

宋晓夏,唐跃刚,李 伟,等. 基于小角 X 射线散射构造煤孔隙结构的研究[J]. 煤炭学报,2014,39(4):719-724. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2013.1932

Song Xiaoxia, Tang Yuegang, Li Wei, et al. Pore structure in tectonically deformed coals by small angle X-ray scattering[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(4): 719-724. doi:10.13225/j.cnki.jccs.2013.1932

基于小角 X 射线散射构造煤孔隙结构的研究

宋晓夏¹, 唐跃刚², 李 伟¹, 曾凡桂¹, 相建华¹

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘 要:为研究不同变形程度构造煤的孔隙结构特征,采用小角 X 射线散射(SAXS)和低温氮吸附相结合的方法,分析了重庆中梁山南矿不同类型构造煤的孔径、孔体积、比表面积和表面分形维数等参数的变化规律。SAXS 研究结果表明,随着煤的变形程度增强,X 射线散射强度增大,煤中微孔比例增加,最可几孔径减小,孔隙表面分形维数增大,这与低温氮吸附的结果一致。但由于两种方法的测试原理不同,SAXS 所测孔隙比表面积高出低温氮吸附结果 1~2 个数量级。

关键词:小角 X 射线散射;构造煤;孔隙结构;低温氮吸附;分形维数

中图分类号:P618.11 文献标志码:A 文章编号:0253-9993(2014)04-0719-06

Pore structure in tectonically deformed coals by small angle X-ray scattering

SONG Xiao-xia¹, TANG Yue-gang², LI Wei¹, ZENG Fan-gui¹, XIANG Jian-hua¹

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: In order to get deep insight into the pore structure of tectonically deformed coals at different deformation extents, pore parameters (pore size and volume, surface area and surface fractal dimension) of coals from Zhongliangshan Southern Coal Mine, Chongqing, were investigated by means of small angle X-ray scattering (SAXS) combined with low temperature nitrogen adsorption. The results from SAXS indicate that the scattering intensity and micropore volume increases, the most-probable pore diameter decreases, while the surface fractal dimensions increases with the increase in deformation extent. Similar results were obtained from low temperature nitrogen adsorption experiments. However, the surface area measured from SAXS is somehow 1-2 orders of magnitude higher than that from low temperature nitrogen adsorption. This is possibly due to the different testing principles followed by these two testing methods.

Key words: small angle X-ray scattering; tectonically deformed coals; pore structure; low temperature nitrogen adsorption; fractal dimension

构造煤的结构是煤矿瓦斯突出防治和煤层气开发的重要研究内容之一^[1]。煤发生变形的过程中,其孔隙系统遭受不同程度的改造,从而影响煤层气的渗透性和可采性^[2-5]。前人利用扫描电子显微镜、高分辨率透射电镜、压汞、低温氮吸附等方法研究了构造煤的孔隙结构,取得了丰富的成果^[6-12]。就研究方

法而言,使用扫描电子显微镜或高分辨率透射电镜可以直接观察到煤孔隙的形貌、类型和组合特征等,侧重于定性分析;压汞法或低温氮吸附法是比较成熟而广泛采用的方法,能够提供煤中开放孔的定量信息,但无法获得其中封闭孔的信息,因而存在一定的局限性。

小角 X 射线散射 (SAXS) 是一种现代物理结构分析方法,其原理是通过物质内几至数百纳米范围内的电子密度起伏所产生的相干散射效应来获得散射体的大小、形状和分布等信息,特别适合研究多孔材料的结构。在利用 SAXS 检测多孔材料时,孔隙是产生小角 X 射线散射的主体,X 射线可以穿透样品进而得到其中开放孔和封闭孔全部的结构信息,因此用于分析煤的孔隙结构具有显著的优点^[13]。近年来国外一些学者开始应用 SAXS 研究煤的孔隙特征。Bale 和 Schmidt^[14] 分析了褐煤微孔表面分形维数,Benedetti 和 Ciccariello^[15] 发现不同煤级煤的散射强度曲线具有不同的形态,Cohaut 等^[16] 研究了不同温

度下无烟煤孔隙度的变化规律,Radlinski 等^[13] 阐述了采用 SAXS 和小角度中子散射 (SANS) 表征煤岩孔隙特征的适用性和优越性,但应用 SAXS 对构造煤孔隙进行研究鲜有报道^[17]。

笔者基于前期对中梁山南矿构造煤孔隙结构的研究^[11,18],采用 SAXS 和低温氮吸附实验进一步探讨不同类型构造煤的孔隙特征。

1 地质背景与样品特征

构造煤样品采自重庆市中梁山南矿的二叠系龙潭组煤层。研究区地质背景参见文献[11],构造煤样品变形系列及特征见表 1。

表 1 构造煤样品的变形特征

Table 1 Deformation properties of tectonically deformed coal samples

煤层	镜质组反射率 $R_o/\%$	构造煤类型	构造变形系列	结构构造	破碎程度	显微结构
K7a	1.56	碎裂煤	脆性	层状结构,块状构造,宏观煤岩成分清晰可辨	煤体坚硬,较完整,裂隙未错开层理	原生结构保存完好,裂隙较均匀,表面平整
K3	1.52	碎粒煤	脆性	碎粒结构,宏观煤岩成分较难分辨,发育交叉裂隙	煤体较疏松、破碎,粒径多为 1~5 mm	颗粒大小不等,裂隙分岔、不连续
K8	1.53					
K9	1.54					
K4	1.51	鳞片煤	脆韧性	鳞片结构,宏观煤岩成分不可分辨,常见滑面、擦痕、揉皱	煤体疏松,呈鳞片状,手捏易成薄片或粉末	裂隙杂乱,常充填矿物,可见微型褶皱
K5	1.57					
K1	1.50					
K9+K10	1.59					

2 样品测试方法

笔者使用 Leica DM4500P 偏光显微镜按照 GB/T 6948—2008 测定了所有样品的镜质组反射率,见表 1;使用 Ultrapore-200A 氮孔隙仪测定了样品的孔

隙度和真密度,见表 2;使用 TriStar II 3020 比表面积和孔径分析仪按照 SY/T 6154—1995 对样品进行低温氮吸附测试,根据 BET 方程计算了煤样比表面积,用 BJH 法计算孔体积和孔径分布,所测孔径为 1.7~300.0 nm。

表 2 构造煤样品孔隙参数

Table 2 Densities and pore structural parameters of tectonically deformed coals

煤层	构造煤类型	孔隙度/%	真密度/ ($g \cdot cm^{-3}$)	分形参数		N_2 平均孔径/nm	最可几孔径/nm		比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	
				α	D_s		N_2	SAXS	N_2^*	SAXS
K7a	碎裂煤	4.8	1.36	3.819	2.181	13.29	10.13	17.79	0.19	18.23
K3	碎粒煤	5.2	1.42	3.844	2.157	11.75	15.27	16.91	0.19	19.28
K8	碎粒煤	5.0	1.34	3.535	2.465	10.19	3.95	16.60	0.30	21.65
K9	碎粒煤	6.1	1.32	3.697	2.303	10.27	3.57	16.40	0.16	23.60
K4	鳞片煤	7.0	1.56	3.414	2.586	9.36	3.58	7.26	0.56	24.25
K5	鳞片煤	7.7	1.40	3.365	2.635	7.86	3.60	6.45	1.70	29.93
K1	鳞片煤	13.4	1.31	3.305	2.695	10.61	3.44	11.54	2.77	55.96
K9+K10	鳞片煤	12.6	1.27	3.229	2.771	9.67	4.04	12.88	3.06	58.14

注: * 表示换算为干燥无灰基比表面积。

小角 X 射线散射 (SAXS) 测试。首先将煤样破碎至 200 目以下,用 HCl 和 HF 对样品进行脱矿物处理,使其中矿物质含量降至 1% 以下,减少对实验的影响。测试仪器为 Anton Paar-SAXSess mc² 型小角 X 射线散射仪,封闭 Cu 靶,20 kV,50 mA,线光束 X 射线光源,波长 0.154 nm,影像板记录散射信息,散射矢量 q 为 0.06 ~ 1.21 nm⁻¹,测试孔径为 5 ~ 100 nm,测试时间为 5 min,样品及检测环境为真空。散射强度 $I(q)$ 经吸收和背景校正后,进行消模糊处理(狭缝修正)。

3 小角 X 射线散射孔隙参数计算方法

3.1 遵守 Porod 定理的散射体系

当 X 射线照射试样时,如果试样内部存在纳米尺度的电子密度不均匀区,则会在入射光束周围的小角度范围内(0 ~ 5°)出现散射 X 射线,这种现象称为小角 X 射线散射。煤中的孔隙和矿物都具有非均质性,可以成为 X 射线的散射体。经过脱矿物处理后的煤样可以看成由基质和孔隙构成的两相体系。

散射矢量 q 和散射强度 $I(q)$ 是解析 SAXS 信息的两个重要参数, q 可表示为

$$q = \frac{4\pi \sin 2\theta}{\lambda} \quad (1)$$

式中, 2θ 为散射角; λ 为 X 射线波长。

对于两相电子密度不同但各相内电子密度均一且两相之间界面明锐的理想两相体系,当 $q \gg 0$ 时, q 和 $I(q)$ 构成的散射曲线尾端走向遵循 Porod 定律:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q) = K \quad (2)$$

其中, K 为 Porod 常数,用来计算比表面积。由此,孔隙比表面积^[19]可表示为

$$S_{SAXS} = \frac{\pi\varphi \lim_{q \rightarrow \infty} \{q^4 I(q)\}}{\rho(\text{He}) \int_0^\infty q^2 I(q) dq} \quad (3)$$

式中, φ 和 $\rho(\text{He})$ 分别为样品的孔隙度和真密度。

研究表明,煤中孔隙分布服从麦克斯韦分布^[20],可由 Shull-Roess 法^[21]得出孔径分布,其函数表达式为

$$V(R_C) = V_0 \frac{2}{r_0^{n+1} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} R_C^n \exp\left(-\frac{R_C^2}{r_0^2}\right) \quad (4)$$

其中, R_C 为回转半径(对于球形孔, $R_C = 0.77R$, R 为孔隙半径); $V(R_C)$ 为回转半径 R_C 的孔隙总体积; V_0 为样品的孔隙总体积; n 和 r_0 为函数的参数,由实验数据确定。笔者运用此方法得到了构造煤的孔径分布。

3.2 偏离 Porod 定理的散射体系

多孔体系偏离 Porod 定理,即基质与孔隙之间存在弥散界面层或基质内部存在微电子密度不均匀区时,其散射在高散射矢量区斜率分别为负值(负偏离)和正值(正偏离)^[22],从而造成孔隙散射的失真。因此,在解析样品孔隙信息时,应该对正、负偏离进行校正以得到纯孔的散射。Porod 偏离校正方法见文献^[23]。

4 结果与讨论

4.1 Porod 曲线与 Guinier 曲线

图 1(a) 为样品的 Porod 曲线,该曲线在高散射矢量区呈一正斜率的直线,即产生了一定的正偏离,且随变形强度的增加,直线偏离程度减小。图 1(b) 是 Porod 正偏离校正后对应的 Guinier 曲线,反映出散射强度随变形程度的增强而增大。煤中孔隙是产生小角 X 射线散射现象的主体,孔隙越发达,散射强度越高。由此说明,不同类型构造煤孔隙结构存在差异,强烈的构造变形加大了孔隙数量。

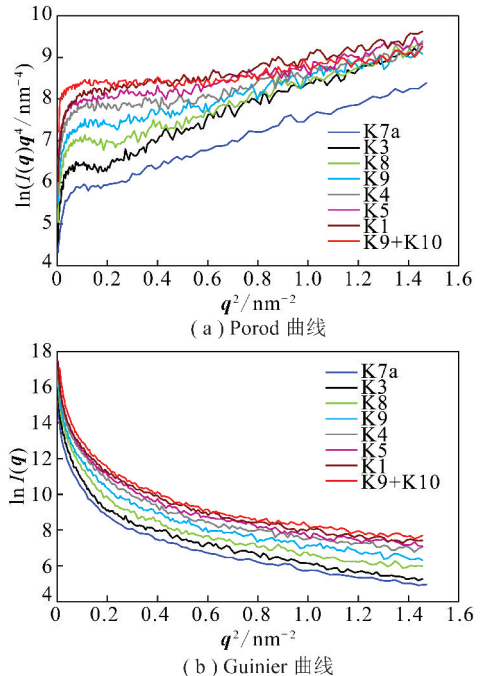


图 1 构造煤 Porod 曲线及校正后的 Guinier 曲线

Fig. 1 Porod and Guinier curves after Porod corrections of tectonically deformed coals

4.2 孔径分布

低温氮吸附和 SAXS 测定的样品孔径分布分别如图 2,3 所示。低温氮吸附结果显示,碎裂煤孔体积变化呈现单峰,在孔径 10 nm 附近增长最快;碎粒煤孔体积变化表现出双峰特征,峰值分别出现在 4 nm 和 15 nm 左右,其原因有待进一步研究(图 2(a));鳞

片煤随着孔径减小,孔体积变化持续加大,峰值出现在4 nm附近(图2(b))。脆韧性变形鳞片煤与脆性变形碎裂煤和碎粒煤相比,微孔体积变化十分显著,提升了近1个数量级。由表2可知,SAXS测定样品的最可几孔径介于6.45~17.79 nm,且随着煤的变形程度增大,最可几孔径减小,微孔体积比上升(图3),与低温氮吸附测得的平均孔径变化趋势一致。

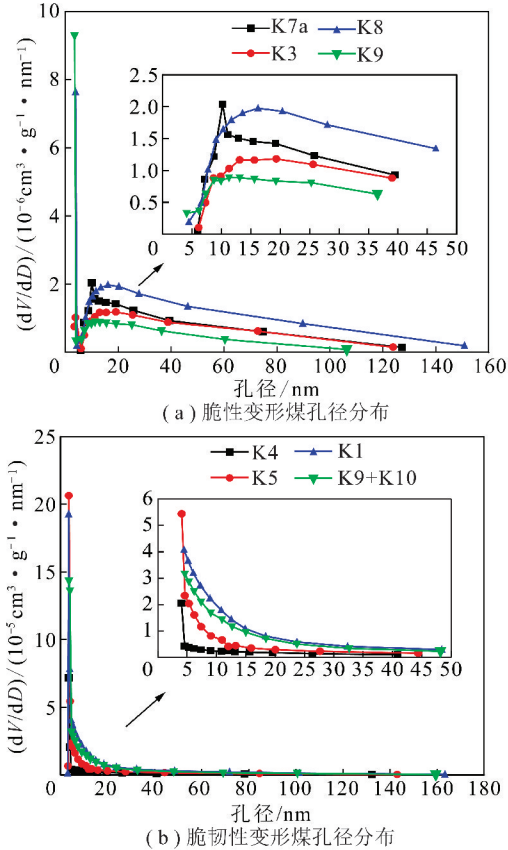


图2 低温氮吸附构造煤孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of tectonically deformed coals determined from low temperature nitrogen adsorption

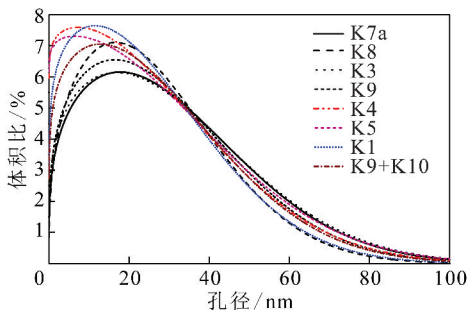


图3 SAXS构造煤孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of tectonically deformed coals calculated from SAXS data

煤属于多分散体系,孔隙的形状和大小是随机的。SAXS测得的最可几孔径大于低温氮吸附实验结果(表2),这与两者采用的数学模型有关。SAXS

是基于球形孔模型,低温氮吸附则是基于圆柱孔模型,球形孔模型所测孔径大于圆柱孔模型。

4.3 孔隙比表面积

两种方法测定的样品孔隙比表面积见表2。低温氮吸附结果显示,脆性变形的碎裂煤和碎粒煤的孔隙比表面积差异不明显;脆韧性变形的鳞片煤比表面积较脆性变形煤显著增加,除K4外,其余增大了近10倍。SAXS实验结果也表明,随着煤的变形程度增强,比表面积持续升高。

SAXS测定的煤样比表面积明显大于低温氮吸附实验结果,高出1~2个数量级。原因是:①低温氮吸附只能测定煤中开放孔的比表面积,SAXS则能测定所有孔(包含封闭孔)的比表面积。Alexeev等^[24]研究发现,煤中封闭孔对总体孔隙比表面积贡献超过60%,突出煤比非突出煤封闭孔含量增多,说明封闭孔的存在增加了孔隙比表面积;②分子筛效应限制了微孔对氮气的吸附^[25],而SAXS则不受此限制。

4.4 孔隙表面分形

许多不规则体系往往具有分形特征,即具有统计自相似性和尺度不变性^[26]。分形通常可分为表面分形(D_s)、质量分形(D_m)和孔分形(D_p)。表面分形是指多孔物体具有不规则的自相似表面,其表面积服从标度不变性原理;质量分形是指物体质量 m 或密度 ρ 分布不规则;孔分形是指物体内存在具有自相似结构的孔隙。分形维数能够定量反映物质结构的不规则程度。煤孔隙的表面分形结构已得到证实^[27-28]。

分形体产生的SAXS曲线遵循指数规律,即

$$I(q) \propto q^{-\alpha} \quad (5)$$

其中, α 为与分形维数相关的一个参数,它介于0~4。当 $3 < \alpha < 4$ 时,表明表面分形的存在,此时 $D_s = 6 - \alpha$ ($D_s \neq 3$)。 $D_s = 2$ 表示孔隙表面非常光滑, $D_s = 3$ 则表示孔隙表面非常粗糙;当 $0 < \alpha < 3$,则表明质量分形或孔分形的存在,此时 $D_m = \alpha$ 或 $D_p = \alpha$ 。若 $I(q) - q$ 双对数曲线中有线性范围的存在,则表明分形的存在。

图4为不同类型构造煤样品的 $I(q) - q$ 双对数曲线,该曲线在低散射矢量区表现出明显的线性特征,即具有分形特征。由表2可知,参数 α 都处于3~4,说明煤孔隙具有表面分形特征。样品的孔隙表面分形维数 D_s 介于2.157~2.771,说明不同类型构造煤的孔隙表面粗糙度不一。碎裂煤K7a的 D_s 为2.181,碎粒煤K8为2.465,K9+K10则高达2.771,即 D_s 随着构造变形的增强而增大,说明变形作用导致煤孔隙在微观上变得越来越复杂,可能与不同变形机制下煤大分子结构中次生结构缺陷的产生和化学

结构的变化有关^[29]。强烈的构造变形容易导致次生结构缺陷的形成,降低了构造煤大分子结构的稳定性,促使煤大分子结构中的脂肪类官能团、烷烃支链等小分子断裂脱落,在生成煤层气的同时也形成了新的孔隙^[30-31],引起孔隙表面结构趋于复杂,粗糙度不断上升,表面分形维数增大。

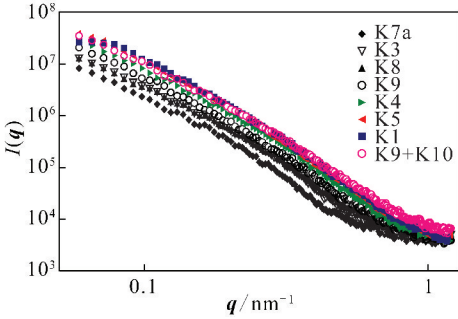


图4 SAXS 散射强度 $I(q)$ 与散射矢量 q 双对数曲线

Fig. 4 Plots of scattering intensity $I(q)$ against scattering vector q reconstructed from SAXS

5 结 论

(1) 不同类型构造煤样品 Porod 曲线和 Guinier 曲线变化特征说明不同类型构造煤孔隙结构存在差异。构造变形增加了孔隙数量,造成煤的散射强度随变形强度加大而增高。

(2) SAXS 和低温氮吸附结果均显示,随变形程度增强,煤的微孔比例增大,最可几孔径减小。SAXS 所测孔隙比表面积高出低温氮吸附结果 1~2 个数量级,这与煤中封闭孔的存在有关。

(3) 孔隙表面分形维数随着构造变形的增强而增大,表明变形作用导致煤孔隙表面结构在微观上变得越来越复杂,这可能与变形过程中煤大分子结构次生结构缺陷的产生和化学结构的变化有关。

参考文献:

[1] Hou Q L, Li H J, Fan J J, et al. Structure and coalbed methane occurrence in tectonically deformed coals[J]. Science China Earth Sciences, 2012, 55: 1755-1763.

[2] Li H Y, Ogawa Y, Shimada S. Mechanism of methane flow through sheared coals and its role on methane recovery[J]. Fuel, 2003, 82: 1271-1279.

[3] Qu Z H, Wang G G X, Jiang B, et al. Experimental study on the porous structure and compressibility of tectonized coals[J]. Energy & Fuels, 2010, 24: 2964-2973.

[4] Ju Y W, Li X S. New research progress on the ultrastructure of tectonically deformed coal[J]. Progress in Natural Science, 2009, 19: 1455-1466.

[5] Ju Y W, Jiang B, Hou Q L, et al. Relationship between nano-scale

deformation of coal structure and metamorphic-deformed environments[J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50: 1784-1795.

[6] 赵峰华,任德贻. 应用高分辨率透射电镜研究煤显微组分的结构[J]. 地质论评, 1995, 41(6): 564-570.

Zhao Fenghua, Ren Deyi. The application of high-resolution transmission electron microscopy to study the structures of coal macerals[J]. Geological Review, 1995, 41(6): 564-570.

[7] 张 慧. 煤孔隙的成因类型及其研究[J]. 煤炭学报, 2001, 26(1): 40-44.

Zhang Hui. Genetical type of pores in coal reservoir and its research significance[J]. Journal of China Coal Society, 2001, 26(1): 40-44.

[8] 据宜文,姜 波,侯泉林,等. 华北南部构造煤纳米级孔隙结构演化特征及作用机理[J]. 地质学报, 2005, 79(2): 269-285.

Ju Yiwen, Jiang Bo, Hou Quanlin, et al. Structural evolution of nano-scale pores of tectonic coals in Southern North China and its mechanism[J]. Acta Geologica Sinica, 2005, 79(2): 269-285.

[9] Mathews J P, Fernandez-Also V, Daniel Jones A, et al. Determining the molecular weight distribution of Pocahontas No. 3 low-volatile bituminous coal utilizing HRTEM and laser desorption ionization mass spectra data[J]. Fuel, 2010, 89: 1461-1469.

[10] 降文萍,宋孝忠,钟玲文. 基于低温液氮实验的不同煤体结构煤的孔隙特征及其对瓦斯突出影响[J]. 煤炭学报, 2011, 36(4): 609-614.

Jiang Wenping, Song Xiaozhong, Zhong Lingwen. Research on the pore properties of different coal body structure coals and the effects on gas outburst based on the low-temperature nitrogen adsorption method[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(4): 609-614.

[11] 宋晓夏,唐跃刚,李 伟,等. 中梁山南矿构造煤吸附孔分形特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(1): 134-139.

Song Xiaoxia, Tang Yuegang, Li Wei, et al. Fractal characterization of adsorption pores of tectonic coals in Zhongliangshan southern coalmine[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(1): 134-139.

[12] 范俊佳,据宜文,柳少波,等. 不同煤储层条件下煤岩微孔结构及其对煤层气开发的启示[J]. 煤炭学报, 2013, 38(3): 441-447.

Fan Junjia, Ju Yiwen, Liu Shaobo, et al. Micropore structure of coals under different reservoirs conditions and its implications for coalbed methane development[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(3): 441-447.

[13] Radlinski A P, Mastalerz M, Hinde A L, et al. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal[J]. International Journal of Coal Geology, 2004, 59: 245-271.

[14] Bale H D, Schmidt P W. Small-Angle X-Ray-Scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties[J]. Physical Review Letters, 1984, 53: 596-599.

[15] Benedetti A, Ciccariello S. Coal rank and shape of the small-angle X-ray intensity[J]. Journal of Physical III France, 1996, 6: 1479-1487.

[16] Cohaut N, Blanche C, Dumas D, et al. A small angle X-ray scatter-

- ing study on the porosity of anthracites [J]. Carbon, 2000, 38: 1391-1400.
- [17] 范俊佳, 琚宜文, 柳少波, 等. 不同变质变形煤岩纳米级孔隙结构特征[A]. 全国岩石学与地球动力学研讨会摘要[C]. 北京, 2010:604-605.
- [18] 宋晓夏, 唐跃刚, 李 伟, 等. 基于显微 CT 的构造煤渗流孔精细特征[J]. 煤炭学报, 2013, 38(3):435-440.
Song Xiaoxia, Tang Yuegang, Li Wei, et al. Advanced characterization of seepage pores in deformed coals based on micro-CT[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(3):435-440.
- [19] Gokhan S I, Güniz A, Yücel H. Characterization of pore structure of Turkish coals[J]. Energy & Fuels, 2001, 15:331-338.
- [20] Setek M, Wagenfeld H K, Stacy W O, et al. Determination of micro-porosity of brown coal. Small angle X-ray scattering [J]. Fuel, 1983, 62:480-482.
- [21] Shull C G, Roess L C. X-Ray Scattering at small angles by finely-divided solids. I. general approximate theory and applications[J]. Journal of Applied Physics, 1947, 18:295-307.
- [22] Koberstein J T, Morra B, Stein R S. The determination of diffuse-boundary thicknesses of polymers by small-angle X-ray scattering [J]. Journal of Applied Crystallography, 1980, 13:34-45.
- [23] 李志宏, 赵军平, 吴 东, 等. 小角 X 射线散射中 Porod 正偏离的校正[J]. 化学学报, 2000, 58(9):1147-1150.
Li Zhihong, Zhao Junping, Wu Dong, et al. A positive deviation from Porod's law in SAXS of porous ZrO₂ Xerogels [J]. Acta Chimica Sinica, 2000, 58(9):1147-1150.
- [24] Alexeev A D, Vasilenko T A, Ulyanova E V. Closed porosity in fossil coals[J]. Fuel, 1999, 78:635-638.
- [25] Spitzer Z, Ulicky L. Specific surfaces of coals determined by small-angle X-ray scattering and by adsorption of methanol [J]. Fuel, 1976, 55:21-24.
- [26] Mandelbrot B B. Statistical self-similarity and fractional dimension [J]. Science, 1967, 156:636-638.
- [27] Foster M D, Jensen K F. A fractal interpretation of the effect of drying on the pore structure of Victorian brown coal[J]. Fuel, 1992, 71:669-672.
- [28] Nakagawa T, Komaki I, Sakawa M, et al. Small angle X-ray scattering study on change of fractal property of Witbank coal with heat treatment[J]. Fuel, 2000, 79:1341-1346.
- [29] Li X S, Ju Y W, Hou Q L, et al. Spectra response from macromolecular structure evolution of tectonically deformed coal of different deformation mechanisms[J]. Science China Earth Sciences, 2012, 55(8):1269-1279.
- [30] Cao Y X, Davis A, Liu R X, et al. The influence of tectonic deformation on some geochemical properties of coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2003, 53:69-79.
- [31] Cao D Y, Li X M, Zhang S R. Influence of tectonic stress on coalification-stress degradation mechanism and stress polycondensation mechanism [J]. Science China Earth Sciences, 2007, 50(1):43-54.