

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.419



# 不同变质程度煤系石墨结构特征

刘钦甫, 袁亮, 李阔, 崔先健, 余力

中国矿业大学地球科学与测绘工程学院, 北京 100083

**摘要:**煤系石墨形成于煤层的接触变质带, 通常被当作煤开采利用而造成严重的资源浪费。为了了解煤系石墨在成矿过程中分子结构的变化, 利用X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、拉曼光谱(Raman)等技术, 对我国陕西凤县、湖南新化和湖南郴州鲁塘地区处于不同变质程度煤系石墨进行测试分析。结果表明: 凤县样品石墨化度最低, 仍处于超无烟煤阶段; 新化石墨处于半石墨阶段, 鲁塘样品石墨化程度最高, 其结构比较完美, 接近于三维有序理想石墨结构, 但仍存在少量的无序化畴。XRD分析显示随着样品石墨化程度的升高, 堆砌层数与堆砌延展度均增大; 拉曼光谱中D峰减弱, G峰逐渐增强并尖锐, D峰与G峰的强度比和面积比均减小, 显示碳原子 $sp^2$ 平面域增大。透射电子显微镜晶格像显示, 由无烟煤向石墨结构转变过程中, 煤的芳香片层首先形成类石墨结构的微柱体, 然后这些微柱体之间相互联结, 最后形成横向无限延展的石墨晶层。

**关键词:**煤系石墨; 石墨化度; 微观结构; 结晶学; 矿物学。

中图分类号: P57

文章编号: 1000-2383(2018)05-1663-07

收稿日期: 2017-07-03

## Structure Characteristics of Different Metamorphic Grade Coal-Based Graphites

Liu Qinfu, Yuan Liang, Li Kuo, Cui Xianjian, Yu Li

College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China

**Abstract:** To reveal the change of C atom lattice arrangements in coal-based graphite, samples with different metamorphic grades from several areas, such as Shaanxi Fengxian, Hunan Xinhua and Hunan Lutang, were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectrum (Raman). The results show that the metamorphism degree of Fengxian graphite is in the stage of super anthracite, and that of Xinhua is semi-graphite. The graphitization degree of samples from Lutang is the highest, and its structure is close to the three dimensions ordered ideal graphite, but a little of disordered domain still exists in the structure of Lutang graphite. XRD shows that the distance between C atom layers decreases with graphitization degree increasing, but the numbers of layers and the area of single layers increase. The G peak in the Raman spectrum is gradually stronger and sharper while the D peak is weaker, and the intensity ratio and area ratio of D peak and G peak are all reduced with the graphitization increasing, which demonstrates the increasing  $sp^2$  planar area. The lattice images of TEM show that the graphite-like pillars were formed at first in the graphitization, and then these pillars were united laterally with each other to form the graphite lattice structure.

**Key words:** coal-based graphite; graphitization degree; microstructure; crystallography; mineralogy.

## 0 引言

石墨是重要的战略性非金属资源, 近年以来得到了广泛的开发与利用(孙升林等, 2014)。工业上开

发利用的石墨资源多为鳞片石墨, 随着鳞片石墨资源的日益枯竭, 煤系隐晶质石墨资源的开发与利用越来越受到重视(曹代勇等, 2017)。煤系隐晶质石墨由煤变质而来, 长期以来被当作煤来开采、销售、利

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41672150)。

作者简介: 刘钦甫(1964—), 男, 教授, 主要从事矿物学及应用、煤田地质学研究。E-mail: lqf@cumt.edu.cn

引用格式: 刘钦甫, 袁亮, 李阔, 等, 2018. 不同变质程度煤系石墨结构特征. 地球科学, 43(5): 1663-1669.

用,研究程度相对较低.前人对煤热演化过程中,煤大分子结构微观变化进行了大量研究,普遍认为随着煤变质程度的升高,煤结构的变化主要是伴随着芳香层结构的不断增大和横向拼叠生长(Ross and Bustin, 1990;秦勇等,1998;秦勇,1999;洪汉烈等,2017; Koç *et al.*, 2016),研究对象基本上止步于无烟煤阶段.而对无烟煤转化为石墨过程中,石墨结构演化机制研究较少.本文通过对陕西凤县、湖南新化和郴州鲁塘不同变质程度石墨结构分析,探讨石墨形成过程中结构演化规律和机理.

## 1 实验样品及方法

### 1.1 样品的采集与处理

样品采自陕西凤县、湖南新化和湖南郴州鲁塘.其中陕西凤县样品 2 件,分别编号 FX-1,FX-2,均采自下石炭统草凉驿组;湖南新化样品 2 件,编号 XH-1,XH-2,分别采自湖南新化胜利煤矿下石炭统测水组的 3 煤和 5 煤;湖南郴州鲁塘样品 2 件,编号 LT-1,LT-2,均采自二叠系龙潭组,其中 LT-1 采自 5 号矿井,LT-2 采自 6 号矿井.

为了减轻杂质矿物对测定石墨晶体结构参数的影响,首先对样品进行了混酸除杂.其方法如下:将一定量样品置于四氟乙烯烧杯中,加入过量的盐酸与氢氟酸混合溶液(质量分数为 37%的盐酸、质量分数 40%的氢氟酸与蒸馏水比 1:1:3),搅拌 6 h,然后加入去离子水离心 5 min,倒出上层清液,再重复加入去离子水洗涤,直到用  $\text{AgNO}_3$  检测没有沉淀为止,留取粉末用来测试.

将 0.1~1.0 mm 的样品粉末以环氧树脂胶结,按照 GB/T 6948-2008 制成粉煤光片,根据制得的粉煤光片测定镜质组反射率.

### 1.2 实验仪器与实验方法

采用 X 射线衍射、透射电子显微镜、拉曼光谱手段探究煤在石墨化过程中分子结构的变化.

X 射线衍射峰特征可以反映样品的石墨化程度,以及石墨的基本结构单元的微晶结构.X 射线衍射分析使用日本理学公司的 Rigaku D/max 2500PC 全自动粉末 X 射线衍射仪测定.测定条件:Cu 靶;电压:40 kV;电流:100 mA;扫描步宽:0.02°;狭缝系统:DS = SS = 1°,RS = 0.3 mm;扫描速度 4°/min.

透射电子显微镜(TEM)能直接观察石墨/煤微结构的延展度( $L_a$ )、堆砌度( $L_c$ )、芳香层间距

( $d_{(002)}$ )、堆砌层数  $N$ .透射电子显微镜采用的是美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2 F30 S-Twin 型号显微镜.

拉曼光谱(Raman)适合于分子骨架的测定,一些非极性基团和碳骨架的对称振动有强的拉曼光谱响应.拉曼光谱测试采用 Renishaw inVia Microscope Raman 光谱仪进行,实验采用氩离子激光器作为激发光源,激发器波长 532 nm,扫描范围 200~3 600  $\text{cm}^{-1}$ ,曝光时间为 10 s,激光效率为 0.3.显微镜的放大倍数为 50 倍,对每个样品的显微组随机选取 2 到 10 个颗粒进行拉曼光谱检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品工业分析

表 1 给出了按照国标(GB/T 212-2008)的方法对原始样品进行工业分析得到的石墨中水分、灰分、挥发分和固定碳的含量.根据表 1,从凤县到新化再到鲁塘的各组样品,其挥发分含量逐渐降低,反映变质程度逐渐升高.这是因为在热演化变质过程中,煤中的许多不同稳定基团逐渐脱离,而稳定的芳香碳核组分保留下来.凤县地区实验样品镜质体反射率在 5.7%左右,新化样品为 6.09%~8.23%.鲁塘样品由于石墨为隐晶质,非均质性明显,测量数据不能反映真实情况,故没有列出.

### 2.2 XRD 研究

图 1 为不同样品的 X 射线衍射图谱,以高纯硅粉为内标相对峰进行了校准.特征为在  $2\theta = 25^\circ$  处左右有明显的衍射峰,该峰为石墨/煤的(002)衍射峰.该峰的半高宽反映了石墨的结晶程度,随着变质程度的加深,该峰逐渐收窄,强度变强,反映了石墨/煤的微晶结构逐渐变得完整、有序.由 XRD 图谱可以看出 FX-1、FX-2、XH-1、XH-2 显示的是无烟煤的特征峰,特征是在  $2\theta = 25^\circ$  左右出现非晶鼓包(王丽和张蓬洲,1997),该衍射峰半高宽比较大,结晶程度不高;XH-2(002)峰形趋于尖锐,但衍射峰左右不对

表 1 样品的化学分析

Table 1 Chemical composition analysis of samples

样品编号	地区	$R_{\max}(\%)$	$M_{\text{ad}}(\%)$	$A_{\text{ad}}(\%)$	$V_{\text{daf}}(\%)$	$FC_{\text{d}}(\%)$
FX-1	凤县	5.70%	0.96	18.53	5.63	75.84
FX-2	凤县	5.72%	0.96	18.22	5.53	75.29
XH-1	新化	6.09%	0.36	2.50	5.80	91.34
XH-2	新化	8.23%	4.24	32.40	4.46	48.90
LT-1	鲁塘		0.63	29.77	3.95	65.65
LT-2	鲁塘		0.61	23.81	1.07	74.52

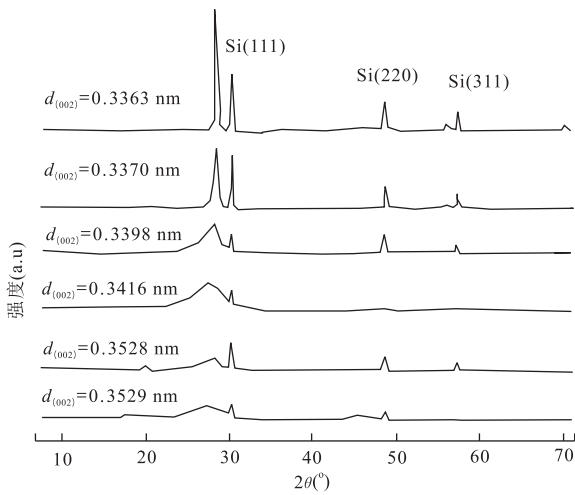


图 1 不同实验样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of graphite samples

表 2 不同变质程度煤系石墨结构参数

Table 2 Structure parameters of different metamorphic grade graphites

编号	$D(\text{nm})$	$g$	$L_a(\text{nm})$	$L_c(\text{nm})$	$N(\text{层})$
FX-1	0.352 9	-1.034	8.266	3.251	10.212
FX-2	0.352 8	-1.029	8.322	3.318	10.403
XH-1	0.341 6	0.274	8.599	3.890	12.386
XH-2	0.339 8	0.481	9.639	4.530	14.329
LT-1	0.337 0	0.805	50.039	13.908	42.263
LT-2	0.336 3	0.893	87.977	31.279	94.002

称,低角度衍射峰较宽缓,说明仍存在煤的大分子结构。(002)峰形不对称,是煤发生部分石墨化的显著特点;LT-1 与 LT-2 峰形尖锐,对称性强,显示其晶体结构已近于三维有序,基本上接近于石墨的理想结构.根据 XRD 数据,可计算石墨化度及芳环微晶片层结构参数  $L_c$ 、 $L_a$ 、 $N$ .石墨化度是指石墨材料接近理想石墨单晶的程度,其计算公式  $g = (3.440 - d_{(002)}) / (3.440 - 3.354)$  (陈蔚然,1983).其中理想石墨层间距为 0.335 4 nm,非石墨碳层间距为 0.344 0 nm.石墨微晶的基本结构单元延展度  $L_a$ 、单元堆砌高度  $L_c$  计算采用谢乐公式:  $D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos\theta$ ,  $K$  为微晶形状因子,  $L_a$  也即  $D_{(100)}$ ,其微晶形状因子为 1.84;  $L_c$  也即  $D_{(002)}$ ,其形状因子为 0.89,  $\beta$  为所对应衍射峰的半高宽的弧度数,  $\theta$  为对应峰的布拉格角.堆砌层数  $N = L_c / d_{(002)} + 1$ .计算结果列于表 2.

根据表 2,FX-1 与 FX-2 碳原子层间距大于 0.344 0 nm,说明两者尚未形成石墨晶体结构,仍处于无烟煤阶段.XH-1 与 XH-2 出现了一定程度的石墨化,其碳原子层间距已经达到了石墨化碳层间距的范围,其分子结构内部逐渐趋于有序化,其芳香片

层结构参数与 FX-1 和 FX-2 相比  $L_a$  明显增大,说明随变质程度的增高,芳香微晶片层发生横向连接增大.对于 LT-1 和 LT-2,其石墨化程度高,石墨化完全,各种结构参数  $L_a$ 、 $L_c$ 、 $N$  值也相对较高,是石墨化比较完全的隐晶质石墨.值得注意的是,对比 FX-2 与 XH-1 两个石墨化的中间相态,  $d_{(002)}$  减小的幅度大,而  $L_a$ 、 $L_c$ 、 $N$  值增大幅度却非常小;而对比 XH-2 与 LT-1,  $d_{(002)}$  仅减小了 0.002 8 nm,后者的  $L_a$ 、 $L_c$ 、 $N$  值却增大到前者 3 倍左右.这说明从煤向石墨的演化过程中,石墨微晶结构并不是随着石墨化度的增大而渐进演化,其间存在着突变的过程.我国学者秦勇(1994)也认为石墨化过程中,进入“半石墨”阶段以后,部分三维有序的结构导致了石墨化作用.Ross and Bustin(1995)利用加热无烟煤来模拟石墨化过程,通过分析各个中间相态,发现不同中间相的显微结构存在着突然变化(Ross and Bustin,1995).

### 2.3 透射电子显微镜

郑辙(1991)将碳质物质的石墨化进程划分成 4 个阶段,分别为芳层石墨、微柱石墨、揉皱石墨与平直石墨阶段.随着变质程度的增高,煤的基本结构单元(basic structure unit,以下简称 BSU)由无烟煤涡层状结构逐渐演变为平直的石墨层.图 2 是各个样品的透射电镜照片.

FX-1 中,BSU 单体线径大概在 1~2 nm.BSU 单体多数单个存在,近似平行,平行层数在 5 到 10 层不等,可大致根据图像测得层间距为 0.36 nm 左右,这也与 XRD 结果一致.这种具有了芳层结构的煤与石墨晶体并不相同,还只能作为无烟煤阶段来看待.选区电子衍射图上的实验样品没有三维晶体的(002)与(004)衍射,也没有(100)和(101)衍射.只在(002)衍射附近具有弥散的衍射环,表明 BSU 有择优取向.该阶段与芳层石墨阶段相当,仍具有明显的无烟煤的涡层状结构,表现为不同取向的芳香层微小晶畴相互交织在一起,杂乱排列,没有明显取向性,此阶段为石墨化的开端.

FX-2 晶格像结构与 FX-1 类似,但芳香片层堆叠层数趋于升高,在 8 到 15 层之间,形成微型的柱体结构.相邻的微柱体零散拼接,微柱体拼接之后形成的几何单元线度在 10 nm 左右,相邻的几何单元彼此斜交,它们之间由 BSU 单体或者失配的官能团等构成的无序区隔开.这种微柱体是进一步石墨化的结果,在整体结构上微柱体有定向排列的倾向.在选区电子衍射图上,出现(002)衍射,衍射环弥散.该阶段为芳层石墨部分向微柱石墨转化阶段.

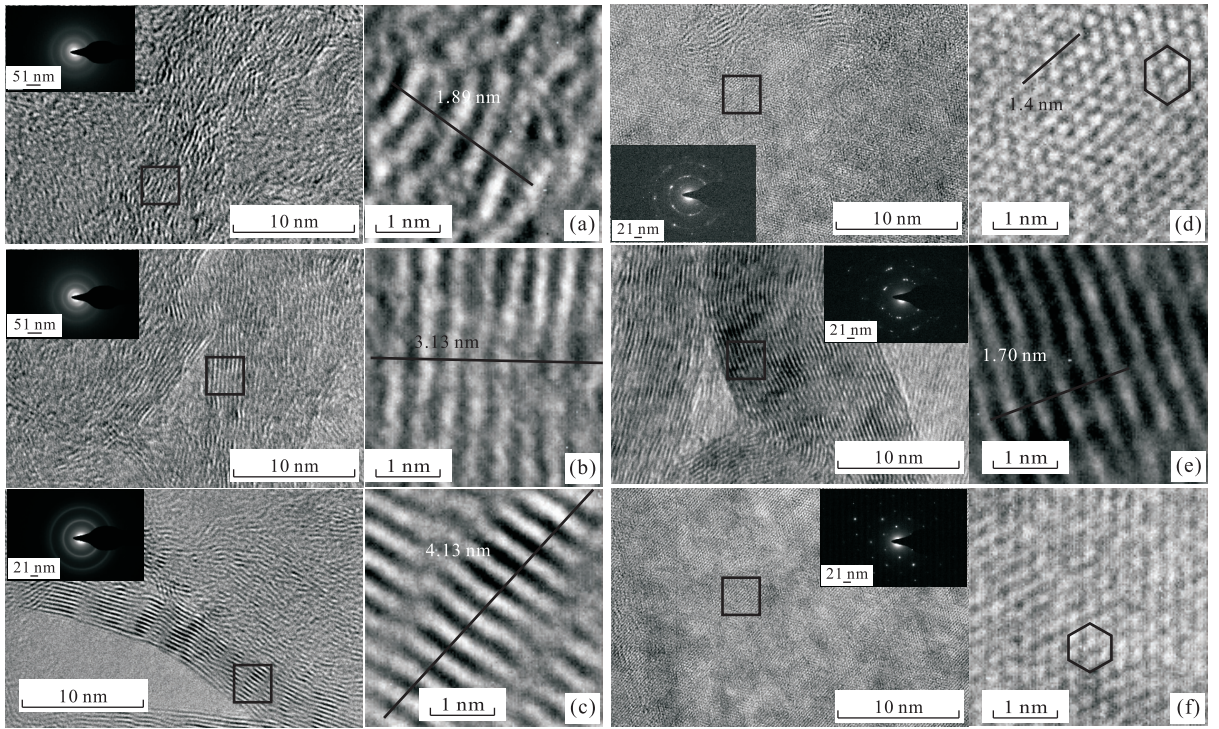


图 2 煤系石墨的透射电镜照片

Fig.2 TEM images of different graphites

a.FX-1 的透射电镜照片;b.FX-2 的透射电镜照片;c.XH-1 的透射电镜照片;d.XH-2 的透射电镜照片;e.LT-1 的透射电镜照片;f.LT-2 的透射电镜照片

在 XH-1 中,右上方晶格条纹不连续,左下方晶格条纹平直,但可以看出,与 FX-1 和 FX-2 的区别是其晶层具有了明显的取向性,说明其晶体结构朝三维有序方向发展.XH-1 图右侧为单个的石墨微柱体,堆叠了 BSU 单体 12 层,厚度为 4.13 nm,可以计算出单层厚度为 0.344 nm,与测得的 XRD 数据大体一致.在选区电子衍射图上,(002)衍射环明显.该阶段仍然与微柱石墨阶段相当,部分微柱体相互连接的区域已经与揉皱石墨相当.

在 XH-2 中,透射照片显示的是石墨的(002)晶面.6 个碳原子包围一个碳原子,被包围的碳原子位于六边形网格的正中心,结合理想石墨晶胞结构推断中心碳原子与构成六边形的碳原子属于不同的石墨层,不同石墨层之间以 ABABAB……方式堆叠,为 2H 型石墨.XH-2 图右侧测量了 6 个碳原子间距为 1.4 nm,考虑到石墨中单个碳原子直径 0.14 nm (该值为估算值,实际测量非常困难),可以大致计算出同一碳原子面网上相邻碳原子距离为 0.14 nm,与单层石墨烯中碳碳键长 0.142 nm 相近,进一步计算出石墨晶胞轴长  $a_0 = 0.2425$  nm,接近于理想石墨的值 0.24612 nm.在选区电子衍射图上,出现明显的(002)与(004)衍射.

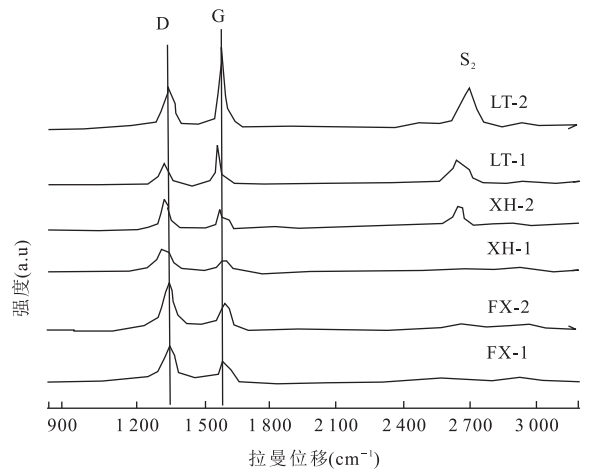


图 3 不同变质程度石墨拉曼光谱参数

Fig.3 Raman spectrum of different metamorphic grade graphites

在 LT-1 中,所得透射照片为石墨的(100)晶面.在该图中,BSU 单体基本消失,微柱体之间的无序区也基本消失,形成线径几十至上百纳米的石墨层,石墨层由 30~40 层单层碳原子堆叠,堆叠厚度几十纳米,可计算出碳原子层间距在 0.34 nm 以下.从图可以看出,该样品仍不具理想的石墨晶体结构,在照片中间区域存在一个三角区域,为石墨晶体缺陷

表3 不同变质程度煤系石墨的拉曼光谱参数

Table 3 Raman parameters of different metamorphic grade graphites

编号	D峰( $\text{cm}^{-1}$ )	G峰( $\text{cm}^{-1}$ )	D峰半高宽( $\text{cm}^{-1}$ )	G峰半高宽( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$	$A_D/A_G$
FX-1	1346	1601	57.06	51.97	1.79	1.91
FX-2	1347	1595	52.51	45.51	1.89	2.17
XH-1	1331	1593	66.30	69.60	1.75	1.61
XH-2	1330	1581	42.22	40.82	1.45	1.44
LT-1	1328	1573	51.28	26.26	0.52	0.98
LT-2	1337	1580	60.18	26.04	0.51	1.14

区域.在选区电子衍射图上,(002)、(004)、(100)、(101)衍射均非常明显.该照片显示样品处于揉皱石墨向平直石墨的过渡阶段.

LT-2显示的为结晶完好的石墨的(002)晶面图.BSU单体完全消失,碳原子紧密堆积形成完整的石墨晶格.在选区电子衍射图上,(002)、(004)、(100)、(101)衍射均非常明显.该阶段与平直石墨阶段相当.

温度在石墨化作用过程中起着主要作用.石墨微柱体之间相互拼接是化学键形成的过程,这一过程中单个BSU之间的官能团断裂,相邻BSU单体C-C单键与离域大 $\pi$ 键的形成都需要较高的活化能,因而需要较高的外部温度.同时,煤岩的渗流特性也会受到温度的影响(李波波等,2017),温度升高,煤岩受热膨胀,从而出现孔隙裂隙,比表面积增大,化学反应活性增大.

压力特别是构造应力在石墨化作用中也同样重要,发生石墨化作用的活化能高达1089 kJ/mol,即使整个地球历史时期都受到700℃温度的作用,也不足以提供如此高的能量(秦勇,1994),因此必须有压力作用的参加.同时,在形成石墨层的过程中,许多学者认为构造运动产生的剪切应力起到了关键作用(Ross and Bustin, 1990; 曹代勇等, 2002, 2006).范德华力无固定方向,而剪切应力能使芳香性自由基及芳香稠环大分子之间彼此相互接近,给分子的平行定向和延展创造条件.

各种杂质矿物所起到的催化作用也对石墨的变质有一定的影响,这些矿物一方面在化学反应的过程中降低了反应所需要的活化能,促进了反应的进行;另一方面由于形成热稳定性强的局部新相,妨碍了BSU有序化的发展.同时各种杂质矿物之间也存在相互作用.关于催化剂对于石墨化过程的影响,有待于做进一步的研究.

#### 2.4 拉曼光谱研究

固体有机质的拉曼峰形态与位移充分揭示芳香

碳环中原子与分子的振动信息和样品的热演化程度的关系(刘德汉等,2013).图3为实验样品的拉曼光谱图.天然固体有机质通过拉曼光谱测定获得的D峰与G峰信息,能准确反映出样品的含碳固体有机质的变质程度.在一级峰区域1580  $\text{cm}^{-1}$ 附近处有一尖锐峰,该谱峰是天然石墨所固有的,属于石墨晶格面内C-C键的伸缩振动,振动模式为 $E_{2g}$ ,称为石墨峰(G峰).由于煤的结晶不完全,除了有与石墨相同的G峰外,芳香层间在1350  $\text{cm}^{-1}$ 附近还会产生强烈的D峰(陈宣华和郑辙,1993;鲍芳等,2012).D峰与G峰强度比( $I_D/I_G$ )或面积比( $A_D/A_G$ )通常用来表征碳材料的无序度.碳质物质的拉曼光谱包括 $S_1$ 峰(约2450  $\text{cm}^{-1}$ )、 $S_2$ 峰(约2700  $\text{cm}^{-1}$ )、 $S_3$ 峰(约2948  $\text{cm}^{-1}$ )、 $S_4$ 峰(约3248  $\text{cm}^{-1}$ ).这些峰归因于次要散射或组合散射.其中 $S_2$ 峰反映石墨晶格完善程度,也通常称为2D峰(冯有利等,2003),随着石墨堆砌层数增加,该峰半高宽增大且向高波数位移(吴娟霞等,2014).图中在FX-1、FX-2、XH-1中并未出现 $S_2$ 峰,而XH-2、LT-1、LT-2的 $S_2$ 峰逐渐增强,也反映了XH-2、LT-1、LT-2变质程度逐渐加深,石墨结构逐渐接近理想石墨.

表3为根据Lorenz曲线拟合处理之后的拉曼光谱参数.表3可以看出:从FX-1到LT-2,随着石墨化程度的加深,G峰位置逐渐由1600  $\text{cm}^{-1}$ 减小到1580  $\text{cm}^{-1}$ ,D峰位置逐渐由1350  $\text{cm}^{-1}$ 减小到1330  $\text{cm}^{-1}$ , $I_D/I_G$ 和 $A_D/A_G$ 逐渐减小,反映了碳原子排列有序化逐渐增强,更加接近于石墨.其中LT-2的G峰最尖锐,石墨化程度最高,与透射电镜观察结果一致.其他各样品的D峰面积与透射电镜观察的无序区面积也有良好的正相关性.

### 3 结论

(1)通过对不同地区石墨结构研究,笔者发现这些样品处于不同的石墨化阶段,其中陕西凤县样品

石墨化程度最低,仍处于超无烟煤阶段。湖南新化样品石墨化程度较高,处于半石墨阶段。湖南鲁塘样品石墨化程度最高,接近理想的隐晶质石墨阶段。

(2)随着石墨化程度的加深,XRD 衍射曲线中(002)衍射峰逐渐收缩变窄,强度增强,碳原子层间距变小,单层碳原子层面域变大;拉曼光谱中 D 峰、G 峰面积比与强度比逐渐减小,反映了结构中的 C—C 键的振动加强,结构中存在的  $sp^2$  平面域的尺寸增大。

(3)透射电子显微镜晶格像结构演化显示,由无烟煤向石墨结构演化过程中,结构由无序向有序转化。煤中芳香片层组成的基本结构单元首先垂向叠加形成微柱体,然后微柱体之间横向联结形成三维有序的石墨片层结构。然而,即使在石墨化程度最高的鲁塘石墨中仍然存在少量无序化畴,离理想石墨结构仍然有一定差距。

致谢:野外工作得到了中国矿业大学(北京)曹代勇教授的大力支持,实验室工作得到了内蒙古工业大学张印民、中国矿业大学(北京)张帅等人的帮助,在此表示感谢!两位审稿人对本文的修改完善提出了非常具有建设性的意见,编辑也给予了很多帮助,在此也致以最诚挚的谢意!

## References

Bao, F., Li, Z. M., Zhang, M. Z., et al., 2012. Application of Laser Raman Spectrum in Organic Maceral Studies. *Petroleum Geology & Experiment*, 34(1): 104—108 (in Chinese with English abstract).

Cao, D. Y., Li, X. M., Zhang, S. R., 2006. Effect of Structural Stress on Coalification; Stress Degradation Mechanism and Stress Polycondensation Mechanism. *Science in China Earth Sciences*, 36(1): 59—68 (in Chinese).

Cao, D. Y., Zhang, H., Dong, Y. J., et al., 2017. Research Status and Key Orientation of Coal-Based Graphite Mineral Geology. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 317—327 (in Chinese with English abstract).

Cao, D. Y., Zhang, S. R., Ren, D. Y., 2002. The Influence of Structural Deformation on Coal Ification: A Case Study of Carboniferous Coal Measures in the Northern Foothills of the Dabie Orogenic Belt. *Geological Review*, 48(3): 313—317 (in Chinese with English abstract).

Chen, W. R., 1983. Calculation Formula of Graphitization Degree. *Carbon Techniques*, (6): 28—31, 25 (in Chinese).

Chen, X. H., Zheng, Z., 1993. A Raman Spectral Study of Coal-Based Graphite. *Acta Mineralogica Sinica*, 13(4): 313—318 (in Chinese with English abstract).

Feng, Y. L., Zheng, Z., Guo, Y. J., 2003. Researching on the Characteristics of Microstructures of Carbonated Tree. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 39(5): 727—731 (in Chinese with English abstract).

Hong, H. L., Fang, Q., Wang, C. W., et al., 2017. Constraints of Parent Magma on Altered Clay Minerals: A Case Study on the Ashes near the Permian-Triassic Boundary in Xinmin Section, Guizhou Province. *Earth Science*, 42(2): 161—172 (in Chinese with English abstract).

Koç, S., Kaorazli, Ö., Koçqk, I., 2016. Geochemistry of Kestelek Colemanite Deposit, Bursa, Turkey. *Journal of Earth Science*, 28(1): 63—77. <https://doi.org/10.1007/s12583-015-0616-x>

Li, B. B., Yang K., Yuan, M., et al., 2017. Effect of Pore Pressure on Seepage Characteristics of Coal and Rock at Different Temperatures. *Earth Science*, 42(8): 1403—1412 (in Chinese with English abstract).

Liu, D. H., Xiao, X. M., Tian, H., et al., 2013. Sample Maturation Calculated Using Raman Spectroscopic Parameters for Solid Organics: Methodology and Geological Applications. *Chinese Science Bulletin*, 58(13): 1228—1241 (in Chinese).

Qin, Y., 1994. Micropetrology and Structural Evolution of High-Rank Coals in P. R. China. China University of Mining & Technology Press, Xuzhou (in Chinese).

Qin, Y., 1999. The Study of Furthermore Discussion on the Making-up of Macro-Molecular Basic Structural Units in Coals. *Earth Science Frontiers*, 6(Suppl. 1): 29—34 (in Chinese with English abstract).

Qin, Y., Jiang, B., Song, D. Y., et al., 1998. Characteristics and Mechanism on the  $^{13}C$  NMR Evolution of the Carbon Structure in the High-Rank Coals. *Journal of China Coal Society*, 23(6): 76—80 (in Chinese with English abstract).

Ross, J. V., Bustin, R. M., 1990. The Role of Strain Energy in Creep Graphitization of Anthracite. *Nature*, 343(6253): 58—60. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(93\)90029-A](https://doi.org/10.1016/0166-5162(93)90029-A)

Ross, J. V., Bustin, R. M., 1995. Natural Graphitization of Anthracite: Experimental Considerations. *Carbon*, 5(33): 679—691. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00155-S](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00155-S)

Sun, S. L., Wu, G. Q., Cao, D. Y., et al., 2014. Mineral Resources in Coal Measures and Development Trend. *Coal Geology of China*, 26(11): 1—11 (in Chinese with English abstract).

Wang, L., Zhang, P. Z. 1997. XRD Study of Coal Structure. *Coal Conversion*, 20(1): 50—53 (in Chinese with English abstract).

Wu, J. X., Xu, H., Zhang, J., 2014. Raman Spectroscopy of Graphene. *Acta Chimica Sinica*, 72(3): 301—318 (in

Chinese with English abstract).

Zheng, Z., 1991. HRTEM Studies of Microstructures of Coal-Based Graphite. *Acta Mineralogica Sinica*, 11 (3): 214—218 (in Chinese with English abstract).

### 附中文参考文献

- 鲍芳, 李志明, 张美珍, 等, 2012. 激光拉曼光谱在有机显微组分研究中的应用. *石油实验地质*, 34(1): 104—108.
- 曹代勇, 李小明, 张守仁, 2006. 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. *中国科学: 地球科学*, 36(1): 59—68.
- 曹代勇, 张鹤, 董业绩, 等, 2017. 煤系石墨矿产地质研究现状与重点方向. *地质前缘*, 24(5): 317—327.
- 曹代勇, 张守仁, 任德贻, 2002. 构造变形对煤化作用进程的影响——以大别造山带北麓地区石炭纪含煤岩系为例. *地质论评*, 48(3): 313—317.
- 陈蔚然, 1983. 关于石墨化度计算公式. *炭素技术*, (6): 28—31, 25.
- 陈宣华, 郑轶, 1993. 煤基石墨的喇曼光谱学研究. *矿物学报*, (4): 313—318.
- 冯有利, 郑轶, 郭延军, 2003. 碳化树木的微结构特征研究. *北京大学学报(自然科学版)*, 39(5): 727—731.

- 洪汉烈, 方谦, 王朝文, 等, 2017. 岩浆母质对蚀变粘土矿物的约束: 以贵州新民剖面 P-T 界线附近火山灰层为例. *地球科学*, 42(2): 161—172.
- 李波波, 杨康, 袁梅, 等, 2017. 不同温度下孔隙压力对煤岩渗流特性的影响机制. *地球科学*, 42(8): 1403—1412.
- 刘德汉, 肖贤明, 田辉, 等, 2013. 固体有机质拉曼光谱参数计算样品热演化程度的方法与地质应用. *科学通报*, 58(13): 1228—1241.
- 秦勇, 1994. 中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演化. 徐州: 中国矿业大学出版社.
- 秦勇, 1999. 再论煤中大分子基本结构单元演化的拼叠作用. *地质前缘*, 6(增刊1): 29—34.
- 秦勇, 姜波, 宋党育, 等, 1998. 高煤级煤碳结构<sup>13</sup>C NMR 演化及其机理探讨. *煤炭学报*, 23(6): 76—80.
- 孙升林, 吴国强, 曹代勇, 等, 2014. 煤系矿产资源及其发展趋势. *中国煤炭地质*, 26(11): 1—11.
- 王丽, 张蓬洲, 1997. 煤的 XRD 的结构分析. *煤炭转化*, 20(1): 50—53.
- 吴娟霞, 徐华, 张锦, 2014. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用. *化学学报*, 72(3): 301—318.
- 郑轶, 1991. 煤基石墨微结构的高分辨电镜研究. *矿物学报*, 11(3): 214—218.