

动力变质作用对构造煤微纳米孔隙结构演化的影响机理

刘和武 吕晓雪 侯晨亮 熊作鹏

引用本文:

刘和武, 吕晓雪, 侯晨亮, 等. 动力变质作用对构造煤微纳米孔隙结构演化的影响机理[J]. *煤田地质与勘探*, 2024, 52(12): 1-12.

LIU Hewu, LYU Xiaoxue, HOU Chenliang, et al. Influence mechanisms of dynamic metamorphism on the evolution of micro/nano pore structures in tectonically deformed coals[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2024, 52(12): 1-12.

在线阅读 View online: <https://dx.doi.org/10.12363/issn.1001-1986.24.06.0373>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

The evolution difference of macromolecular structures and its dynamic mechanism of coal macerals: Research status and prospect
煤田地质与勘探. 2021, 49(1): 12-20 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2021.01.002>

淮北许疃矿构造煤孔隙结构及压敏效应

Study on pore structure and pressure-sensitive effect of tectonic coal in Huaibei Xutuan mine
煤田地质与勘探. 2019, 47(2): 58-65 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2019.02.010>

脆性变形序列构造煤纳米孔隙和粗糙度的原子力显微镜研究

Nanopore structure and surface roughness in brittle tectonically deformed coals explored by atomic force microscopy
煤田地质与勘探. 2022, 50(5): 32-42 <https://doi.org/10.12363/issn.1001-1986.21.09.0500>

超临界CO₂对高阶构造煤微观结构的影响机制

Influencing mechanisms of SC-CO₂ extraction on the microstructures of high-rank tectonic coals
煤田地质与勘探. 2023, 51(5): 45-53 <https://doi.org/10.12363/issn.1001-1986.22.10.0778>

基于SAXS的不同变质程度煤纳米级孔隙结构特征研究

SAXS-based nano-scale pore structure characteristics of coals with different metamorphic degrees
煤田地质与勘探. 2021, 49(6): 142-150 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1986.2021.06.017>

黏结性对富油煤热解孔隙结构演变及渗流的影响研究

Impacts of the caking property of tar-rich coals on their pore structure evolution and seepage during pyrolysis
煤田地质与勘探. 2024, 52(7): 54-63 <https://doi.org/10.12363/issn.1001-1986.24.01.0048>



移动阅读

刘和武, 吕晓雪, 侯晨亮, 等. 动力变质作用对构造煤微纳米孔隙结构演化的影响机理[J]. 煤田地质与勘探, 2024, 52(12): 1-12. doi: 10.12363/issn.1001-1986.24.06.0373

LIU Hewu, LYU Xiaoxue, HOU Chenliang, et al. Influence mechanisms of dynamic metamorphism on the evolution of micro/nano pore structures in tectonically deformed coals[J]. Coal Geology & Exploration, 2024, 52(12): 1-12. doi: 10.12363/issn.1001-1986.24.06.0373

动力变质作用对构造煤微纳米孔隙结构演化的影响机理

刘和武^{1,2}, 吕晓雪¹, 侯晨亮¹, 熊作鹏¹

(1. 安徽理工大学 深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验室, 安徽 淮南 232001;

2. 安徽理工大学 地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 【目的】煤中微纳米孔隙结构是瓦斯的主要赋存空间之一, 探讨动力变质影响下构造煤微纳米孔隙结构的演化机制, 有助于深入理解煤与瓦斯突出机理。【方法】综合利用 CO₂ 吸附实验、傅里叶变换红外光谱(FTIR) 测试和分子动力学, 模拟研究宿州祁南矿 7₂ 煤层发育的不同类型构造煤微纳米孔隙结构演化特征及机理。【结果和结论】结果表明: 随着构造变形增强, 超微孔(0.3~0.7 nm) 孔径整体向小孔径方向偏移, 微纳米孔隙体积分形维数和比表面积分形维数增大, 非均质性增大, 孔隙结构复杂度升高; 分子结构测试和分子动力学模拟结果表明, 脆性变形构造煤主要发生应力降解作用, 煤分子结构中氢键、脂肪侧链和含氧官能团的断裂和解离促使分子结构活性增强, 并在构造应力作用下煤大分子结构初步被压缩; 脆韧性和韧性变形构造煤可以发生显著的应力缩聚作用, 煤中芳香结构发生旋转、折叠和重组等化学变化, 形成排列更紧密的构造煤分子结构构型。因此, 随着构造变形作用增强, 煤大分子结构被不断压缩改变, 分子结构间隙被分割, 导致微纳米孔隙结构的形态和大小发生改变, 孔隙复杂度升高, 孔径整体向小孔径方向偏移。

关键词: 构造煤; 动力变质; 孔隙结构; 分子结构; 影响机理

中图分类号: TD713 文献标志码: A 文章编号: 1001-1986(2024)12-0001-12

Influence mechanisms of dynamic metamorphism on the evolution of micro/nano pore structures in tectonically deformed coals

LIU Hewu^{1,2}, LYU Xiaoxue¹, HOU Chenliang¹, XIONG Zuopeng¹

(1. State Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mines, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. College of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: [Objective] Micro/nano pore structures in coals act as a significant space for gas occurrence. Exploring the evolutionary mechanisms of micro/nano pore structures in tectonically deformed coals (TDCs) under the influence of dynamic metamorphism assists in gaining a deep understanding of the mechanisms underlying coal and gas outbursts. [Methods] Using CO₂ adsorption experiments, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and molecular dynamics simulations, this study investigated the evolutionary characteristics and mechanisms of micro/nano pore structures in different TDCs occurring within the No.72 coal seam of the Qi'nian Coal Mine in Suzhou Province. [Results and Conclusions] The results indicate that with enhanced tectonic deformations, the pore sizes of ultra micropores (0.3 to 0.7 nm) shifted towards small pore sizes generally, and the micro/nano pores exhibited increased fractal dimensions of volumes and specific surface areas, intensified heterogeneity, and elevated complexity of pore structures. The results of molecular structure tests and molecular dynamics simulations reveal that the TDCs subjected to brittle deformations experienced primarily stress-induced degradation. Specifically, the activity of the molecular structures was enhanced by the

收稿日期: 2024-06-05; 接收日期: 2024-11-20

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(42102221); 安徽省自然科学基金青年项目(2108085QD167); 深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验室自主课题(SKLMRDPC20ZZ10)

第一作者: 刘和武, 1991 年生, 男, 安徽合肥人, 博士, 副教授。E-mail: hwliu65@163.com

© Editorial Office of Coal Geology & Exploration. OA under CC BY-NC-ND

breaking and dissociation of hydrogen bonds, aliphatic side chains, and oxygen-containing functional groups in the molecular structures of the TDCs, and the macromolecular structures of the TDCs were initially compressed under tectonic stress. In contrast, TDCs subjected to brittle-ductile and ductile deformations underwent significant stress-induced polycondensation. In detail, the aromatic structures in the TDCs experienced chemical changes like rotation, folding, and recombination, forming a more tightly arranged molecular structural configuration. Therefore, the enhanced tectonic deformations can lead to continuously compressed and changed macromolecular structures, as well as partitioned gaps between molecular structures. Consequently, the morphologies and sizes of micro/nano pore structures change, their pore complexity increases, and their pore sizes shift towards small pore sizes generally.

Keywords: tectonically deformed coal(TDC); dynamic metamorphism; pore structure; molecular structure; influence mechanism

构造煤是煤层构造变形的产物,具有瓦斯含量高、强度低等特点,是煤与瓦斯突出的必要条件,煤体结构是衡量煤与瓦斯突出危险性的重要指标^[1-3]。构造煤微纳米孔隙结构是瓦斯的主要赋存空间之一^[4-5],而微纳米孔隙结构是由分子结构间隙构成,构造煤动力变质作用引起的大分子结构演化与微纳米孔隙结构改变息息相关,探明二者间的关联性有助于深入理解煤与瓦斯突出机理,为煤矿瓦斯动力灾害防治提供理论基础,对实现深部煤矿安全开采具有重要意义。

国内外学者对构造煤孔隙结构开展了系统研究。煤孔隙结构表征方法主要包括图像分析法和流体入侵法 2 类^[6-7]。其中,图像分析法如扫描电镜、透射电镜、核磁共振、CT 扫描和小角 X 射线衍射等能直观地观测构造煤的孔隙结构,但难以定量分析;流体入侵法能定量分析孔隙结构,精准度高;依据 IUPAC 孔径分类方案,其中压汞法主要测试大孔隙(>50 nm),氮气吸附法主要测试介孔孔隙(2~50 nm),但氮气的扩散速度低难以测量<2 nm 的微孔,微孔是瓦斯赋存的主要空间,因此,研究构造煤 2 nm 以下孔隙的变化显得非常重要^[8-9]。目前构造煤微孔(<2 nm)的表征主要采用 CO₂ 吸附法,CO₂ 气体分子小,扩散速率快,在饱和温度(273 K)下具有更高的饱和压力,能够较好地表征微孔。由 CO₂ 吸附法可知微孔是煤的主要吸附孔,且具有明显分形特征,随着煤体结构破坏程度的增加,构造煤微孔孔径分布呈降低趋势,体积分形维数和比表面积分形维数逐渐增大^[10-12]。

构造煤形成过程中经历了复杂的地质作用,不仅改变了煤的物理结构,同时还引起煤化学结构的变化,甚至影响到煤的大分子结构,这种变化反映了煤的“动力变质”,即成煤期后构造运动导致煤发生的变质作用^[13-15]。傅里叶变换红外光谱(FTIR)作为一种高效精准的研究手段,被广泛用于构造煤分子结构分析,可获得构造煤动力变质特征,揭示煤中微晶结构及不同活性官能团的应力响应机制^[16-17]。

近年来,针对构造煤微纳米孔隙结构与动力变质作用间关联性的研究已逐渐被煤地质学家重视。研究表

明当构造应力以机械力或动能形式作用于煤大分子结构,一些化学键被破坏,这一过程可能重建超微孔^[18]。基于构造煤微晶结构测试结果,动力变质作用可以改造煤的分子结构,进而影响微观孔隙结构发育,随着构造变形强度的增加,煤大分子结构排列更紧密,层间距变小,改变了微纳米孔隙结构发育特征,包括孔隙率、孔径分布、孔容以及孔比表面积等^[19-21]。由此可见,煤微纳米孔隙结构与分子结构演化密切相关,构造煤动力变质作用影响下分子结构间的微纳米孔隙结构必然被改变^[22]。现有研究主要通过分析构造煤分子微晶结构演化来揭示动力变质作用对微纳米孔隙结构演化的影响^[18-21],然而煤大分子具有较为复杂的交联网络结构^[23],因此,拟引入 FTIR 技术来表征构造煤分子结构演化特征,以期补充阐释分子交联网络结构演化与微纳米孔隙结构变化之间的关系。

基于此,笔者以宿州祁南矿 7₂ 煤层发育的自然序列构造煤为研究对象,综合利用 CO₂ 吸附法、FTIR 技术来表征不同类型构造煤微纳米孔隙结构演化及动力变质作用特征,并通过构建祁南矿 7₂ 煤层原生结构煤孔隙结构分子模型,模拟构造煤微纳米孔隙结构的动态演化过程,以揭示动力变质作用影响下微纳米孔隙结构演化特征和机理。

1 样品采集与实验

1.1 样品及地质背景

实验样品均采自宿州祁南矿 7₂ 煤层,采样方法严格按照 GB/T 19222—2003《煤岩样品采取方法》标准执行。研究区地层自下而上依次包括太古界变质基底,上元古界青白口系、震旦系,古生界寒武系、奥陶系、石炭系、二叠系,中生界三叠系、侏罗系、白垩系,新生界古近系、新近系和第四系^[24]。煤层的沉积层序包括山西组、下石盒子组 and 上石盒子组,7₂ 煤层属于下石盒子组(图 1a)。祁南矿位于宿南向斜西南部,为一走向近 NS 转至 EW,向 SW 凸出,倾向 E 转向 N 的弧形单斜构造。矿井中部及东部地区发育轴向 NWW 的次一级

褶皱构造；地层倾角北部略陡，一般为 20°~30°，中部较缓，一般为 7°~15°^[25]。矿区以断裂构造发育为主，按照

断层走向可将研究区内断层划分为 NNE、NW 和 NNW 三组，其中 NNE 和 NW 向最为发育(图 1b)。

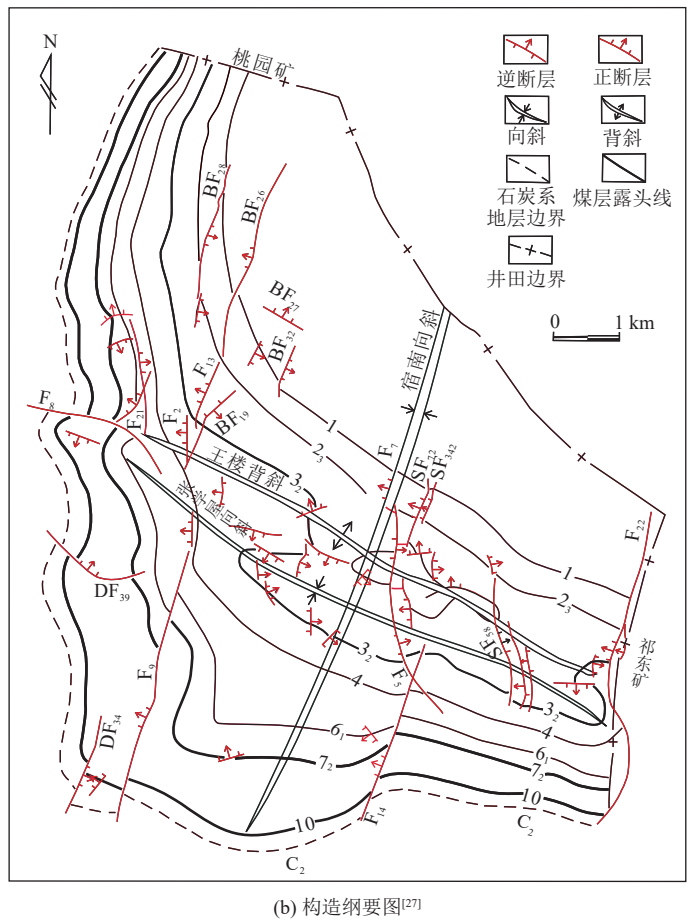
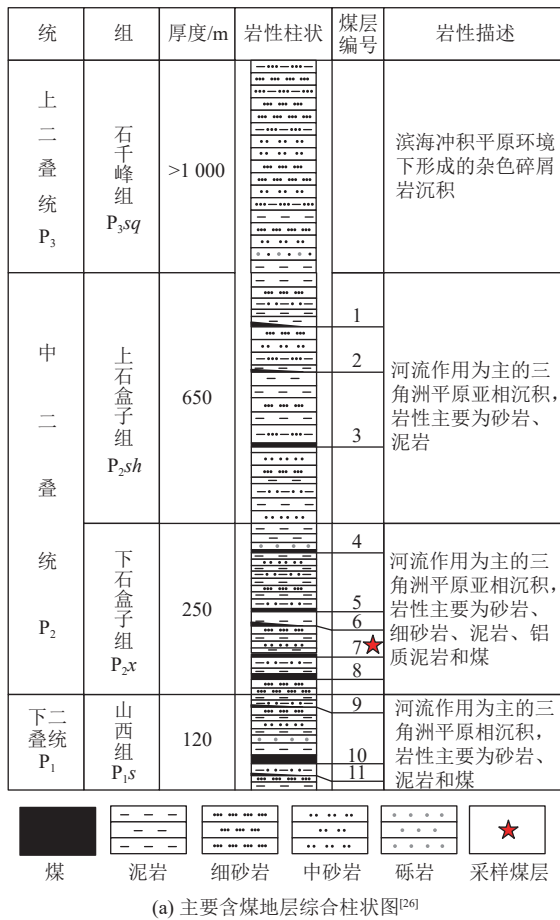


图 1 宿州祁南矿地质背景
Fig.1 Geological setting of the Qi'nan Coal Mine in Suzhou Province

采集的构造煤样品依据结构-成因分类方案^[28]被划分为脆性、脆韧性、韧性 3 个变形序列 6 种类型。其中，脆性变形序列构造煤包括碎裂煤、碎斑煤、片状煤、碎粒煤；脆韧性变形序列构造煤为鳞片煤；韧性变形序列构造煤为揉皱煤；对照组为原生结构煤。不同变形序列构造煤形成的应力-应变环境不同，在脆性变形序列中，煤变形的应变速率通常较高，其中碎裂煤多呈块状、板状产出，往往发育 2~3 组相互切割的裂隙，煤体质地坚硬，难以被捏碎，煤岩组分清晰可见；碎斑煤破碎较严重，整体表现为粒度不均的碎斑和碎粒结构，裂隙发育密集，易捏碎成碎粒和碎粉，煤岩组分隐约可见；片状煤主要被一组优势裂隙切割成平行排列的片状或板状，煤岩组分清晰可见；碎粒煤破碎程度极高，裂隙已无法辨认，易捏成碎粉，煤岩组分难以辨认。脆韧性变形序列的鳞片煤由于受到强烈的剪切构造应力，发育一组密集的优势裂隙，煤体被切割形成典型的鳞片结构，易捏成小碎片和碎粉，煤岩组分不清晰。韧性变形序列的揉皱煤往往形成于低应变速率环境^[29]，多发育起伏的小型

褶皱构造，煤体力学强度极低，易捏碎为碎粉(图 2)。

1.2 实验

1) CO₂ 吸附实验

研磨煤样至 180~250 μm，称取 2~3 g 样品在 120°下脱气 8 h，去除水分和杂质。采用美国 Quantachrome Autosorb-IQ3 全自动气体分析仪测试煤样孔隙结构，测试温度为 273.15 K，利用 DFT 模型计算获取煤样的孔隙体积、比表面积以及孔径。

2) FTIR 实验

将待测样品(<75 μm)，与溴化钾(KBr)按照 1 : 180 的比例放置于玛瑙研钵中充分研磨，取适量粉末于 BJ-15 型粉末压片机压制成厚度 0.1~0.2 mm、直径 10 mm 的薄片。利用美国赛默飞公司生产的 Nicolet is50 型傅里叶红外光谱仪测试煤样薄片的 FTIR 谱图，谱图范围为 400~4 000 cm⁻¹，测试分辨率为 4 cm⁻¹，扫描次数为 32 次。利用 Peakfit 4.12 软件对煤样的 FTIR 图谱进行分峰拟合(表 1)。

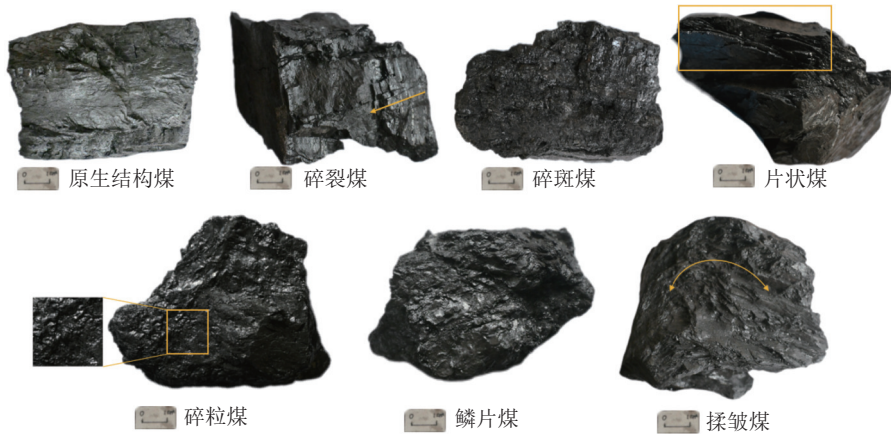


图 2 原生结构煤及构造煤宏观形态

Fig.2 Macroscopic morphologies of coals with primary textures and TDCs

表 1 煤样工业分析与元素分析
Table 1 Proximate and ultimate analyses of coal samples

样品	工业分析w/%				元素分析w/%			
	M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _d	O _{daf}	C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}
原生结构煤	1.06	11.26	36.15	56.66	7.87	85.05	5.31	1.40
碎裂煤	0.79	18.91	33.33	54.07	7.38	85.63	5.07	1.39
碎斑煤	0.65	14.51	36.55	54.24	8.47	84.56	5.11	1.51
片状煤	1.47	8.75	35.38	58.97	9.01	83.56	5.18	1.70
碎粒煤	1.21	14.33	33.85	56.67	7.62	85.41	5.18	1.54
鳞片煤	1.28	12.84	35.63	56.10	8.58	84.41	5.16	1.60
揉皱煤	2.15	50.03	41.64	29.17	16.97	75.79	5.69	1.31

2 构造煤微纳米孔隙结构

2.1 微纳米孔隙孔径分布特征

如图 3 所示,煤样 CO₂ 吸附量均随相对压力的增大而增大,表现为 I 类等温吸附曲线(Langmuir 型等温线)类型^[30],表明煤样均为微孔型,但构造煤孔隙体积并不都随着构造变形的增强而增大,原生结构煤的孔隙体积为 0.036 cm³/g,片状煤的孔隙体积为 0.041 cm³/g,高于原生结构煤;揉皱煤的孔隙体积为 0.018 cm³/g,这可能

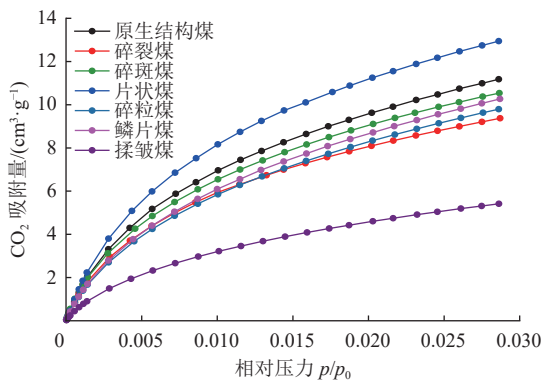


图 3 原生结构煤及构造煤 CO₂ 吸附曲线

Fig.3 CO₂ adsorption curves of coals with primary textures and TDCs

是由于揉皱煤中灰分含量过高,影响了揉皱煤中微纳米孔隙的发育^[31]。

如图 4a 所示,各煤样的孔径分布曲线形态具有一致性,均呈现多峰分布特征,孔体积分布整体呈增-减-增-减的波动,在孔径为 0.5 nm 左右达到最大,说明此阶段的孔隙占主导地位。将微纳米孔隙划分为超微孔阶段(0.3~0.7 nm)和极微孔阶段(>0.7~1.6 nm)。不同构造煤微纳米孔隙孔体积贡献较大的峰值有 5 个,其中峰 P1 至 P4 分布于超微孔阶段,峰 P5 分布于极微孔阶段。原生结构煤的主波峰 P3、P4 位于 0.523 9 nm 和 0.599 6 nm;在脆性变形序列中,碎裂煤的主波峰 P3、P4 位于 0.478 8 nm 和 0.573 2 nm,片状煤、碎粒煤的 P3、P4 位于 0.478 8 nm 和 0.523 9 nm,表明随着变形强度增加,孔径整体向着小孔径方向偏移。在脆韧性和韧性变形序列中,鳞片煤的主波峰 P3、P4 位于 0.478 8 nm 和 0.514 2 nm,揉皱煤的主波峰仅 P3 位于 0.478 8 nm,由此可见,强变形阶段构造煤孔隙进一步向小孔径方向偏移;峰 P5 位于 0.821 6 nm 处,随着构造变形作用的增强,该波峰的位置未发生偏移。

不同类型构造煤微纳米孔累积分布曲线均随着孔径的增大呈现阶段式升高(图 4b)。超微孔阶段孔体积

占比达 60% 左右,孔比表面积占比达 70%;极微孔阶段孔体积占比达 40% 左右,孔比表面积占比达 30% 左右,说明超微孔是微纳米孔隙的主要贡献(图 5)。综上所述,

构造煤中超微孔孔隙占主导地位,随着构造变形强度的增强,超微孔阶段的孔隙整体向着小孔方向偏移,而极微孔阶段没有明显变化。

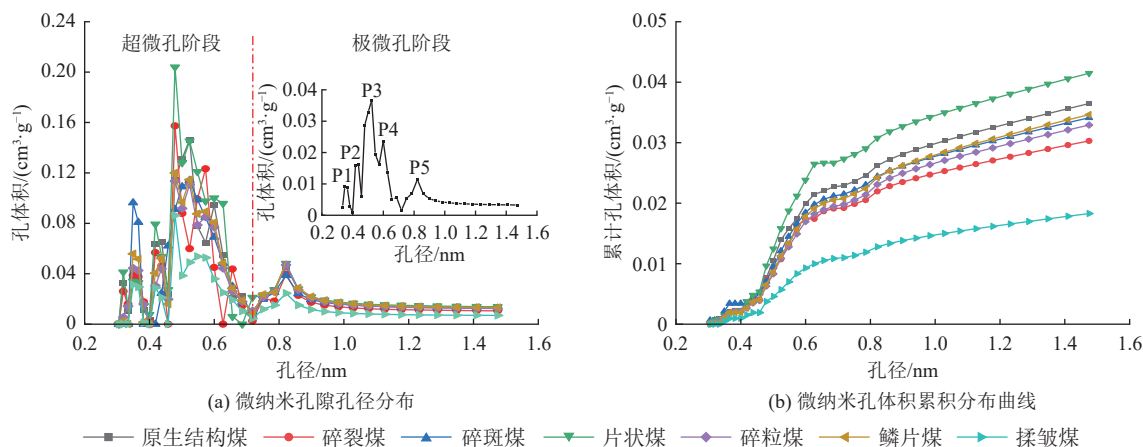


图 4 煤样微纳米孔隙结构发育特征

Fig.4 Developmental characteristics of micro/nano pore structures in coal samples

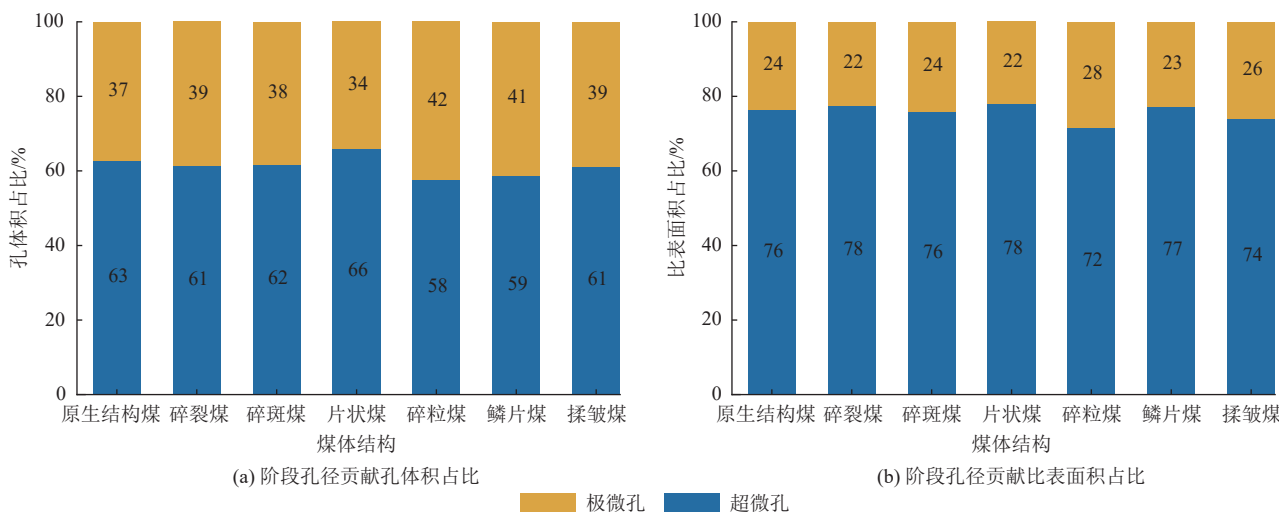


图 5 煤样微纳米孔隙阶段孔体积和孔比表面积占比

Fig.5 Proportions of pore volumes and specific surface areas in coal samples in the developmental stage of micro/nano pores

2.2 微纳米孔分形特征

分形理论是揭示构造煤孔隙结构和非均质性的有效工具,可实现对孔隙结构的定量化表征。煤微纳米孔隙的体积分形维数计算公式^[32]为:

$$\begin{aligned} \lg V &= K + M \lg r \\ D_v &= (M + 1)/3 \text{ 或 } M + 2 \end{aligned} \quad (1)$$

比表面积分形维数计算公式^[32]为:

$$\begin{aligned} \lg S &= E + C \lg r \\ D_s &= (C + 1)/3 \text{ 或 } C + 2 \end{aligned} \quad (2)$$

由式(1)和式(2)求得构造煤微纳米孔隙阶段孔体积分形维数 D_v 和比表面积分形维数 D_s ,由表 2 可知,构造煤微纳米孔隙分形维数整体随变形强度的增加而增大。超微孔阶段的表面积分形维数和体积分形维数

与极微孔阶段存在差异,超微孔阶段 D_{v1} 和 D_{s1} 的变化幅度整体较大, D_{v1} 为 2.265~2.993, D_{s1} 为 2.018~2.965;极微孔阶段的 D_{v2} 和 D_{s2} 较稳定, D_{v2} 为 2.583~2.726, D_{s2} 为 2.341~2.438,整体呈小幅上升趋势,表明在极微孔阶段孔体积和表面积趋于均一化。由此可见,随着构造变形强度的增强,微纳米孔隙的非均质性增大,孔隙的复杂度升高。

3 构造煤分子结构演化特征

构造煤微纳米孔隙结构与分子结构演化密切相关,实质上分子间隙构成了微纳米孔隙,因此,构造应力作用下的煤动力变质作用将对微纳米孔隙结构演化产生直接影响。研究认为构造应力作用下,煤分子结构动力

表 2 煤样微纳米孔隙阶段孔体积与比表面积分形维数

Table 2 Fractal dimensions of the volumes and specific surface areas of pores in coal samples in the developmental stage of micro/nano pores

样品	超微孔阶段(0.3~0.7 nm)				极微孔阶段(>0.7~1.6 nm)			
	M_1	D_{V1}	C_1	D_{S1}	M_2	D_{V2}	C_2	D_{S2}
原生结构煤	5.795	2.265	5.054	2.018	0.656	2.656	0.384	2.384
碎裂煤	6.002	2.334	5.450	2.150	0.638	2.638	0.387	2.387
碎斑煤	5.260	2.089	4.481	1.827	0.692	2.692	0.383	2.383
片状煤	7.021	2.674	6.275	2.425	0.583	2.583	0.341	2.341
碎粒煤	6.597	2.532	5.872	2.291	0.726	2.726	0.436	2.436
鳞片煤	7.264	2.755	6.512	2.504	0.726	2.726	0.438	2.438
揉皱煤	7.979	2.993	7.896	2.965	0.699	2.699	0.408	2.408

变质作用主要包括应力降解和应力缩聚作用^[18], 通过运用 FTIR 技术表征煤分子结构演化特征, 阐明煤动力变质作用下分子结构的应力降解与应力缩聚过程, 并结合孔隙测试结果对比分析微纳米孔隙结构的演化机理。

3.1 构造煤 FTIR 谱图特征

经基线校正后的煤样 FTIR 测试谱如图 6 所示, 主要分布于 400~4 000 cm^{-1} 范围内, 包括 4 个吸收带, 分别是 700~900 cm^{-1} , 芳香结构区域; 1 000~1 800 cm^{-1} , 含氧官能团区域; 2 750~3 000 cm^{-1} , 脂肪侧链吸收区域; >3 000~3 600 cm^{-1} , 氢键区域。为半定量表征动力变质作用下煤分子结构的变化, 利用 Peakfit 4.12 软件和 Gaussian 函数对 4 个吸收带的 FTIR 光谱进行分峰拟合, 红外光谱峰归属见表 3。

3.2 构造煤分子结构应力降解作用

1) 氢键

FTIR 谱图中 >3 000~3 600 cm^{-1} 为氢键区, 主要由

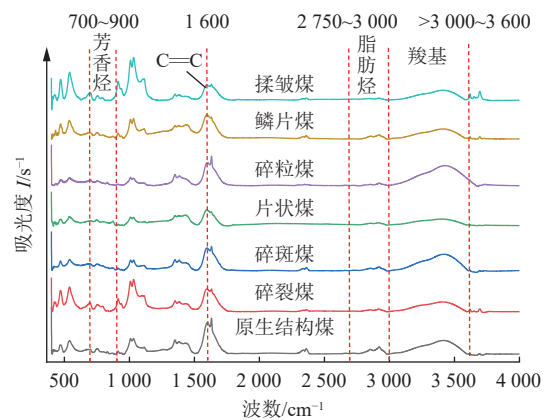


图 6 原生结构煤及构造煤红外光谱

Fig.6 FTIR spectra of coals with primary textures and TDCs

氮原子缔合的氢键官能团(OH-N, 波数 3 040 cm^{-1})、环状缔合的氢键官能团(OH-cyclic, 波数 3 200 cm^{-1})、醚键缔合的氢键官能团(OH-ether, 波数 3 300 cm^{-1})、自缔合的氢键官能团(OH-OH, 3 400 cm^{-1}) 以及 π 键缔合的

表 3 FTIR 光谱分峰^[33-35]

Table 3 Peak fitting results of FTIR spectra^[33-35]

序号	峰位置/ cm^{-1}	峰归属	序号	峰位置/ cm^{-1}	峰归属
1	700	单取代芳烃	16	1 576	芳香烃的C=C双键振动
2	750	邻居三取代芳烃	17	1 600	芳香烃的C=C双键振动
3	800	对位苯环取代	18	1 632	共轭C=O
4	870	对位苯环取代	19	1 693	不饱和羧酸C=O伸缩振动
5	1 009	C-O-C伸缩振动	20	1 727	不饱和羧酸C=O伸缩振动
6	1 036	C-O-C伸缩振动	21	2 825	对称 R_2CH_2
7	1 089	叔醇, 醚的C-O振动	22	2 852	对称 R_2CH_2
8	1 112	叔醇, 醚的C-O振动	23	2 895	R_3CH
9	1 268	芳香醚中的C-O振动	24	2 920	反对称 R_2CH
10	1 340	芳香醚中的C-O振动	25	2 950	反对称 RCH_3 振动
11	1 382	CH_3 -Ar, R的振动	26	3 040	OH-N
12	1 409	CH_3 -, CH_2 -变形振动	27	3 200	OH-cyclic
13	1 444	CH_3 -, CH_2 -变形振动	28	3 300	OH-ether
14	1 489	芳香烃的C=C双键振动	29	3 400	OH-OH
15	1 548	芳香烃的C=C双键振动	30	3 550	OH- π

氢键官能团(OH- π , 波数 3 550 cm^{-1}) 组成。该区域 FTIR 谱图分峰拟合结果如图 7 所示。

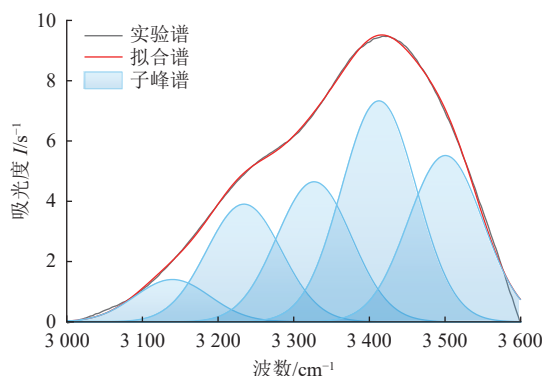


图 7 3 000~3 600 cm^{-1} 范围 FTIR 拟合图谱

Fig.7 Fitted FTIR spectra in a range of 3 000–3 600 cm^{-1}

由表 4 可知, 煤中氢键主要由自缔合氢键官能团(OH-OH)、 π 键缔合的氢键官能团(OH- π) 和醚键缔合的氢键官能团(OH-ether) 构成。不同类型构造煤中 OH-OH 和 OH- π 含量均低于原生结构煤, 表明构造应力作用能促进部分氢键的断裂; 氢键作为煤分子结构间的弱键结合力, 较容易受到构造应力的影响优先发生断裂^[36], 导致分子结构片段活动性增强, 促使构造煤分子结构开始发生应力降解作用。

表 4 原生结构煤及构造煤氢键结构相对含量

Table 4 Relative contents of hydrogen bond structures in coals with primary textures and TDCs %

样品	OH=N	OH-cyclic	OH-ether	OH-OH	OH- π
原生结构煤	3.55	14.77	20.90	34.29	26.49
碎裂煤	4.51	16.92	21.35	32.07	25.16
碎斑煤	4.56	16.16	20.02	33.46	25.80
片状煤	4.49	17.37	22.19	31.83	24.12
碎粒煤	6.16	17.12	20.38	32.15	24.19
鳞片煤	3.86	15.4	21.15	33.24	26.27
揉皱煤	5.28	17.03	20.48	32.15	25.06

2) 脂肪侧链和含氧官能团

FTIR 谱图中 2 750~3 000 cm^{-1} 为脂肪侧链结构的伸缩振动带。如图 8a 所示, 该段谱图主要由 3 个主峰构成, 分别为亚甲基反对称伸缩振动(反对称 R_2CH_2 , 波数 2 920 cm^{-1}), 甲基对称伸缩振动(对称 R_2CH_3 , 波数 2 852 cm^{-1}) 和甲基反对称伸缩振动(反对称 R_2CH_3 , 波数 2 950 cm^{-1}); 此外还存在 2 个肩峰, 分别为对称亚甲基伸缩振动(对称 R_2CH_2 , 波数 2 825 cm^{-1}) 和次甲基伸缩振动(R_3CH , 波数 2 895 cm^{-1})。FTIR 谱图中 1 000~1 800 cm^{-1} 为含氧官能团区域, 该区域 FTIR 分峰拟合谱图如图 8c 所示, 煤中含氧官能团主要由羧基、羟基、羰基、活性醚键以及非活性醚键等构成。煤中脂肪侧

链发育特征可用 $A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$ 表征, 煤的成熟度可用 R 表征, 其计算式^[37] 如下:

$$\frac{A(\text{CH}_2)}{A(\text{CH}_3)} = \frac{A(2\ 900 - 2\ 940)}{A(2\ 940 - 3\ 000)} \quad (3)$$

$$R = \frac{A(1\ 650 - 1\ 800)}{A[(1\ 650 - 1\ 800) + 1\ 600]} \quad (4)$$

如图 8b 和图 8d 所示, $A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$ 和 R 值与构造变形强度整体呈负相关关系, 说明构造作用促进了脂肪侧链和含氧官能团的断裂, 形成小分子结构, 导致分子结构片段活动性增强, 促进了煤大分子的应力降解作用。在脆性变形序列中, 由碎裂煤到碎粒煤 $A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$ 从 2.21 降至 1.96, R 从 0.49 降至 0.46, 由此可见, 脆性变形作用下随着机械能和热能的不断累积, 脂肪侧链和含氧官能团断裂速度不断加快; 在脆韧性变形序列中, 由于受到强烈的剪切应力作用, 鳞片煤的 $A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$ 和 R 进一步分别降低至 1.92 和 0.41, 表明连接煤分子结构的脂肪侧链和含氧官能团进一步发生断裂, 可移动分子结构明显增多; 在韧性变形序列中, 揉皱煤往往形成于低应变速率变形环境, 此时 $A(\text{CH}_2)/A(\text{CH}_3)$ 和 R 趋于稳定, 表明分子结构中的脂肪侧链和含氧官能团的断裂趋于平衡状态。

构造应力作用下, 部分氢键、脂肪侧链和含氧官能团的断裂是煤分子结构发生应力降解作用的重要机制。氢键的断裂使构造煤分子结构间的弱相互作用力消失, 导致交联网络分子结构解离, 分子活动性增强; 脂肪侧链和含氧官能团作为重要的连接结构, 其应力断裂和解离作用促使煤小分子结构形成, 使得可移动分子结构增多, 活动性进一步增强, 加剧了煤分子结构的应力降解作用, 从而为动力变质作用下分子结构的应力重排缩聚提供了必要条件。

3.3 构造煤分子结构应力缩聚作用

FTIR 谱图中 700~900 cm^{-1} 为芳香结构区, 代表芳烃 CH 面外变形振动(波数 700、750、815、833 和 860 cm^{-1}), 反映芳香结构的不同取代程度, 该区段分峰拟合结果如图 9 所示。

依据文献 [37], 芳脂比 AR 和芳环缩聚度 DOC 表达式如下:

$$\text{AR} = \frac{A(900 - 700)}{A(3\ 000 - 2\ 800)} \quad (5)$$

$$\text{DOC} = \frac{A(900 - 700)}{A(1\ 600)} \quad (6)$$

如图 10 所示, 构造应力作用下, 煤分子结构的芳脂比 AR 和芳环缩聚度 DOC 整体呈上升趋势。脆性变形序列中, 由碎裂煤到碎粒煤 AR 从 0.48 增至 0.95, DOC 在 0.25~0.29 之间波动, DOC 变化幅度较小, 趋于动态

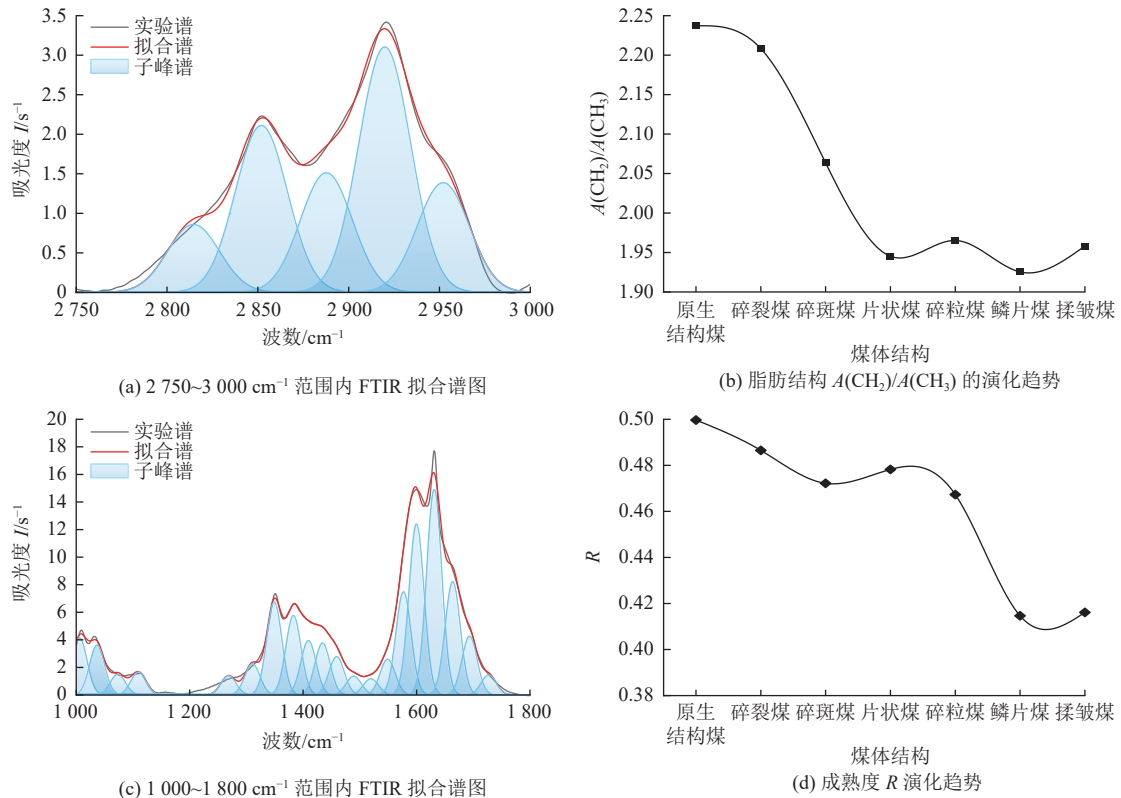


图 8 煤样侧链结构 FTIR 拟合谱图和分子结构演化趋势

Fig. 8 Fitted FTIR spectra of side chain structures and the evolutionary trends of molecular structures for coal samples

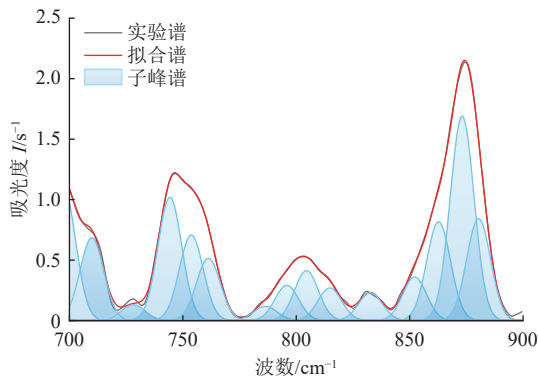


图 9 700~900 cm⁻¹ 范围内 FTIR 拟合谱图

Fig. 9 Fitted FTIR spectra in a range of 700~900 cm⁻¹

平衡状态,这是由于应力降解作用下脆性变形构造煤中大量非芳香结构断裂脱落,芳香碳占比增加,进而导致 AR 表现为增加趋势^[17,38]。具体而言,式(5)分子 700~900 cm⁻¹ 代表煤中取代芳烃的面外变形振动,分母代表脂肪结构的 CH₂ 的伸缩振动^[34], AR 的增加是计算式分母减小而引起的“假象”^[39];脆韧性变形序列中,鳞片煤受到的强烈剪切应力作用使得 AR 和 DOC 迅速增加,分别增至 1.54 和 0.60,此时由于煤分子结构的移动性大大增强,分子结构沿着剪切应力方向发生重新排列;韧性变形序列中,揉皱煤往往形成于低应变速率环境,强烈的韧性剪切和塑性流变作用下产生的应变能,促使

连接在芳环上的脂肪侧链和含氧官能团大量脱落逸散,导致 AR 增至 2.4,同时煤中可移动分子结构活性更强,能够拼贴、重排形成更加有序的分子结构,DOC 升高至 2.5。综上,脆性变形构造煤以应力降解作用为主,芳香结构变化并不明显;而进入脆韧性和韧性变形阶段,构造煤大分子结构发生了显著的应力缩聚作用,芳香结构可发生旋转、折叠和重组等化学变化。

4 构造煤孔隙结构演化的分子动力学模拟

4.1 模型构建及模拟方法

通过模拟构造煤微纳米孔隙演化过程来进一步阐明孔隙结构与分子结构演化间的关系。采用课题组构建的祁南矿原生结构煤分子结构模型,化学式 C₂₀₆H₁₆₆N₂O₂₆(图 11a),该模型能够较好地反映祁南矿 7₂ 煤的化学性质^[40]。利用 Material Studio 2019 软件的 Aorphous Cell 模块构建底面直径 $D=2$ nm,高度 $H=5$ nm 柱状金刚石模型,2 个板状金刚石模型 4.98 nm×4.98 nm×0.71 nm,以及 24 个原生结构煤分子构型,将三者组合堆放(图 11b),压缩至指定密度 1.0 g/cm³ 达到体系最低总势能,利用 Forcite 模块对分子结构模型进行几何优化和退火,再将柱状金刚石模型删除,最终构建形成含 3 nm 孔隙结构的 3D 超微模型,如图 11c 所示。利用 perl 脚本,对上层板状金刚石模型沿 Z 轴负方向施加一

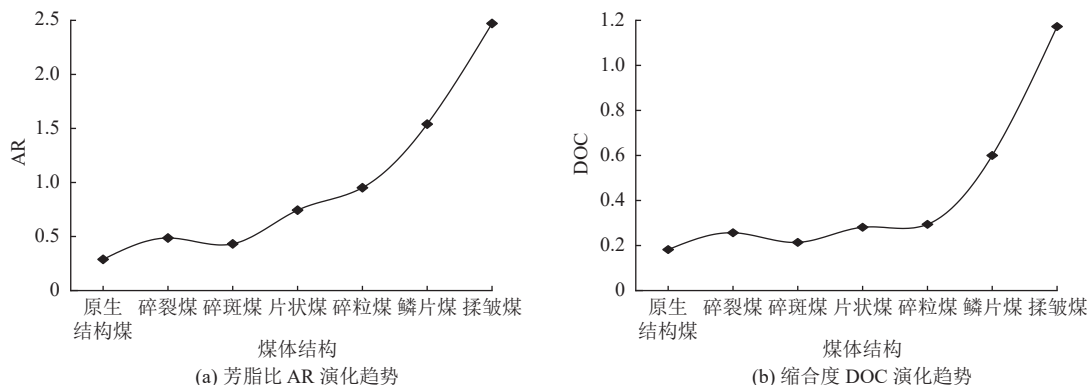


图 10 煤样芳香结构演化特征
Fig.10 Evolutionary characteristics of aromatic structures in coal samples

个 80 kcal/(mol·nm) 的外力作用, 模拟挤压应力作用下煤微纳米孔隙结构的变形作用过程。设置应变量为 9.0% 和 16.0%, 模拟不同应变环境; 采用 Dreiding 分子力场, 在正则系综(NVT) 中进行温度模拟, 利用 Nosé-

Hoover 温控器进行温度调控; 采用甲烷探针分子(Probe) 构建煤分子结构 Connolly 表面以获得微纳米孔隙结构。

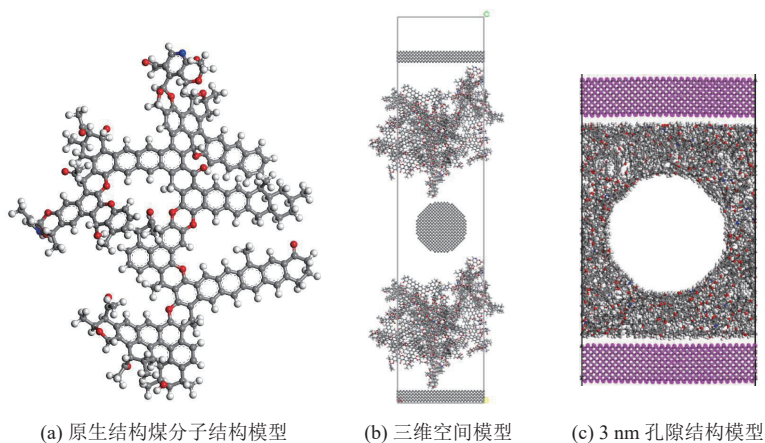


图 11 3 nm 孔隙结构超微模型的构建过程
Fig.11 Construction process of an ultra-micro model of 3 nm pore structures

4.2 模拟结果及分析

1) 孔隙结构演化特征

由图 12—图 13 可得, 压缩前后孔隙形态发生显著变化, 当应变量为 9.0% 时, 3 nm 的孔隙空间初步被压缩, 孔隙结构形态由柱状变为不规则形态, 外围半球状和墨水瓶孔隙增多; 应变量为 16.0% 时, 3 nm 的柱状孔隙空间被分割, 形成若干微纳米孔隙, 且分割后的孔隙结构呈现半球状和墨水瓶状, 尤其是墨水瓶状孔隙增多。结合前文微纳米孔隙分形特征可知随着构造应力作用增强, 孔隙分形维数整体上呈增大趋势, 见表 2, 表明压缩后孔隙非均质性增加, 孔隙复杂度升高。

如图 12 所示, 压缩模拟前后微纳米孔隙孔径分布发生改变, 应变量为 9.0% 时, 孔径在 0.34~0.64 nm 的孔隙发育程度高于压缩前的分子构型; 应变量为 16.0% 时, 孔径在 0.19~0.34 nm 的孔隙发育程度显著高于压缩前和应变量为 9.0% 的分子构型, 表明随着构造变形

强度的增强, 孔隙孔径整体向小孔径方向偏移, 与 CO₂ 吸附实验孔径分布趋势一致(图 4a)。

2) 微纳米孔隙结构演化的微观机理

分子动力学模拟结果表明, 压缩过程中应力直接作用于分子结构体系, 使分子结构发生明显的变形和变位

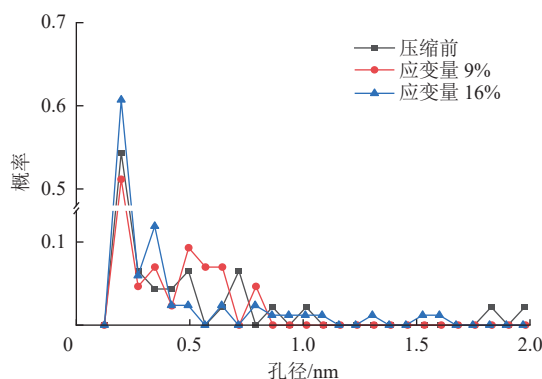


图 12 模拟孔隙孔径分布
Fig.12 Distribution of simulated pore size

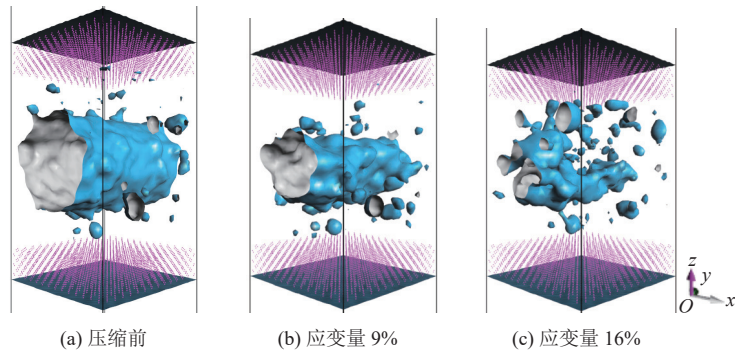


图 13 孔隙形态演化

Fig.13 Evolutionary process of pore morphologies

作用(图 14)。随应变量的增加,分子结构的活性增强,分子间的排列更紧密,导致分子结构的密度增大。结合前文分子结构测试结果可知,这是由于在动力变质作用下煤分子结构发生了应力降解作用,氢键的断裂使分子间的弱相互作用力消失,导致交联分子结构的活性增

强,同时脂肪侧链和含氧官能团的断裂也使分子结构活性增强。通过标记追踪孔隙表面附近 0.8 nm 厚度内原子运动轨迹发现,压缩前后表面分子结构的运动变化改变了孔隙结构的形态和大小(图 15)。

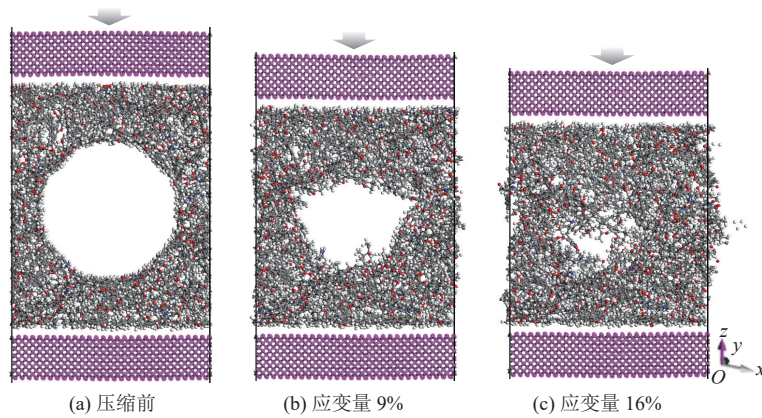


图 14 压应力作用下煤分子结构演化

Fig.14 Evolutionary process of the molecular structures of coals under the action of compressive stress

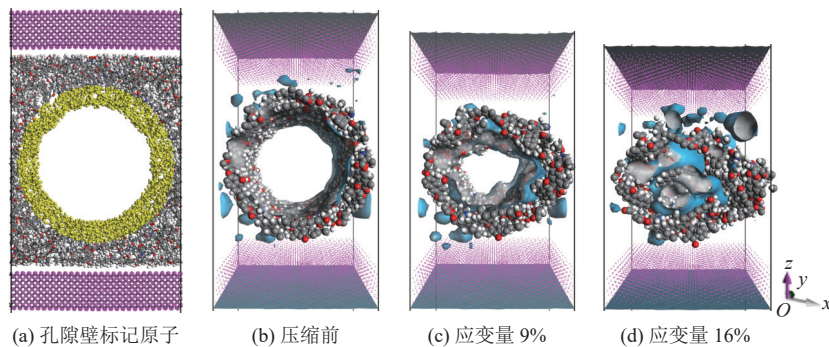


图 15 孔表面附近 0.8 nm 厚度内原子运动轨迹分析

Fig.15 Analysis of atomic movement trajectories within a thickness of 0.8 nm near the pore surface

结合前文分析可知,构造煤分子结构主要发生了应力降解和应力缩聚作用,在脆性变形阶段,受应力降解作用影响煤交联分子网络结构发生解离,导致煤分子结构移动性增强,并能够在应力作用下被初步压缩^[20],分子结构间隙减小,促使构造煤微纳米孔隙减小,孔隙结构复杂程度也随之升高;脆韧性和韧性阶段由于煤分子

结构发生显著的应力缩聚作用,芳香结构发生旋转、折叠和重组等化学变化,有利于煤分子结构的紧密排列,因此,分子构型在应力作用下被进一步压实,同时现存分子结构间隙还可被移动分子插入分割,使得微纳米孔隙进一步减小,孔隙复杂程度不断升高。由此可见,构造应力作用下煤大分子结构的演化改变了微纳米孔隙

结构的形态和大小,且随着变形强度的增强,孔隙复杂度不断升高,孔径整体向小孔径方向偏移。

5 结论

(1) 构造煤微纳米孔孔径主要分布在 0.5 nm 左右,随着构造变形作用的增强,构造煤的超微孔(0.3~0.7 nm)孔径整体向小孔径方向偏移,极微孔(>0.7~1.6 nm)的孔径分布无明显变化。不同构造煤超微孔阶段孔隙体积分形维数和比表面积分形维数随构造变形的增强而增大,孔隙越复杂,极微孔阶段体积分形维数和比表面积分形维数呈小幅上升趋势,趋向均一化。

(2) 构造煤动力变质作用主要包括应力降解和应力缩聚作用。脆性变形阶段,构造煤主要发生应力降解作用,煤分子结构中部分氢键、脂肪侧链和含氧官能团的断裂和解离促使分子结构活动性增强,并在构造应力作用下煤大分子结构初步被压缩,进而改变了微纳米孔隙结构的形态和大小;脆韧性和韧性变形阶段分子结构发生显著的应力缩聚作用,煤中芳香结构发生旋转、折叠和重组等化学变化,形成排列更紧密的构造煤分子结构构型。因此,随着构造变形作用增强,煤大分子结构被不断压缩,分子结构间隙被分割,导致微纳米孔隙结构的形态和大小发生改变,孔隙复杂度升高,孔径整体向小孔径方向偏移。

符合注释:

A 为拟合峰面积; C 、 E 、 K 、 M 为常数; S 为微纳米孔隙比表面积; V 为微纳米孔隙体积; r 为孔隙半径。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献(References)

- [1] 肖鹏,杜媛媛. 构造煤微观结构对其吸附特性的影响实验[J]. 西安科技大学学报, 2021, 41(2): 237-245.
XIAO Peng, DU Yuanyuan. Experiment on the influence of microstructure of tectonic coal on its adsorption characteristics[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2021, 41(2): 237-245.
- [2] 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.
- [3] 程远平,付建华,俞启香. 中国煤矿瓦斯抽采技术的发展[J]. 采矿与安全工程学报, 2009, 26(2): 127-139.
CHENG Yuanping, FU Jianhua, YU Qixiang. Development of gas extraction technology in coal mines of China[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2009, 26(2): 127-139.
- [4] 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. Structure evolution and deformation mechanism of tectonically deformed coal[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2013.
- [5] 张小东,张瑜,张硕,等. 超临界 CO₂ 对高阶构造煤微观结构的影响机制[J]. 煤田地质与勘探, 2023, 51(5): 45-53.
ZHANG Xiaodong, ZHANG Yu, ZHANG Shuo, et al. Influencing mechanisms of SC-CO₂ extraction on the microstructures of high-rank tectonic coals[J]. Coal Geology & Exploration, 2023, 51(5): 45-53.
- [6] 杨明,柳磊,刘佳佳,等. 中阶煤孔隙结构的氮吸附-压汞-核磁共振联合表征研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(5): 67-74.
YANG Ming, LIU Lei, LIU Jiajia, et al. Study on joint characterization of pore structure of middle-rank coal by nitrogen adsorption-mercury intrusion-NMR[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(5): 67-74.
- [7] 张宁远,姚素平. 脆性变形序列构造煤纳米孔隙和粗糙度的原子力显微镜研究[J]. 煤田地质与勘探, 2022, 50(5): 32-42.
ZHANG Ningyuan, YAO Suping. Nanopore structure and surface roughness in brittle tectonically deformed coals explored by atomic force microscopy[J]. Coal Geology & Exploration, 2022, 50(5): 32-42.
- [8] EVERETT D H. Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units, appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1972, 31(4): 577-638.
- [9] 曹涛涛,宋之光,刘光祥,等. 氮气吸附法—压汞法分析页岩孔隙、分形特征及其影响因素[J]. 油气地质与采收率, 2016, 23(2): 1-8.
CAO Taotao, SONG Zhiguang, LIU Guangxiang, et al. Characteristics of shale pores, fractal dimension and their controlling factors determined by nitrogen adsorption and mercury injection methods[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2016, 23(2): 1-8.
- [10] 王士路,张开仲,杜联营,等. 构造煤微观孔隙结构形态学特征及定量分析[J]. 西安科技大学学报, 2021, 41(5): 862-871.
WANG Shilu, ZHANG Kaizhong, DU Lianying, et al. Morphological characteristics of microscopic pore structure of tectonic coal and its quantitative analysis[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2021, 41(5): 862-871.
- [11] 李阳. 构造煤多尺度孔隙结构与瓦斯扩散分形特征[D]. 焦作: 河南理工大学, 2019.
LI Yang. Fractal characteristics of multi-scale porestructure and gas diffusion in tectonic coal[D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2019.
- [12] 张昆,孟召平,金毅,等. 不同煤体结构煤的孔隙结构分形特征及其研究意义[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(10): 198-206.
ZHANG Kun, MENG Zhaoping, JIN Yi, et al. Fractal characteristics of pore structures on different coal structures and its research significance[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(10): 198-206.
- [13] JU Yiwen, JIANG Bo, HOU Quanlin, et al. Relationship between nanoscale deformation of coal structure and metamorphic-deformed environments[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(16): 1785-1796.
- [14] JU Yiwen, SUN Ying, TAN Jingqiang, et al. The composition, pore structure characterization and deformation mechanism of coal-

- bearing shales from tectonically altered coalfields in Eastern China[J]. *Fuel*, 2018, 234: 626–642.
- [15] 曹运兴, 张玉贵, 李凯琦, 等. 构造煤的动力变质作用及其演化规律[J]. *煤田地质与勘探*, 1996, 24(4): 15–18.
CAO Yunxing, ZHANG Yugui, LI Kaiqi, et al. Tectonic coal dynamometamorphism and evolutionary process[J]. *Coal Geology & Exploration*, 1996, 24(4): 15–18.
- [16] 李宗翔, 张明乾, 杨志斌, 等. FTIR 和 XRD 在断层构造煤结构分析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(2): 657–664.
LI Zongxiang, ZHANG Mingqian, YANG Zhibin, et al. Application of FTIR and XRD in coal structural analysis of fault tectonic[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(2): 657–664.
- [17] 郭德勇, 郭晓洁, 刘庆军, 等. 烟煤级构造煤分子结构演化及动力变质作用研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2019, 48(5): 1036–1044.
GUO Deyong, GUO Xiaojie, LIU Qingjun, et al. Study of molecular structure evolution and dynamic metamorphism of bituminous deformed coal[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2019, 48(5): 1036–1044.
- [18] 曹代勇, 李小明, 张守仁. 构造应力对煤化作用的影响: 应力降解机制与应力缩聚机制[J]. *中国科学(D 辑: 地球科学)*, 2006, 36(1): 59–68.
CAO Daiyong, LI Xiaoming, ZHANG Shouren. Influence of tectonic stress on coalification-stress degradation mechanism and stress polycondensation mechanism[J]. *Science in China (Series D (Earth Sciences))*, 2006, 36(1): 59–68.
- [19] PAN Jienan, WANG Sen, JU Yiwen, et al. Quantitative study of the macromolecular structures of tectonically deformed coal using high-resolution transmission electron microscopy[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 27: 1852–1862.
- [20] LI Yunbo, SONG Dangyu, LIU Shimin, et al. Characterization of ultramicropores and analysis of their evolution in tectonically deformed coals by low-pressure CO₂ adsorption, XRD, and HRTEM techniques[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(8): 9436–9449.
- [21] 张开仲. 构造煤微观结构精细定量表征及瓦斯分形输运特性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
ZHANG Kaizhong. Quantitative characterization of tectonic coal microstructure and fractal gas transport characteristics[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [22] 董博, 曹代勇, 魏迎春, 等. 煤变质作用的构造物理化学机理实验研究进展[J]. *现代地质*, 2024, 38(4): 892–909.
DONG Bo, CAO Daiyong, WEI Yingchun, et al. Advancements in experimental studies on the tectonic physical-chemical mechanisms of coal metamorphism[J]. *Geoscience*, 2024, 38(4): 892–909.
- [23] MEYERS R A. *Coal structure*[M]. New York: Academic Press, 1982.
- [24] 王陆超, 汪吉林, 李磊. 徐宿地区构造特征及其演化[J]. *地质学刊*, 2011, 35(3): 247–250.
WANG Luchao, WANG Jilin, LI Lei. Tectonic characteristics and their evolution in Xu-Su area[J]. *Journal of Geology*, 2011, 35(3): 247–250.
- [25] LIU Yu, ZHU Yanming, LI Wu, et al. Ultra micropores in macromolecular structure of subbituminous coal vitrinite[J]. *Fuel*, 2017, 210: 298–306.
- [26] JIANG Bo, QU Zhenghui, WANG G G X, et al. Effects of structural deformation on formation of coalbed methane reservoirs in Huaibei coalfield, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 82(3/4): 175–183.
- [27] 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.
- [28] 琚宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 构造煤结构-成因新分类及其地质意义[J]. *煤炭学报*, 2004, 29(5): 513–517.
JU Yiwen, JIANG Bo, HOU Quanlin, et al. The new structure-genetic classification system in tectonically deformed coals and its geological significance[J]. *Journal of China Coal Society*, 2004, 29(5): 513–517.
- [29] LIU Hewu. Evolution of the hierarchical molecular structures of tectonically deformed coals: Insights from first-order Raman spectra[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(40): 35942–35950.
- [30] GROEN J C, PEFFER L A A, PÉREZ-RAMÍREZ J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 60(1/2/3): 1–17.
- [31] 李明, 姜波, 秦勇, 等. 构造煤中矿物质对孔隙结构的影响研究[J]. *煤炭学报*, 2017, 42(3): 726–731.
LI Ming, JIANG Bo, QIN Yong, et al. Analysis of mineral effect on coal pore structure of tectonically deformed coal[J]. *Journal of China Coal Society*, 2017, 42(3): 726–731.
- [32] WANG Fumin, LI Shaofen. Determination of the surface fractal dimension for porous media by capillary condensation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(5): 1598–1602.
- [33] LIU Hewu, JIANG Bo. Stress response of noncovalent bonds in molecular networks of tectonically deformed coals[J]. *Fuel*, 2019, 255: 115785.
- [34] 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-pore and macromolecule in low and middle-rank tectonically deformed coals (TDCs)[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [35] 贾廷贵, 李瑛, 曲国娜, 等. 不同变质程度煤样化学结构特征 FTIR 表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(11): 3363–3369.
JIA Tinggui, LI Xun, QU Guona, et al. FTIR characterization of chemical structures characteristics of coal samples with different metamorphic degrees[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(11): 3363–3369.
- [36] NISHIOKA M, LARSEN J W. Association of aromatic structures in coals[J]. *Energy & Fuels*, 1990, 4(1): 100–106.
- [37] CHEN Yanyan, 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.
- [38] 范顺利, 李云波, 宋党育, 等. 不同变形机制下构造煤大分子结构演化机理[J]. *煤炭科学技术*, 2019, 47(11): 239–246.
FAN Shunli, LI Yunbo, SONG Dangyu, et al. Macromolecular structure evolution mechanism of tectonically deformed coal under different deformation mechanisms[J]. *Coal Science and Technology*, 2019, 47(11): 239–246.
- [39] 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.
- [40] LIU Hewu, JIANG Bo, SONG Yu, et al. The tectonic stress-driving alteration and evolution of chemical structure for low- to medium-rank coals—by molecular simulation method[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2019, 12(23): 726.

(责任编辑 范章群)