

# 煤的变形产气机理探讨

侯泉林<sup>1,2</sup>, 雒毅<sup>1,2</sup>, 韩雨贞<sup>1,2</sup>, 李小诗<sup>1,2</sup>

HOU Quan-lin<sup>1,2</sup>, LUO Yi<sup>1,2</sup>, HAN Yu-zhen<sup>1,2</sup>, LI Xiao-shi<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 北京 100049;

2. 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049

1. Key Laboratory of Computational Geodynamics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. College of Earth Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**摘要:**对煤在不同变形机制作用下的化学结构变化与产气等方面的研究成果进行了调研分析,对比总结了国内外有关煤的高温高压实验,提出了一些新的认识和研究方向。①研究表明,不同的变形作用,如脆性变形和韧性变形对煤分子的结构演化趋势和影响机理明显不同;②在煤的高温高压实验方面,许多实验过程都发现了气体的产生,但因实验设计温度过高,超过实验煤的热解甚至裂解温度,因此造成对产气机理的多解性,即气体是煤热解甚至高温裂解产生的,还是由于煤发生变形作用产生的,或者两者均有贡献。利用次高温高压实验探讨变形作用能否促使气体的产生是可行的。综合前人的研究成果认为,煤在构造应力作用下发生变形时能够产生气体,这可能是超量煤层气的来源之一。同时,产出的超量煤层气的赋存状态可能并非仅仅是传统观念的物理吸附,而可能是以低键能的化学键形式存在于煤体结构中。

**关键词:**构造煤;变形作用;变质作用;产气机理

**中图分类号:**P618.11      **文献标志码:**A      **文章编号:**1671-2552(2014)05-0715-08

**Hou Q L, Luo Y, Han Y Z, Li X S. Gas production mechanism in the process of coal tectonic deformation. *Geological Bulletin of China*, 2014, 33(5):715-722**

**Abstract:** In this paper, the authors investigated and analyzed the results of high temperature and high pressure experiments on coal conducted both in China and abroad and the chemical structure change and gas production of different grades of coal under the action of different deformation mechanisms and, on such a basis, put forward some new opinions and research targets: ① about the influence of coal deformation on the coal chemical structure: it is found that different deformations, such as brittle deformation and ductile deformation, exert obviously different influencing mechanisms on the structural evolution trend of coal molecules; ② about coal high-temperature and high-pressure deformation experiments: many experimental processes have produced gases, but the majority of experimental design temperatures are too high, and are even higher than experimental coal pyrolysis or splitting temperatures, thus causing the multi-solution property of the gas production mechanism, i.e., whether the gas is formed by coal pyrolysis and even high-temperature splitting or by coal deformation, or whether both actions make the contribution. The utilization of low-temperature deformation experiments in coal is feasible. Coal deformation can occur under the tectonic stress, leading to the production of gas, which may be one of the sources of the exceeded CBM output. The discussion of the conventional physical ideas on coal-absorbed gas is extended in this paper and, according to the phenomenon of exceeded CBM, the gas molecular has a significant chance of existing in chemical bonds of a low bond energy in coal structure.

**Key words:** tectonic coal; deformation; metamorphism; gas production mechanism

煤层气(俗称煤矿瓦斯)是一种生于煤层、储于煤层,以甲烷为主要成分,以吸附方式为主要赋存状态的气体地质体,既是一种洁净高效能源,又是煤矿灾害的祸首。煤与瓦斯突出是瓦斯灾害的主

收稿日期:2014-02-13;修订日期:2014-04-08

资助项目:国家自然科学基金重点项目(批准号:41030422)和中国科学院战略先导科技专项(编号:XDA05030100)

作者简介:侯泉林(1963-),男,博士,教授,博士生导师,从事构造地质、煤层气地质等方面研究。E-mail:quhou@ucas.ac.cn

要方式之一。研究表明,煤与瓦斯突出和构造作用密切相关。Farmer等<sup>[1]</sup>在研究西威尔士的煤田时发现,煤与瓦斯突出仅发生在构造变形严重的地区; Shepherd等<sup>[2]</sup>总结了世界不同国家煤与瓦斯突出和构造的关系,指出逆冲断层、走滑断层与平卧褶皱是煤与瓦斯的易突出区。国内学者<sup>[3-8]</sup>先后研究了顺层滑动构造对煤与瓦斯突出的控制,指出强烈的构造剪切带,特别是顺煤层剪切带,往往是瓦斯突出的易发区,如四川白皎煤矿2092工作面的同一顺煤层剪切带中先后发生了7次煤与瓦斯突出(图1)。据不完全统计,世界上几乎所有的煤与瓦斯突出均发生于构造作用强烈改造的构造煤中,尽管并非所有的构造煤都发生煤与瓦斯突出,即“构造煤不一定突出,非构造煤一定不突出,突出必有构造煤”。

煤与瓦斯突出过程中,瓦斯突出量往往要比突出煤体的瓦斯实际含量高得多,多达几十倍,甚至上百倍,即在突出过程中产生了超量煤层气。例如,2004年河南郑州大平煤矿煤与瓦斯突出,突出煤量1894t,突出瓦斯量约 $25 \times 10^4 \text{m}^3$ ,平均吨煤突出瓦斯量达 $132 \text{m}^3/\text{t}$ ;淮北芦岭煤矿2002年4月7日发生的瓦斯突出,突出煤量10500t,瓦斯量 $93 \times 10^4 \text{m}^3$ ,平均吨煤突出瓦斯量达 $89 \text{m}^3/\text{t}$ ;日本夕张新煤矿1981年10月16日发生的瓦斯突出,突出煤量4000t,突出瓦斯量约 $60 \times 10^4 \text{m}^3$ ,平均吨煤突出瓦斯量达 $150 \text{m}^3/\text{t}$ 。中、高级煤和无烟煤的实测煤层瓦斯含量一般为 $10 \sim 30 \text{m}^3/\text{t}$ ,明显低于吨煤瓦斯突出量。即使考虑在瓦斯突出过程中围岩中赋存的气体,也远远不能弥补含气量与兰氏吸附量之间的差距。超量煤层气的产生是否与构造作用下煤的变形作用有关,是否与

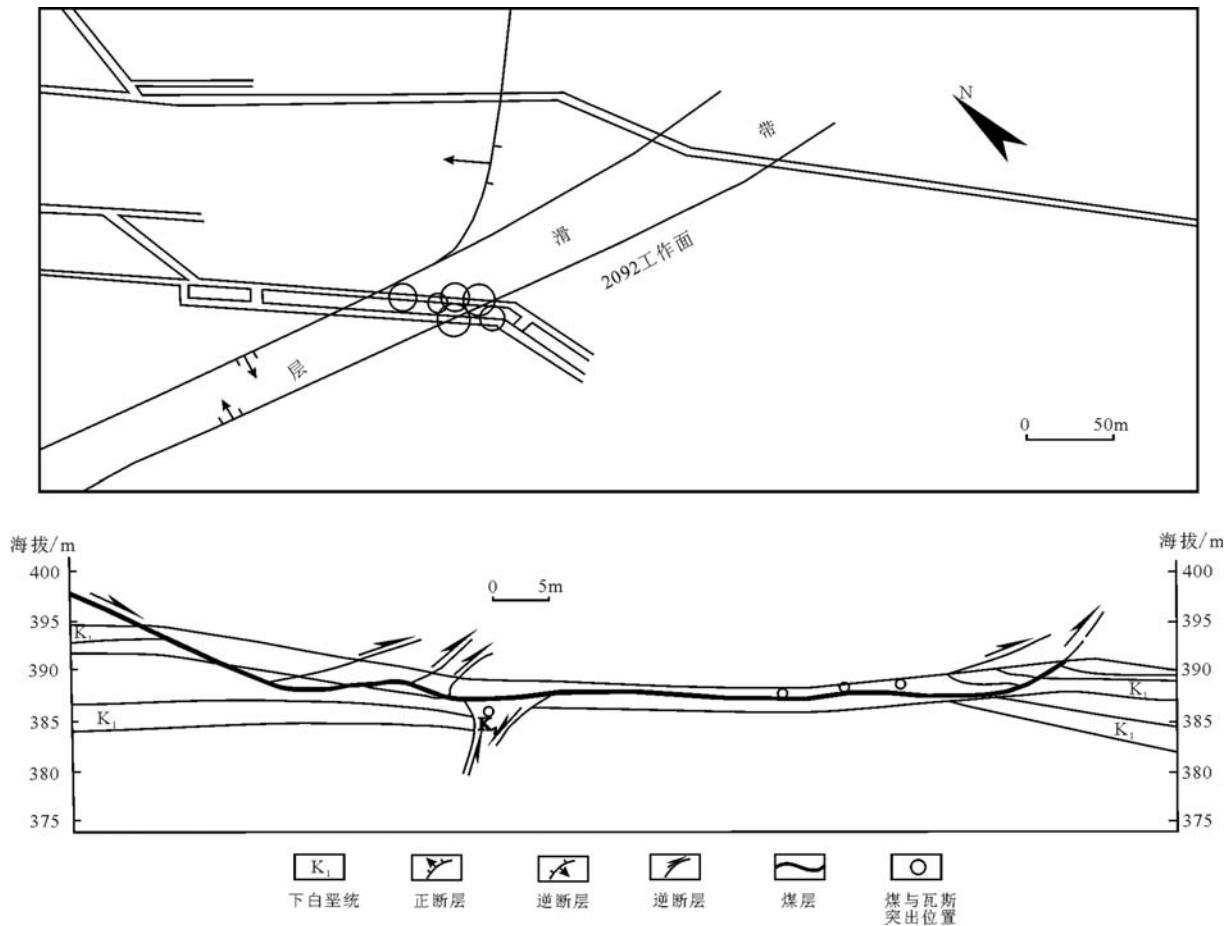


图1 四川白皎煤矿2092工作面突出集中带平面与剖面图(据参考文献[3]修改)

Fig. 1 Geological plan view and section of the prominent concentration zone of 2092 face of the Baijiao coal mine in Sichuan

煤与瓦斯突出有关;如果有关,是什么关系;超量煤层气在煤层中的赋存状态如何?本文在系统总结前人研究结果的基础上,对以上问题进行讨论。

## 1 煤的变形变质过程

### 1.1 煤的变形机制及分类

煤由于构造应力作用的性质、方式和强度,以及变形环境的不同,会造成煤的宏观、微观和分子结构存在显著差异。近几十年来,常采用显微镜和电子扫描显微镜对构造煤的显微构造标志进行研究,比较注重于构造煤颗粒的大小、形态、构造裂隙的密度和组合<sup>[9-10]</sup>,往往忽略了构造煤的变形指相意义,难以从本质上有效地区分煤的脆性变形与韧性变形,典型实例如将在脆性变形机制下形成的如鳞片状结构煤称为糜棱煤,造成与韧性流变条件下具揉流结构的真正意义上的“糜棱煤”之间的混淆。侯泉林等<sup>[9]</sup>和李康等<sup>[11]</sup>指出,糜棱煤应指经历了韧性变形的一类构造煤,并提出以变形机制为基础的构造煤新的分类方案,即分为脆性变形系列构造煤和韧性变形系列构造煤。据宜文等<sup>[12]</sup>总结出一套构造煤的结构—成因分类方案,以构造煤手标本或钻井煤心为尺度,按构造变形机制和应变环境分为3个变形序列和10类构造煤:脆性变形序列构造煤包括碎裂煤、碎斑煤、碎粒煤、碎粉煤、片状煤和薄片煤,韧性变形序列构造煤包括揉皱煤、糜棱煤和非均质结构煤,脆韧性过渡型构造煤如鳞片煤。

### 1.2 煤的变质过程及动力变质作用

自然界中的煤是一种非常复杂的大分子。对这种由复杂混合物所形成的有机岩石进行超微结构研究是极其困难的,甚至于能否提出一个统一的结构模型至今仍缺乏定论。目前对煤的分子结构的认识为,煤是由许多结构相似但又不完全相同的基本结构单元(BSU)通过桥键连接而成的,结构单元由规则的缩合芳香核与不规则的、连接在核上的侧链和官能团两部分构成,此外煤中还存在一些低分子化合物<sup>[13]</sup>。

从低煤级至高煤级,煤化作用是富碳、去氢、脱氧的过程,煤的分子结构中含氧官能团、侧链、桥键、氢键等依据键能大小相继裂解析出,形成各种烃类及中小分子;另一方面,芳环族相对增多、增大,煤的基本结构单元BSU增大,芳香结构的热稳定性得到了提高,到无烟煤时则主要由缩聚的芳环

组成,到超无烟煤时则呈现类石墨结构。

煤的动力变质作用一直是煤地质学中研究的热点和难点。20世纪70年代,国内外学者<sup>[14-19]</sup>对镜质组各向异性(VRA)特征先后做了实验研究。镜质组各向异性与类石墨芳环层片的优选排列方位有关<sup>[20]</sup>。在应力作用下,VRA的特征发生了规律性变化,说明应力作用能够促使芳环层片重新排列,即构造应力可以改变分子的结构。近年来,曹代勇等<sup>[21]</sup>提出应力降解与应力缩聚来解释煤的动力变质机理,这一观点被许多学者<sup>[22-23]</sup>所接受。构造应力可促使有机分子发生化学变化和结构变化,一方面构造应力能以机械力或动能的形式作用于煤有机大分子,使煤芳环结构的侧链、官能团等分解能较低的化学键断裂,降解为分子量较小的自由基;另一方面在三轴不等的挤压应力或剪切应力作用下,煤芳环通过旋转、位移、趋于平行定向排列使秩序化程度不断提高,基本结构单元定向生长和优先拼叠使堆砌度增大、平面碳网中的芳环环数增多、层面间距减小,芳香稠环体系增大,即应力降解机制和应力缩聚机制。

## 2 不同变形机制作用下的产气机理

### 2.1 超量煤层气的可能来源

理论上,高温必然促进煤的降解作用而产生气体,并且同样的煤级应该热解产生同样多的气体。前人有关构造煤与非构造煤的热解生烃实验结果<sup>[24]</sup>表明,构造煤与非构造煤的热解参数具有相同的演化趋势,但在数值上存在系统差异,构造煤生烃潜力低于同级别的非构造煤。实验研究<sup>[25-26]</sup>也表明,易突出的构造煤会产生更多的氯仿提取物,说明在构造变形作用过程中可能曾有比同煤级原生结构煤更多的烃类生成,来自有机质成烃的实验也证明了类似的结果<sup>[27]</sup>。随着核磁共振(<sup>13</sup>C NMR)、电子顺磁共振(EPR)、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)等方法在煤结构分析中的应用,大量的研究证据<sup>[28-43]</sup>表明,相同煤化程度的构造变形煤和原生结构煤的化学演化存在着差异:①构造煤中脂族结构比原生结构煤脱落快,而稳定程度较高、活化能较大的芳香结构则相对富集;②在构造变形作用下,煤的大分子结构产生变化,煤中氢发生化学环境转移,使脂肪烃含量相对减少,稳定的芳香烃含量相对增加,促进煤大分子结构的降解。

这些也正是煤动力成烃的有力佐证。综合前人的成果可以看出,构造应力对煤分子结构具有超前演化作用这一重要特征。

许多学者<sup>[38-39,44-52]</sup>研究表明,虽然韧性变形和脆性变形都能影响到煤的大分子结构,但是不同的变形机制和变形强度会造成构造煤的芳香结构、脂族结构及含氧官能团等不同的演化特征,但是相较而言韧性变形比脆性变形对煤分子结构的影响更大,这主要是由于不同变形机制下的能量转化机理存在差异。脆性变形主要是通过机械摩擦转化为热能而引起煤化学结构的变化,而韧性变形主要是通过应变能的积累而引起煤大分子结构中出现类似于位错、蠕变等现象。

在脆性变形机制下,煤在构造应力作用下主要表现为碎裂和研磨作用,煤快速形成优势破裂面并产生滑动,机械能主要转化为摩擦动能,即定向应力作用下的热演化。随着变形程度的增加,热能逐渐积累,分子运动速度加快,动能增加,使煤中键能较弱的脂肪官能团、芳核侧链等断裂脱落、降解、有序度增加及产生 $\text{CH}_4$ 等气体分子,但煤的化学结构仍处于稳态,不易发生煤与瓦斯突出。

在韧性变形机制作用下,机械能转化为应变能,芳香层片通过结构单元位错或层片滑移等过程,一方面使芳环及芳香层片间产生次生结构缺陷,有序度降低,另一方面使芳核裂解,分子运动速度加快,侧链小分子脱落,产生一些小分子(如 $\text{CH}_4$ 等),并存在于煤的次生结构缺陷中,且伴随此过程储存了大量处于非稳态的应变能,当维持其平衡的条件被打破时,巨大的应变能突然释放,同时小分子便会以煤层气的形式从次生结构缺陷中释放出来,发生煤与瓦斯突出。

## 2.2 应力作用(应变能)与热能作用(含摩擦热)

### 对产气机理的影响

为了进一步讨论应力作用(应变能)与热能作用(含摩擦热)对产气机理的不同影响作用,本文引入化学动力学的研究方法。化学动力学是研究化学反映过程的速率和反应机理的物理化学分支学科,研究对象是物质性质随时间变化的非平衡的动态系统。

经典化学动力学研究方法是从化学动力学的原始实验数据——浓度 $C$ 与时间 $t$ 的关系出发,经过分析获得某些反应动力学参数——反应速率常数

$K$ 、活化能 $E_a$ 、指前因子 $A$ 。用这些参数可以表征反应体系的速率特征。

对双分子反应 $A+B \rightarrow C+D$ ,可用公式 $k$ 表示反应速率常数,即化学反应进行的快慢,此公式称为阿伦尼乌斯公式。

$$K=A\exp(-E_a/RT)$$

式中: $K$ 为反应的速率系(常)数; $E_a$ 被称为活化能,是分子从常态转变为容易发生化学反应的活跃状态所需要的能量; $A$ 被称为指前因子,是一个只由反应本性决定而与反应温度及系统中物质浓度无关的常数,与 $K$ 具有相同的量纲。 $E_a$ 和 $A$ 是化学动力学中极重要的2个参数。 $R$ 为摩尔气体常数, $T$ 为热力学温度。

当化学反应一定时, $E_a$ 、 $A$ 和 $R$ 是几乎不变的,反应速率由 $T$ 决定,即 $T$ 上升,反应速率加快,煤在温度上升的过程中(即只在温度的影响作用下发生变质作用的过程中)产生气体的速率也会相应加快。当煤在温度不变,受到应力作用时,煤的化学结构发生了改变,这表现在公式中即改变了 $E_a$ ,如韧性变形作用,由于应变能的加入使煤发生反应所需的最小能量降低,反应的速率系数就相应加快。从理论上说明,变形作用也会相应地加快产气速率,即变形作用起到了与温度相同的产气效果。

## 3 前人实验与成果探讨

煤的高温高压变形实验相对岩石和矿物的高温高压实验起步较晚,表1中对近年来煤的高温高压实验及其成果进行了概括。这些实验的成果主要集中在温压条件及应力对镜质组反射率变化的影响。

通过研究国内外煤的高温高压变形实验,发现实验过程中样品均产气,但由于这些实验中所设计的温压条件相对较高,有的远远高于煤样品的热解甚至裂解起始温度,再加之煤的热解及高温裂解是煤层气的主要成因这一认识,众多学者对煤的高温高压变形实验中产气现象有所忽视,并对在实验过程中将产生的气体排出尚未进行深入研究。值得注意的是,在周建勋等<sup>[16]</sup>的实验中出现了强烈产气现象,Mastalerz等<sup>[5]</sup>在实验中发现煤静水压力条件下样品产气量与温度并未表现出明显的相关性。

为了排除煤的热解成因产气的干扰,探索超量煤层气的来源,侯泉林课题组在2011年自行设计了

表 1 近年来煤的高温高压变形实验成果总结  
Table 1 Coal high-temperature and high-pressure deformation experimental results of recent years

实验者	Bustin 等 <sup>[14]</sup>	Ross 等 <sup>[53]</sup>	周建勋 等 <sup>[15-17,54]</sup>	Mastalerz 等 <sup>[55]</sup>	Wilks 等 <sup>[56]</sup>	Dalla 等 <sup>[57]</sup>	姜波 等 <sup>[19]</sup>	刘俊来 等 <sup>[58]</sup>	杨光 等 <sup>[59-61]</sup>	李会军 <sup>[48]</sup>
实验时间/年	1986	1990	1993 1994 1999	1993	1993	1997	1997	2005	2005 2006 2008	2011
实验性质	变形实验	变形实验	变形实验	静水压力共轴变形实验	简单剪切与纯剪切	高压实验	变形实验	变形实验	变形实验	次高温变形实验
温度 /°C	350~500	300~600	350~700	400~800 250~600	600~900	200~350	200~700	200~500	25~150	50~200
围压/MPa	500~800	500	400~600	200~500	600~1000	50~2000	250~650	200~500	25~100	30~75
应变 量/%	5~33	5~33	10~30	0~50	0~49		5~33	10	10	9
应变 速率 /s <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>-6</sup>		10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-6</sup>	5×10 <sup>-6</sup>	5×10 <sup>-6</sup>	0.5×10 <sup>-5</sup> ~4×10 <sup>-6</sup>
实验 成果	高温高、差异应力对 R <sub>0</sub> 的影响	应变能在石墨化进程中的作用	变形对 R <sub>0</sub> 等的影响	静水压力下对 R <sub>0</sub> 、产气影响及共轴变形条件下对 R <sub>0</sub> 的影响	纯剪切与简单剪切在石墨化中的作用及对 R <sub>0</sub> 的影响	压力对 R <sub>0</sub> 的影响	变形对 R <sub>0</sub> 、微观结构、化学结构等的影响	不同温压条件下煤岩的强度具有显著变化,且温度效应大于压力效应	不同温压条件下煤岩的表现形态及对煤岩强度与煤层气解析吸附的影响	设计高煤级实验,确保实验过程产气为变形所致

注:R<sub>0</sub>为煤的镜质组反射率

一套煤次高温高压实验方法,并对产生的气体进行了收集和测试分析,测试结果表明实验中收集到的气体主要为 CO<sup>[48]</sup>。本文对该实验流程进行了总结,如图 2 所示。煤次高温高压实验从实验层面初步证明了变形作用不仅造成煤物理结构的变化,也能引起煤化学大分子结构的变化,并产生气体。Xu 等<sup>[62]</sup>从计算量子化学的观点,进一步解释了在煤变形的过程中机械能转变为应变能,在应变能累积的过程中,通过旧键的断裂及新键的形成产生了 CO。

然而,由于是探索性实验,实验的选择和设计尚欠周全。为了实验能更好地探索变形作用对煤产气的制约机理,尽可能地避免温度的影响,样品选择了沁水盆地的中一高煤级的无烟煤,认为其热裂解的起始温度较高,是进行煤高温高压变形实验

的最佳样品。但是,从典型烟煤(低煤阶)的热解过程可知,烟煤在 300°C 时才开始有气体解析出来<sup>[63]</sup>,并且随着煤级的增高,析出气体所需温度也相应增高,那么无烟煤(中一高煤阶)析出气体的温度应该远高于 300°C。在此次探索性实验中设计的温度为 50~200°C,远低于烟煤解析出气体的温度,设计的温度同样对烟煤有效,因此仅为了避免温度的影响而只选择无烟煤,有些不够全面。

#### 4 超量煤层气的赋存状态

超量煤层气的赋存状态也一直是相关研究者关注的重点,但是目前还远远没有清楚的认识。

脆性变形和韧性变形都可改变煤的孔隙结构参数和渗透率,但是不同类型的构造煤孔隙参数和

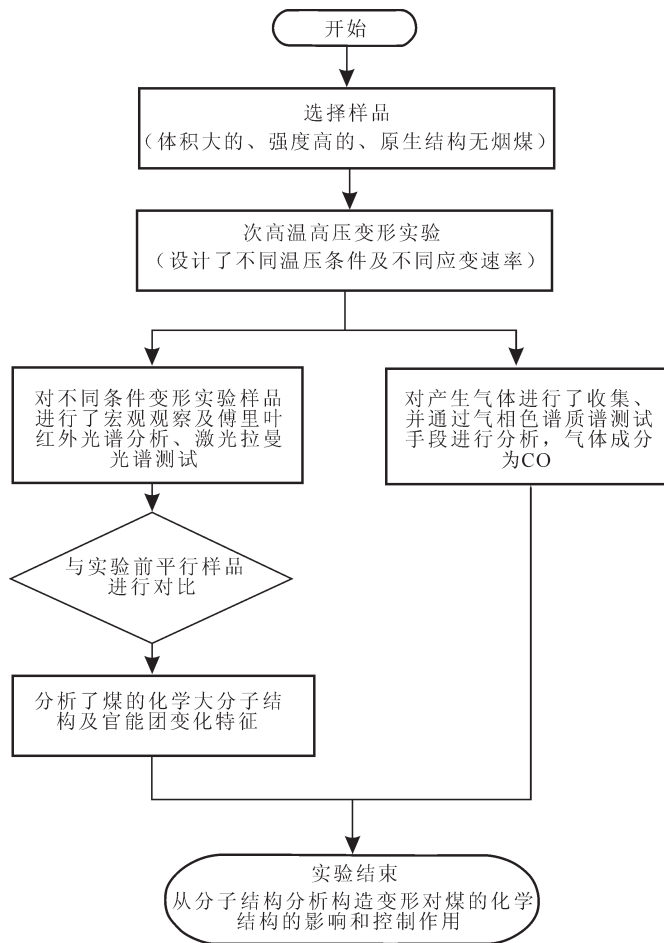


图2 煤次高温高压实验流程设计(据参考文献[48]修改)

Fig. 2 Flowchart design of coal experiments at less high temperature

渗透率变化又有区别,变形较强的构造煤与原生构造煤或变形极弱的构造煤相比渗透率明显增高<sup>[64]</sup>。高分辨率透射电镜技术的引入促使构造煤纳米级孔隙(<100nm)的发现,该孔隙是瓦斯的主要吸附空间,从脆性变形到韧性变形,累计孔容、总比表面积及液氮吸附量随着变形的增强迅速增加<sup>[65]</sup>。但是通过煤层物性的改变所提高的吸附气体的能力有限,不足以解释超量煤层气的赋存。

Alexeev等<sup>[66-67]</sup>通过氢谱核磁共振和X射线衍射技术研究,提出煤层气在煤中的赋存状态除了游离态、吸附态还可能存在固溶态。林红等<sup>[44-45]</sup>利用拉曼光谱研究脆、韧性变形构造煤时发现,在中、低变质构造煤中,从脆性到韧性变形D峰发生规律性变化,而D峰归属于分子单元间的缺陷,因此

推测变形中产生的煤层气可能会存在于这些次生结构缺陷中。此外,还有学者提出超临界气体吸附<sup>[68]</sup>和类似于天然气水合物的笼型晶体化合物储存形态<sup>[69-72]</sup>。但到目前为止,这些观点还处于推测阶段,尚未得到证实。

## 5 讨论与认识

### 5.1 讨论

煤在构造应力作用下,发生严重变形时,能否产生大量的气体,并最终导致瓦斯突出的问题一直困扰着人们。从前人研究来看,煤在变形过程中确实能够产生气体,但能否产生甲烷与产生如此巨量的气体还从未有科学验证。次高温高压变形产气实验中选取的样品为高度变质的无烟煤,煤结构中键能较弱的烷烃侧键已经基本在热解和裂解过程中脱去,因此实验过程中只收集到了CO,而没有得到CH<sub>4</sub>。

低煤阶煤中含有大量低键能烷烃侧链,在变形作用过程中最容易脱落,并发生大分子化学结构的变化,这些变化能否产生气体,产生的气体又是什么气体,有何产气规律,还需要更多实验证明。

为了更好地反映出不同煤阶的煤在变形作用下的产气及其变化特征,应该选取各煤级原生煤进行次高温高压实验,并结合量子化学等现代化学理论和实验手段对比实验前后的结果数据,对产生气体的来源、能量、机理等作进一步可行的探索。

### 5.2 几点认识

(1)在脆性变形机制作用下,随着变形程度的增加,热能逐渐积累,分子运动速度加快,动能增加,使煤中键能较弱的脂肪官能团和芳核侧链等断裂脱落、降解、有序度增加及产生CH<sub>4</sub>等气体分子,但煤的化学结构仍处于稳态,不易发生煤与瓦斯突出。在韧性变形机制作用下,主要使机械能转化为应变能,芳香层片通过结构单元位错或层片滑移等过程,一方面使芳环及芳香层片间产生次生结构缺陷,有序度降低;另一方面使芳核裂解,分子运动速度加快,侧链小分子脱落,产生一些小分子(如CH<sub>4</sub>-等),并存在于煤的次生结构缺陷中,且伴随此

过程储存了大量处于非稳态的应变能,当维持其平衡的条件被打破时,巨大的应变能突然释放,同时小分子便会以煤层气的形式从次生结构缺陷中释放出来,发生煤与瓦斯突出。

(2)超量煤层气的生成机理和赋存状态至今没有得到合理的解释。笔者认为超量煤层气难以理解,主要问题在于对煤层气的传统物理吸附状态认识的局限性。这些超量煤层气的存在方式可能不是物理吸附于煤体中,而是以化学键的形式与煤分子结合,当维持条件被打破时,则产生大量的煤层气。可在下一步工作中通过煤的吸附解析实验加以论证。

(3)为解决超量煤层气及其赋存状态问题,可通过煤的次高温高压实验(温度一定低于煤的热解及裂解产气的温度,排除煤的热解及裂解产气影响)验证煤在变形过程中是否产气,并通过不同变质程度煤的变形产气产量及种类进行对比和分析,为进一步证明煤变形过程中产生气体及气体在煤中的赋存状态提供实验证明。

## 参考文献

- [1]Famer I W, Pooley F D. A hypothesis to explain the occurrence of outbursts in coal, based on a study of West wales outburst coal[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 1967, 4: 189-193.
- [2]Shepherd J, Rixon L K, Griffiths L. Outbursts and geological structures in coal mines: A review[J]. Rock Mechanics Review, 1981, 18: 267-283.
- [3]彭立世,陈凯德. 顺层滑动构造与瓦斯突出机制[J]. 焦作矿院学报(校庆专辑), 1988: 156-164.
- [4]侯泉林,张子敏. 关于糜棱煤概念之探讨[J]. 焦作矿业学院学报, 1990, 2: 21-26.
- [5]曹运兴,彭立世,侯泉林. 顺煤层断层的基本特征及其地质意义[J]. 地质评论, 1993, 39(6): 522-528.
- [6]曹运兴,彭立世. 顺煤层断层的基本类型及其对瓦斯突出带的控制作用[J]. 煤炭学报, 1995, 20(4): 413-417.
- [7]琚宜文,王桂梁. 煤层流变及其与煤矿瓦斯突出的关系——以淮北海孜煤矿为例[J]. 地质论评, 2002, 48(1): 96-105.
- [8]王志荣,郎东升,刘士军,等. 豫西芦店滑动构造区瓦斯地质灾害的构造控制作用[J]. 煤炭学报, 2006, 31(5): 553-557.
- [9]王佑安,杨思敬. 煤和瓦斯突出危险煤层的某些特征[J]. 煤炭学报, 1980, 1: 47-53.
- [10]吴俊. 突出煤的显微结构及表面特征研究[J]. 煤炭学报, 1987, 2: 40-46.
- [11]李康,钟大赉. 煤岩的显微构造特征及其与瓦斯突出的关系[J]. 地质学报, 1992, 66(2): 148-156.
- [12]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.
- [13]张双全. 煤化学[M]. 徐州:中国矿业大学出版社, 2004: 42-45, 52-53.
- [14]Bustin R M, Ross J V, Moffat I. Vitrinite anisotropy under differential stress and high confining pressure and temperature[J]. International Journal of Coal Geology, 1986, 6(4): 343-351.
- [15]周建勋,邵震杰,王桂梁. 煤光性组构的实验变形研究[J]. 科学通报, 1993, 38: 147-150.
- [16]周建勋,王桂梁,邵震杰. 煤的高温高压实验变形研究[J]. 煤炭学报, 1994, 19(3): 324-332.
- [17]周建勋,邵震杰,王桂梁. 实验变形煤的光性组构分析[J]. 地质科学, 1994, 29(3): 276-290.
- [18]Ross J V, Bustin R M. Vitrinite anisotropy resulting from simple shear experiments at high temperature and high confining pressure[J]. International Journal of Coal Geology, 1997, 33: 152-168.
- [19]姜波,金法礼,周强,等. 煤镜质组反射率光性组构变形实验研究[J]. 煤田地质与勘探, 1997, 25(2): 11-15.
- [20]Levine J R, Davis A. Optical anisotropy of coals as an indicator of tectonic deformation: Broad Top Coal Field, Pennsylvania[J]. Geological Society American Bulletin, 1984, 95(1): 100-108.
- [21]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), 2006, 36(1): 59-68.
- [22]张玉贵,张子敏,张小兵,等. 构造煤演化的力化学作用机制[J]. 中国煤炭地质, 2008, 20(10): 11-14.
- [23]张小兵,张子敏,张玉贵,等. 力化学作用与构造煤结构[J]. 中国煤炭地质, 2009, 21(2): 10-14.
- [24]曹代勇,李小明,魏迎春,等. 构造煤与原生结构煤的热解成烃特征研究[J]. 煤田地质与勘探, 2005, 33(4): 39-41.
- [25]Cao Y X, Davis Alan, Liu R X, et al. The influence of tectonic deformation on some geochemical properties of coals—a possible indicator of outburst potential[J]. International Journal of Coal Geology, 2003, 53(2): 69-79.
- [26]张玉贵,张子敏,曹运兴. 构造煤结构与瓦斯突出[J]. 煤炭学报, 2007, 32(3): 281-284.
- [27]刘文汇,徐永昌,张守春,等. 一种新的成烃机制——力化学作用及其实验证据[J]. 沉积学报, 2000, 18(2): 314-318.
- [28]曹运兴,张玉贵,李凯琦,等. 构造煤的动力变质作用及其变化规律[J]. 煤田地质与勘探, 1996, 24(4): 15-17.
- [29]姜波,秦勇. 高煤级构造煤的XRD结构及其构造地质意义[J]. 中国矿业大学学报, 1998, 27(2): 115-118.
- [30]姜波,秦勇. 实验变形煤结构的<sup>13</sup>C NMR特征及其构造地质意义[J]. 地球科学, 1998, 23(6): 579-582.
- [31]姜波,秦勇. 实验变形煤结构演化的电子顺磁共振研究[J]. 长春科技大学学报, 1998, 2(4): 411-416.
- [32]姜波,秦勇,金法礼,等. 高温高压下煤超微构造的变形特征[J]. 地质科学, 1998, 3(1): 17-24.
- [33]姜波,秦勇,金法礼. 高温高压实验变形煤XRD结构演化[J]. 煤炭学报, 1998, 23(2): 188-193.

- [34]姜波,秦勇. 变形煤镜质组反射率演化的地化机理及其地质意义[J]. 煤田地质与勘探, 1999, 27(5): 19-22.
- [35]姜波,秦勇. 变形煤的EPR结构演化及其构造地质意义[J]. 高校地质学报, 1999, 5(3): 334-339.
- [36]郭德勇,韩德馨. 构造煤的电子顺磁共振实验研究[J]. 中国矿业大学学报, 1999, 28(1): 94-97.
- [37]蒋建平,罗国煜,康继武. 煤X射线衍射与构造煤变质浅议[J]. 煤炭学报, 2001, 26(1): 31-34.
- [38]琚宜文,姜波,侯泉林,等. 构造煤<sup>13</sup>C NMR谱及其结构成分的应力效应[J]. 中国科学(D辑), 2005, 5(9): 847-861.
- [39]琚宜文,姜波,侯泉林,等. 构造煤结构成分应力效应的傅里叶变换红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(8): 1216-1220.
- [40]李小明,曹代勇,张守仁,等. 构造煤与原生结构煤的显微傅里叶红外光谱特征对比研究[J]. 中国煤田地质, 2005, 17(3): 9-11.
- [41]李小明,曹代勇. 不同变质类型煤的电子顺磁共振特征对比分析[J]. 现代地质, 2009, 23(3): 531-534.
- [42]李小明,曹代勇,张守仁,等. 不同变质类型煤的XRD结构演化特征[J]. 煤田地质与勘探, 2003, 31(3): 5-7.
- [43]姜波,秦勇,琚宜文,等. 构造煤化学结构演化与瓦斯特性耦合机理[J]. 地质前缘, 2009, 16(2): 262-271.
- [44]林红,琚宜文,侯泉林,等. 脆、韧性变形构造煤的激光Raman光谱特征及结构成分响应[J]. 自然科学进展, 2009, 19(10): 1117-1125.
- [45]林红. 构造煤的化学结构、同位素特征及其应力效应研究——以淮北煤田为例[D]. 北京:中国科学院研究生院硕士学位论文, 2010.
- [46]李小诗,琚宜文,侯泉林,等. 构造变形作用对煤岩大分子结构的影响——以构造煤镜质组分离为例[J]. 煤炭学报, 2010, 35(8): 150-157.
- [47]琚宜文,林红,李小诗,等. 煤岩构造变形与动力变质作用[J]. 地质前缘, 2009, 16(1): 158-166.
- [48]李会军. 煤的变形行为及其产气机理研究——以沁水盆地南部为例[D]. 北京:中国科学院研究生院硕士学位论文, 2011.
- [49]李小诗. 两淮煤田构造煤大分子——纳米级孔隙结构演化特征及其变形变质机理[D]. 北京:中国科学院研究生院博士学位论文, 2011.
- [50]李小诗,琚宜文,侯泉林,等. 煤岩变质变形作用的谱学研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(8): 2176-2182.
- [51]侯泉林,李会军,范俊佳,等. 构造煤结构与煤层气赋存研究进展[J]. 中国科学(D辑), 2012, 42(10): 1487-1495.
- [52]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(11): 1755-1763.
- [53]Ross J V, Bustin R M. The role of strain-energy in creep in graphitization of anthracite[J]. Nature, 1990, 343: 58-60.
- [54]周建勋. 变形对有机质成熟度影响的实验初步研究[J]. 石油实验地质, 1999, 21(3): 273-277.
- [55]Mastalerz M, Wilks K R, Bustin R M, et al. The effect of temperature, pressure and strain on carbonization in high-volatile bituminous and anthracitic coals[J]. Organic Geochemistry, 1993, 20: 315-325.
- [56]Wilks S K, Mastalerz M, Ross J V, et al. The effect of experimental deformation on the graphitization of Pennsylvania anthracite[J]. International Journal of Coal Geology, 1993, 24: 347-369.
- [57]Dalla Torre M, Ferreiro Mahlmann R, Ernst W G. Experimental study on the pressure dependence of vitrinite maturation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(14): 2921-2928.
- [58]刘俊来,杨光,马瑞. 高温高压试验变形煤流动的宏观与微观力学表现[J]. 科学通报, 2005, 50(增刊): 56-63.
- [59]杨光,刘俊来,马瑞. 沁水盆地煤岩高温高压实验变形分析[J]. 天然气工业, 2005, 25(1): 70-73.
- [60]杨光,刘俊来,马瑞. 沁水盆地煤岩高温高压实验变形分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, 36(3): 1335-1340.
- [61]杨光,刘俊来. 鄂尔多斯盆地煤岩变形与煤储层特性关系的实验研究[J]. 地质学报, 2008, 82(10): 1335-1340.
- [62]Xu R T, Li H J, Guo C C, et al. The mechanism of gas generation during coal deformation: Preliminary observations[J]. Fuel, 2014, 117: 326-330.
- [63]郭崇涛. 煤化学[M]. 北京:化学工业出版社, 1992.
- [64]琚宜文,侯泉林,姜波,等. 构造煤结构与储层物性[J]. 第六届国际煤层气研讨会, 2006: 32-38.
- [65]琚宜文,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.
- [66]Alexeev A D, Ulyanova E V, Starikov G P, et al. Latent methane in fossil coals[J]. Fuel, 2004, 83(10): 1407-1411.
- [67]Alexeev A D, Vasylenko T A, Ulyanova E V. Phase states of methane in fossil coals[J]. Solid State Communications, 2004, 130(10): 669-673.
- [68]Yang C M, Noguchi H, Murata K, et al. Highly ultramicroporous single-walled carbon nanohorn assemblies[J]. Advanced Materials, 2005, 17(7): 866-870.
- [69]吴强,李成林,江传力,等. 瓦斯水合物生成控制因素探讨[J]. 煤炭学报, 2005, 30(5): 283-287.
- [70]吴强,张保勇,王永敬. 煤层存在瓦斯水合物的可能性[J]. 黑龙江科技学院学报, 2006, 16(3): 135-138.
- [71]于洪观,宋吉勇,李延席,等. 煤层中甲烷水合物存在可能性探讨[J]. 天然气工业, 2006, 26(8): 41-44.
- [72]李祥春,何学秋,聂百胜. 甲烷水合物在煤层中存在的可行性[J]. 天然气工业, 2008, 28(3): 130-132.