

doi: 10.11731/j.issn.1673-193x.2019.02.018

二氧化碳致裂对煤岩孔隙表面分形特征影响实验研究*

彭鑫¹, 江泽标¹, 李波波¹, 邓川^{2,3}, 许石青¹, 孙悦¹

(1. 贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中煤科工集团重庆研究院有限公司, 重庆 400039;
3. 贵州安和矿业科技工程股份有限公司, 贵州 贵阳 550081)

摘要:为了探究二氧化碳致裂对贵州高瓦斯低渗透煤层的孔隙致裂增透作用,提出了应用低温氮吸附与FHH模型相结合的方法,分析致裂前后煤样的微观孔隙特征变化,并将分形维数与孔隙特征参数结合。研究表明:二氧化碳致裂对煤的孔隙具有明显的作用效果,致裂后煤岩体中微孔含量、比表面积减少,而孔容、平均孔直径增加;致裂作用会使煤的分形维数减小,孔隙表面受致裂效果会趋于光滑;受二氧化碳致裂作用,分形维数的大小与平均孔直径、孔容和吸附量等存在负相关关系,与比表面积、微孔含量等呈正相关关系。

关键词:煤与瓦斯突出;二氧化碳致裂;低温氮吸附;孔隙特征变化;分形表面

中图分类号:X936 文献标志码:A 文章编号:1673-193X(2019)-02-0111-07

Experimental study on influence of CO₂ cracking on surface fractal characteristics of coal pore

PENG Xin¹, JIANG Zebiao¹, LI Bobo¹, DENG Chuan^{2,3}, XU Shiqing¹, SUN Yue¹

(1. College of Mining, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025, China;
2. Chongqing Research Institute, China Coal Technology and Engineering Group, Chongqing 400039, China;
3. Guizhou Anhe Mining Technology and Engineering Co., Ltd., Guiyang Guizhou 550081, China)

Abstract: In order to explore the effect of carbon dioxide cracking on the pore cracking and permeability improvement of high-gas and low-permeability coal seams in Guizhou, a combined method of low-temperature nitrogen adsorption and fractal FHH model was proposed. The change of microscopic pore characteristics of coal samples before and after cracking was analyzed, and the fractal dimension were combined with the pore characteristic parameters. The results showed that the carbon dioxide cracking had obvious effect on the pores of coal. After the cracking, the micropore content and specific surface area of the coal and rock mass decreased, while the pore volume and average pore diameter increased. The cracking effect will reduce the fractal dimension of coal, and the pore surface would tend to be smooth due to the cracking effect. Affected by the carbon dioxide cracking, the magnitude of fractal dimension had a negative correlation with the average pore diameter, pore volume and adsorption quantity, while a positive correlation with the specific surface area and micropore content.

Key words: coal and gas outburst; carbon dioxide cracking; low temperature nitrogen adsorption; pore characteristic change; fractal surface

0 引言

煤是具有多孔隙特性的1种物质^[1],在煤岩体中,孔隙是作为瓦斯运移的通道及储存场所^[2]。贵州煤层具有高瓦斯含量与低渗透性并存的特点^[3],而利用二氧

化碳致裂消突则是在贵州省煤矿行业实施的1种新兴技术。

目前,在致裂后的微观孔隙研究上,前人^[4-6]通过实验方法发现,二氧化碳致裂能有效促使孔隙发育,微孔的减少、孔直径的增大使孔隙复杂程度能得到缓解。

收稿日期:2018-12-27

* 基金项目:贵州省科技厅项目(黔科合支撑[2017]2815);国家自然科学基金项目(51804085)

作者简介:彭鑫,硕士研究生,主要研究方向为矿山灾害防治。

通信作者:江泽标,博士,副教授,主要研究方向为矿山灾害防治。

在孔隙的研究上,分形理论的应用使孔隙研究向几何化发展,但现阶段分形理论应用于煤的研究处在原煤阶段^[7-11],用于二氧化碳致裂研究则处于起步阶段。关于分形理论应用于煤岩孔隙致裂增透研究则处于新兴阶段,且分形理论能进一步揭示微观致裂机理。

为了更好地研究二氧化碳致裂消除煤与瓦斯突出的作用机理,采用低温氮吸附实验结合分形 FHH 模型,对 2 组煤样进行实验分析,通过致裂前后其孔隙特征参数变化、分形维数变化、分析维数与孔隙特征参数联系等一系列分析,揭示了二氧化碳致裂微观机理,可为二氧化碳致裂理论依据提供参考。

1 煤样的采集制备与实验

本次实验的 8 个煤样均采集于贵州省毕节市金沙县高坪乡大运煤矿 11084 运输巷,运输巷设计总长度 1 300 m,在 500 m 处与 800 m 处分别取得大块原煤,并在对应位置进行打孔致裂。致裂后,在致裂孔左侧每隔 1 m 取样,取样范围为致裂孔半径 3 m 内,共取 3 份,取样深度为 25 ~ 30 m。因该深度下煤样在致裂器释放口范围内,故所取煤样具有代表性。在制样室将所取煤样按 500 m 处致裂前后煤样与 800 m 处致裂前后煤样分为 2 组,每组 4 份煤样。将致裂前的大块原煤破碎筛选粒径为 0.3 ~ 0.45 mm 之间,将致裂后的煤样按同样粒径大小筛选。筛选过后,按其分组分别标号为 Y1, A1, A2, A3 与 Y2, B1, B2, B3。其中 Y1, A1, A2, A3 为在 500 m

处取得的致裂前后 4 份煤样,而 Y2, B1, B2, B3 为在 800 m 处取得的致裂前后 4 份煤样。

2 煤样低温氮吸附曲线及孔径分布

2.1 孔隙特征与孔径分布实验结果

对比致裂前后的 2 组 8 份煤样,其低温氮吸附实验结果如表 1 所示。从 BET 比表面积变化来看,第 1 组的比表面积范围在 2.169 9 ~ 2.810 8 m²/g 之间,第 2 组的比表面积范围在 3.823 4 ~ 4.698 4 m²/g 之间,其中,致裂前的比表面积均大于致裂后的比表面积。从孔容变化来看,第 1 组的孔容范围在 0.004 0 ~ 0.005 2 mL/g 之间,第 2 组的孔容范围在 0.006 8 ~ 0.009 9 mL/g 之间,其中致裂前的孔容均小于致裂后的孔容。从平均孔直径变化来看,第 1 组的平均孔直径在 8.54 ~ 12.50 nm 之间,第 2 组的平均孔直径在 7.25 ~ 17 nm 之间,其中,致裂前的平均孔直径均小于致裂后的平均孔直径。从最可几孔径来看,2 组致裂前后的最可几孔径均维持在 3 nm 左右。根据原抚顺煤炭安全研究所对孔隙的划分,将煤样孔隙划分为微孔 (< 8 nm),介孔 (8 ~ 100 nm),大孔 (> 100 nm),从表 1 看 2 组各孔径段孔体积比的变化,发现原煤在受到致裂作用过后,其微孔孔体积比先迅速降低,而后再回升。同时,煤样的介孔也存在先上升后下降的趋势。这 2 个趋势变化反映出二氧化碳致裂主要是促进微孔发育成介孔。

表 1 低温氮吸附实验结果

Table 1 Results of low temperature nitrogen adsorption experiment

煤样名称	BET 比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (mL · g ⁻¹)	平均孔直径/ nm	最可几孔径/ nm	各孔径段孔体积比/%			
					孔径 < 8 nm	孔径 8 ~ 100 nm	孔径 > 100 nm	
1 组	Y1	2.810 8	0.004 0	8.54	3.64	20.0	62.5	17.5
	A1	2.335 8	0.005 2	12.50	3.53	3.8	78.8	17.4
	A2	2.169 9	0.004 7	12.17	3.54	4.3	78.7	17.0
	A3	2.404 3	0.005 2	9.98	3.67	36.5	50.0	13.5
2 组	Y2	4.698 4	0.006 8	7.25	3.64	54.4	45.6	0.0
	B1	3.942 1	0.009 9	17.00	3.65	15.2	71.7	13.1
	B2	3.823 4	0.009 3	15.97	3.65	17.2	69.9	12.9
	B3	3.842 1	0.007 4	8.53	3.39	44.6	43.2	12.2

2.2 吸附曲线实验结果

煤岩体中的孔隙类型分为 3 种^[12]:第 I 类是开放型孔隙,如两端开放的管状毛细孔与平行狭缝孔;第 II 类是一端封闭型孔隙,如锥形孔与楔型孔等;第 III 类是细颈瓶状孔,通常称为“墨水瓶”孔隙。在低温氮吸附实验中,只有第 I 类与第 III 类存在滞后回线,也就是吸附

与脱附线不重合现象。BDDT 定义了 6 种吸附回线中的 I ~ V 类曲线^[13],其中 IV 型与 V 型曲线存在滞后环,而 IUPCA 又在大量研究的基础上将滞后环分为 H1 - H4 共 4 种类型的滞后环^[14],如图 1 所示。H1 - H4 滞后环中,上方曲线为脱附曲线,下方曲线为吸附曲线。其中, H2 型的特点为滞后环较为宽大,其吸附曲线平稳上升,

而脱附曲线较吸附曲线陡峭;H3 型的特点是滞后环较为狭小,在相对压力较低的阶段,吸附曲线与脱附曲线相对平行,在接近饱和和蒸气压时由于发生毛细凝聚陡然上升。

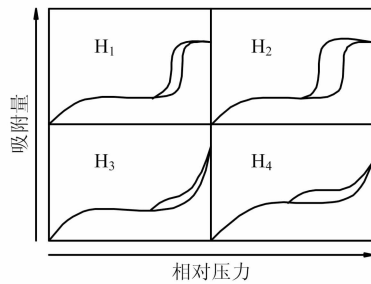


图 1 吸附-解吸滞后环分类

Fig. 1 Classification of adsorption-desorption hysteresis loop

对比 2 组致裂前后的氮等温吸附曲线,其结果如图 2 与图 3 所示。从图 2 来看,反映的是第 1 组致裂前后煤样的等温吸附曲线变化,可以看出 4 份煤样均有滞后现象,滞后现象的出现说明存在第 I 类的两端开放的管状毛细孔或平行狭缝孔隙,又或者是存在第 III 类的细颈瓶状孔。不同的是,致裂前 Y1 的脱附等温线在相对压力约为 0.46 时出现明显拐点。同时,A3 的脱附等温曲

线也在相对压力约为 0.46 时出现明显拐点,而拐点的出现说明存在大量“墨水瓶”状孔隙。相较 Y1 与 A3 来说,A1 与 A2 的吸附曲线更加平滑,说明致裂后细颈瓶状孔转化为两端开放的毛细管状孔或者平行狭缝孔。同理,从第 2 组液氮等温吸附曲线(见图 3)上来看也存在相同趋势,且更为明显。

3 吸附孔隙分形维数

3.1 分形维数计算

基于低温液氮的分形模型有分形 BET 模型、分形 Langmuir 模型、分形 FHH 模型等。这 3 种模型已被运用于煤与页岩的分形维数计算,而其中分形 FHH 模型^[15]被广泛用于多孔介质的分形维数计算。Pfeifer 等^[16]提出基于 FHH 模型的理论计算公式如下:

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = k + A \left[\ln\left(\ln\frac{P_0}{P}\right) \right] \quad (1)$$

式中: V 为平衡压力 P 下吸附的气体分子体积, mL/g; V_0 为单分子层吸附气体的体积, mL/g; k 为待定常数; A 为 $\ln(V)$ 和 $\ln[\ln(P_0/P)]$ 的双对数曲线的斜率,其取决于煤的孔隙分形维数 D 和吸附机制,与分形维数 D 线性相关; P 为气体平衡压力, MPa; P_0 为气体的饱和蒸汽压力, MPa。

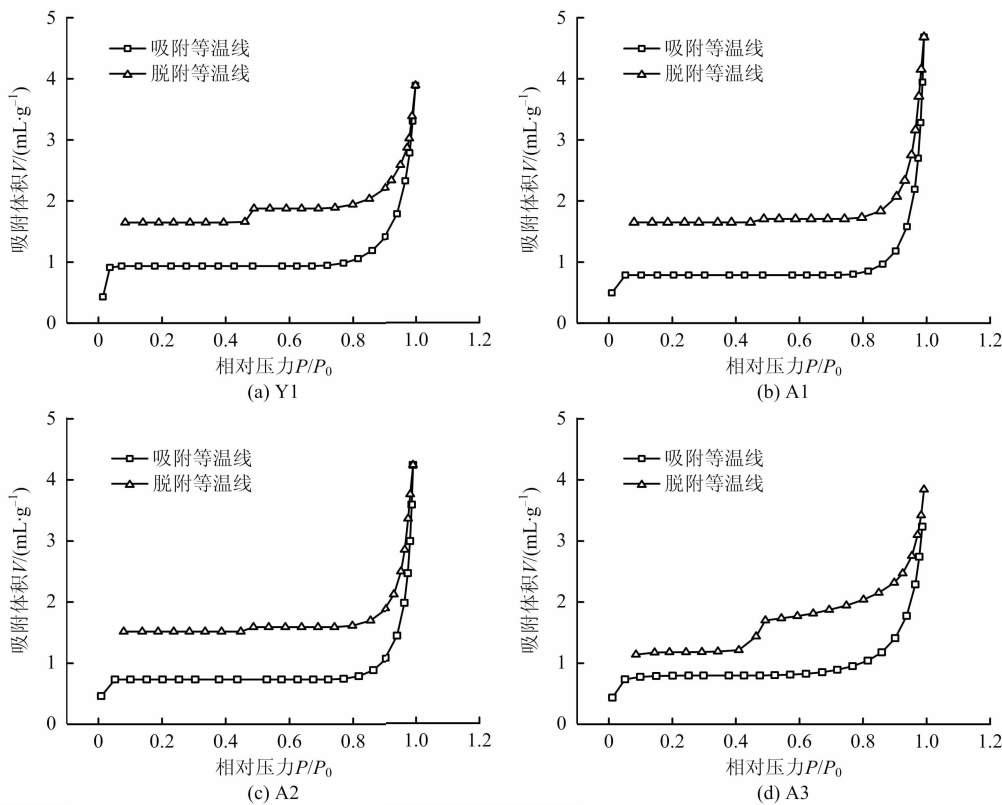


图 2 第 1 组液氮等温吸附曲线

Fig. 2 Group 1 liquid nitrogen isotherm adsorption curve

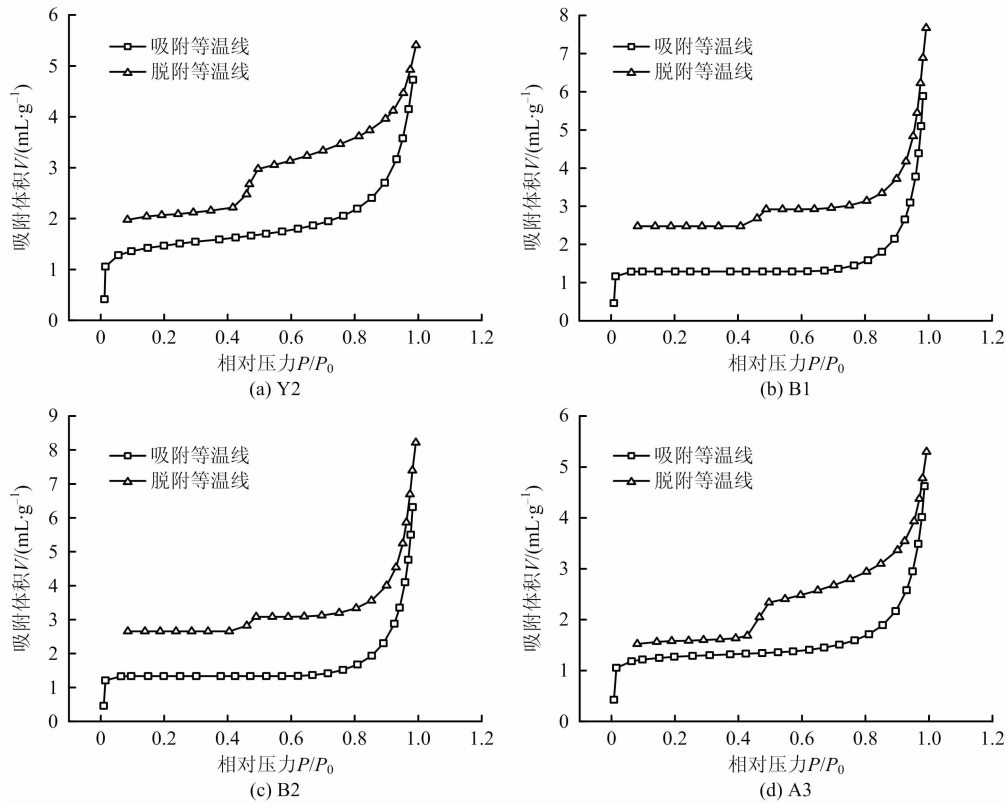


图 3 第 2 组液氮等温吸附曲线

Fig. 3 Group 2 liquid nitrogen isotherm adsorption curve

当气体吸附压力在较高范围时,会有毛细凝聚现象,此时的吸附质会在固体表面凝聚,所以表面张力成为吸附质与固体颗粒间的主要作用力,对应的 A 与 D 的关系式如下:

$$D = A + 3 \quad (2)$$

就本次实验而言,由图 2、图 3 可以看出,致裂前后的吸附曲线与脱附曲线分支在相对压力为 0.46 ~ 1 时出现滞后环,所以采用式(2)作为 A 与 D 的关系式,并采用相对压力为 0.46 ~ 1 时的数据进行致裂前后的孔隙分形维数计算,其结果如图 4、图 5 所示。根据式(2)便可得到 D , 计算结果见表 2。

在分形理论中,分形维数的大小可以表示 1 个面的构造复杂程度,分形 FHH 理论模型下,煤的孔隙表面分形维数为 2 ~ 3,超过这个范围没有意义,越接近 2 表示煤样的孔隙表面越光滑;反之,越接近 3 表示煤样的孔隙表面越粗糙也越复杂。根据表 2 的计算结果,从 1 组与 2 组的分形维数 D 的大小来看,致裂前,2 组原煤分形维数都在 2.7 左右,原煤孔隙较复杂;致裂后,A1 与 B1 的分形维数都降到了 2.5 左右,说明二氧化碳致裂能使煤岩体内部孔隙表面趋于平滑;在距离致裂孔 1 m 以内,分形维数逐渐减小;随着与致裂孔的距离增大,致裂效果有所减弱,所以 A2, A3 与 B2, B3 的分形维数逐渐增大,且 A3 与 B3 分别接近 Y1 与 Y2,这说明致裂效

表 2 基于分形 FHH 模型的致裂前后煤样分形维数

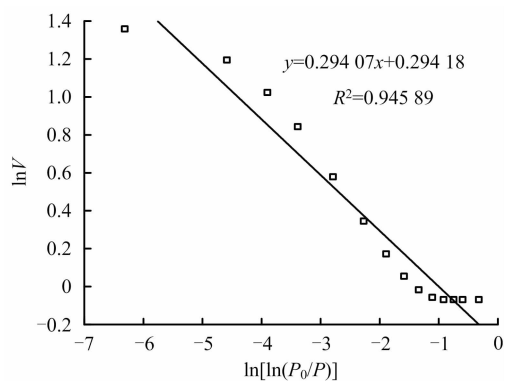
Table 2 Fractal dimension of coal sample before and after cracking based on fractal FHH model

煤样编号	相对压力 $P/P_0 = 0.45 \sim 1.00$			
	A	$D = A + 3$	R^2	
1 组	Y1	-0.240 70	2.759 30	0.945 89
	A1	-0.446 22	2.553 78	0.948 28
	A2	-0.445 97	2.554 03	0.947 09
	A3	-0.376 28	2.623 72	0.979 22
2 组	Y2	-0.248 80	2.751 20	0.990 81
	B1	-0.431 92	2.568 08	0.955 14
	B2	-0.416 55	2.583 45	0.950 44
	B3	-0.326 67	2.673 33	0.977 23

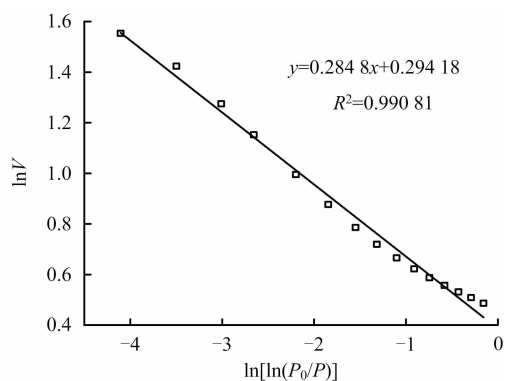
果随与致裂孔距离的增加而减弱。

3.2 煤分形维数与孔隙参数的关系

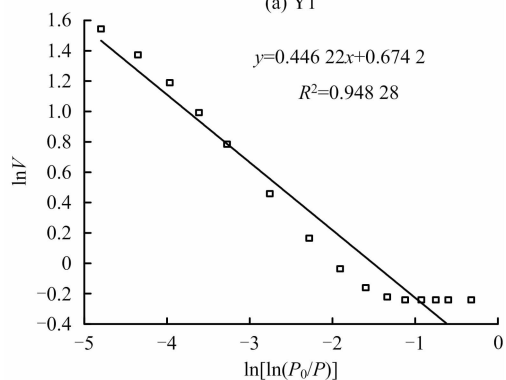
分形维数的大小可以综合反映煤的孔隙参数特性,通过分形维数的变化可以直观体现煤岩体孔隙变化的复杂性及不均匀性。孔隙的特征可以通过许多参数包括平均孔直径、孔容、比表面积、微孔含量等来描述,并且通过这些参数与分形维数的联系可以看出致裂效果对煤岩孔隙的作用效果。



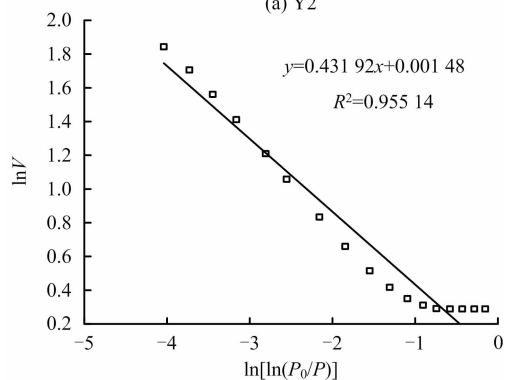
(a) Y1



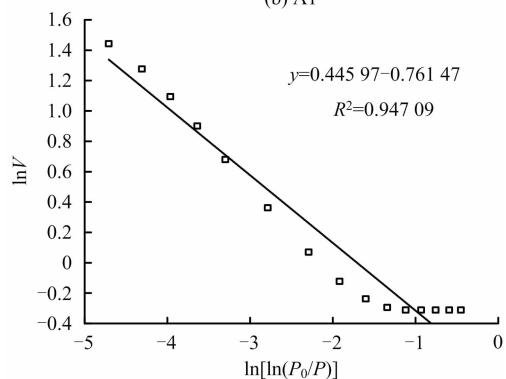
(a) Y2



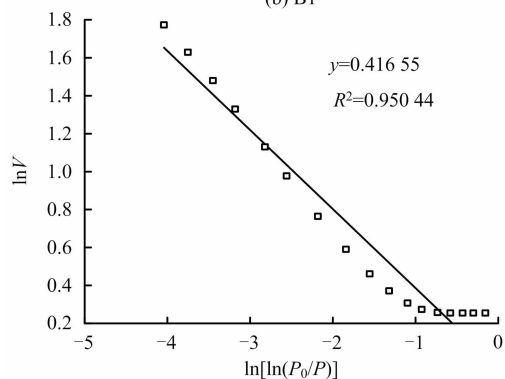
(b) A1



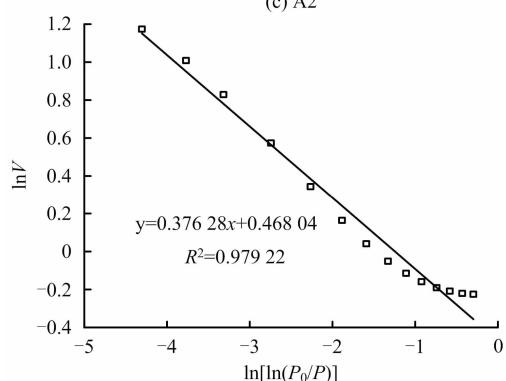
(b) B1



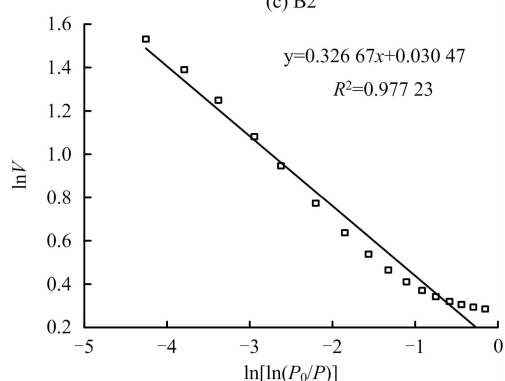
(c) A2



(c) B2



(d) A3



(d) B3

图 4 第 1 组低温氮吸附体积与相对压力 ($P/P_0 > 0.46$) 的双对数曲线

Fig. 4 Group 1 double logarithmic curve of low temperature nitrogen adsorption volume and relative pressure ($P/P_0 > 0.46$)

图 5 第 2 组低温氮吸附体积与相对压力 ($P/P_0 > 0.46$) 的双对数曲线

Fig. 5 Group 2 double logarithmic curve of low temperature nitrogen adsorption volume and relative pressure ($P/P_0 > 0.46$)

受二氧化碳致裂影响,分形维数与煤的孔隙参数关系如图 6 所示。在图 6(b) ~ (d) 中,第 2 组的趋势线均 在第 1 组之上,这是由于第 2 组原煤在致裂前 4 个孔隙 参数均大于第 1 组各个孔隙参数;图 6(a) 中,2 组趋势 线出现交叉,这是由于第 2 组煤样的平均孔直径数据小 于第 1 组。其中,分形维数与平均孔直径的关系如图 6 (a) 所示,2 组数据都呈现出线性负相关关系,对应图 6

(b) 也存在着类似的线性负相关关系,致裂后分形维数 减小而孔容增加。相反的,从图 6(c) 可以看出比表面 积与分形维数呈现正相关关系,致裂后分形维数减小同 时比表面积也减小。图 6(d) 中,第 1 组有 1 个数据点 较为离散,所以呈现线性正相关有待证实,不过第 2 组 所呈现的线性正相关有较高可信度,从变化上看致裂后 分形维数减小同时微孔含量急剧减少。

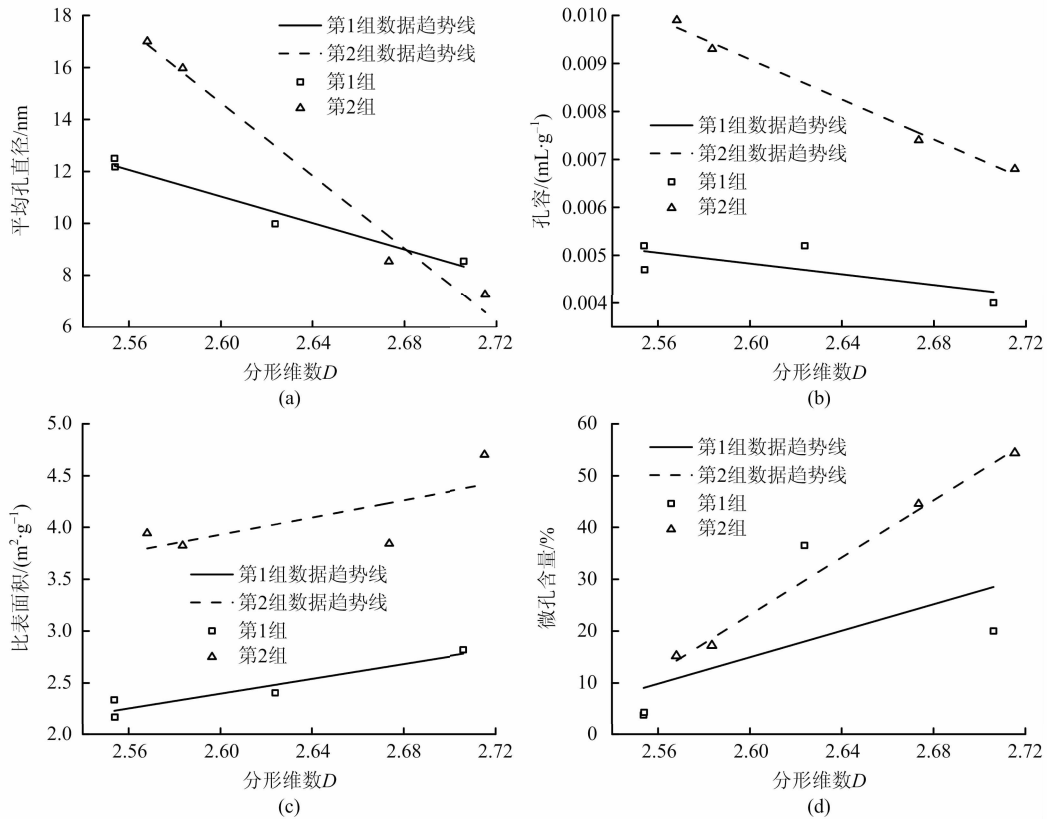


图 6 分形维数与孔隙参数的关系

Fig. 6 Relationship between fractal dimension and pore parameters

从图 6 的分形维数与各孔隙参数关系来看,二氧化 碳致裂对煤的微观孔隙结构具有明显作用,具体表现在 致裂作用能迫使孔隙发育,如平均孔直径与孔容的增 大,同时也能破坏原煤中的微孔结构,表现在比表面积 与微孔含量的减少。宏观上来说,孔容与孔直径的增大 有利于煤层中瓦斯的运移,有利于致裂后续的瓦斯抽放 工作;而比表面积与微孔含量的减少则说明致裂能有效 破坏微孔孔隙结构,这也就是瓦斯在煤层中的储集变得 困难。综合来说,二氧化碳致裂使煤层的渗透率得到有 效的提高,有利于消除煤与瓦斯突出。

3.3 煤分形维数与吸附能力的关系

煤对气体吸附多受孔隙表面所限,而分形维数则是 度量孔隙表面粗糙程度的 1 个重要参考。图 7 为分形 维数与孔隙吸附能力数据分布。从图 7 可以看出,受致 裂效果影响,分形维数减小,孔隙表面趋于光滑,但吸附 量却有所增大,这是因为致裂迫使微孔孔隙发育,微孔

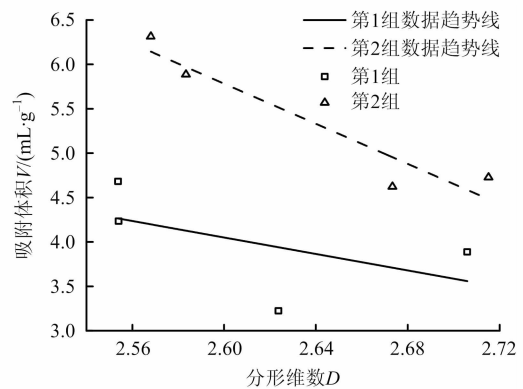


图 7 分形维数与孔隙吸附能力

Fig. 7 Fractal dimension and pore adsorption capacity

形成介孔或大孔,同时一端封闭状的孔隙发育成两端都 开放的通孔或平行狭缝孔,这会使孔隙表面积增大提供

更多的吸附位,因此会呈现分形维数减少但吸附量增大的情况。

4 结论

1) 根据低温氮吸附曲线,二氧化碳致裂作用过后,脱附曲线的拐点趋于平滑,说明二氧化碳致裂能有效破坏“墨水瓶”状等微孔孔隙结构,迫使孔隙进一步发育。

2) 以2组煤样致裂前后的低温氮吸附曲线0.5~1.0段为基础,根据分形FHH模型,利用 $D = A + 3$ 关系式计算分形维数,发现致裂后分形维数先减少,后随距离增加而变大。

3) 在受到二氧化碳致裂效果影响后,分形维数的大小可以反映出孔隙的一些特征。原煤分形维数高,构造复杂微孔含量高,非均一性强,孔隙表面较为粗糙;致裂后煤样分形维数低,孔隙受致裂效果影响得以发育,微孔含量减少,均一性有所增强,孔隙表面趋于光滑。

4) 在二氧化碳致裂效果范围内,吸附体积与分形维数呈现线性负相关关系,表现为致裂后分形维数减小而吸附体积增大。

参考文献

- [1] 杨明,刘亚鹏. 高阶煤孔隙特征的低场核磁共振实验研究[J]. 中国安全生产科学技术,2016,12(11):63-69.
YANG Ming, LIU Yapeng. Experimental study on low-field NMR of high-order coal pore characteristics[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2016, 12(11): 63-69.
- [2] 王龙飞,蒋仲安,陈举师,等. 低压注水对煤体孔隙特征及渗透率的影响[J]. 中国安全生产科学技术,2018,14(6):108-113.
WANG Longfei, JIANG Zhongan, CHEN Jushi, et al. Influence of low pressure water injection on pore characteristics and permeability of coal [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2018, 14(6): 108-113.
- [3] 李希建,林柏泉,施天虎. 贵州典型矿区突出煤孔隙结构及其吸附特性实验研究[J]. 采矿与安全工程学报,2013,30(3):415-420.
LI Xijian, LIN Baiquan, SHI Tianhu. Experimental study on pore structures of outburst coal and its adsorption properties at typical mining fields in Guizhou province[J]. Journal of Mining and Safety Engineering, 2013,30(3):415-420.
- [4] 张东明,白鑫,尹光志,等. 低渗煤层液态CO₂相变定向射孔致裂增透技术及应用[J]. 煤炭学报,2018,43(7):1938-1950.
ZHANG Dongming, BAI Xin, YIN Guangzhi, et al. Research and application on technology of increased permeability by liquid CO₂ phase change directional jet fracturing in low-permeability coal seam [J]. Journal of China Coal Society,2018,43(7):1938-1950.
- [5] 岳立新,孙可明. 超临界CO₂作用时间对煤渗透率和孔隙率的影响规律研究[J]. 应用力学学报,2018,35(5):1170-1176,1194.
YUE Lixin, SUN Keming. The influence law of action time by supercritical CO₂ on permeability and porosity of coal[J]. Chinese Journal of Applied Mechanics, 2018,35(5):1170-1176,1194.
- [6] 林海飞,程博,李树刚,等. 煤的吸附孔结构对瓦斯放散特性影

- 响的实验研究[J]. 采矿与安全工程学报,2016,33(3):557-563.
LIN Haifei, CHENG Bo, LI Shugang, et al. Experimental study on the effect of adsorption pore structure on gas emission characteristics [J]. Journal of Mining and Safety Engineering, 2016, 33(3): 557-563.
- [7] 刘宝莉,严敏,林海飞,等. 表面活性剂对煤体孔隙结构影响的实验研究[J]. 煤矿安全,2018,49(11):20-23,28.
LIU Baoli, YAN Min, LIN Haife, et al. Experimental study on effect of surfactant on pore structure of coal [J]. Safety in Coal Mines,2018,49(11):20-23,28.
- [8] 许江,袁梅,李波波,等. 煤的变质程度、孔隙特征与渗透率关系的试验研究[J]. 岩石力学与工程学报,2012,31(4):681-687.
XU Jiang, YUAN Mei, LI Bobo, et al. Experimental study of relationships between metamorphic grade, pore characteristics and permeability of coal [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering,2012,31(4):681-687.
- [9] 高尚,王亮,高杰,等. 基于分形理论的不同变质程度硬煤孔隙结构试验研究[J]. 煤炭科学技术,2018,46(8):93-100.
GAO Shang, WANG Liang, GAO Jie, et al. Experimental study on pore structures of hard coal with different metamorphic grade based on fractal theory [J]. Coal Science and Technology, 2018,46(8): 93-100.
- [10] 傅雪海,秦勇,薛秀谦,等. 煤储层孔、裂隙系统分形研究[J]. 中国矿业大学学报,2001,30(3):11-14.
FU Xuehai, QIN Yong, XUE Xiujian, et al. Fractal study on coal reservoir hole and fracture system [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2001,30(3):11-14.
- [11] 刘顺喜,吴财芳. 比德-三塘盆地煤储层不同尺度孔隙分形特征研究[J]. 煤炭科学技术,2016,44(2):33-38,67.
LIU Shunxi, WU Caifang. Study on fractal characteristics of different scales pore coal reservoir in Bide-Santang Basin [J]. Coal Science and Technology,2016,44(2):33-38,67.
- [12] 陈科洛,张廷山,陈晓慧,等. 页岩微观孔隙模型构建——以滇黔北地区志留系龙马溪组页岩为例[J]. 石油勘探与开发,2018,45(3):396-405.
CHEN Keluo, ZHANG Tingshan, CHEN Xiaohui, et al. Model construction of micro-pores in shale: A case study of Silurian Longmaxi formation shale in Dianqianbei area, SW China [J]. Petroleum Exploration and Development, 2018,45(3):396-405.
- [13] BRUNAUER S, DEMING L S, DEMING W E, et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases [J]. Journal of the American Chemical Society, 1940, 62(7):1723-1732.
- [14] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [J]. Pure and Applied Chemistry,1985,57(4):603-619.
- [15] 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 characteristics of adsorption pores of tectonic coal from Zhongliangshan southern coalmine [J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(1):134-139.
- [16] PFEIFER P, WU Y J, COLE M W, et al. Multilayer adsorption on a fractally rough surface [J]. Physical Review Letters, 1989,62(17):1997-2000.

(责任编辑:王建光)