

黏土矿物类型对煤力学非均质性影响的分子机制

张 彬^{1,2,3}, 孙蓓蕾^{2,4}, 王德璋³, 康天合¹, 冯智杰⁵, 李立功⁶, 李昊洋¹, 梁晓敏¹, 朱文庆¹, 张俊爽²

(1. 太原理工大学 原位改性采矿教育部重点实验室, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 3. 晋能控股装备制造集团有限公司, 山西 晋城 048006; 4. 太原理工大学 煤与煤系气地质山西省重点实验室, 山西 太原 030024; 5. 山西世德孙家沟煤矿有限公司, 山西 忻州 036600; 6. 太原理工大学 经济管理学院, 山西 太原 030024)

摘 要:煤层气是我国重要的非常规天然气资源, 但无机矿物影响下的煤储层具有强烈的力学非均质性, 存在已成功使用的工程技术在其他煤层气井不适用的情况, 深入研究煤中无机矿物与有机质的相互作用及其对煤力学非均质性的影响机制具有重要的意义。利用分子模拟对比分析了高岭石、伊利石和蒙脱石 3 种典型黏土矿物与无烟煤有机质的相互作用范围、位置和强度及差异性, 阐明了不同黏土矿物对煤孔隙率的影响规律, 揭示了煤力学非均质对黏土矿物类型的响应特征。结果表明: 高岭石或伊利石与煤有机质的径向分布函数呈双峰特性, 同时存在氢键作用和范德华力, 而蒙脱石的径向分布函数呈单峰分布, 相互作用以范德华力为主, 占总能量变化的 89.36%, 不存在氢键作用; 矿物分子进入到煤有机质后会相互堆叠填充, 形成具有一定的非均质性且形状不规则的纳米孔隙结构, 相同矿物含量下, 含不同矿物类型煤的孔隙率大小顺序为: 蒙脱石>伊利石>高岭石; 黏土矿物与煤有机质的相互作用强度主要取决于黏土矿物分子的尺寸, 呈反比例关系; 不同高岭石含量下, 无烟煤的体积模量、弹性模量和剪切模量非均质性可分为 5 个部分, 存在变异性极高的区域, 而含伊利石和含蒙脱石无烟煤除了剪切模量存在高变异区域, 其他力学参数均处于低变异范围以下, 高岭石对无烟煤力学非均质的影响程度要大于伊利石和蒙脱石的影响。研究成果将为预测煤储层力学性质的变化规律且根据煤中不同黏土矿物特征有针对性的制定储层改造措施和开发方案提供力学依据。

关键词: 无烟煤; 黏土矿物类型; 力学性质; 非均质性; 分子模拟

中图分类号: TU447 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)05-2567-14

Molecular mechanism of influence of clay mineral types on coal mechanical heterogeneity

ZHANG Bin^{1,2,3}, SUN Beilei^{2,4}, WANG Dezhang³, KANG Tianhe¹, FENG Zhijie⁵, LI Ligong⁶, LI Haoyang¹, LIANG Xiaomin¹, ZHU Wenqing¹, ZHANG Junshuang²

(1. Key Laboratory of In-situ Property-improving Mining of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Jinneng Holding Equipment Manufacturing Group, Jincheng, 048006, China; 4. Key Laboratory of Coal and Coal Measure Gas Geology in Shanxi Province, Taiyuan 030024, China; 5. Shanxi Shide Sunjiagou Coal Mine Co., Ltd., Xinzhou 036600, China; 6. College of Economics and Management, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Coalbed methane is an important unconventional natural gas resource in China, but coal reservoirs under the influence of inorganic minerals have strong mechanical heterogeneity, and there are situations where successfully used en-

收稿日期: 2024-06-10 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0652

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2021YFC2902002); 国家自然科学基金资助项目 (42372203, 42302202)

作者简介: 张 彬 (1988—), 男, 天津人, 副研究员, 硕士生导师。E-mail: zhangbin@tyut.edu.cn

通讯作者: 孙蓓蕾 (1984—), 女, 山西曲沃人, 教授, 博士生导师。E-mail: sunbeilei@tyut.edu.cn

引用格式: 张彬, 孙蓓蕾, 王德璋, 等. 黏土矿物类型对煤力学非均质性影响的分子机制[J]. 煤炭学报, 2025, 50(5): 2567-2580.

ZHANG Bin, SUN Beilei, WANG Dezhang, et al. Molecular mechanism of influence of clay mineral types on coal mechanical heterogeneity[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(5): 2567-2580.



移动阅读

gineering technologies are not applicable to other coalbed methane wells. In depth research on the interaction between inorganic minerals and organic matter in coal and their impact on coal mechanical heterogeneity is of great significance. Molecular simulation was used to compare and analyze the interaction range, location, strength, and differences between three typical clay minerals, kaolinite, illite, and montmorillonite, and anthracite organic matter. The influence of different clay minerals on coal porosity was elucidated, and the response characteristics of coal mechanical heterogeneity to clay mineral types were revealed. The results showed that the radial distribution function of kaolinite or illite with coal organic matter exhibited a bimodal characteristic, with both hydrogen bonding and van der Waals forces present. In contrast, the radial distribution function of montmorillonite showed a unimodal distribution, with van der Waals forces being the main interaction, accounting for 89.36% of the total energy change, and no hydrogen bonding was observed; After entering the organic matter of coal, mineral molecules will stack and fill each other, forming a nano pore structure with certain heterogeneity and irregular shape. Under the same mineral content, the pore size order of coal containing different mineral types is: montmorillonite > illite > kaolinite; The strength of the interaction between clay minerals and coal organic matter mainly depends on the size of clay mineral molecules, which is inversely proportional; Under different kaolin contents, the heterogeneity of the bulk modulus, elastic modulus, and shear modulus of smokeless coal can be divided into five parts, with areas of extremely high variability. However, smokeless coal containing illite and montmorillonite, except for areas of high variability in shear modulus, all other mechanical parameters are below the low variability range. The influence of kaolin on the mechanical heterogeneity of smokeless coal is greater than that of illite and montmorillonite. The research results will provide a mechanical basis for predicting the changes in the mechanical properties of coal reservoirs and developing targeted reservoir modification measures and development plans based on the characteristics of different clay minerals in coal.

Key words: anthracite coal; clay mineral type; mechanical properties; heterogeneity; molecular simulation

0 引 言

作为一种非常规天然气资源,煤层气的开发利用是满足我国清洁能源需求的重要途径之一^[1]。随着“十四五”期间煤层气资源勘探开发理论技术的持续突破使得山西、陕西、四川、新疆等多个地区取得了良好的产气效果^[2]。然而,我国煤储层具有明显的非均质性^[3],导致地质条件复杂、变化大,严重制约了已成功使用的工程技术在其他煤层气井的推广应用,如郑庄区块采用与已成熟的樊庄区块相同的技术,但平均单井产气量仅为樊庄区块的 50%^[4];保德区块的 875 口排采井中,日产气量大于 5 000 m³ 的仅占 4%、日产气量在 2 600~5 000 m³ 的占 16%、日产气量小于 2 600 m³ 的占 80%^[5]。因此,研究煤的非均质性对于揭示煤储层的变化规律,针对不同地质条件提出合理的煤层气开发方案具有重要的意义。

煤的力学性质是决定煤储层的压裂效果、渗透性、稳定性和煤层气产能的重要参数之一^[6]。现有的研究表明矿物成分能够显著影响煤的力学非均质性质,如邓博知等^[7]基于压入实验得出了矿物填充量越多,煤有机质和矿物组成混合物的力学性质越强,导致煤体微纳尺度的物理力学性质具有非均质性;LIU 等^[8]在研究硬煤与变形软煤大分子结构差异的过程中,发现

无机矿物对煤结构具有明显的影响,且硬无烟煤比较无烟煤含有更大的芳香环以及更少的羰基(C=O)和羟基(OH);韩雅婷和孙蓓蓓^[9]对不同煤级煤镜质组的力学和结构参数进行测试,得出镜质组的弹性模量在 0.66~7.58 GPa,且弹性模量随镜质组最大反射率和结构有序度的增加而增加,认为成熟度增加促使大分子结构排列紧密且分子间作用力增大,导致弹性模量也随之增大。可见,前人通过实验手段定性揭示了矿物对煤力学非均质的影响及其与煤大分子结构的关系。

由于在微观尺度具有直观分析和定量研究的优点^[10-11],分子模拟已成为了一种探究煤中有机质和矿物相互作用的有效手段。CHEN 等^[12]基于激光粒度分析仪、XRD、XPS 和扫描电子显微镜对煤有机质和黏土矿物的元素类型、含量和粒径的测试结果,分别建立了高岭石的超晶胞模型和淮南矿区的烟煤大分子模型,解释了煤中含氧官能团和苯环结构与高岭石表面的相互作用方式。ZHANG 等^[13]通过分子模拟研究了方解石和高岭石对焦煤力学性质的影响,发现矿物能够增强焦煤的脆性,且脆性指数随着矿物含量的增加而增大。

沁水盆地是我国煤层气开发的重要区域之一,其煤层主要的矿物成分为硅酸盐黏土矿物^[14]。因此,笔

者以蒙脱石、伊利石和高岭石 3 种典型的黏土矿物和无烟煤有机质为研究对象,运用分子模拟方法对比不同黏土矿物对煤纳米力学性质的影响规律,通过分析不同矿物分子与煤有机质相互作用过程中分布特征、孔隙率和能量演化规律,揭示黏土矿物类型对煤力学强度的影响机理。研究成果将为预测沁水盆地煤储层在不同黏土矿物类型下的力学非均质性,增强煤层气开发方案与地质条件的适应性提供科学依据。

1 模拟模型与模拟方法

1.1 模拟模型及其建模

1.1.1 无烟煤混合物建模的基本思路

考虑沁水盆地 15 号无烟煤主要是由有机质和硅酸盐黏土矿物组成的混合物,且黏土矿物含量均值为 12.81%^[15],属于内在矿物^[16]。因此包含不同黏土矿物类型无烟煤三维大分子结构模型的建模思路具体为:① 分别建立无烟煤有机质的平面模型以及蒙脱石、伊利石和高岭石 3 种黏土矿物的分子模型;② 将固定数量的有机质平面结构和不同数量的黏土矿物分子沿三维周期性组合,得到不同黏土矿物含量的无烟煤大分子结构模型;③ 将包含有机质以及不同类型和含量黏土矿物的煤大分子模型进行退火和结构优化处理,得到稳定构型,为后续模拟计算奠定模型基础。

1.1.2 有机质平面和矿物分子模型的选取

无烟煤有机质的平面模型采用之前课题组通过脱灰和多种手段综合表征处理得到的结构^[17],其分子式为 $C_{228}H_{77}N_3O_{13}S_3$,如图 1 所示。

蒙脱石和伊利石均是由两个硅氧四面体层中间夹一个铝氧八面体层而组成 2:1 型层状硅酸盐黏土矿物,其中蒙脱石的性质最为活跃,常在铝氧八面体发生晶格取代显电负性,通过静电吸附阳离子保持电中性,本文以常见的钠离子作为层间补偿阳离子形成钠蒙脱石,其理论化学式为 $Na_{0.75} \cdot nH_2O \{Si_{7.75}Al_{0.25}\}$

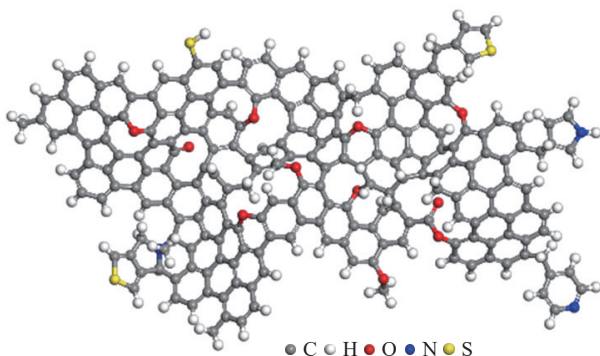


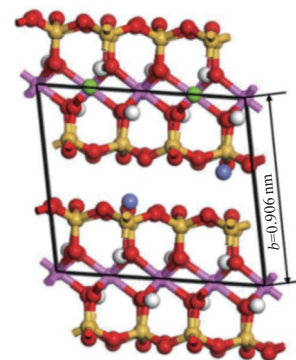
图 1 沁水盆地 15 号无烟煤的结构平面模型

Fig.1 Structural Plane Model of No. 15 Anthracite in Qinchui Basin

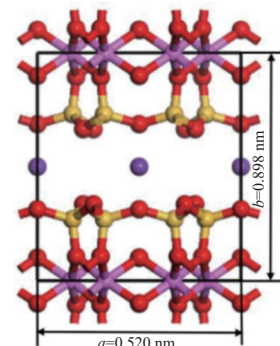
$[Al_{3.5}Mg_{0.5}]O_{20}(OH)_4$, 根据文献[18]中钠蒙脱石的基础参数建立分子模型,如图 2a 所示;伊利石常在硅氧四面体发生晶格取代显电负性,以钾离子中和,其理论化学式为 $KAl_4(Si_7Al)O_{20}(OH)$,参考文献[19]建立伊利石的分子模型,如图 2b 所示;高岭石是由铝氧八面体层和硅氧四面体层构成的 1:1 型二八面体层状硅酸盐结构,由桥氧连接,其理论化学式为 $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$,原子坐标取自 BISH 等^[20]通过低温 (1.5K) 中子衍射实验得到的数据,高岭石分子模型如图 2c 所示。3 种黏土矿物的晶胞参数见表 1。

1.1.3 煤大分子模型构建及其正确性验证

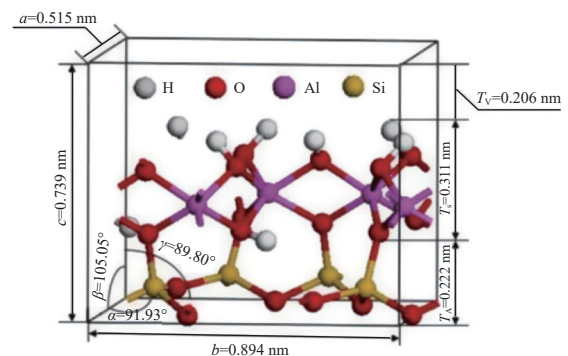
考虑沁水盆地 15 号煤的黏土矿物含量均值为 12.81%^[14],基于前人对无烟煤的三维建模经验^[15],通



(a) 锂蒙脱石



(b) 伊利石



(c) 高岭石

图 2 3 种典型黏土矿物的晶体结构模型

Fig.2 Crystal structure models of three typical clay mineral

表 1 三种典型黏土矿物的晶胞参数
Table 1 Cell parameters of three typical Clay mineral

黏土矿物	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/(^{\circ})$	$\beta/(^{\circ})$	$\gamma/(^{\circ})$
蒙脱石	0.523	0.906	1 250	90.00	99.00	90.00
伊利石	0.520	0.898	1.023	90.00	101.57	90.00
高岭石	0.515	0.894	0.739	91.93	105.05	89.80

过 Materials Studio 分子模拟软件中的 Amorphous Cell Calculation 模块,将 5 个有机质平面结构模型分别与不同数量的蒙脱石、伊利石和高岭石分子按照比例随机混合建立煤大分子结构模型,具体方案见表 2。最后,利用 Forcite 模块进行 Anneal(退火)和 (Geometry optimization) 结构优化^[21],得到包含不同黏土矿物类型和含量煤大分子结构的最稳定构型。

表 2 不同黏土矿物分子数量的煤大分子结构模型
Table 2 Structural models of coal macromolecules with different numbers of clay mineral molecules

黏土矿物	矿物分子数量/个	煤大分子结构模型的矿物含量/%	密度/(g·cm ⁻³)
蒙脱石	0	0	1.526
	1	15.5	1.593
	2	26.8	1.698
伊利石	0	0	1.526
	1	6.9	1.612
	2	12.8	1.651
	3	18.1	1.690
	4	22.8	1.694
高岭石	0	0	1.526
	1	3.5	1.551
	2	6.7	1.583
	3	9.7	1.632
	4	12.5	1.645
	5	15.2	1.666
	6	17.7	1.684
	7	20.0	1.697

由于构建的模拟模型是分子模拟结果可靠性的基础,因此需要将模拟数据与前人的研究成果进行对比验证^[22],确保模型的正确性。通过 Forcite 模块的 Dynamics 程序进行总时长 200 ps 的 NPT 系综动力学模拟^[23],得到了不同黏土矿物类型及含量下煤大分子结构的密度,见表 2。可见,在本模拟方案下,所构建的无烟煤模型密度为 1.526~1.698 g/cm³,符合前人通过自然伽马测井测定的密度 (1.39~1.76 g/cm³)^[24]和理论计算得到的无烟煤密度 (1.3~1.7 g/cm³)^[25]。

ZHANG 等^[13]按照无烟煤平面模型:高岭石分子=1:2 的比例,构建了含 24.18% 高岭石的无烟煤大分子模型,这与笔者通过将无烟煤平面模型:高岭石分子=1:1.4 得到的含 20% 高岭石的无烟煤大分子模型相差不大。此外,基于桥键相连的煤芳香结构体系组成了“煤大分子结构的基本单元”的认识,雷蕾等^[26]利用高分辨率透射电镜得出了 C 原子数量与六边形芳香片层长度参数的关系,拟合曲线如图 3 所示。可见,六边形芳香片层长度参数随 C 原子数量的增加呈对数 $L=0.586\ 1\ln n-1.092$ 规律增大,将所构建无烟煤平面模型的 C 原子数 (228) 带入到拟合公式中得到六边形芳香片层长度为 2.090 nm,而所建立无烟煤大分子结构模型的长度为 2.74 nm,略高于试验结果。这是由于试验中仅考虑了碳原子构成的芳香结构,而分子模拟还考虑了氢、氮、氧和硫等原子且煤大分子结构模型中还具有一定的孔隙,模拟与试验结果处于同一数量级,认为该模型是合理的,这在其他分子模拟的研究中具有相似的现象^[27]。

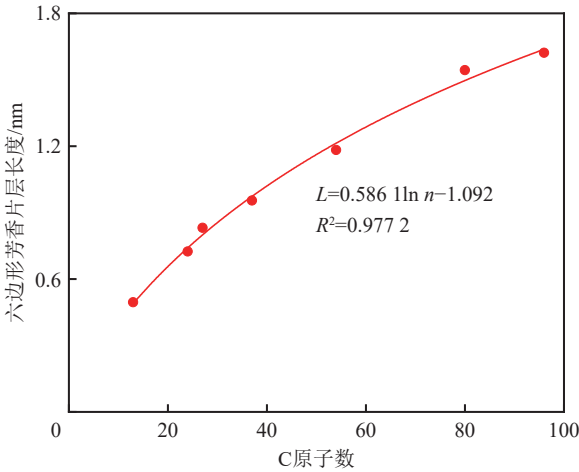


图 3 C 原子数量与六边形芳香片层长度参数的拟合曲线^[26]
Fig.3 Fitting curve between the number of C atoms and the length parameter of hexagonal aromatic layers^[26]

1.2 分子动力学模拟

煤等各向异性材料的纳米尺度力学性质可以通过分子动力学方法模拟研究^[28],其基本方程为拉梅方程 (Lame equation),如式 (1) 所示。

$$\begin{cases} \delta_{11} = (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{11} + \lambda\varepsilon_{22} + \lambda\varepsilon_{33} \\ \delta_{22} = \lambda\varepsilon_{11} + (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{22} + \lambda\varepsilon_{33} \\ \delta_{33} = \lambda\varepsilon_{11} + \lambda\varepsilon_{22} + (\lambda + 2\mu)\varepsilon_{33} \\ \delta_{23} = 2\mu\varepsilon_{23} \\ \delta_{13} = 2\mu\varepsilon_{13} \\ \delta_{12} = 2\mu\varepsilon_{12} \end{cases} \quad (1)$$

其中, δ_{11} 、 δ_{22} 、 δ_{33} 、 δ_{23} 、 δ_{13} 和 δ_{12} 分别为不同方向

的应力, GPa; ε_{11} 、 ε_{22} 、 ε_{33} 、 ε_{23} 、 ε_{13} 和 ε_{12} 分别为不同方向的应变; λ 和 μ 分别为Lame常数, GPa。根据公式1可知所有方向上应力与应变的对应关系, 通过Voigt和等价处理表示法将拉梅方程转换为矩阵, 得到杨氏模量、体积模量、剪切模量和泊松比等力学参数与Lame常数间的数值关系^[29], 如式(2)所示。

$$\begin{cases} Y = \mu \left(\frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu} \right) \\ K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \\ G = \mu \\ \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \end{cases} \quad (2)$$

式中: Y 为弹性模量, GPa; λ 和 μ 分别为Lame常数, GPa; K 为体积模量, GPa; G 为剪切模量, GPa; ν 为泊松比。

通过Materials Studio软件的Forcite模块中Mechanical Properties程序, 基于静态方法(Static)对 X 和 Y 方向施加固定约束, Z 方向自由模拟煤大分子构型的单轴拉伸和纯剪切状态, 得到不同黏土矿物类型和含量下煤大分子模型的Lame常数带入公式3中, 可求出无烟煤的力学参数。模拟力场选择已成功应用在煤和矿物等相关领域的COMPASS力场^[30, 31]。电子势和范德华势分别采用Ewald和Atom base方法, Quality为Customized, 截断半径取1.85 nm。

2 模拟结果及其分析

2.1 不同黏土矿物与煤有机质的相互作用

矿物对煤力学性质影响的主要原因是由于矿物分子进入煤有机质大分子后, 二者会发生相互作用, 改变煤的大分子结构和孔隙特征, 进而影响煤的力学性质。

2.1.1 相互作用范围

图4示出不同含量的蒙脱石分子、伊利石分子和高岭石分子与煤有机质的相互作用模型。可以看出, 不同类型的黏土矿物分子与煤有机质的相互作用范围存在一定的差异。在相同矿物含量下, 蒙脱石分子的尺寸最大(见表1), 导致其进入煤有机质的分子数量最少, 相互作用的范围也越小; 而高岭石分子的尺寸最小, 与煤有机质相互作用的数量最多, 作用位置和范围也最广; 伊利石与煤有机质的作用范围处于上述二者之间。相同矿物含量下3种黏土矿物分子与煤有机质相互作用的范围顺序为: 高岭石>伊利石>蒙脱石。综上所述, 相同矿物含量下不同类型黏土矿物分子与煤有机质的相互作用范围主要取决于黏土矿

物的分子尺寸, 即黏土矿物分子尺寸越小, 填充进入煤有机质发生相互作用的分子数量越多, 与有机质的作用范围也越广。这在其他实验研究中具有相似的现象, 如王艳芝等^[32]研究了 CaCO_3 添加量及粒径对复合材料力学性能的影响, 发现填充量相同时, 较细粒径 CaCO_3 比粗粒径 CaCO_3 具有更大比表面积, 更容易被聚丙烯复合材料吸附发生相互作用, 使得较细粒径 CaCO_3 有利于提高复合材料的力学强度, 且较细粒径 CaCO_3 的填充量越大, 复合材料的强度和韧性增大越明显。

2.1.2 相互作用位置

为进一步定量分析不同矿物分子与煤有机质相互作用过程中位置范围、作用力强弱和成键情况, 通过描述粒子密度与距离之间关系的通过径向分布函数(RDFs)研判相互作用力的类型, 其中范德华力的峰值范围为0.26~0.31 nm, 氢键作用力的峰值范围为0.31~0.50 nm^[33], 峰值越大相互作用力和有序性越强^[34], 其数学表达式为

$$g_{ij}(r) = \frac{dN}{4\pi\rho_j r^2 dr} \quad (3)$$

其中, dN 为从 r 到 $r+dr$ 的分子 j 的数量; ρ_j 为分子 j 的密度。图5a为笔者模拟方案中矿物含量最大情况下, 不同矿物分子与煤有机质的径向分布函数。可以看出, 高岭石或伊利石与煤有机质的径向分布函数整体呈双峰特性, 说明相互作用过程中同时存在范德华力(第一峰值)和氢键作用(第二峰值), 其中氢键作用要强于范德华力, 且有机质与高岭石的作用强度大于其与伊利石的作用强度; 而蒙脱石与煤有机质的径向分布函数则与前2种黏土矿物不同, 整体上呈单峰分布, 说明蒙脱石与煤有机质相互作用过程中以范德华力为主, 不存在氢键作用。可见, 径向分布函数的结果定量说明了煤有机质分子周围出现黏土矿物分子的概率、相互作用强度和有序性的排列顺序为: 高岭石>伊利石>蒙脱石, 这与图4中直观观测的结果相一致。

图5b—图5e示出3种黏土矿物分子与有机质中不同原子的径向分布函数曲线。可以看出, 3种黏土矿物分子与有机质的碳原子均存在明显的相互作用且相差不大, 与图4中观测到不同类型的黏土矿物分子进入煤有机质中均首先会与有机质的芳香碳骨架发生相互作用的发现具有较好的一致性; 其次, 高岭石或伊利石与氧原子的径向分布函数存在峰值, 且高岭石大于伊利石, 而蒙脱石与氧原子的径向分布函数不存在峰值, 说明高岭石或伊利石中的氢原子可能与

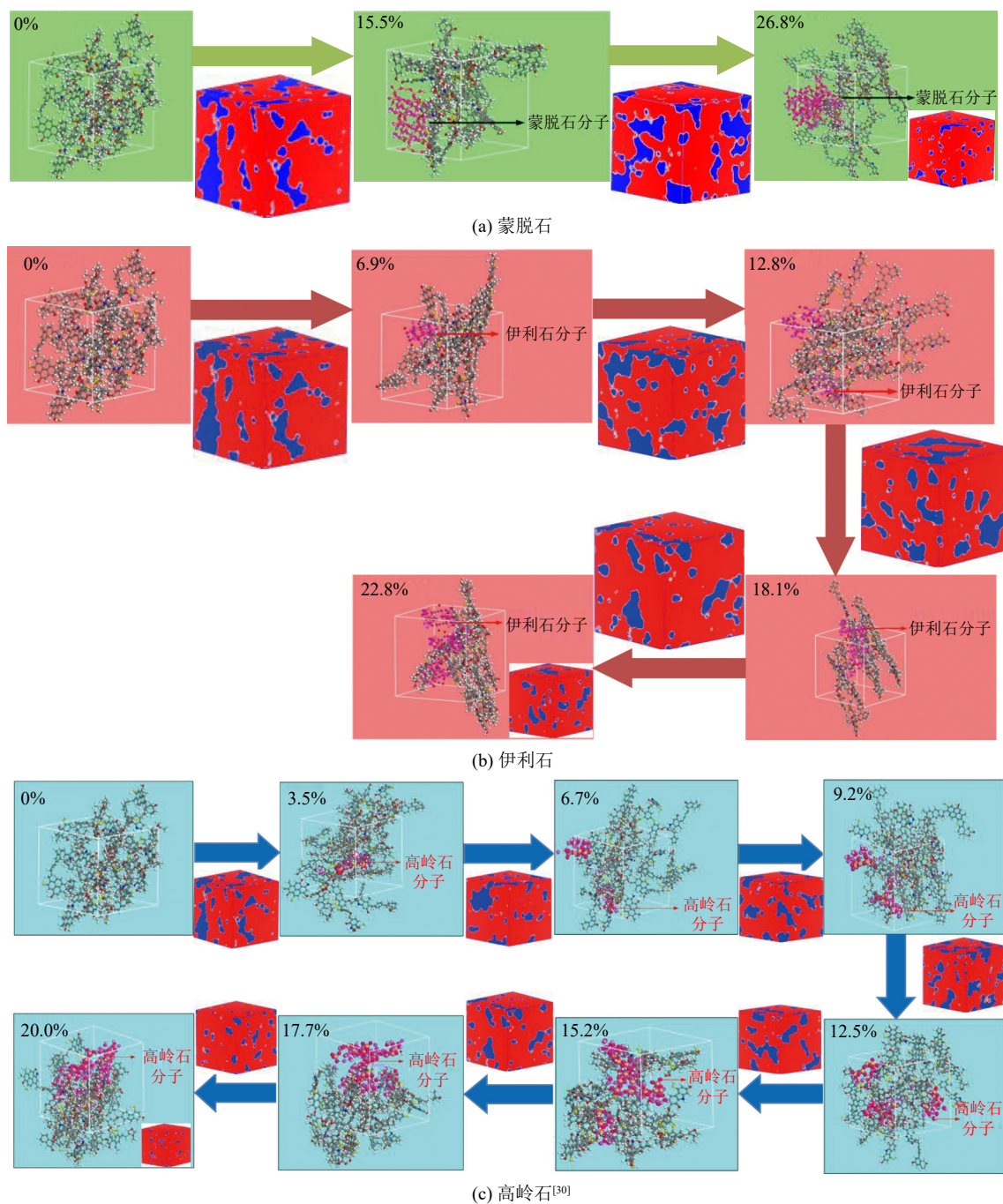


图 4 不同黏土矿物分子与煤有机质大分子相互作用模型

Fig.4 Interaction models between different clay mineral molecules and coal organic matter macromolecules

有机质的氧原子相互作用形成氢键,而蒙脱石则未能形成氢键,进一步解释了图 5a 中峰值分布特征;最后,黏土矿物分子与氢原子和硫原子的峰值较低。这说明矿物分子与煤有机质中的含氧官能团、芳香环骨架和含氮官能团具有较强的相互作用。

2.1.3 相互作用强度

为进一步定量分析不同黏土矿物分子与煤有机质间的相互作用强度,通过式 (4) 对相互作用能进行计算^[35]:

$$E_{\text{interaction}} = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (4)$$

式中: $E_{\text{intratraction}}$ 为煤有机质大分子和矿物分子的相互作用能, kJ/mol; E_{AB} 为煤有机质大分子和矿物混合物的总能量, kJ/mol; E_A 和 E_B 分别为煤有机质大分子和矿物分子的单点能, kJ/mol。

图 6 示出煤有机质与不同黏土矿物分子的相互作用能随矿物含量的变化曲线。3 种黏土矿物与煤有机质的相互作用能均随矿物含量的增加呈线性规律增大,从能量角度说明进入有机质中的黏土矿物分子越多,相互作用强度越大。另一方面,相同矿物含量下,3 种黏土矿物与煤有机质的相互作用能顺序为:高

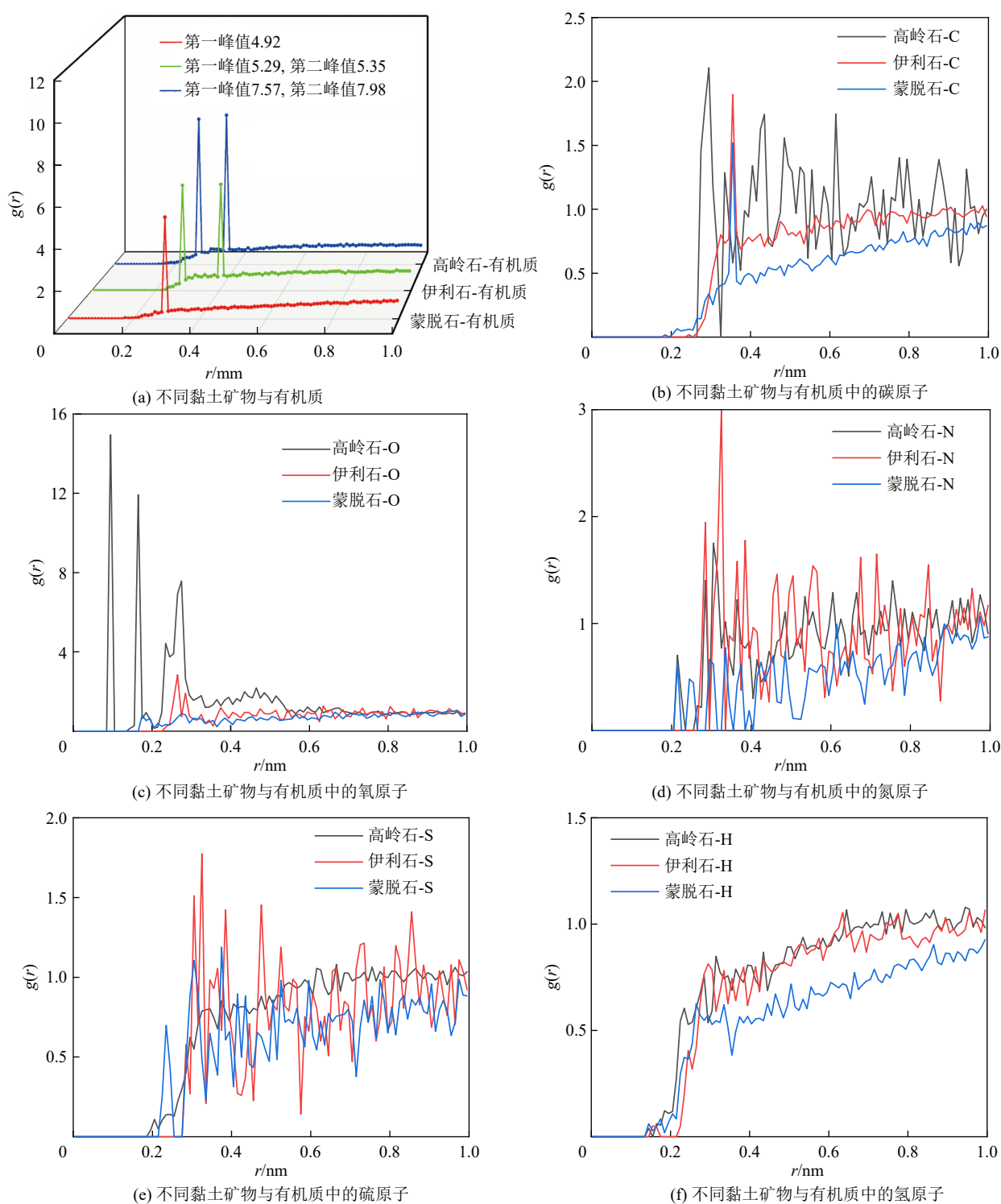


图5 不同黏土矿物分子与煤有机质及其原子间的径向分布函数

Fig.5 Radial distribution functions between different clay mineral molecules and coal organic matter and their atoms

岭石>伊利石>蒙脱石,这与图4中的径向分布函数规律相一致。

表3示出纯有机质及含不同黏土矿物无烟煤混合物模型的能量。可见,不同类型黏土矿物分子与煤有机质混合后的系统总能量均大于纯有机质的,说明不同类型的黏土矿物均能够增大煤的强度和抗变形能力。但不同类型黏土矿物对煤混合物模型能量

的影响却不尽相同,其中含20%高岭石的煤大分子结构和含22.8%伊利石的煤大分子结构与纯有机质相比,其成键能和非成键能均发生了较为明显的变化,进一步说明高岭石和伊利石在与煤有机质相互作用过程中同时存在范德华力和氢键作用;而含26.8%蒙脱石的煤大分子结构与纯有机质相比,其能量变化主要是以范德华能为主,占总能量变化的89.36%,是蒙

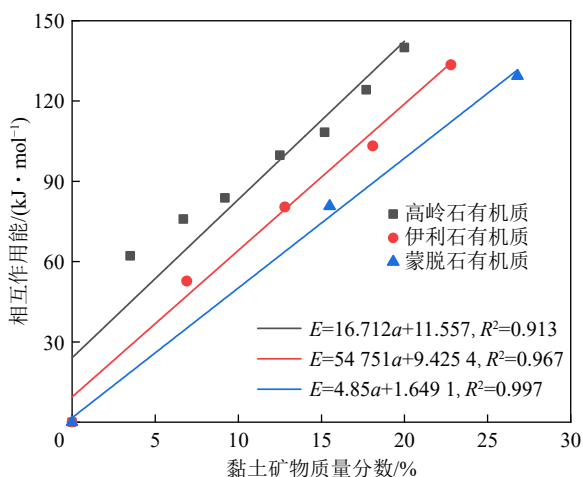


图6 煤有机质与不同黏土矿物分子的相互作用能随矿物含量的变化曲线

Fig.6 Variation curve of interaction energy between coal organic matter and different clay mineral molecules with mineral content

脱石与煤有机质不存在氢键作用且径向分布函数呈单峰分布的主要原因。

表3 不同黏土矿物与煤有机质混合物模型的能量
Table 3 Energy of models for mixtures of different clay minerals and coal organic matter

无烟煤混合物类型及 黏土矿物含量	纯有机质 (0%)	含高岭石 (20%)	含伊利石 (22.8%)	含蒙脱石 (26.8%)
总能量/(kJ·mol ⁻¹)	649.08	993.20	852.35	737.40
键能/(kJ·mol ⁻¹)	111.83	183.24	145.68	112.31
键角能/(kJ·mol ⁻¹)	209.42	306.09	275.32	211.07
扭转能/(kJ·mol ⁻¹)	194.59	203.92	199.36	194.86
反转能/(kJ·mol ⁻¹)	5.64	7.38	6.44	5.69
范德华能/(kJ·mol ⁻¹)	306.58	453.93	396.79	385.50
静电能/(kJ·mol ⁻¹)	-178.98	-161.36	-171.24	-172.03

2.2 孔隙率

孔隙率能够直观反映煤的密实程度,其与煤的力学强度密切相关,即孔隙率越大,煤的力学强度越低^[36]。通过 Material Studio 中的 Atom Volumes& Surfaces 功能,将氦气作为吸附探针^[37,38]测得煤大分子结构模型的总体积和自由体积,进而求得孔隙率,其计算式为

$$\varphi = \frac{V_0}{V} \times 100\% \quad (5)$$

式中: φ 为孔隙率; V_0 和 V 分别为煤大分子结构模型的总体积和自由体积。图7示出含不同类型矿物无烟煤的孔隙率随矿物含量的变化规律。可以看出,无烟煤孔隙率随不同矿物含量的增大均呈线性规律降

低,说明自身具有一定体积的矿物分子进入到煤有机质后会相互堆叠充填,形成具有一定的非均质性^[39]且形状不规则的纳米孔隙结构(图4)。另一方面,相同矿物含量下,含不同矿物类型煤的孔隙率大小为:蒙脱石>伊利石>高岭石,说明含高岭石煤的密实程度最高,含伊利石煤的密实程度次之,而含蒙脱石煤的密实程度最低。该排序规律的主要原因是相同矿物含量条件下,高岭石的分子尺寸最小,其进入有机质的数量最多且充填程度最大,形成混合物后的孔隙空间最小,密实程度也最高。同理,就密实程度而言,伊利石-煤有机质的密实程度次之,蒙脱石-煤有机质的密实程度最低。

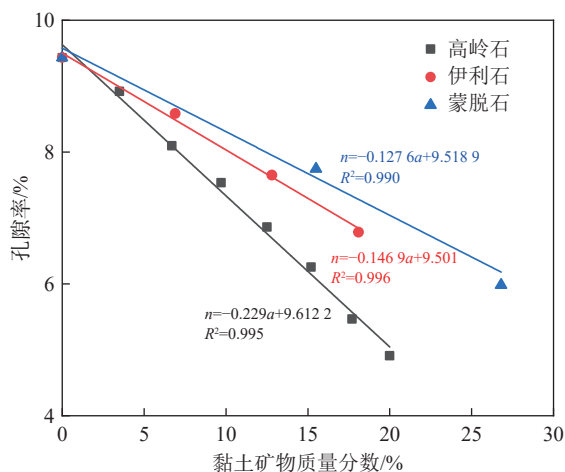


图7 煤大分子结构的孔隙率随黏土矿物含量的变化规律

Fig.7 Variation of porosity of coal macromolecules with kaolinite content

2.3 力学性质及其非均质程度

图8示出不同含量下3种黏土矿物对无烟煤力学性质的影响曲线。可见,黏土矿物含量与煤的体积模量、弹性模量和剪切模量等力学参数呈

正比例线性关系,即黏土矿物含量越高,煤的力学强度越大,这与图6所得的规律认识相一致。相同黏土矿物含量下,含高岭石的无烟煤力学强度最大,含伊利石的次之,含蒙脱石的最小。其他介质也具有类似的规律,唐琼琼^[40]开展黏土矿物对泥质粉砂水合物沉积物力学特性影响研究发现含伊利石试样的强度和刚度总体上大于含蒙脱石试样;赵阳等^[41]通过实验发现砂岩的弹性模量与黏土类型有关,含伊利石岩样的弹性模量略大于含蒙脱石的岩样。图8d为出煤的泊松比与黏土矿物含量的关系曲线,发现煤的泊松比随蒙脱石/伊利石含量的增大呈线性规律降低,说明蒙脱石/伊利石含量越高,煤体抵抗变形的能力越强;而煤的泊松比以高岭石含量15.2%为界呈2段线性规律降低且第二段曲线比第一段曲线具有更大的斜

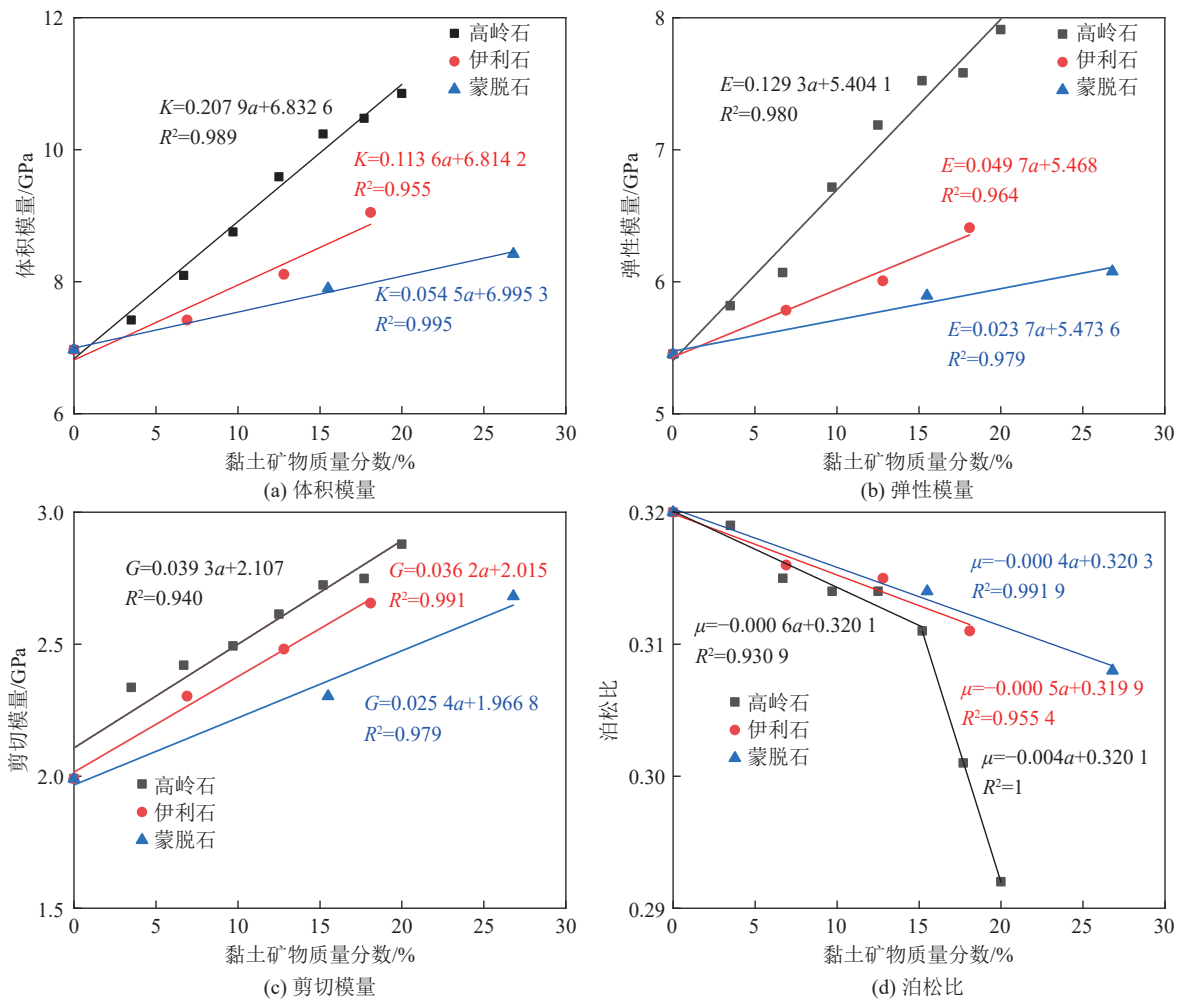


图8 无烟煤力学参数随黏土矿物质量分数的变化曲线

Fig.8 Variation curve of anthracite mechanical parameters with clay mineral mass fraction

率,表明高岭石含量大于15.2%后,煤体抵抗变形的能力更强。这可能是随着高岭石含量的增大,煤的孔隙率呈线性规律降低,当高岭石含量大于15.2%时,高岭石分子能够聚集形成团簇^[42],导致团簇附近的孔隙体积分数相对较高、孔隙扩展贯通,使得泊松比曲线的斜率变大。这与刘畅等^[43]和李建忠等^[36]发现孔隙被填充的过程能够引起岩石有效直径发生非线性变化,使得泊松比变化趋势不统一且煤样泊松比与孔隙率的关系接近2段线性关系的认识相一致。

为定量分析不同类型及含量黏土矿物对无烟煤力学非均质性的影响,通过计算变异系数 C_v 来反映非均质程度,其数学表达式^[44]和评价标准^[45]分别如公式(6)和表4所示。

$$C_v = \frac{E_d}{E_m} \quad (6)$$

式中: E_d 为标准差; E_m 为期望值。考虑黏土矿物对煤的非均质性具有显著影响,因此将纯有机质作为均质体,定义其力学参数为期望值,变异系数为0。

由于课题组之前的研究已给出了高岭石及其含

表4 变异参数评价标准

Table 4 Evaluation criteria for variation parameters

变异系数 C_v	变异性
$C_v < 0.1$	很低
$0.1 \leq C_v < 0.2$	低
$0.2 \leq C_v < 0.3$	中等
$0.3 \leq C_v < 0.4$	高
$C_v > 0.4$	极高

量对无烟煤力学性质变异系数的曲线,因此本文仅示出无烟煤力学性质的变异系数随伊利石和蒙脱石含量的变化曲线,分别如图9和图10所示。

可见,无烟煤力学参数的非均质性整体上随着黏土矿物含量的增加而增大,其中伊利石的体积模量和剪切模量变异性可分为3个部分:①含量分别小于9.1%和4.7%时,变异性很低;②含量分别为9.1%~14.2%和4.7%~10.1%时,变异性低;③含量分别大于14.2%和10.1%时,变异性中等。伊利石的弹性模量变异性可分为2个部分,即含量小于12.9%变异性

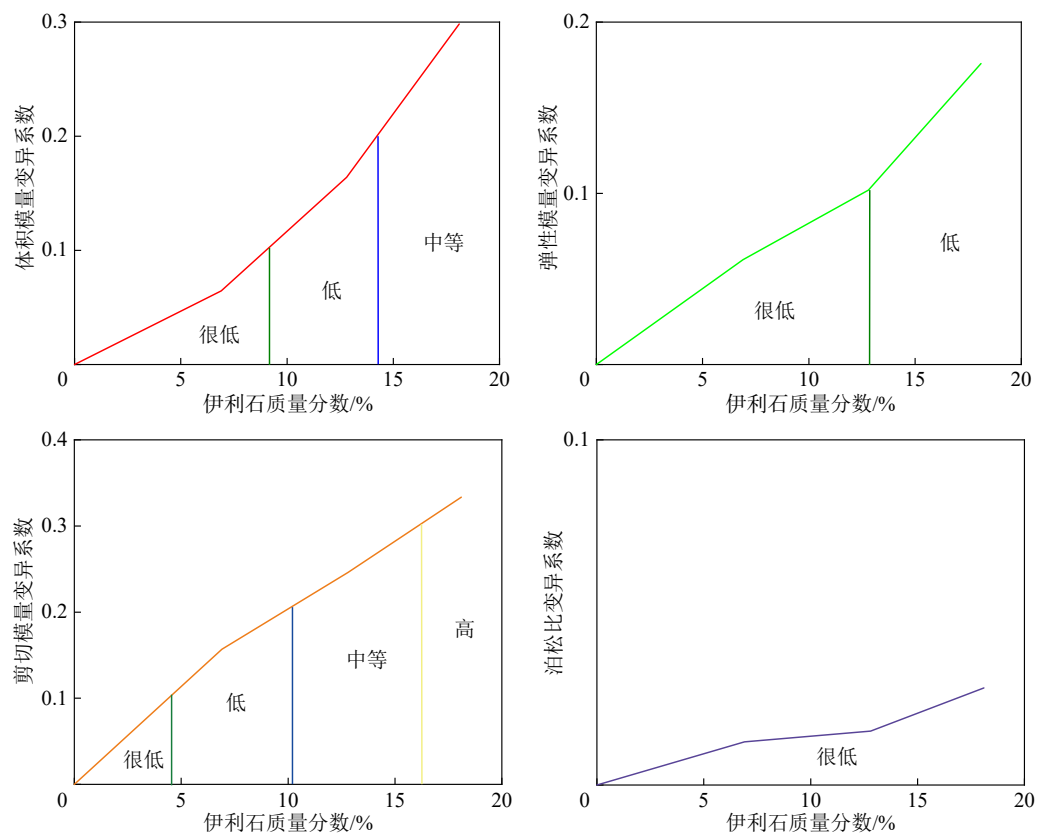


图 9 无烟煤力学参数的变异系数随伊利石含量的变化曲线

Fig.9 Variation curve of the coefficient of variation of mechanical parameters of anthracite coal with illite content

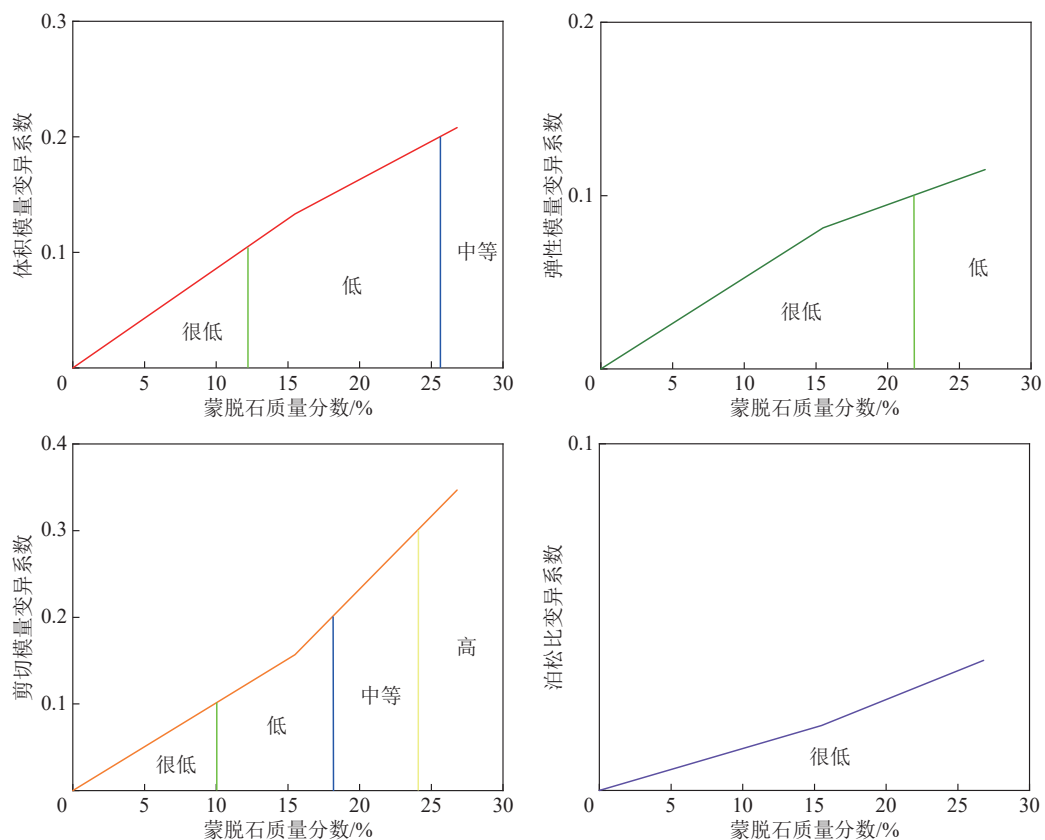


图 10 无烟煤力学参数的变异系数随蒙脱石含量的变化曲线

Fig.10 Variation curve of the coefficient of variation of mechanical parameters of anthracite coal with montmorillonite

很低,含量大于12.9%变异性低。不同伊利石含量下无烟煤的泊松比均小于0.1,变异性很低。

蒙脱石的体积模量变异性可分为3个部分:①质量分数小于11.3%时,变异性很低;②质量分数为11.3~25.8%时,变异性低;③质量分数大于25.8%时,变异性中等。蒙脱石的弹性模量变异性可分为2个部分,即质量分数小于13.4%变异性很低,质量分数大于13.4%变异性低。蒙脱石的剪切模量变异性可分为4个部分:①质量分数小于10%时,变异性很低;②质量分数为10%~18.2%时,变异性低;③质量分数为18.2%~24.3%时,变异性中等;④质量分数大于24.3%时,变异性高。不同蒙脱石含量下无烟煤的泊松比也小于0.1,变异性很低。

不同高岭石含量下,无烟煤的体积模量、弹性模量和剪切模量非均质性可分为五个部分,存在变异性极高的区域^[30],而含伊利石和含蒙脱石无烟煤除了剪切模量存在高变异区域,其他力学参数均处于低变异范围以下。因此,高岭石对无烟煤力学非均质的影响程度要大于伊利石和蒙脱石的影响。

3 结果讨论

1) 计算得到纯有机质的弹性模量为5.45 GPa,这与前人^[46]通过纳米压痕测得煤镜质组弹性模量2.9~5.3 GPa,惰质组弹性模量2.8~8.3 GPa,处于同一数量级,表明该结果是合理的。对于无机矿物组分,基于3种典型黏土矿物的晶体结构模型(图2),采用和纯有机质或有机质与黏土矿物混合物相同的模拟方法和模拟参数,模拟得到高岭石、伊利石和钠蒙脱石的弹性模量分别为20.8 GPa、55.7 GPa和59.6 GPa,符合试验测定的23.76 GPa、62 GPa和39.94~83.67 GPa^[47-49],并且强度顺序为:蒙脱石>伊利石>高岭石,但有趣的是该排序与相同矿物含量下煤有机质和不同类型黏土矿物分子混合物的强度顺序(含高岭石煤>含伊利石煤>含蒙脱石煤)相反,这说明有机质和无机矿物各自的力学强度并不能决定煤混合物的力学强度。

实际上,黏土矿物分子进入煤有机质中发生相互作用形成了新的煤大分子混合物结构,其是由有机质大分子、黏土矿物分子和纳米孔隙共同构成的,其在一定程度上决定了煤的纳米力学性质。通过模拟发现相同含量下,3种黏土矿物分子与煤有机质的相互作用范围和作用强度主要取决于黏土矿物分子的尺寸,呈反比例关系,即黏土矿物分子的尺寸越小,其与煤有机质的相互作用越强,导致煤大分子结构越密实,力学强度越大。

2) 笔者探究了干燥条件下黏土矿物类型对煤的纳米孔隙及其力学非均质性的影响机制,实际煤层气勘探开发和煤炭开采过程中不可避免的受到水的影响。大量的研究表明黏土矿物具有明显的水理性质^[50],遇水后极易发生膨胀软化、破碎崩解,改变煤的力学性质。因此,揭示含水条件下煤有机质、黏土矿物分子及水分子三者之间的相互作用,对于阐明水对煤微观孔隙结构与力学性质的影响,预测煤储层的力学非均质性具有重要的意义,值得进一步研究。

4 结 论

1) 不同类型黏土矿物分子与煤有机质的相互作用范围和强度与黏土矿物的分子尺寸呈反比例关系,即黏土矿物分子尺寸越小,填充进入煤有机质发生相互作用的分子数量越多,与有机质的作用范围也越广,强度也越大。

2) 自身具有一定体积的矿物分子进入到煤有机质后会相互堆叠充填是导致煤纳米孔隙结构具有一定的非均质性且形状不规则的主要原因。相同矿物含量下,含不同矿物类型煤的孔隙率大小为:含蒙脱石煤>含伊利石煤>含高岭石煤。

3) 煤的泊松比随蒙脱石/伊利石含量的增大呈线性规律降低,而煤的泊松比以高岭石含量15.2%为界呈两段线性规律降低且第二段曲线比第一段曲线具有更大的斜率,表明高岭石含量大于15.2%后,煤体具有更强的抵抗变形能力。

4) 无烟煤的体积模量、弹性模量和剪切模量非均质性随高岭石含量增大可分为五个部分,存在变异性极高的区域,而含伊利石和含蒙脱石无烟煤除了剪切模量存在高变异区域外,其他力学参数均处于低变异范围以下,高岭石对无烟煤力学非均质的影响程度要大于伊利石和蒙脱石的影响。

参考文献(References):

- [1] 张群,降文萍,姜在炳,等.我国煤矿区煤层气地面开发现状及技术研究进展[J]. *煤田地质与勘探*, 2023, 51(1): 139-158.
ZHANG Qun, JIANG Wenping, JIANG Zaibing, et al. Present situation and technical research progress of coalbed methane surface development in coal mining areas of China[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2023, 51(1): 139-158.
- [2] 吴裕根,门相勇,娄钰.我国“十四五”煤层气勘探开发新进展与前景展望[J]. *中国石油勘探*, 2024, 29(1): 1-13.
WU Yugen, MEN Xiangyong, LOU Yu. New progress and prospect of coalbed methane exploration and development in China during the 14th Five-Year Plan period[J]. *China Petroleum Exploration*, 2024, 29(1): 1-13.

- [3] 师素珍, 赵康, 高维旭, 等. 复杂煤层 CO₂-ECBM 的地质主控因素评价及有利区优选[J]. 绿色矿山, 2024, 2(2): 160–168.
SHI Suzhen, ZHAO kang, GAO Weixu, et al. Evaluation of geological controlling factors of CO₂-ECMB in complex coal seams and optimization of favorable areas[J]. Journal of Green Mine, 2024, 2(2): 160–168.
- [4] 朱庆忠. 沁水盆地高煤阶煤层气高效开发关键技术与实践[J]. 天然气工业, 2022, 42(6): 87–96.
ZHU Qingzhong. Key technologies and practices for efficient development of high-rank CBM in the Qinshui Basin[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(6): 87–96.
- [5] 徐凤银, 张伟, 李子玲, 等. 鄂尔多斯盆地保德区块煤层气藏描述与提高采收率关键技术[J]. 天然气工业, 2023, 43(1): 96–112.
XU Fengyin, ZHANG Wei, LI Ziling, et al. Coalbed methane reservoir description and enhanced recovery technologies in Baode block, Ordos Basin[J]. Natural Gas Industry, 2023, 43(1): 96–112.
- [6] 孟召平, 章朋, 田永东, 等. 围压下煤储层应力-应变、渗透性与声发射试验分析[J]. 煤炭学报, 2020, 45(7): 2544–2551.
MENG Zhaoping, ZHANG Peng, TIAN Yongdong, et al. Experimental analysis of stress-strain, permeability and acoustic emission of coal reservoir under different confining pressures[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(7): 2544–2551.
- [7] 邓博知, 聂百胜, 柳先锋, 等. 基于仪器化压入实验的煤体微纳尺度非均质力学响应特征. 力学学报, 2022, 54(8): 2304–2317.
DENG Bozhi, NIE Baisheng, LIU Xianfeng, et al. Characteristics of the heterogeneous mechanical response of coal at the nano and micro-scale using instrumented indentation experiments. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2022, 54(8): 2304–2317.
- [8] LIU X F, SONG D Z, HE X Q, et al. Insight into the macromolecular structural differences between hard coal and deformed soft coal[J]. Fuel, 2019, 245: 188–197.
- [9] 韩雅婷, 孙蓓蓓. 不同煤级煤纳米力学性能的 Micro-Raman 结构响应[J]. 煤矿安全, 2022, 53(11): 7–14.
HAN Yating, SUN Beilei. Micro-Raman structural responses of nano-mechanical properties of different coal grades[J]. Safety in Coal Mines, 2022, 53(11): 7–14.
- [10] 张益, 张斌, 刘帮华, 等. 页岩气储层吸附渗流研究现状及发展趋势[J]. 石油与天然气地质, 2024, 45(1): 256–280.
ZHANG Yi, ZHANG Bin, LIU Banghua, et al. Status quo and development trends of research on shale gas adsorption and seepage in shale gas reservoirs[J]. Oil & Gas Geology, 2024, 45(1): 256–280.
- [11] 王民, 余昌琦, 费俊胜, 等. 页岩油在干酪根中吸附行为的分子动力学模拟与启示[J]. 石油与天然气地质, 2023, 44(6): 1442–1452.
WANG Min, YU Changqi, FEI Junsheng, et al. Molecular dynamics simulation of shale oil adsorption in kerogen and its implications[J]. Oil & Gas Geology, 2023, 44(6): 1442–1452.
- [12] CHEN J, MIN F F, LIU L Y. The interactions between fine particles of coal and kaolinite in aqueous, insights from experiments and molecular simulations[J]. Applied Surface Science, 2019, 467: 12–21.
- [13] ZHANG X Y, LIU Y J, ZHOU T B, et al. Molecular simulation study on the effect of co-associated minerals on methane adsorption and mechanical properties of coal[J]. Applied Sciences, 2023, 13(24): 12975.
- [14] 刘贝, 黄文辉, 敖卫华, 等. 沁水盆地南部煤中矿物赋存特征及其对煤储层物性的影响[J]. 现代地质, 2014, 28(3): 645–652.
LIU Bei, HUANG Wenhui, AO Weihua, et al. Occurrence characteristics of minerals and their influences on physical properties of coal reservoirs in southern Qinshui basin[J]. Geoscience, 2014, 28(3): 645–652.
- [15] ZHANG X Y, KANG T H, ZHANG B, et al. Combined molecular simulations and experimental study of methane adsorption on anthracite[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(10): 12118–12125.
- [16] 张洪, 胡光洲, 范佳鑫, 等. 矿物在煤粉中的分布规律研究[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(7): 1231–1235.
ZHANG Hong, HU Guangzhou, FAN Jiaxin, et al. Study on the distribution of minerals in pulverized coals[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(7): 1231–1235.
- [17] 张彬, 曾凡桂, 王德璋, 等. 沁水盆地南部无烟煤大分子结构模型及其含甲烷力学性质[J]. 煤炭学报, 2021, 46(2): 534–543.
ZHANG Bin, ZENG Fangui, WANG Dezhang, et al. Macromolecular structure model of anthracite in southern Qinshui Basin and its methane bearing mechanical properties[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(2): 534–543.
- [18] SKIPPER N T, CHANG F C, SPOSITO G. Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 1. methodology[J]. Clays and Clay Minerals, 1995, 43(3): 285–293.
- [19] 方睿智, 刘晓强, 张聪, 等. 温度压力耦合作用下的页岩气吸附分子模拟: 以鄂西地区下寒武统为例[J]. 天然气地球科学, 2022, 33(1): 138–152.
FANG Ronghui, LIU Xiaoqiang, ZHANG Cong, et al. Molecular simulation of shale gas adsorption under temperature and pressure coupling: Case study of the Lower Cambrian in western Hubei Province[J]. Natural Gas Geoscience, 2022, 33(1): 138–152.
- [20] BISH D L, VON DREELE R B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite[J]. Clays and Clay Minerals, 1989, 37(4): 289–296.
- [21] 张怀青, 周安宁, 李振, 等. 神府煤显微组分大分子及聚集态结构模型构建[J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(4): 796–812.
ZHANG Huaiqing, ZHOU Anning, LI Zhen, et al. Construction of macromolecular and aggregate structure models of Shenfu coal macerals[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(4): 796–812.
- [22] 辛鑫昕, 撒占友, 杨帅, 等. 晋城矿区 3#煤 X 射线衍射分析及 CH₄、CO₂ 吸附分子模拟对比研究[J/OL]. 煤炭科学技术. <https://link.cnki.net/urlid/11.2402.TD.20230913.0925.001>
XIN Xinxin, SA Zhanyou, YANG Shuai, et al. X-ray diffraction analysis of 3# coal in Jincheng mining area and comparative study on molecular simulation of CH₄ and CO₂ adsorption [J/OL]. Coal Science and Technology. <https://link.cnki.net/urlid/11.2402.TD.20230913.0925.001>
- [23] 李永强, 李高春, 林明亮. 基于原位拉伸的 HTPB 推进剂多尺度损伤演化分析[J]. 含能材料, 2024, 32(2): 124–132.

- LI Yongqiang, LI Gaochun, LIN Mingliang. Multi-scale damage evolution analysis of HTPB propellant based on *in situ* stretching[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2024, 32(2): 124–132.
- [24] 王保玉. 晋城矿区煤体结构及其对煤层气井产能的影响[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2015.
- WANG Baoyu. Coal body structures and its impact on production capacity of coalbed methane wells in Jincheng[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2015.
- [25] NORD G, ESTEVES M, LAPETITE J M, et al. Effect of particle density and inflow concentration of suspended sediment on bedload transport in rill flow[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2009, 34(2): 253–263.
- [26] 雷蕾, 相建华, 曾凡桂, 等. 无烟煤微晶结构的高分辨率透射电镜分析[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(6): 742–751.
- LEI Lei, XIANG Jianhua, ZENG Fangui, et al. High resolution TEM image analysis of anthracite coal microcrystalline structure[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(6): 742–751.
- [27] 陈国辉, 卢双舫, 刘可禹, 等. 页岩气在孔隙表面的赋存状态及其微观作用机理[J]. *地球科学*, 2020, 45(5): 1782–1790.
- CHEN Guohui, LU Shuangfang, LIU Keyu, et al. Occurrence state and micro mechanisms of shale gas on pore walls[J]. *Earth Science*, 2020, 45(5): 1782–1790.
- [28] YIN T T, LIU D M, CAI Y D, et al. A new constructed macro-molecule-pore structure of anthracite and its related gas adsorption: A molecular simulation study[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2020, 220: 103415.
- [29] LI W, PANG X Q, SNAPE C, et al. Molecular simulation study on methane adsorption capacity and mechanism in clay minerals: Effect of clay type, pressure, and water saturation in shales[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(2): 765–778.
- [30] 张彬, 孙蓓蕾, 王德璋, 等. 矿物对无烟煤力学非均质性影响的分子动力学研究——以沁水盆地南部主要黏土矿物高岭石为例[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(9): 3896–3906.
- ZHANG Bin, SUN Beilei, WANG Dezhong, et al. Molecular dynamics study on the effect of minerals on the mechanical heterogeneity of anthracite coal: a case study of kaolinite in the southern part of the Qinshui Basin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(9): 3896–3906.
- [31] 张炜, 徐毓珠, 文义民, 等. 页岩油井筒结蜡力学性能参数变化分子动力学模拟及其特征[J]. *特种油气藏*, 2024, 31(6): 151–158.
- ZHANG Wei, XU Yuzhu, WEN Yimin, et al. Molecular dynamics simulation of wax deposition in shale oil wells: variation of mechanical properties and characteristics[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2024, 31(6): 151–158.
- [32] 王艳芝, 王文超, 张振利, 等. 较细粒径 CaCO_3 填充聚丙烯滤板性能[J]. *塑料*, 2022, 51(4): 71–75.
- WANG Yanzhi, WANG Wenchao, ZHANG Zhenli, et al. Performance of Polypropylene Filter Plate Filled with Finer CaCO_3 [J]. *plastics*, 2022, 51(4): 71–75.
- [33] 孙英峰, 赵毅鑫, 王欣, 等. 基于同步辐射装置定量表征煤孔隙结构非均质性和各向异性[J]. *石油勘探与开发*, 2019, 46(6): 1128–1137.
- SUN Yingfeng, ZHAO Yixin, WANG Xin, et al. Synchrotron radiation facility-based quantitative evaluation of pore structure heterogeneity and anisotropy in coal[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2019, 46(6): 1128–1137.
- [34] 孟子凯, 孟智超, 高长源, 等. 不同条件下纳米晶 α -Zr 蠕变行为的分子动力学模拟[J]. *金属学报*, 2024, 60(5): 699–712.
- MENG Zikai, MENG Zhichao, GAO Changyuan, et al. Nanocrystals under different conditions α -Molecular dynamics simulation of Zr creep behavior[J]. *Journal of Metals*, 2024, 60(5): 699–712.
- [35] ZHANG B, KANG J T, KANG T H. Effect of water on methane adsorption on the kaolinite (0 0 1) surface based on molecular simulations[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 792–800.
- [36] 李建忠, 魏炯, 原贵阳, 等. 孔隙率对煤样力学性质及变形破坏特征的影响机制[J]. *采矿与岩层控制工程学报*, 2024, 6(3): 67–80.
- LI Jianzhong, WEI Jiong, YUAN Guiyang, et al. Study on the influence mechanism of porosity on the mechanical properties, deformation and failure characteristics of coal samples[J]. *Journal of Mining and Strata Control Engineering*, 2024, 6(3): 67–80.
- [37] TALU O, MYERS A L. Molecular simulation of adsorption: Gibbs dividing surface and comparison with experiment[J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(5): 1160–1168.
- [38] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 石英吸附甲烷的蒙特卡罗研究[J]. *天然气地球科学*, 2016, 2(8): 1532–1540.
- XIONG Jian, LIU Xiangjun, LIANG Lixi. Adsorption of methane in quartz by Grand Canonical Monte Carlo simulation[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2016, 2(8): 1532–1540.
- [39] 刘大锰, 李振涛, 蔡益栋. 煤储层孔-裂隙非均质性及其地质影响因素研究进展[J]. *煤炭科学技术*, 2015, 43(2): 10–15.
- LIU Dameng, LI Zhentao, CAI Yidong. Study progress on pore-crack heterogeneity and geological influence factors of coal reservoir[J]. *Coal Science and Technology*, 2015, 43(2): 10–15.
- [40] 唐琼琼. 黏土矿物对泥质粉砂水合物沉积物力学特性影响的试验和模拟研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021.
- TANG Qiongqiong. Experimental and Simulation Study on the Influence of Clay Minerals on the Mechanical Properties of Muddy Powder Hydrate Sediments [D]. Changchun: Jilin University, 2021.
- [41] 赵阳, 赵善坤, 张宁博, 等. 深部煤层顶板砂岩的人工制岩模拟研究[J]. *煤矿安全*, 2021, 52(3): 68–74.
- ZHAO Yang, ZHAO Shankun, ZHANG Ningbo, et al. Simulation study on artificial rock formation of deep coal seam roof sandstone [J]. *Safety in Coal Mines*, 2021, 52(3): 68–74.
- [42] WANG H P, YANG Y S, WANG Y D, et al. Data-constrained modelling of an anthracite coal physical structure with multi-spectrum synchrotron X-ray CT[J]. *Fuel*, 2013, 106: 219–225.
- [43] 刘畅, 徐必根, 唐绍辉. 岩石冻融荷载耦合试验及物理力学特性研究[J]. *有色金属(矿山部分)*, 2013, 65(5): 48–53.
- LIU Chang, XU Bigen, Tang Shaohui. Study on Physical and Mechanical Characteristics of Rocks During Freeze-thaw and Load Coupling Test[J]. *Nonferrous metals (mining section)*, 2013, 65(5): 48–53.

- [44] 王康宇, 刘广建, 罗战友, 等. 非均质性对砂岩试样宏观破坏特征影响研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2023, 42(2): 391–402.
WANG Kangyu, LIU Guangjian, LUO Zhanyou, et al. Study on the Influence of Heterogeneity on the Macro and Micro Failure Characteristics of Sandstone Samples[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2023, 42(2): 391–402.
- [45] 建设部综合勘察研究设计院. 岩土工程勘察规范: DBJ 08-37—1994[S].
- [46] 蔡益栋, 贾丁, 邱峰, 等. 基于纳米压痕的煤岩微观力学特性及其影响因素剖析[J]. 煤炭学报, 2023, 48(2): 879–890.
CAI Yidong, JIA Ding, QIU Feng, et al. Micromechanical properties of coal and its influencing factors based on nanoindentation[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(2): 879–890.
- [47] 孙长伦, 李桂臣, 许嘉徽, 等. 砂岩矿物组分流变特性纳米压痕实验研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2021, 40(1): 77–87.
SUN Changlun, LI Guichen, XU Jiahui, et al. Rheological characteristics of mineral components in sandstone based on nanoindentation [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2021, 40(1): 77–87.
- [48] 时贤, 蒋恕, 卢双舫, 等. 利用纳米压痕实验研究层理性页岩岩石力学性质—以渝东南酉阳地区下志留统龙马溪组为例[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(1): 155–164.
SHI Xian, JIANG Shu, LU Shuangfang, et al. Investigation of mechanical properties of bedded shale by nanoindentation tests: A case study on Lower Silurian Longmaxi Formation of Youyang area in southeast Chongqing, China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(1): 155–164.
- [49] 张亚云. 深层页岩水岩作用的微观动力学机制研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2019.
ZHANG Yayun. Study on the Microscopic Dynamics Mechanism of Deep Shale Water Rock Interaction [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2019.
- [50] 崔远, 薛雷, 许超, 等. 不同黏土矿物对岩石相似材料性质的影响[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(31): 13896–13904.
CUI Yuan, XUE Lei, XU Chao, et al. Influence of different clay minerals on rock similar materials[J]. Science Technology and Engineering, 2022, 22(31): 13896–13904.