亮^{1,2}, 姜 波², 李 明², 宋 昱², 刘和武¹, 程国玺²

(1. 安徽理工大学 煤炭无人化开采数智技术全国重点实验室, 安徽 淮南 232001;

2. 中国矿业大学 煤层气资源与成藏过程教育部重点实验室, 江苏 徐州 221008)

摘 要: 煤体微观变形的非均质性对煤层气赋存、运移产出具有重要影响, 其中有机显微组分变形差异是煤体微观变形的关键, 当前对有机显微组分变形差异性与力学性质及分子结构之间的内在联系研究仍相对薄弱。以构造煤中有机显微组分变形差异性特征研究为基础, 借助原生结构煤的高温高压变形物理模拟试验验证原位温度-应力条件下有机显微组分的变形规律, 结合有机显微组分的原位纳米力学参数和分子结构特征等测试结果, 阐释了构造煤中有机显微组分变形差异的力学及分子结构本质。结果表明: 壳质组的分子结构松散、稳定性低、可抵抗的应力最小, 表现出的硬度和弹性模量也最小, 相同温度、应力载荷作用下蠕变位移最大, 构造应力作用下易发生韧性弯曲变形; 镜质组的分子结构相对紧密、稳定性较高、可抵抗应力较大, 其硬度和弹性模量较大, 相同温度、应力载荷作用下蠕变位移较小, 构造应力作用下多出现脆性破裂变形; 相比而言, 惰质组的分子结构最为紧密、稳定性最高、可抵抗应力最大, 其硬度和弹性模量最大, 等同温度、应力载荷作用下蠕变位移最小, 相同构造应力作用下产生的脆性破裂变形要弱于镜质组。

关键词: 构造煤; 微观变形; 有机显微组分; 力学性质; 分子结构

中图分类号: TD311; TQ530; P618 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)03-1633-14

Mechanical and molecular structure essence of deformation differences in organic macerals of tectonically deformed coal

HOU Chenliang^{1,2}, JIANG Bo², LI Ming², SONG Yu², LIU Hewu¹, CHENG Guoxi²

(1. State Key Laboratory of Digital and Intelligent Technology for Unmanned Coal Mining, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. Key Laboratory of Coalbed Methane Resource & Reservoir Formation Process Ministry of Education, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: The heterogeneity of coal microdeformation has a significant impact on the occurrence and migration of coalbed methane, and the difference in organic maceral deformation is the key to analyzing coal microdeformation. To date, there are few studies on the inner relationship between the deformation differences of organic macerals and their mechanical properties and molecular structure. Therefore, based on the study of the deformation differences among organic macerals in tectonically deformed coal, this study verified the deformation law of organic macerals under the in-situ temperature and stress through the physical simulation experiments involving high-temperature and high-pressure deformation of

收稿日期: 2024-10-19 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 宫在芹 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.DM24.1273

基金项目: 安徽理工大学高层次引进人才科研启动基金资助项目 (2023yjrc83); 国家自然科学基金资助项目 (42472224, 41430317)

作者简介: 侯晨亮 (1991—), 男, 陕西渭南人, 讲师, 博士。E-mail: houchenliang0321@163.com

通讯作者: 姜 波 (1957—), 男, 安徽宿州人, 教授, 博士。E-mail: jiangbo@cumt.edu.cn

引用格式: 侯晨亮, 姜波, 李明, 等. 构造煤中有机显微组分变形差异的力学及分子结构本质[J]. 煤炭学报, 2025, 50(3): 1633-1646.

HOU Chenliang, JIANG Bo, LI Ming, et al. Mechanical and molecular structure essence of deformation differences in organic macerals of tectonically deformed coal[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(3): 1633-1646.



移动阅读

primary structure coal. Combined with the test results of in-situ nanomechanical parameters and molecular structure characteristics of each organic maceral, this study reveals the mechanical basis and molecular structure essence of the deformation differences in organic macerals of tectonically deformed coal, as follows. Exinite has the lowest hardness, elastic modulus, and maximum creep displacement because its molecular structure is loose with low stability and the minimum stress resistance, thus, exinite tends to produce ductile bending deformation under tectonic stress. The molecular structure of vitrinite is relatively tight with higher stability and larger stress resistance, thus, vitrinite has higher hardness, elastic modulus, and smaller creep displacement, and easily appears to brittle fracture deformation under stress. In comparison, the molecular structure of inertinite is the most compact with the highest stability and maximum stress resistance, and inertinite shows the highest hardness, elastic modulus, and minimum creep displacement, so that inertinite has weaker brittle fracture deformation than vitrinite under the same tectonic stress.

Key words: tectonically deformed coal; microdeformation; maceral; mechanical property; molecular structure

0 引 言

我国构造煤广泛发育且性质差异较大^[1-2],构造煤微观变形非均质性深刻改变了煤中孔隙结构,极大阻碍了甲烷的解吸、扩散及渗流行为,严重束缚了煤层气单井产气量^[3-4]。显微组分作为煤岩基本组成单元,直接参与了煤体构造变形演化过程,响应着煤体微观变形的差异性特征^[5-6]。面对煤层气增储上产的迫切需求^[7-8],构造煤微观变形非均质性成为了制约煤层气高效开发的突出瓶颈问题^[9],而显微组分变形差异是揭示构造煤微观变形非均质性的基础和关键所在。

狭义上的显微组分是指煤中的有机显微组分,即镜质组、惰质组和壳质组^[10-11],而广义上的显微组分包括了煤中的无机矿物和有机显微组分^[12-13]。煤中显微组分类型及含量变化与成煤植物种类和形成环境有关^[14],且在地质构造作用下,不同显微组分的变形程度不同^[15]。如碎裂煤、片状煤、碎斑煤和碎粒煤等构造煤中的显微组分多以脆性破裂为主,而鳞片煤、揉皱煤和糜棱煤等构造煤中,部分显微组分发生韧性弯曲,这可能是由构造作用机制差异造成的^[16]。构造煤微观变形特征显示,同一构造煤中镜质组和惰质组往往产生脆性破裂,而壳质组则易形成韧性弯曲(C形或S形),这可能是由显微组分本身属性差异造成的^[17]。另外,无机矿物也对煤体微观变形有着深刻影响^[18]。

不同显微组分的力学性质差别较大^[19-20]。研究表明,室温环境下惰质组的硬度最大、镜质组次之、壳质组最小,且弹性模量也呈现出相似的变化规律^[17-21]。而随着温度逐步升高至 200 ℃,三大显微组分的硬度和弹性模量均逐渐降低^[5]。进一步研究表明,随着煤构造变形不断增强,镜质组和惰质组的硬度均逐渐降低,二者差异逐渐缩小;镜质组的弹性模量呈上升趋势,而惰质组的弹性模量变化较大^[22]。研究还发现,

有机显微组分的硬度和弹性模量小于石英和菱铁矿,大于高岭土^[17,23]。

镜质组主要是植物木质纤维组织在覆水还原条件下经凝胶化作用的产物,惰质组主要是植物木质纤维组织在缺水氧化条件下经丝炭化作用而形成,壳质组则由植物较稳定的组织器官及其代谢产物转变而来^[24-25]。因此,镜质组与惰质组有着相似的分子结构,主要由芳香结构组成^[26-27],镜质组芳香结构以苯为主,惰质组以萘和蒽为主^[28],且均具有更少或更短的长链脂肪^[29]。但惰质组芳香层片面网间距小于镜质组^[30],芳香度、堆砌度、延展度、芳香层片堆叠有序度及芳香环缩合度均大于镜质组^[31-32],分子结构热稳定性也比镜质组高^[33];壳质组主要由脂肪结构组成,具有较多长链脂肪,较少芳香结构^[26]。同煤阶下,芳香度按惰质组、镜质组、壳质组的顺序依次降低,芳香环缩合度也按同样顺序依次减小^[34-35]。同时,在煤变形过程中,有机显微组分分子结构演化途径存在着显著差异^[36],随着变形程度增大,镜质组和惰质组的脂肪侧链均变短,芳香度均升高^[22]。

综上所述,显微组分差异是煤体微观变形差异的内在因素,以往研究聚焦于不同显微组分的成因、化学组成和分子结构特征,而针对构造煤中不同显微组分的变形差异及力学特征研究相对较少,特别是显微组分的变形差异与力学性质、分子结构间的内在联系需进一步研究。作为煤的主要组成部分,有机显微组分体积分数一般在 70% 以上,对煤体微观变形起着决定性作用。鉴于此,笔者在构造煤和试验变形煤有机显微组分变形差异特征分析的基础上,结合有机显微组分原位力学性质(硬度和弹性模量)及分子结构特征开展研究,揭示构造煤中有机显微组分变形差异的力学及分子结构本质,以深化煤岩学基础理论及煤变形微观机制研究,并为揭示构造复杂区或深部煤层气赋存及运移产出规律提供理论依据。

1 地质概况

淮北煤田宿县矿区隶属于华北地层区鲁西地层分区徐宿小区,受加里东运动影响,本区缺失上奥陶统至下石炭统地层,其余地层保存相对完整^[37]。在印支期早近 NS 向构造挤压作用、燕山期 SEE 向挤压—伸展交替作用及喜马拉雅期伸展拉张作用下,形成了向西凸出、NE 向延伸的弧形构造——徐宿逆冲推覆构造,宿县矿区位于徐宿逆冲推覆构造的南段(图 1a)^[38]。

区内发育一条走向 NW、倾向 SE、延展 36.5 km 的西寺坡逆断层,受该断层影响,宿县矿区东西构造

发育特征分异明显(图 1b)^[39]。断层上盘处于徐宿逆冲推覆构造前锋的断夹块中,发育宿东向斜(图 1c),向斜内逆断层频繁发育、煤层构造变形强烈、构造煤普遍发育,同时因具有良好的构造封闭性,煤层透气性不佳,被视为煤与瓦斯突出风险较高地带^[37],朱仙庄矿和芦岭矿分别位于宿东向斜的北部和南部(图 1b)。断层下盘位于推覆构造的下伏系统及外缘带,形成的宿南向斜(图 1c)为一平缓宽阔的箱状构造,高角度正断层为其显著特点,煤层构造变形程度较低^[15],祁南矿和祁东矿分别位于宿南向斜转折端的西南部和东南部(图 1b)。因此,研究区内不同类型构造煤广泛分布,为本文的研究开展以及样品采集提供了有利条件。

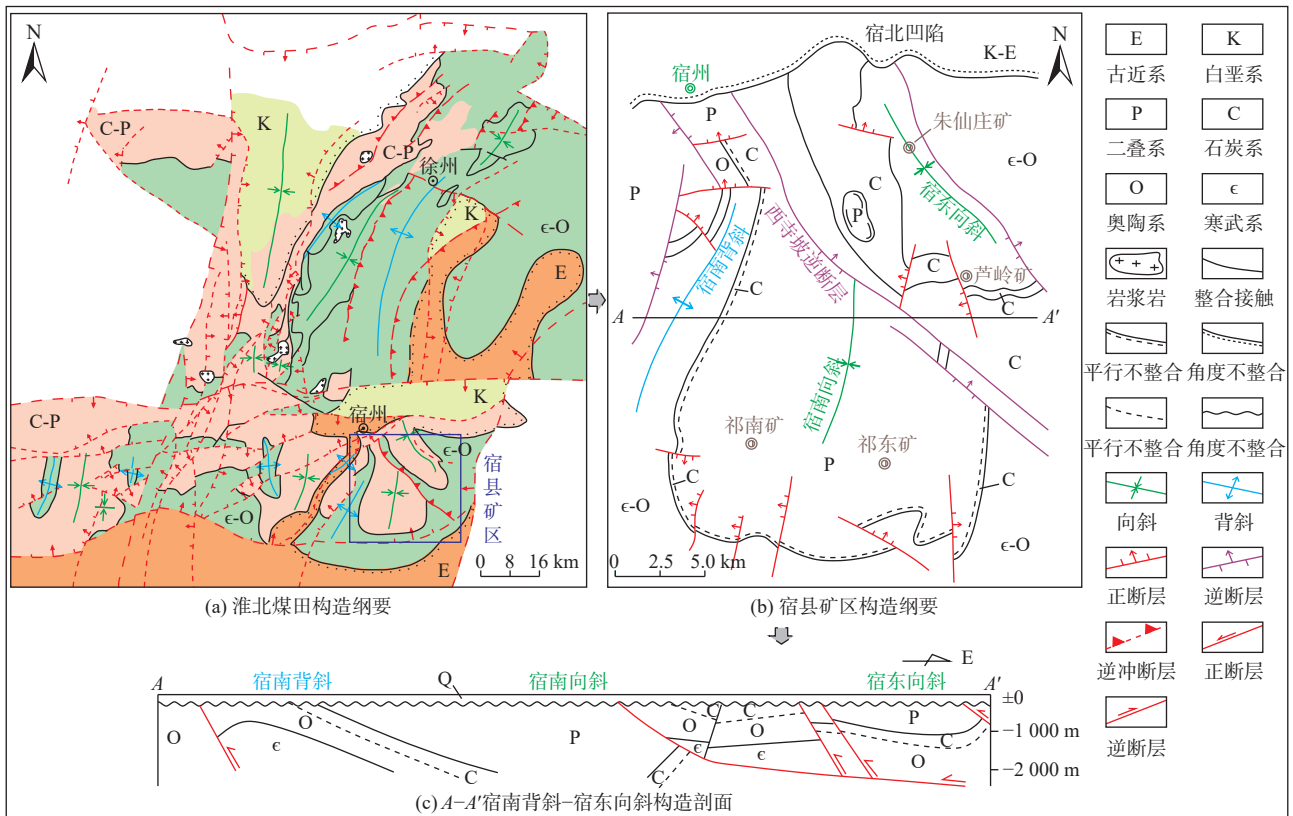


图 1 研究区地质图(据文献[1]修改)

Fig.1 Geological map of the study area (Modified according to Reference [1])

2 样品采集与试验

2.1 样品采集

煤样分别采自宿县矿区祁东矿、祁南矿、芦岭矿及朱仙庄矿的 8 号煤层,煤类为高挥发分烟煤或气煤。采样过程遵循国家标准 GB/T 19222—2003^[40]和 GB/T 482—2008^[41],并依据文献[1]提出的构造煤分类方案,将采集的煤样划分为原生结构煤、碎裂煤、片状煤、碎斑煤、碎粒煤、鳞片煤、揉皱煤和糜棱煤,并选取一组具代表性的原生结构煤和构造煤样品

(图 2)进行工业分析和镜质组反射率(R_o)测定,结果见表 1。

2.2 试验

首先分析构造煤中各有机显微组分的变形及差异特征;然后通过原生结构煤的高温高压变形物理模拟试验再现原位温度—应力条件下煤中显微组分的变形特征,剖析试验变形煤中各有机显微组分的变形及差异特征,验证构造煤中有机显微组分的变形规律;随后利用原位纳米力学测试系统和谱图类方法(固体碳谱核磁共振¹³C-NMR、傅里叶变换红外光谱 FTIR

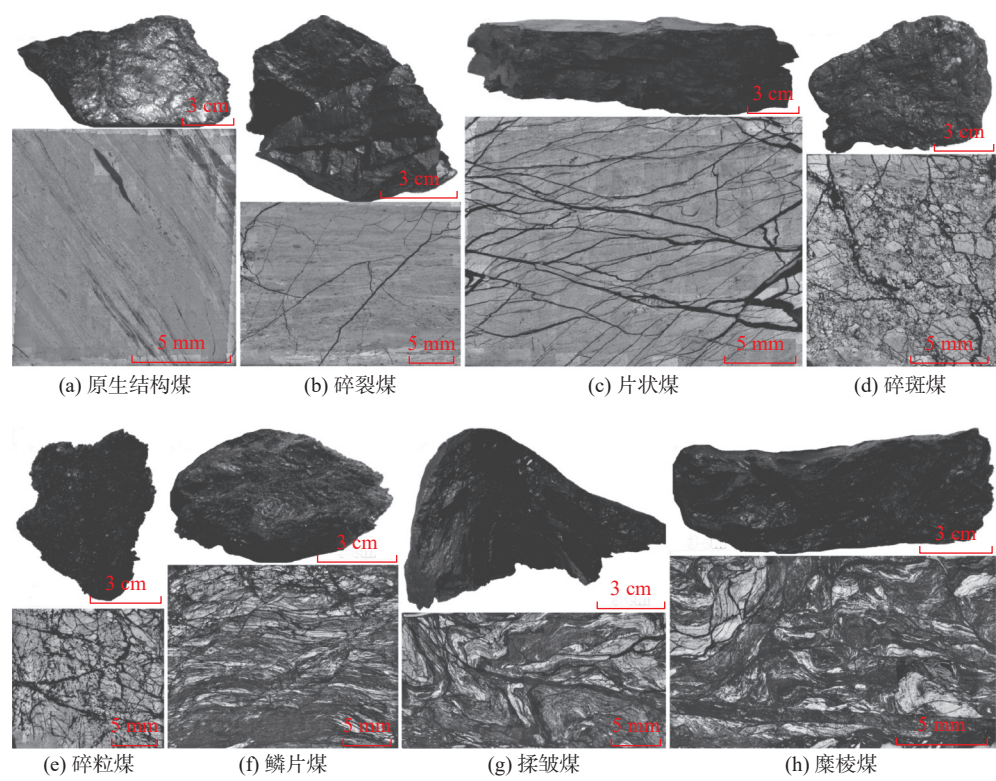


图 2 典型原生结构煤和不同类型构造煤样品的宏微观变形特征

Fig.2 Macro- and micro-deformation characteristics of primary structure coal and tectonically deformed coal

表 1 样品基础信息测试结果
Table 1 Test result of samples basic information

样品编号	煤样类型	工业分析/%				R_o /%	样品编号	煤样类型	工业分析/%				R_o /%
		M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_d				M_{ad}	A_d	V_{daf}	FC_d	
1-1	原生煤	1.00	18.56	40.71	49.33	0.74	1-5	碎粒煤	1.10	13.68	39.21	56.80	0.80
1-2	碎裂煤	1.06	16.82	40.12	50.76	0.76	1-6	鳞片煤	1.06	11.01	38.35	58.59	0.84
1-3	片状煤	1.40	17.17	40.69	50.07	0.74	1-7	揉皱煤	1.25	12.09	38.72	59.81	0.83
1-4	碎斑煤	1.27	14.39	39.01	54.99	0.79	1-8	糜棱煤	1.27	11.51	37.31	60.05	0.89

注：原生煤采自祁南矿；碎裂煤、片状煤采自祁东矿；碎斑煤、碎裂煤、鳞片煤采自朱仙庄矿；揉皱煤、糜棱煤采自芦岭矿； M_{ad} 为空气干燥基水分； A_d 为干燥基灰分； V_{daf} 为干燥无灰基挥发份， FC_d 为干燥基固定碳。

和 X 射线衍射 XRD) 分别获取原生结构煤中有机显微组分的力学性质和分子结构特征, 解析原始状态下有机显微组分子力学性质及分子结构的差异性特征; 最后结合实验变形煤中有机显微组分的变形特征 (即构造煤中有机显微组分的变形规律), 揭示构造煤中有机显微组分变形差异的力学原因, 以及有机显微组分子力学性质差异的分子结构本质。

2.2.1 构造煤中有机显微组分的形态观测

由构造煤微观变形特征 (图 1) 可知, 因碎斑煤、碎粒煤、鳞片煤、揉皱煤和糜棱煤变形较强, 破碎严重, 颗粒较小, 煤中的显微组分不易辨识, 故选用 3 件碎裂煤和片状煤 (样品编号分别为 2-1、2-2、2-3) 为代表, 用于观测构造煤中显微组分变形现象。

对选定的构造煤样品采用“注热胶”方法硬化, 沿垂直层理方向打磨成块状并抛光后, 在显微镜反射光下 (100×) 获取构造煤中有机显微组分的变形特征。

“注热胶”法的操作步骤及方法按照 GB/T 16773—2008《煤岩分析样品制备方法》进行^[42]。

2.2.2 煤中有机显微组分变形物理模拟试验

利用高温高压变形试验系统进行物理模拟再现煤中显微组分原位变形特征。煤高温高压试验变形系统 (图 3) 是笔者依据 Griggs 原理自主研发的^[43-44], 最高可在 800 ℃、600 MPa 围压和 1 000 MPa 差应力下开展试验, 变形量监测精度下限为 0.1 μm, 样品规格为 25 mm×50 mm 柱样; 温度由包裹煤柱的石墨管通过电流热效应提供, 围压由相互正交的应力 σ_1 、 σ_2 、

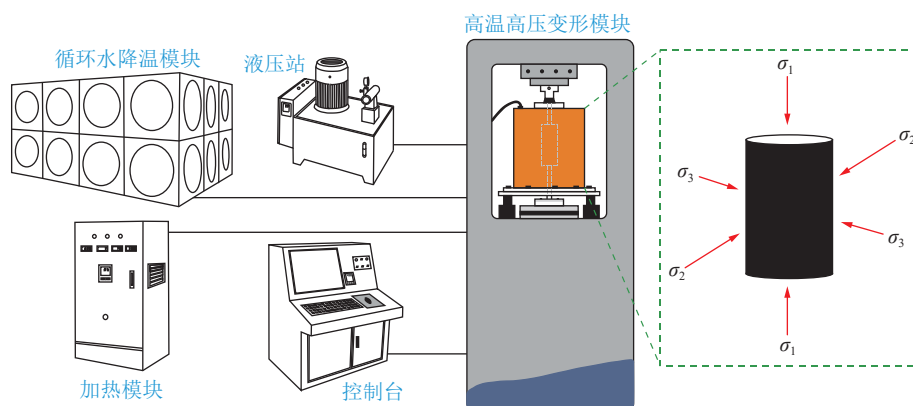


图3 煤高温高压变形试验系统结构

Fig.3 Structure diagram of coal high-temperature and high-pressure deformation experimental system

σ_3 提供, 差应力由竖直方向 σ_1 提供, σ_1 达到围压设定值后继续增大, 增量即为差应力^[45]。

在原生结构煤样品中顺层钻取煤柱 (图 4a), 取 2 件 (样品编号分别为 3-1、3-2) 用于高温高压变形试验。根据以往研究区煤层的构造演化史、地应力史和热演化史研究结果, 确定试验温度为 100 ℃, 围压为 50 MPa^[46-47], 差应力为 125 MPa。温度-应力条件采用

“梯形”加载方式, 加载 24 h, 其中恒定阶段 12 h。

变形试验结束后借助 micro-CT 扫描试验变形煤, 在构建的 CT 模型中挑选出典型变形的切片 (图 4b, 垂直层理)。在利用“注冷胶”法硬化试验变形煤后, 沿垂直层理方向打磨至所选 CT 切片位置并抛光 (图 4c), 随后在光学显微镜下拍摄显微照片 (100×), 获取试验变形煤中有机显微组分的变形特征。

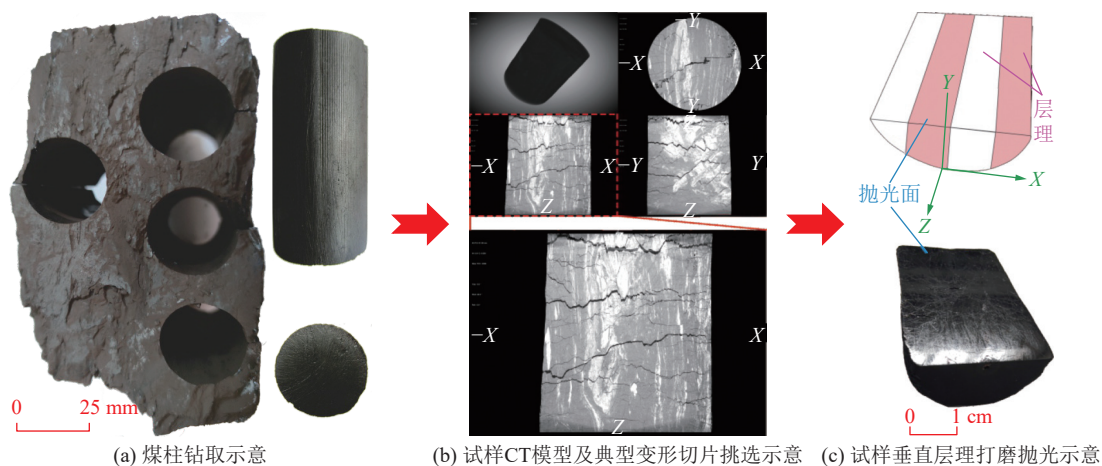


图4 试验变形煤显微照片获取流程

Fig.4 Process for acquiring micrographs of experimentally deformed coal

2.2.3 有机显微组分原位纳米力学性质测定

所用仪器为美国 Hysitron 公司的 Ti-950 型原位纳米力学性质测试系统, 压头尖端的曲率半径仅为 100 nm (能够精准定位到各显微组分区域范围内), 最大载荷为 10 mN, 测试温度范围为室温至 500 ℃, 可实时捕捉压痕的原位显微图像^[48-49]。

为了便于准确测定原始状态下不同有机显微组分的原位力学性质, 选用原生结构煤作为测试样品, 打磨抛光为 10 mm×10 mm×5 mm 的块状, 并在光学显微镜下标记了各有机显微组分位置。为了增加有机显微组分的富集程度, 分别以原生结构煤中的不同

宏观煤岩成分制作抛光块状试样, 各样品中不同有机显微组分的体积分数和标记位置分别见表 2、图 5。

试验选用与高温高压变形试验相同的温度 (100 ℃) 作为测定力学性质的温度参数, 采用“梯形”加载方式在压头上施加了 2 000 μN 的载荷 (图 6a), 并获取载荷加载、恒定及卸载过程中的载荷-位移曲线 (图 6b)。将载荷恒定阶段压头移动的距离定义为显微组分的蠕变位移, 依据载荷卸载曲线的幂律分布规律计算出显微组分的原位硬度和弹性模量^[50-51]。

由于载荷卸载过程中显微组分表面是弹性回弹过程, 即弹性变形, 因此可通过卸载曲线起始点的斜

表 2 各样品中显微组分的体积分数

Table 2 Volume fraction of macerals in each sample %

样品编号	有机组分			无机组分
	镜质组	壳质组	惰质组	
4-1	66.1	15.6	16.2	2.1
4-2	63.4	14.5	17.3	4.8
4-3	39.0	25.2	30.5	5.3
4-4	72.7	15.4	8.5	3.4
4-5	55.5	10.5	29.5	4.5
4-6	36.4	35.5	21.5	6.6

率计算出显微组分的折合模量^[52-53]。

$$S = \frac{dP}{dh} = 2E_r a \approx 2E_r \sqrt{\frac{A_m}{\pi}} \tag{1}$$

式中： S 为卸载曲线起始点的斜率； a 为压头与显微组分表面接触部分横截面积的半径，nm； E_r 为折合模量，GPa； A_m 为接触部分的最大横截面积，nm²。对于

Vickers 压头或 Berkovich 压头而言，其外形为三棱锥形，与显微组分表面接触部分的最大横截面积 A_m 可通过接触深度 h_c 算出^[51]，即

$$A_m = 24.5h_c^2 \tag{2}$$

h_c 可从仪器记录的数据中得到。综合式 (1)、式 (2)，折合模量 E_r 可表示为

$$E_r = \frac{1}{2}S \sqrt{\frac{\pi}{A_m}} \tag{3}$$

E_r 由压头的泊松比 ν_i 、弹性模量 E_i ，以及样品的泊松比 ν_f 、弹性模量 E_f 共同决定^[54-55]，它们之间的关系为

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_f^2}{E_f} \tag{4}$$

依据式 (4)，可计算出显微组分的弹性模量 E_f 为

$$E_f = (1 - \nu_f^2) \left/ \left(\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \right) \right. \tag{5}$$

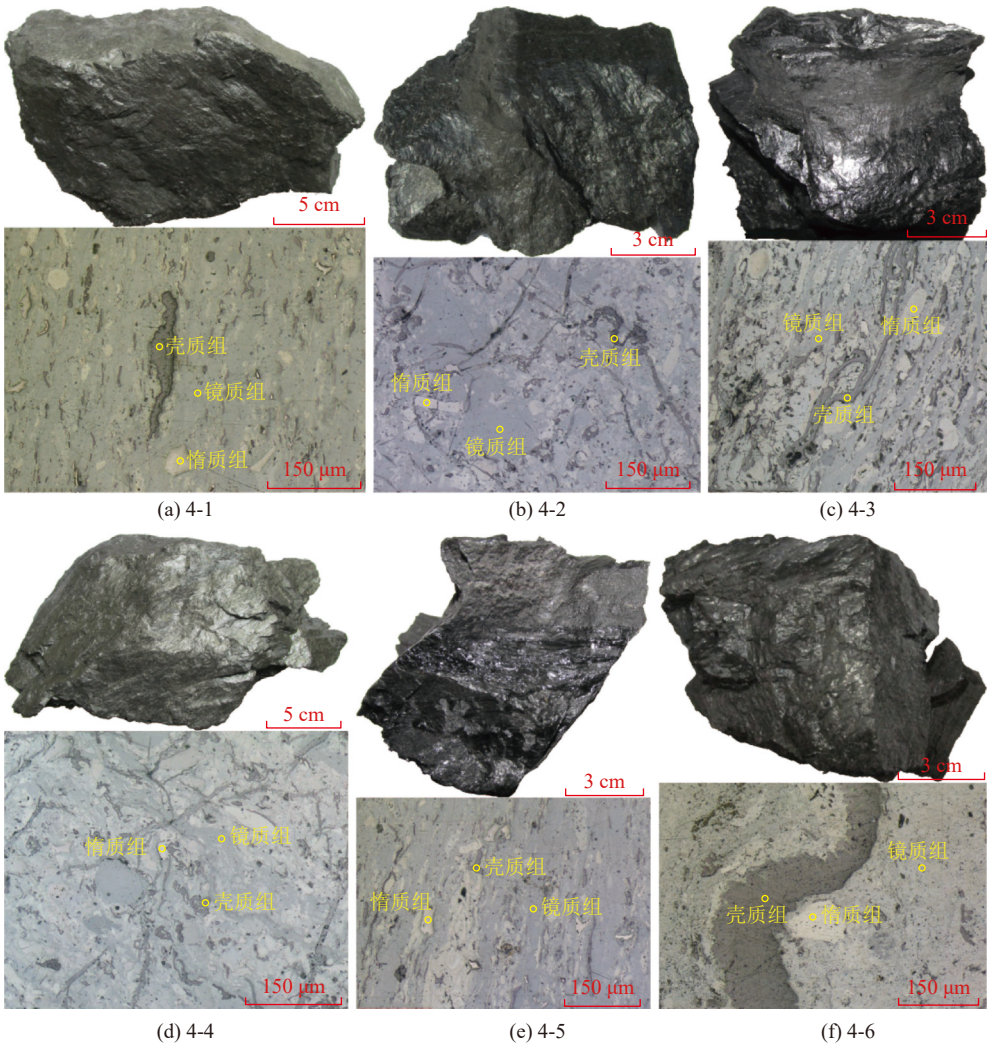


图 5 纳米压痕在各有机显微组分中的位置

Fig.5 Location of nanoindentation within various organic macerals

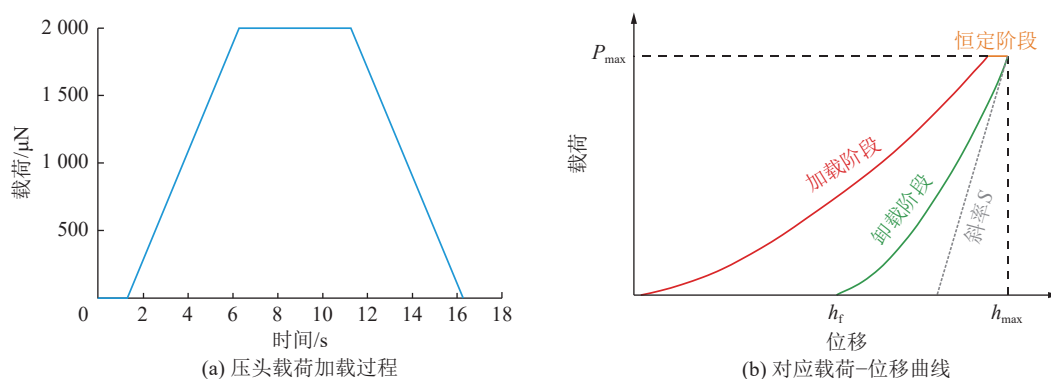


图6 压头载荷加载过程及对应载荷-位移曲线

Fig.6 Load application process and the corresponding load-displacement curve for the indenter

试验所用压头为 Berkovich 压头, 由金刚石制成, 其泊松比 $\nu_i=0.07$ 、弹性模量 $E_i=1\ 140\ \text{GPa}$ ^[50-51]。对于高挥发分煤而言, 其泊松比 ν_i 约为 0.3^[56-57]。由此可计算出显微组分的原位弹性模量。

显微组分的硬度计算式为

$$H = \frac{P_{\max}}{A_m} \quad (6)$$

式中: H 为显微组分的硬度; $P_{\max}$ 为最大载荷应力, 本次试验取 $2\ 000\ \mu\text{N}$ 。

此外, 对每件样品中的不同有机显微组分力学性质进行了 8 次测量, 以去除最大值、最小值后计算的平均值作为该有机显微组分的原位纳米力学特征参数值。

2.2.4 有机显微组分分子结构表征

选用测定有机显微组分力学性质的样品来分析有机显微组分的分子结构特征, 以确保样品的统一性。在光学显微镜下 ($100\times$) 采用“针挑法”反复挑选、抛光、再挑选出各类有机显微组分, 剥离出镜质组、惰质组和壳质组各 2 g 左右。将各类有机显微组分手工研磨至 200 目 ($74\ \mu\text{m}$) 以下, 置入 $65\ ^\circ\text{C}$ 水浴锅中, 依次用盐酸 (质量分数 18%)、氢氟酸 (质量分数 20%) 分别酸洗 24 h, 重复酸洗 2 次以去除矿物质。酸洗的方

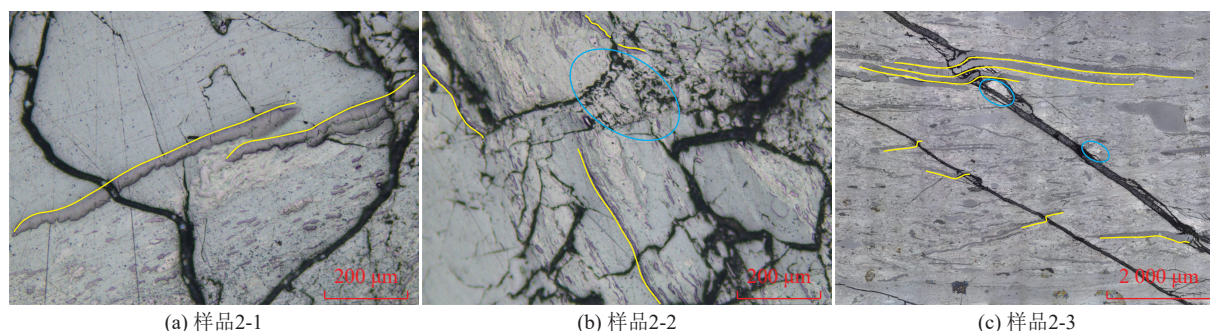
法和操作步骤参照 GB/T 19144—2010^[58]与 STRYDOM 等^[59]的方法进行。将酸洗后的样品用去离子水反复过滤冲洗直至中性后, 置于 $50\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中进行干燥处理, 直至质量几乎不再变化。利用 Bruker 公司的 600 MHz 全数字化核磁共振谱仪 Avance III HD、红外光谱仪 Vertex 80v 及 X 射线衍射仪 D8 Advance 等仪器解析有机显微组分的分子结构信息。

3 试验结果分析

3.1 有机显微组分变形差异特征

图 7 为 3 件构造煤 (碎裂煤与片状煤) 样品中各有机显微组分的形态分布。样品 2-1 碎裂煤中惰质组保持了原本的形态, 几乎未变形, 镜质组出现脆性破裂, 而壳质组形态较笔直偶见弯曲, 有的存在裂隙穿过, 但仍未断开, 保持了自身的连贯性。样品 2-2 碎裂煤中镜质组和惰质组存在脆性破裂, 但镜质组的脆性破裂更为发育, 甚至被裂隙切割成细小颗粒, 而壳质组多呈现略微韧性弯曲形态。样品 2-3 片状煤中镜质组和惰质组均出现较弱的脆性破裂现象, 而壳质组在沿裂隙方向剪切应力作用下出现了强烈的韧性弯曲形态。

由此可知, 自然序列构造煤中镜质组和惰质组在



注: 样品 2-1、2-2 为碎裂煤, 样品 2-3 为片状煤。黄线部分为壳质组, 蓝圈部分为惰质组, 其余部分多为镜质组。

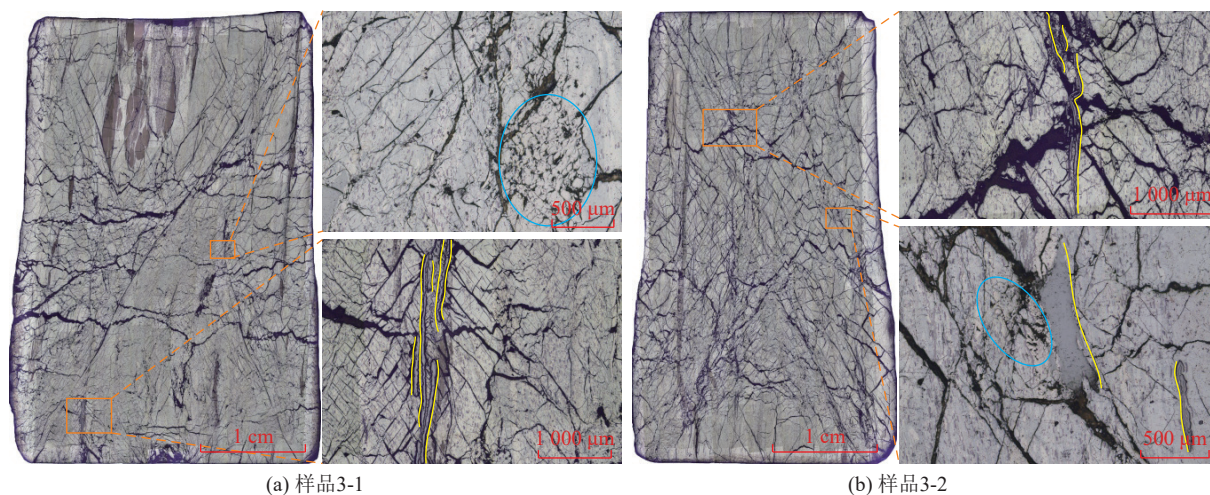
图7 构造煤中各有机显微组分形态特征

Fig.7 Morphological characteristics of organic macerals in tectonically deformed coal

构造应力作用下多呈现出脆性破裂行为,且镜质组的脆性破裂更为发育,而壳质组则在剪切应力作用下更倾向于韧性弯曲形态。

图 8 显示了试验变形煤样各有机显微组分的变形特征。样品 3-1 整体为脆性变形,偶见韧性弯曲。其中,镜质组和惰质组在挤压应力作用下均产生了脆性破裂,但惰质组的脆性破裂较弱;壳质组在挤压剪

切应力作用下在保持自身完整性连贯性的同时出现了韧性弯曲,即使周边的镜质组呈现极强的脆性破裂。样品 3-2 整体也是脆性变形,偶见韧性弯曲,其中的镜质组和惰质组在挤压应力作用下也均产生了较强的脆性破裂,但惰质组的脆性破裂要弱于镜质组,而壳质组在挤压剪切应力作用下产生了韧性弯曲并也能保持自身的完整性和连贯性。



注:黄线部分为壳质组,蓝圈部分为惰质组,其余部分多为镜质组。

图 8 实验变形煤中各有机显微组分形态特征

Fig.8 Morphological characteristics of organic macerals in experimental deformed coal

综上可知,在原位温度及挤压应力作用下,试验变形煤中的镜质组和惰质组均发生了显著的脆性破裂变形,但惰质组的脆性破裂要弱于镜质组,而壳质组在挤压剪切应力作用下产生了韧性弯曲并能保持自身的完整性和连贯性,即使周围的镜质组出现了极强的脆性破裂。试验变形煤中有机显微组分的变形特征进一步证实了构造煤中各有机显微组分的变形规律。

3.2 有机显微组分力学性质差异特征

使用原位纳米力学测试系统测定显微组分力学性质时,压痕外轮廓必须是陷入型(图 9a),不能是堆砌型(图 9b),否则测试结果无效。研究表明,当压痕残余深度 h_f 与压头位移最大深度 h_{max} 比值 $h_f/h_{max} < 0.7$ 时,压痕外轮廓即为陷入型^[60]。本试验所有样品中有机显微组分的 h_f/h_{max} 均小于 0.7(表 3),也即压痕外轮廓均为陷入型。另外,压头压入显微组分表面时

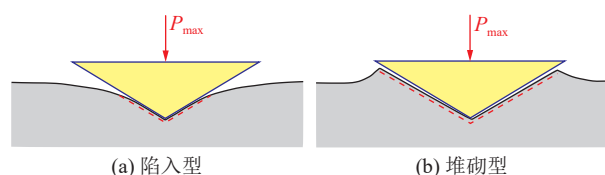


图 9 压痕外轮廓类型

Fig.9 Types of indentation outer contours

压痕周围不能开裂,否则测试结果也无效。仪器的原位扫描结果表明,所有压痕周围都未出现裂痕,有机显微组分力学性质测试结果均有效(图 10)。

各有机显微组分的原位硬度和弹性模量测定结果如图 11 所示。由图 11 可知,100 ℃ 时,壳质组的硬度和弹性模量一般小于镜质组,而镜质组普遍小于惰质组。由此认为,原位环境下,壳质组的硬度和弹性模量最小,惰质组最大,镜质组居中。

相同载荷下各有机显微组分蠕变位移与其力学特征参数(硬度和弹性模量)的相关性如图 12 所示。可以看出,不同有机显微组分的蠕变位移与硬度、弹性模量等力学参数负相关,即有机显微组分的硬度和弹性模量越小,相同载荷下的蠕变位移越大。

综上,在原位温度及相同载荷应力环境中,壳质组表现出的硬度和弹性模量最小,同时伴随着最大的蠕变位移;惰质组表现出的硬度和弹性模量最大,以及最小的蠕变位移;镜质组的硬度、弹性模量及蠕变位移均居于壳质组和惰质组之间。

3.3 有机显微组分分子结构差异特征

各有机显微组分分子结构的¹³C-NMR、FTIR 和 XRD 测试结果谱图如图 13 所示。¹³C-NMR 谱图中 0~90、90~165、165~240 等 3 个吸收峰区域分别对

表 3 各样品中不同有机显微组分的 h_f 、 h_{max} 及 h_f/h_{max} 值

Table 3 Value of h_f , h_{max} and h_f/h_{max} for different organic macerals in each sample

样品编号	有机组分	h_f/nm	h_{max}/nm	h_f/h_{max}	样品编号	有机组分	h_f/nm	h_{max}/nm	h_f/h_{max}
4-1	镜质组	154.49	525.70	0.29	4-4	镜质组	259.12	470.62	0.55
	壳质组	341.57	866.85	0.39		壳质组	96.17	554.44	0.17
	惰质组	228.60	433.80	0.53		惰质组	28.99	391.41	0.07
4-2	镜质组	245.42	481.70	0.51	4-5	镜质组	92.85	478.53	0.19
	壳质组	141.76	777.15	0.18		壳质组	91.70	557.27	0.16
	惰质组	53.55	411.97	0.13		惰质组	0	380.91	0
4-3	镜质组	155.11	498.77	0.31	4-6	镜质组	158.11	455.79	0.35
	壳质组	183.97	763.25	0.24		壳质组	92.36	550.18	0.17
	惰质组	113.18	395.14	0.29		惰质组	1.53	355.98	0

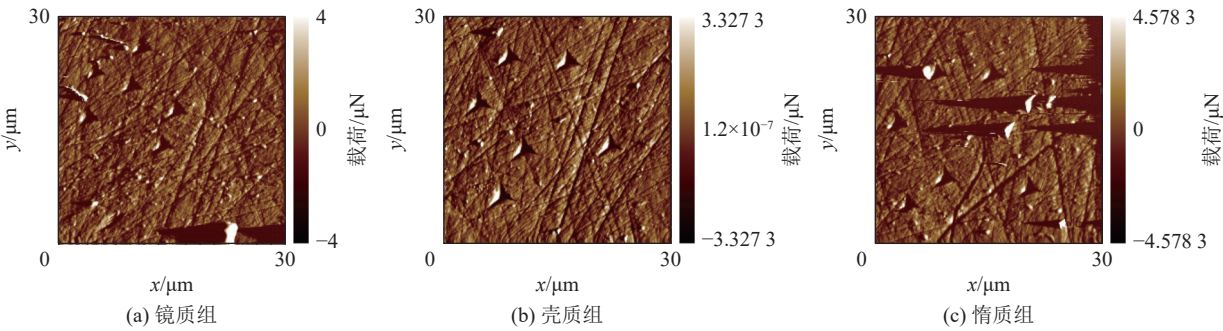


图 10 各有机显微组分的压痕图像

Fig.10 Indentation images of each organic maceral

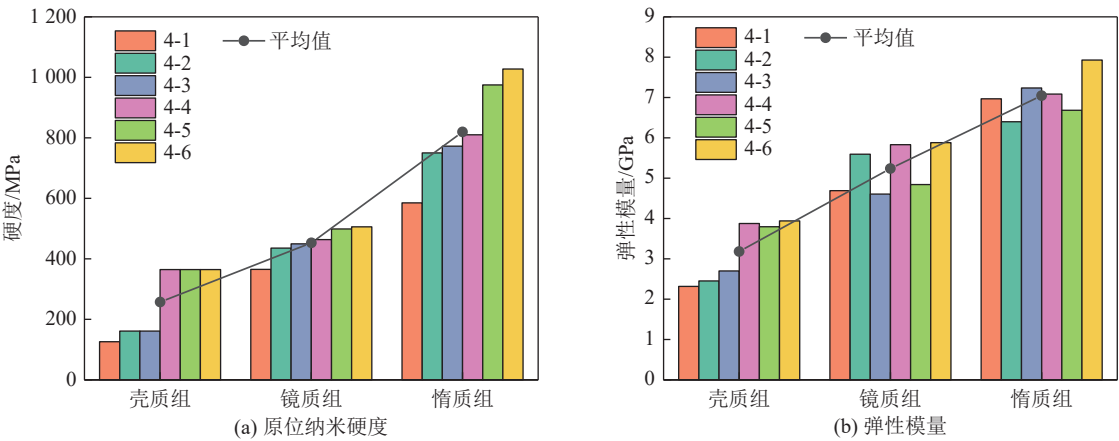


图 11 各有机显微组分的原位纳米硬度和弹性模量

Fig.11 In-situ nano-hardness and elastic modulus of each organic maceral

应脂肪碳、芳碳、羰基碳^[44, 61], 故提取出 0~250 部分校平后进行 Gaussian 多峰拟合 (图 14), 随后由拟合峰的面积计算出脂肪碳和芳碳的占比 (表 4) 可知, 壳质组的芳碳最少, 惰质组最多, 镜质组依然居中。由于苯环具有较高稳定性, 随着苯环数量增加, 芳碳结构稳定性也随之增强^[62], 芳碳结构稳定性按照壳质组、镜质组、惰质组的顺序依次增强。壳质组的脂肪碳最

多, 惰质组最少, 镜质组居中, 这表明各有机显微组分之间的脂肪侧链特征具有较大差异。

FTIR 测试可进一步查明各有机显微组分中脂肪侧链的特征。FTIR 谱图主要包含 1 000~1 800、2 800~3 000、3 000~3 600 cm^{-1} 等 3 个区域, 分别代表含氧官能团、脂肪侧链和羟基, 故提取 2 800~3 000 cm^{-1} 部分校平并进行 Gaussian 多峰拟合后剖析

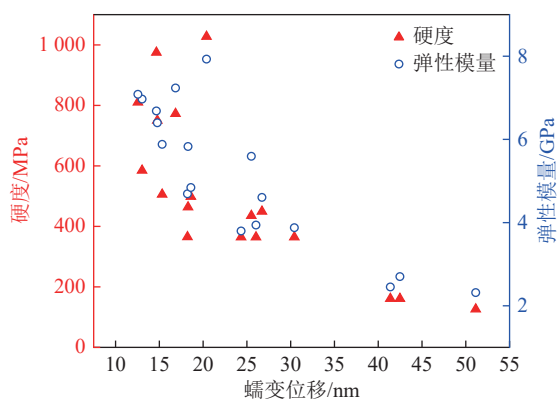


图 12 有机显微组分的蠕变位移与其硬度和弹性模量之间的相关性

Fig.12 Correlation between creep displacement and hardness/elastic modulus of organic macerals

脂肪侧链特征 (图 15)。利用 $2\,900\sim 2\,940\text{ cm}^{-1}$ 段与 $2\,940\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 段拟合峰面积比值, $A_{2\,900\sim 2\,940}/A_{2\,940\sim 3\,000} = A(\text{—CH}_2)/A(\text{—CH}_3)$, 来表征脂肪侧链长

度及支链化度^[63-64], 该比值越小, 脂肪侧链越短、支链化度越高, 脂肪侧链结构越稳定^[65]。获取各有机显微组分 $2\,900\sim 2\,940\text{ cm}^{-1}$ 段与 $2\,940\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 段的拟合峰面积后可知, $A_{2\,900\sim 2\,940}/A_{2\,940\sim 3\,000}$ 比值按照壳质组 (4.01)、镜质组 (3.62)、惰质组 (1.97) 的顺序依次减小。由此认为, 惰质组的脂肪侧链结构稳定性最高, 壳质组最低, 镜质组则介于两者之间。

XRD 测试能够剖析有机显微组分的微晶结构特征。通过对各有机显微组分的 XRD 谱图校平、Gaussian 多峰拟合, 得到各有机显微组分均有 3 个拟合峰 (图 16), 从左到右依次为 γ 峰、002 峰和 100 峰^[66]。据此计算可得到晶核芳香层片的堆砌度 L_c 、延展度 L_a 和面网间距 d_{002} ^[67], 结果见表 5。由表 5 可知, 惰质组芳香层片堆砌度和延展度最大, 壳质组最小, 镜质组居中; 而惰质组芳香层片面网间距最小, 壳质组最大, 镜质组居中。结果表明, 惰质组芳香层片最大且堆叠紧密, 壳质组芳香层片最小且堆叠松散, 镜质组均居中。

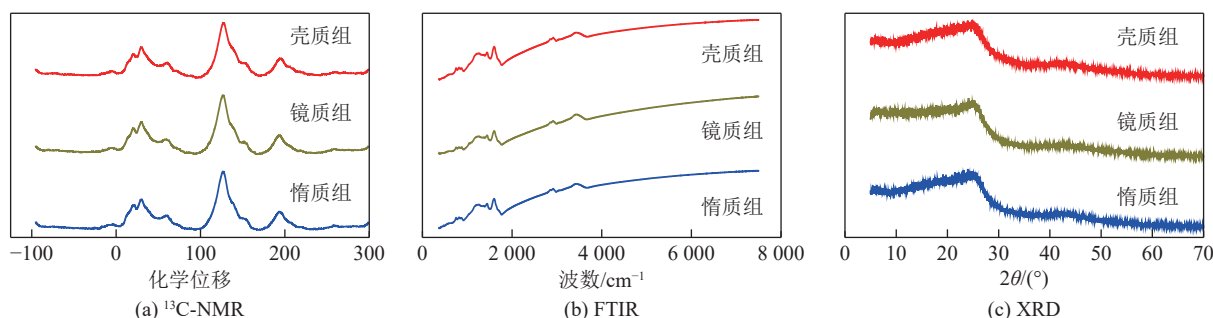


图 13 有机显微组分分子结构测试谱图

Fig.13 Spectroscopic analysis of the molecular structure for organic macerals

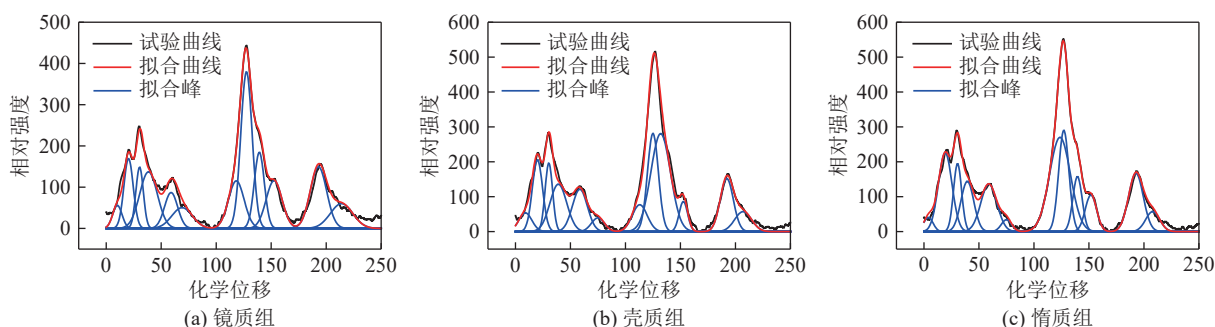


图 14 各有机显微组分 ^{13}C -NMR 谱图 0~250 部分多峰拟合结果

Fig.14 Multi-peak fitting result of the 0~250 region of ^{13}C -NMR spectra for various organic macerals

表 4 各有机显微组分脂肪碳和芳碳的占比

Table 4 Proportion of aliphatic carbon and aromatic carbon in various organic macerals

有机显微组分类型	脂肪碳/%	芳碳/%
壳质组	39.21	45.77
镜质组	39.74	46.99
惰质组	36.47	47.14

综合以上 ^{13}C -NMR、FTIR 和 XRD 测试结果分析可知, 惰质组芳碳结构、脂肪侧链结构的稳定性最高且芳香层片最大、堆叠紧密, 壳质组芳碳结构、脂肪侧链结构的稳定性最低且芳香层片最小、堆叠松散, 镜质组芳碳结构、脂肪侧链结构的稳定性及芳香层片延展度堆砌度介于两者之间。

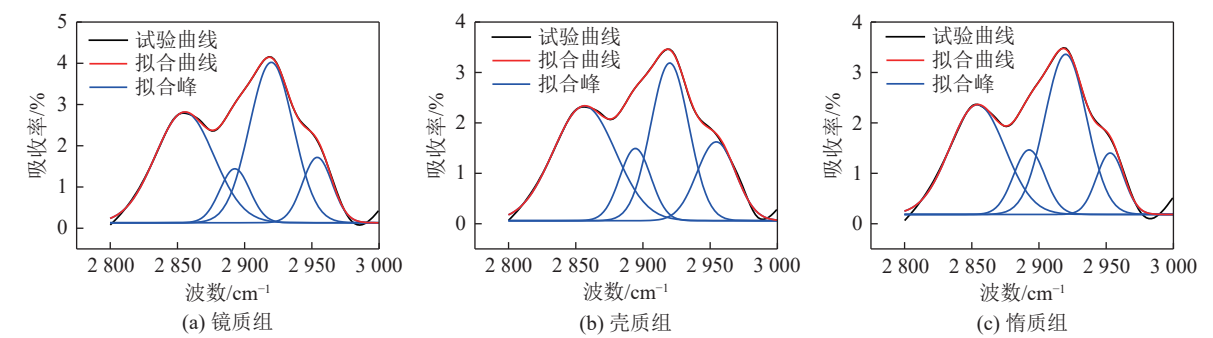


图 15 各有机显微组分 FTIR 谱图 2 800~3 000 cm⁻¹ 部分多峰拟合结果

Fig.15 Multi-peak fitting result of the 2 800~3 000 cm⁻¹ region of FTIR spectra for various organic macerals

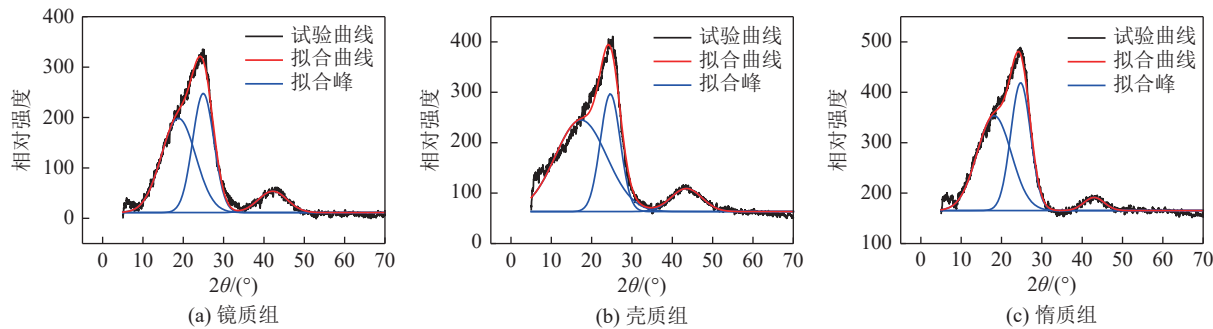


图 16 各有机显微组分 XRD 谱图多峰拟合结果

Fig.16 Multi-peak fitting result of XRD spectra for various organic macerals

表 5 各有机显微组分晶核芳香层片的结构参数

Table 5 Structure parameters of aromatic lamellae in crystalline nuclei of various organic macerals

有机显微组分类型	堆砌度 L_c /nm	延展度 L_a /nm	面网间距 d_{002} /nm
壳质组	1.133 8	1.696 7	0.361 4
镜质组	1.208 8	1.753 0	0.359 8
惰质组	1.214 7	2.562 8	0.356 9

4 讨 论

4.1 有机显微组分变形差异的力学原因

构造应力作用下煤中各有机显微组分呈现出不同的变形特征,有机显微组分的变形差异与各自的力学性质密切相关。壳质组硬度和弹性模量最小、蠕变位移最大,表明壳质组质地较软、产生变形所需应力最小,在应力作用下易形成较为明显的蠕变,产生连续的韧性弯曲变形。而惰质组与镜质组的硬度和弹性模量均大于壳质组,且蠕变位移小于壳质组,故相对于壳质组而言,惰质组和镜质组质地较硬、同等变形量需更大的应力,因此在应力作用下两者的蠕变量较小更倾向于脆性破裂变形。又因为惰质组的硬度和弹性模量大于镜质组,蠕变位移小于镜质组,故相对于镜质组而言,惰质组的质地更硬,可以抵抗更大的应力变形作用且不易产生破裂,所以在相同构造应力

作用下惰质组的脆性破裂变形要弱于镜质组。

4.2 有机显微组分子力学性质差异的分子结构本质

有机显微组分的力学性质差异与各自分子结构之间存在着紧密联系。惰质组芳碳结构、脂肪侧链结构的稳定性最高且芳香层片最大堆叠紧密,表明惰质组的分子结构较为紧凑且稳定性最高,在应力作用下不易变形,可抵抗的应力载荷最大,故表现出的硬度和弹性模量最大、相同温度-应力载荷作用下蠕变位移最小。而壳质组芳碳结构、脂肪侧链结构的稳定性最低且芳香层片最小堆叠松散,表明壳质组的分子结构较为疏松且稳定性最低,在应力作用下易变形,可抵抗的应力载荷最小,故表现出的硬度和弹性模量最小、相同温度-应力载荷作用下蠕变位移最大。镜质组的芳碳结构、脂肪侧链结构稳定性及芳香层片延展度堆砌度均居中,故分子结构稳定性也居中,可抵抗的应力载荷小于惰质组、大于壳质组,表现出的蠕变位移、硬度及弹性模量均介于惰质组和壳质组之间。

5 结 论

- 1) 在构造应力作用下各有机显微组分变形特征存在明显差异,镜质组和惰质组多出现脆性破裂变形,且惰质组的脆性破裂变形弱于镜质组,而壳质组则更倾向于产生韧性弯曲变形。
- 2) 有机显微组分变形差异与其力学性质密切相

关。壳质组硬度和弹性模量最小、蠕变位移最大,表明其质地较软、产生变形所需应力最小,在构造应力作用下蠕变位移较大,更倾向于产生连续的韧性弯曲变形。惰质组与镜质组的硬度和弹性模量较大、蠕变位移较小,表明它们质地较硬、产生变形所需应力较大,在构造应力作用下蠕变位移较小,多出现脆性破裂变形,而其中的惰质组硬度和弹性模量更大、蠕变位移更小,表明其质地比镜质组更硬、产生变形所需应力比镜质组更大,故在相同构造应力作用下产生的脆性破裂变形弱于镜质组。

3) 有机显微组分力学性质与其分子结构之间存在着紧密联系。惰质组分子结构紧密、稳定性高,可抵抗应力最大,表现出的硬度和弹性模量最大、相同温度-应力载荷作用下蠕变位移最小。壳质组分子结构松散、稳定性低,可抵抗应力最小,表现出的硬度和弹性模量最小、相同温度-应力载荷作用下蠕变位移最大。镜质组分子结构稳定性居中,可抵抗应力也居中,故硬度、弹性模量及蠕变位移也介于惰质组和壳质组之间。

参考文献(References):

- [1] 姜波,李明,宋昱,等. 构造煤及其瓦斯地质意义[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [2] 刘大锰,贾奇峰,蔡益栋. 中国煤层气储层地质与表征技术研究进展[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(1): 196–203.
LIU Dameng, JIA Qifeng, CAI Yidong. Research progress on coal-bed methane reservoir geology and characterization technology in China[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(1): 196–203.
- [3] 孟召平,张昆,沈振. 构造煤与原生结构煤中甲烷扩散性能差异性分析[J]. *煤田地质与勘探*, 2022, 50(3): 102–109.
MENG Zhaoping, ZHANG Kun, SHEN Zhen. Difference analysis of methane diffusion properties between tectonic coal and primary coal[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2022, 50(3): 102–109.
- [4] CAI Y D, JIA D, LIU D M, et al. Methane diffusion in coal matrix considering heterogeneity of micromechanical properties by nanoindentation[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2024, 287: 104518.
- [5] HOU C L, JIANG B, LI M, et al. Control mechanism of macerals and temperature on the mechanical properties of in situ coal[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(6): 3051–3061.
- [6] 李恒乐,秦勇,周晓亭,等. 循环高压电脉冲作用下煤体微裂隙发育特征及其煤岩学控制[J]. *煤田地质与勘探*, 2021, 49(4): 105–113.
LI Hengle, QIN Yong, ZHOU Xiaoting, et al. Development characteristics of coal microfracture and coal petrology control under cyclic high voltage electrical pulse[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(4): 105–113.
- [7] 秦勇. 中国深部煤层气地质研究进展[J]. *石油学报*, 2023, 44(11): 1791–1811.
QIN Yong. Progress on geological research of deep coalbed methane in China[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2023, 44(11): 1791–1811.
- [8] 徐凤银,闫霞,林振盘,等. 我国煤层气高效开发关键技术研究进展与发展方向[J]. *煤田地质与勘探*, 2022, 50(3): 1–14.
XU Fengyin, YAN Xia, LIN Zhenpan, et al. Research progress and development direction of key technologies for efficient coalbed methane development in China[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2022, 50(3): 1–14.
- [9] 桑树勋,刘世奇,韩思杰,等. 中国煤炭甲烷管控与减排潜力[J]. *煤田地质与勘探*, 2023, 51(1): 159–175.
SANG Shuxun, LIU Shiqi, HAN Sijie, et al. Coal methane control and its emission reduction potential in China[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(1): 159–175.
- [10] 韩德馨. 中国煤岩学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1996.
- [11] TEICHMÜLLER M. The genesis of coal from the viewpoint of coal petrology[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1989, 12(1–4): 1–87.
- [12] 邵震杰. 煤田地质学[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1993.
- [13] 李增学. 煤地质学[M]. 2 版. 北京: 地质出版社, 2009.
- [14] HOWER J C, EBLE C F, O'KEEFE J M K. Phytal perspectives: Every maceral tells a story[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2021, 247: 103849.
- [15] 李明. 构造煤结构演化及成因机制[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2013.
LI Ming. Structural evolution and genetic mechanism of tectonic coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.
- [16] 侯晨亮. 高挥发分烟煤微观变形及物性差异成因机制研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
HOU Chenliang. Study on the mechanism of micro-deformation and physical property difference of high volatile bituminous coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [17] HOU C L, JIANG B, LIU H W, et al. The differences of nanoscale mechanical properties among coal maceral groups[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 80: 103394.
- [18] 桑树勋,牛庆合,曹丽文,等. 深部煤层 CO₂ 注入煤岩力学响应特征及机理研究进展[J]. *地球科学*, 2022, 47(5): 1849–1864.
SANG Shuxun, NIU Qinghe, CAO Liwen, et al. Mechanical response characteristics and mechanism of coal-rock with CO₂ injection in deep coal seam: A review[J]. *Earth Science*, 2022, 47(5): 1849–1864.
- [19] 钟蕴英. 煤化学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1989.
- [20] KOSSOVICH E L, DOBRYAKOVA N N, EPSHTEIN S A, et al. Mechanical properties of coal microcomponents under continuous indentation[J]. *Journal of Mining Science*, 2016, 52(5): 906–912.
- [21] VRANJES S, MISCH D, SCHÖBERL T, et al. Nanoindentation study of macerals in coals from the Ukrainian Donets basin[J]. *Advances in Geosciences*, 2018, 45: 73–83.
- [22] WANG A M, CAO D Y, WEI Y C, et al. Macromolecular structure controlling micro mechanical properties of vitrinite and inertinite in tectonically deformed coals: A case study in Fengfeng coal mine of Taihangshan fault zone (North China)[J]. *Energies*, 2020, 13(24): 6618.
- [23] YU H Y, ZHANG Y H, LEBEDEV M, et al. Nanoscale geomechan-

- ical properties of western Australian coal[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 162: 736–746.
- [24] HOWER J C, O'KEEFE J M K, WATT M A, et al. Notes on the origin of inertinite macerals in coals: Observations on the importance of fungi in the origin of macrinite[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 80(2): 135–143.
- [25] 代世峰, 唐跃刚, 姜尧发, 等. 煤的显微组分定义与分类 (ICCP system 1994) 解析 I: 镜质体 [J]. *煤炭学报*, 2021, 46(6): 1821–1832.
- DAI Shifeng, TANG Yuegang, JIANG Yaofa, et al. An in-depth interpretation of definition and classification of macerals in coal (ICCP system 1994) for Chinese researchers, I: Vitrinite[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(6): 1821–1832.
- [26] LI F, ZHANG Y F, XIE K C. Characterization of the macromolecular structure of pingshuo coal macerals USING ^{13}C -nmr, xps, ftir and xrd techniques[J]. *Fuel Science and Technology International*, 1993, 11(8): 1113–1131.
- [27] 罗隽飞, 李文华. 中低变质程度煤显微组分大分子结构的 XRD 研究[J]. *煤炭学报*, 2004, 29(3): 338–341.
- LUO Yunfei, LI Wenhua. X-ray diffraction analysis on the different macerals of several low-to-medium metamorphic grade coals[J]. *Journal of China Coal Society*, 2004, 29(3): 338–341.
- [28] 蔺华林, 李克健, 章序文, 等. 神东上湾煤及其显微组分富集物结构特征研究[J]. *煤炭转化*, 2013, 36(2): 1–5.
- LIN Hualin, LI Kejian, ZHANG Xuwen, et al. Structural characterization of Shendong Shangwan coal and its maceral[J]. *Coal Conversion*, 2013, 36(2): 1–5.
- [29] PANDOLFO A G, JOHNS R B, DYRKACZ G R, et al. Separation and preliminary characterization of high-purity maceral group fractions from an Australian bituminous coal[J]. *Energy & Fuels*, 1988, 2(5): 657–662.
- [30] SUN Q L, LI W, CHEN H K, et al. The variation of structural characteristics of macerals during pyrolysis[J]. *Fuel*, 2003, 82(6): 669–676.
- [31] 常海洲, 曾凡桂, 李文英, 等. 西北地区侏罗纪煤显微组分结构的 Micro-FTIR 研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(7): 1535–1538.
- CHANG Haizhou, ZENG Fangui, LI Wenyi, et al. Micro-FTIR study or structure of macerals from Jurassic coals in northwestern China[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(7): 1535–1538.
- [32] CHEN Y Y, MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A. Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2012, 104: 22–33.
- [33] 孙庆雷, 李文, 李东涛, 等. 神木煤有机显微组分的结构特征与热转化性质的关系[J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(2): 97–102.
- SUN Qinglei, LI Wen, LI Dongtao, et al. Relationship between structure characteristics and thermal conversion property of Shenmu maceral concentrates[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, 31(2): 97–102.
- [34] ACHTEN C, HOFMANN T. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals—A hardly recognized source of environmental contamination[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(8): 2461–2473.
- [35] BLANC P, VALISOLALAO J, ALBRECHT P, et al. Comparative geochemical study of three maceral groups from a high-volatile bituminous coal[J]. *Energy & Fuels*, 1991, 5(6): 875–884.
- [36] 曹代勇, 魏迎春, 王安民, 等. 显微组分大分子结构演化差异性及其动力学机制: 研究进展与展望[J]. *煤田地质与勘探*, 2021, 49(1): 12–20.
- CAO Daiyong, WEI Yingchun, WANG Anmin, et al. The evolution difference of macromolecular structures and its dynamic mechanism of coal macerals: Research status and prospect[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(1): 12–20.
- [37] 屈争辉. 构造煤结构及其对瓦斯特性的控制机理研究[J]. *煤炭学报*, 2011, 36(3): 533–534.
- QU Zhenghui. Study of tectonized coal texture and its controlling mechanism upon gas properties[J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(3): 533–534.
- [38] 王桂梁, 姜波, 曹代勇, 等. 徐州—宿州弧形双冲—叠瓦扇逆冲断层系统[J]. *地质学报*, 1998, 72(3): 228–236.
- WANG Guiliang, JIANG Bo, CAO Daiyong, et al. On the Xuzhou-Suzhou arcuate duplex-imbricate fan thrust system[J]. *Acta Geologica Sinica*, 1998, 72(3): 228–236.
- [39] 姜波, 秦勇, 范炳恒, 等. 淮北地区煤储层物性及煤层气勘探前景[J]. *中国矿业大学学报*, 2001, 30(5): 433–437.
- JIANG Bo, QIN Yong, FAN Bingheng, et al. Physical property of coal reservoir and exploration prospects for coal bed methane in Huaibei area[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2001, 30(5): 433–437.
- [40] 中国煤炭工业协会. 煤岩样品采取方法: GB/T 19222—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [41] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 煤层煤样采取方法: GB/T 482—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [42] 中国煤炭工业协会. 煤岩分析样品的制备方法: GB/T 16773—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [43] GRIGGS D T. Deformation of rocks under high confining pressures: I. Experiments at room temperature[J]. *Journal of Geology*, 1936, 44(5): 541–577.
- [44] 刘和武. 构造煤中应力敏感元素与矿物动力分异特征及机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- LIU Hewu. Dynamic differentiation characteristics and mechanisms of stress-sensitive elements and minerals in tectonically deformed coals[D]. Xuzhou: China University of Mining & Technology, 2020.
- [45] HOU C L, JIANG B, LI M, et al. Micro-deformation and fracture evolution of in situ coal affected by temperature, confining pressure, and differential stress[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 100: 104455.
- [46] JIANG J Y, CHENG Y P, WANG L, et al. Petrographic and geochemical effects of sill intrusions on coal and their implications for gas outbursts in the Wolonghu Mine, Huaibei Coalfield, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 88(1): 55–66.
- [47] 王桂梁. 华北南部的逆冲推覆伸展滑覆与重力滑动构造: 兼论滑脱构造的研究方法[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1992.
- [48] CORCORAN S G, COLTON R J, LILLEODDEN E T, et al. Anomalous plastic deformation at surfaces: Nanoindentation of gold single

- crystals[J]. *Physical Review B*, 1997, 55(24): R16057.
- [49] HUANG Y, ZHANG F, HWANG K C, et al. A model of size effects in nano-indentation[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2006, 54(8): 1668–1686.
- [50] BROITMAN E. Indentation hardness measurements at macro-, micro-, and nanoscale: A critical overview[J]. *Tribology Letters*, 2016, 65(1): 23.
- [51] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(1): 3–20.
- [52] BORODICH F M, BULL S J, EPSHTEIN S A. Nanoindentation in studying mechanical properties of heterogeneous materials[J]. *Journal of Mining Science*, 2015, 51(3): 470–476.
- [53] BULYCHEV S I, ALEKHIN V P, SHORSHOROV M K, et al. Determination of Young modulus by the hardness indentation diagram[J]. *Zavodskaya Laboratoria*, 1975, 41: 1137–1140.
- [54] GUO H X, LU B T, LUO J L. Response of surface mechanical properties to electrochemical dissolution determined by in situ nanoindentation technique[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(7): 1092–1098.
- [55] LI X F, LAU K T, YIN Y S. Mechanical properties of epoxy-based composites using coiled carbon nanotubes[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(14): 2876–2881.
- [56] PAN Z J, CONNELL L D. Modelling of anisotropic coal swelling and its impact on permeability behaviour for primary and enhanced coalbed methane recovery[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 85(3-4): 257–267.
- [57] KHANDELWAL M, SINGH T N. Correlating static properties of coal measures rocks with P-wave velocity[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 79(1-2): 55–60.
- [58] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 沉积岩中干酪根分离方法: GB/T 19144—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [59] STRYDOM C A, BUNT J R, SCHOBERT H H, et al. Changes to the organic functional groups of an inertinite rich medium rank bituminous coal during acid treatment processes[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(4): 764–770.
- [60] PHARR G M. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, 253(1-2): 151–159.
- [61] 宋昱. 低中阶构造煤纳米孔及大分子结构演化机理[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- SONG Yu. Evolution mechanism of nano-pores and macromolecular structure of low and medium-rank tectonic coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [62] BEN T, REN H, MA S Q, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2009, 48(50): 9457–9460.
- [63] 李霞, 曾凡桂, 王威, 等. 低中煤级煤结构演化的 FTIR 表征[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(12): 2900–2908.
- LI Xia, ZENG Fangui, WANG Wei, et al. FTIR characterization of structural evolution in low-middle rank coals[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(12): 2900–2908.
- [64] SONG Y, JIANG B, HAN Y Z. Macromolecular response to tectonic deformation in low-rank tectonically deformed coals (TDCs)[J]. *Fuel*, 2018, 219: 279–287.
- [65] 贾建波, 曾凡桂, 李美芬, 等. 煤中芳核侧链模型化合物丁基蒽的初次热解[J]. *化工学报*, 2009, 60(12): 3082–3088.
- JIA Jianbo, ZENG Fangui, LI Meifen, et al. Initial pyrolysis mechanism of aliphatic group on aromatic cluster in coal structure by using butyl anthracene as model compound[J]. *Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China*, 2009, 60(12): 3082–3088.
- [66] 刘宇. 煤镜质组结构演化对甲烷吸附的分子级作用机理[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- LIU Yu. Molecular mechanism of methane adsorption by structural evolution of coal vitrinite[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [67] 李霞, 曾凡桂, 王威, 等. 低中煤级煤结构演化的 XRD 表征[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(7): 777–783.
- LI Xia, ZENG Fangui, WANG Wei, et al. XRD characterization of structural evolution in low-middle rank coals[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(7): 777–783.