

Research Status of Metallogenic Mechanism of Aphanitic Graphite

Bohui Xu^{1,2}, Yuxin Song¹, Qinfu Liu¹, Shuli Ding², Yingke Wu¹

¹School of Earth Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan Hebei

²College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing

Email: xubohui056@163.com

Received: Feb. 6th, 2018; accepted: Feb. 21st, 2018; published: Feb. 28th, 2018

Abstract

Aphanitic graphite which is one of coal-measures nonmetal mine resources, is formed by the effect of magmatic-thermal metamorphism and tectonic metamorphism in coal and coal system carbonaceous shale. Aphanitic graphite has been a kind of strategic emerging minerals. In this paper, the previous research results have been summarized. The microstructure characteristic and metallogenic mechanism of aphanitic graphite were emphasized. Three main problems were proposed through discussing.

Keywords

Aphanitic Graphite, Microstructure Characteristic, Metallogenic Mechanism

隐晶质石墨成矿机制研究现状

徐博会^{1,2}, 宋玉鑫¹, 刘钦甫¹, 丁述理², 毋应科¹

¹河北工程大学, 地球科学与工程学院, 河北 邯郸

²中国矿业大学(北京), 地球科学与测绘工程学院, 北京

Email: xubohui056@163.com

收稿日期: 2018年2月6日; 录用日期: 2018年2月21日; 发布日期: 2018年2月28日

摘 要

隐晶质石墨是煤及煤系碳质页岩等在岩浆热作用及构造变质作用下形成的非金属矿产, 是石墨矿产资源的重要组成部分, 属于新型的战略非金属矿产资源。本文总结了前人对隐晶质石墨的研究成果, 着重讨论了隐晶质石墨的微观结构特征及成矿机制。通过论述, 指出在隐晶质石墨成矿机制研究领域存在

的三个主要问题。

关键词

隐晶质石墨，微观结构特征，成矿机制

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自 2004 年英国曼彻斯特大学的 Geim 和 Novoselov 教授首次通过机械剥离法获得稳定石墨烯并摘得诺贝尔物理学奖以后，石墨烯成为近年来研究热点内容之一。石墨烯独特结构和众多优异性质决定了其在基础研究中具有深远的科学意义，并很有可能在未来的能源、材料、微电子、信息、医药及航空航天等多个领域获得应用[1]。而作为制备石墨烯原料的天然石墨属于稀有的非金属材料之一，近年来逐渐被各国列为战略性矿产资源[2] [3]。欧盟宣布石墨烯入选“未来新兴旗舰技术项目”，并设立专项研发计划，未来 10 年内计划投资近 10 亿欧元；欧盟委员会发布的《对欧盟生死攸关的原料》报告中，将石墨列入 14 种紧缺矿产原料。日本将石墨作为重要战略性资源进行储备；美国将石墨列为高新技术产业的关键矿物原料，实行立法保护；我国也开始重视优势矿产资源的开发利用，《石墨行业准入条件》明确提出石墨是战略性非金属矿产品[4]。

根据结晶程度和晶粒大小，我国通常将石墨矿石分为显晶质和隐晶质两种类型[5]。显晶质石墨通常简称为晶质石墨，由于晶体较大，晶形呈现鳞片状，也常称为鳞片状石墨，多赋存在前寒武系至太古界的变质岩系中，目前工业上大量开发利用的主要是此种类型。隐晶石墨也称无定形石墨、土状石墨，因其晶粒尺度微小，通常在 1 μm 以下而得名。隐晶质石墨一般赋存于煤系地层，由煤层受岩浆侵入热变质而来或源于气成作用，因此国内学者也称之为煤系石墨或煤基石墨(Coal-based graphite) [6]。此类石墨的特点是表面呈土状，缺乏光泽，润滑性比鳞片石墨稍差。隐晶质石墨矿的品位一般的 60%~85%。少数高达 90% 以上。因其导电、导热、润滑性、抗氧化性能均低于显晶质石墨，一般用于坩埚、电极、电碳、铅笔[7]。随着区域变质岩型晶质石墨资源的日益枯竭，煤系隐晶质石墨将成为未来的开发重点，将成为制备石墨烯的重要矿物资源。此外，煤的石墨化涉及结晶学、矿物学、岩石学、煤地球化学构造地质学等多方面的基础理论研究，因此，研究煤系隐晶质石墨的成矿机制及成矿过程具有重要的理论意义，同时对煤系隐晶质石墨矿产资源的勘探与开发具有重要的现实意义。

2. 隐晶质石墨的类型及成分特征

2.1. 隐晶质石墨类型

隐晶质石墨矿石表面一般呈土状、灰黑色、钢灰色，一般光泽暗淡、具致密块状、土状及层状、叶片状，呈细小鳞片状[6]。依据其成矿机制可以分为岩浆热作用型(接触变质矿床)和构造-热作用型(区域变质矿床)，而依据石墨化程度(U)可以分为超无烟煤、半石墨、石墨三种类型[8]。

2.2. 隐晶质石墨的成分特征

隐晶质石墨矿物成分以石墨为主，主要成分为碳(C)，伴生有红柱石、水云母、绢云母及少量黄铁矿、

电气石、褐铁矿、方解石等。矿石呈灰黑色、钢灰色，一般光泽暗淡，具有致密块状、土状及层状、页片状构造。隐晶质石墨一般呈微晶集合体，晶体粒径小于 1 μm ，只有在电子显微镜下才能观察到其晶形，碳含量一般为 60%~80%，灰分为 15%~22%，挥发分为 1%~2%，水分为 2%~7% [9]。

通过 XPS 分析发现，隐晶质石墨的元素主要由 C、O 和 Si 元素组成，其中 Si 元素可能与石墨中含有杂质矿物石英所致，而 O 元素除 SiO_2 扣除后仍有剩余，这可能与石墨结构层边缘存在的化学断键接上了含氧官能团(羧基、羰基)有关[10]。

3. 资源分布及开发现状

世界石墨总储量大约 14 亿吨。其中晶质石墨储量为 3 亿多吨，隐晶质石墨为 10 亿多吨。晶质石墨储量最多的国家是俄罗斯，其次是中国，斯里兰卡居第三位。隐晶质石墨储量最多的是印度，其次是韩国、奥地利和墨西哥[11]。

我国隐晶质石墨矿石基础储量 817.99 万吨，资源量 2729.7 万吨(见表 1)，平均品位 55%~80%。隐晶质石墨资源分布在湖南、吉林、陕西、内蒙古、广东、福建、山东等 9 省。其中著名的产地有湖南郴州、吉林磐石、陕西凤县[12] [13]。

4. 隐晶质石墨的微观结构特征

1) 晶体结构

隐晶质石墨具有典型的层状结构，碳原子成层排列，晶体结构介于原子晶体、金属晶体和分子晶体之间，是一种属于六方(2H) [14]或三方晶系(3R) [15]的过渡型晶体的自然元素矿物[16]。在晶体中同层的碳原子间以 sp^2 杂化形成共价键，并形成一层面内的离域 π 键，每个碳原子与另外三个碳原子相联，六个碳原子在同一平面上形成正六边形的环，伸展形成片层结构[17]，层内的碳原子配位数为 3，具共价金属键，间距 0.142 nm，层与层间以范德华力链接，间距为 0.345 nm。此种特殊的晶体结构和化学键性使石墨具有一些特殊的工艺性能[18]。隐晶质石墨与晶质石墨因在结晶程度上不同而在物理与化学性能方面存在一定的差异，性能上隐晶质石墨均低于晶质石墨。但是，隐晶质石墨同样具有耐高温、导热、润滑、抗热震性、化学稳定性好等良好性能[6]。

自然界中天然石墨的晶体结构常呈 2H 多型结构，但与理想的 2H 型结构相比会存在差异，即在结构中非理想的 ABAB...堆垛或出现非石墨结构。石墨化度(r)则是衡量碳材料晶体结构接近完善的程度 [8]。根据石墨样品的 d_{002} 与采用贝康对富兰克林的修正式 $d_{002} = 3.44 - 0.086r - 0.064r(1 - r) - 0.03r(1 - r)^2$

Table 1. Reserves of saphenous graphite in China/(ten thousand tons of ore)

表 1. 全国隐晶质石墨储量情况/(矿石万吨)

地区	基础储量	资源量	查明资源储量
全国	817.99	2729.7	3547.69
湖南	364.63	588.45	953.08
陕西	160.36	30.32	190.68
吉林	135.9	163.6	299.5
内蒙古	114.68	1301.35	1416.03
广东	0	383.85	383.35
其他	42.42	262.13	304.55

数据来源：全国矿产资源储量通报。

可对石墨样品的石墨化度进行计算。3R 多型含量也是衡量石墨结构完整程度的重要指标。而 d_{002} 和 r 分别与 3R 多型含量呈正比与反比关系, 其计算公式为 $Rh^{(1)} = 44.3113 - 38.7846r$, $Rh^{(2)} = 684.33d_{002} - 2283.002$; $Rh = (Rh^{(1)} + Rh^{(2)})/2$ [19]。隐晶质石墨的 3R 多型含量一般随着固定碳含量的增高而增高。一般来讲, 石墨样品的晶胞参数、石墨化度、3R 多型含量都与隐晶质石墨的固定碳含量有关, 随着隐晶质石墨中固定碳含量增加, 其晶胞增大、3R 多型含量增多及石墨化度降低的趋势[20]。

2) 石墨晶格的形成

煤的石墨化过程中, 大分子结构在温度、压力及催化物质作用下、通过缩合反应、官能团和键的减少, 逐渐由非定向的芳香碳向三维有序的石墨晶体发育[21] [22]。在此过程中, 有机质的微观结构和化学成分发生一系列的变化, 产生了各种中间相态, 对中间相态的研究成为煤向石墨转化的重要依据。Beny-bassez 等(1985) [23]把碳质物质的石墨化过程分为四个阶段: 1) 形成单个芳香碳层基本结构单元(BUS, basic structure unit)阶段; 2) 单个 BUS 合并形成 BSU 柱体阶段; 3) BSU 柱体连接形成柔皱层结构阶段; 4) 解柔皱形成平直石墨阶段[24]。黄伯钧等利用 XRD、高分辨率电子显微技术和电子衍射技术研究了澳大利亚、美国、前苏联等国家的变质岩中碳质物质的石墨化作用。他们将不同变质程度的变质岩中的碳质物质整体上分为结晶好的石墨和无序石墨, 无序石墨又分为 D1, D2 和 D3 三级, 下标数值越大表示无序程度越高。各样品的晶格相显示了含碳物质石墨化过程中经历了非晶质碳层堆 - 二维结晶序石墨 - 三维有序石墨 - 平直石墨四个阶段[25], 郑辙等利用高分辨率电子显微镜研究了湖南鲁塘地区不同结晶状态的煤基石墨, 指出煤向石墨的转变基本经历初石墨化阶段(BSU 形成) - 中石墨化阶段(微柱石墨形成) - 高石墨化阶段(柔皱石墨形成) - 后石墨化阶段(三维石墨形成)。这与 Beny-bassez 提出的四个阶段说法基本一致[26] [27]。Landis、汤达祯、任德贻、秦勇、曹代勇、郑辙等学者系统研究了中 - 高变质煤及“超无烟煤”的微观结构特征, 其系列研究的主要方向就是在不同程度变质的煤中寻找芳香碳层基本结构单元, 以探求煤向石墨转化的直接证据[28] [29] [30]。曹代勇等利用透射电镜在对 R0, max > 4.0% 的高煤级成功的识别了 BSU 单元, 并利用 XRD 和其他手段突出构造 - 热事件对煤石墨化作用的影响[31] [32]。秦勇等通过研究不同变质程度煤的分子结构及微观结构, 指出煤向石墨转化过程中, 其结构呈阶段性发展并存在六大阶跃点, 煤向石墨的转变存在结构上的“突变” [33], 这与 Bustin 等人的实验研究结果是相符合的, 但这一观点也与目前大多数学者所支持的渐进石墨化模式是不一致的[34] [35]。不管是持有“渐进模式”观点[36], 还是持有“突变模式”观点, 两者都没有合理的解释含碳物质内部六元芳环结构如何转变为三维有序的 C 原子点阵结构。

3) 结构缺陷

若从非晶态到晶态的转变, 煤向石墨转化的基本过程是二维石墨碳层的径向不断扩大和 C 向石墨碳层厚度的增加, 又若将石墨碳层看成一完整的晶格区, 那么, 石墨碳层间的无规则原子区就是结构的“缺陷区” [37], 我们将煤体在石墨化过程中的这种结构缺陷称为原生结构缺陷, 因而, 整个石墨化过程就是原生结构缺陷区不断缩小, 直至最终消亡的过程。Nakamizo 对研磨后的石墨和石墨化的焦炭进行 X 射线衍射谱研究以后指出, 研磨作用将导致产生结构缺陷, 今将研磨等外力作用产生的石墨结构缺陷称为次生结构缺陷。原生结构缺陷和次生结构缺陷是碳质物质石墨化过程中具有完全不同物理意义的两类结构缺陷[37]。

拉曼光谱能够从分子结构上获得信息, 具有非接触、快速、高分辨率等优点, 是在碳材料(如石墨烯、碳纳米管)表征中使用最广泛的技术之一, 并在多个领域的应用中得到了很多有意义的成果。碳材料的拉曼光谱通常被分为一级模和二级模两个区域[38]。结晶质石墨的拉曼光谱一级模只显示位于 1580 cm^{-1} 附近的单峰(G 峰), 该峰属于芳香平面的 E_{2g2} 振动。对于无序碳而言, 该峰向高频率范围($1580\sim 1600\text{ cm}^{-1}$)移动, 并且在 1350 cm^{-1} 附近出现一个新的振动峰, 所谓的 D 峰, 它属于 A_{1g} 振动模式, 归因于平面内的

缺陷或杂原子的存在[37] [39]。郑辙通过对不同煤基石墨样品的 raman 光谱研究表明, 在 $\Delta\nu\sim La$ 曲线上, 反映结构缺陷的 1360 cm^{-1} D 峰可以分为两类, 它们分别是由原生结构缺陷引起的 D_2 峰和由次生结构缺陷引起的 D_1 峰, 对它的二级 raman 光谱研究表明, 三维晶格石墨发育越完整, 其 2700 cm^{-1} 附近谱峰分裂越明显, 分裂峰强度比和三维晶格完善程度成正比。反映石墨碳层原生结构缺陷的 D_2 峰(1370 cm^{-1}) 在一级拉曼谱图上随石墨化程度的加大而逐渐消亡, 这表示随着石墨化程度的加大, 碳层结构中的原生结构缺陷逐渐被完整的晶格区所代替。而受构造剪切应力引起的次生结构缺陷的 1360 cm^{-1} 峰并非石墨固有的谱峰, 此峰的位置相对固定, 且谱峰宽度变化不大[37]。

5. 成矿机制

5.1. 碳物质来源

从煤系石墨矿床的成矿层位来看, 其碳质来源应为先期形成的煤层, 其矿源层与成矿层为同一层位, 煤中各中含碳物质是其主要的矿源物质[40]。秦勇等研究了高煤级煤粗粒体发射率的演化轨迹及成因分析, 指出与煤中不同显微组分的可石墨化是互有差异的。典型的惰质组分(如丝质体、粗粒体)是否能够形成石墨, 前人似乎没有明确的结论。在高煤级阶段的末期, 粗粒体基本上仍保持光学各向同性, 其油浸最大反射率的平均最高值小于 6%, 与石墨相距甚远。因此可以认为, 至少在石墨化作用的早起阶段, 粗粒体仍未形成石墨, 其可石墨化性远远小于镜质组分[32] [41]。Franklin 根据加热处理情况将无定形碳分为石墨化碳(graphitizing carbon)和非石墨化碳(non-graphitizing carbon)两种[42], 后者包括木炭。他又进一步根据 X-射线衍射成果提出了石墨化碳和非石墨化碳大分子的物理结构模式。在此模式中, 非石墨化碳的“微晶”随机取向, 晶间微孔发育, 相邻“微晶”之间由某种化学结构相连, 形成强有力的交联结构; 石墨化碳则与此相反。非石墨化碳的这种化学结构决定了其难以石墨化的性质; 在受热过程中, 尽管单个“微晶”有可能得以发育, 但由于交联结构的“刚性(rigid)”, 阻碍了各“微晶”之间秩序性的发展[42]。非石墨化碳的上述化学结构特征, 也许就是粗粒体、丝质体等惰质组分在整个煤化过程中演化幅度小、各向异性程度低的主要原因, 也是这类显微组分难以形成三维有序石墨结构的原因之一。但他们同时也指出惰质组分并不是不能石墨化, 只是石墨化作用的完成可能远远滞后于镜质组分, 是具备石墨化潜力的[41]。

5.2. 岩浆热控制作用

煤系隐晶质石墨基本上均为煤层受岩浆热变质而来, 且需要多期次岩浆侵入体反复加热。岩浆侵入地层形成以岩体为中心的高温异常是控制煤发生岩浆热变质的重要因素。煤变质特征为以侵入岩体为热源中心的向外辐射的变质环带, 依次为石墨带、半石墨带(碳中间相带)、高级无烟煤带、无烟煤等变质相。距离岩体远近不同, 形成不同结构状态、不同石墨化度的石墨矿床, 其理化性能也发生一系列变化, 从而对其开发利用产生影响[43] [44]。该类矿床成矿温度一般大于 540°C , 压力一般小于 200 Mpa 。从我国典型隐晶质石墨矿地质条件来看, 石墨矿的形成多与中-酸性岩浆岩有关[45]。从国内外资料来看, 煤变石墨的温度多在 800°C 以上[27], 而已有资料表明中-酸性岩浆多在 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 左右[46], 与室内煤的石墨化试验所提到的高温相差甚远, Oberlin 和 Terriere 将无烟煤置于真空中加热到 2000°C , 无烟煤尚未发生石墨化, 当加热到 2500°C 以上, 其性状接近软碳(石墨化碳), 并逐渐石墨化[27]。有学者认为深部岩浆温度可能要比地表测试或室内高温模拟试验要高[27] [46], 但是高多少, 其温度是否足以促进煤向石墨的转变, 此问题还有待于进一步的探讨。

5.3. 构造控制作用

虽然岩浆侵入主导着煤的石墨化过程, 但构造运动的作用不可忽视。一些研究表明, 动力变形不仅

是一种物理机械作用,而且也起着某种地球化学作用,即力学化学作用[47]。有关构造运动对煤变质程度的影响已有众多研究成果,尤其是构造剪切应力对煤大分子网络结构的裂解、聚合、异构、芳构等多种化学效应[48]。一般来讲构造对煤石墨化的控制作用可分为三个方面,一是构造导热辅助成矿,二是构造应力主导成矿,三是同期或后期改造。曹代勇,李小诗等人通过研究不同变形机制构造煤大分子结构的演化,指出不同变形机制的构造变形可以引起煤大分子结构的变化,并在其研究基础上提出了构造应力对煤变质程度影响的应力降解机制和应力缩聚机制,此机制并未否认温度在煤石墨化中的主导作用,只是强调了构造应力在煤化作用中的催化作用[47]。

5.4. 催化物质控制作用

郑辙在研究湖南鲁塘隐晶质石墨过程中,通过对接触变质带内与石墨共生的红柱石、兰晶石和层状硅酸盐矿物分析认为,煤向石墨转化的变质温度约在 600℃左右,不会高于 800℃。而人造碳石墨化试验表明,800℃是不可能形成柔皱石墨的,故提出认为岩浆中的矿化剂,如水、碱金属卤化物对煤的石墨化具有显著的催化作用。Noda 等报道说当碳与石灰石一起加热时,碳的石墨化温度会大大降低[27]。

煤中除有机质外,还含有一些矿物质,例如,粘土矿物、石英、云母等[49]。石油地质学研究表明,一些种类的粘土矿物对油气的生成具有催化作用[50] [51] [52] [53] [54]。在人工合成石墨的过程中,一些合金类物质被用来作为催化剂。煤中存在的粘土矿物及某些金属元素及金属离子可能强化了温度的作用,使“均裂”效率提高[33],一些学者也提出铁离子催化含碳气体形成石墨的理论。黄伯钧认为钙质变粒岩中含有大量的方解石可能对变质岩中碳物质的石墨化作用起了催化作用[25],也有学者认为煤中无机硫及有机硫对煤结构的热演化有着明显的“催化作用”[33],然而,有关矿物质对煤石墨化的催化机理仍不清楚。

6. 存在的问题

目前煤系石墨资源在其工业应用领域已被广泛应用,但有关其成矿机制的诸多问题有待于进一步研究,具体如下:1) 含碳物质内部六元芳环结构如何转变为三维有序的 C 原子点阵结构的问题目前仍未给出合理的解释;2) 传统的观点依旧认为煤的石墨化作用存在渐进模式,即使有学者提出了突变模式,仍然没有摆脱将煤与石墨作为同一体系来研究的思维方式;3) 煤变石墨的室内模式条件与实际成矿条件相差甚大,温度(岩浆侵入)、压力(构造应力)、时间、催化剂等因素对煤的石墨化作用贡献权重依旧没有明确的划分。

基金项目

国家自然科学基金项目资助(41672150)。

参考文献 (References)

- [1] 陈永胜,黄毅,等. 石墨烯新型二维纳米材料[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [2] 沈万慈. 石墨产业的现代化与天然石墨的精细加工[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(6): 3-7.
- [3] 高天明,陈其慎,于汶加,等. 中国天然石墨未来需求与发展展望[J]. 资源科学, 2015, 37(5): 1059-1067.
- [4] 张福良,殷腾飞,周楠,等. 我国石墨资源开发利用现状及优化路径选择[J]. 炭素技术, 2013, 32(6).
- [5] Feng, Y.W., Qu, H.J., Yang, C.Y., et al. (2015) Distribution Characteristics and Metallogenic Regularity of Graphite Deposits in Qinling Orogen, China. *Acta Geologica Sinica*, **89**, 1244-1263.
- [6] 童曦,伍江涛,范德波. 隐晶质石墨的性能特点及其应用进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2015(5): 1-4.
- [7] 杜轶伦,胡永达,雷晓力,张福良. 石墨资源开发利用现状及对策建议[J]. 中国矿业, 2015, 24(S1): 28-29.

- [8] 廖慧元. 隐晶质石墨与无烟煤的简单鉴别[J]. 非金属矿, 1994(2): 10-11, 38.
- [9] 秦志刚, 黄生龙, 张青. 江西省弋阳县管坑石墨矿床地质特征[J]. 铜业工程, 2009(4): 34-37.
- [10] 鲜海洋, 彭同江, 孙红娟, 吴道. 我国若干典型石墨矿山石墨的矿物学特征[J]. 矿物学报, 2015, 35(3): 395-405.
- [11] 尹丽文. 世界石墨资源开发利用现状[J]. 国土资源情报, 2011(6): 29-32.
- [12] 唐卫国. 郴州市隐晶质石墨资源开发利用现状及发展对策[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009(S): 30-31.
- [13] 王真, 徐华, 匡加才, 邓应军, 谢炜. 天然隐晶质石墨矿组成及结构分析[J]. 山东化工, 2015, 44(10): 59-62.
- [14] Bernal, J. (1924) The Structure of Graphite. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, **106**, 749-773.
- [15] 陈蔚然. 石墨的晶体结构[J]. 碳素技术, 1990(4): 13.
- [16] 谢有赞, 聂荣华, 袁常芝, 秦亦东, 杜安安. 隐晶质石墨的结构变化[J]. 湖南大学学报, 1994, 21(4): 55-60.
- [17] Chung, D. (2002) Review Graphite. *Journal of Materials Science*, **37**, 1475-1489. <https://doi.org/10.1023/A:1014915307738>
- [18] Pierson, H.O. (1993) Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. Noyes Publication Park Ridge, New York.
- [19] 王克勤. 山东南墅石墨矿石墨晶体结构的研究[J]. 矿物学报, 1990, 2: 2.
- [20] 陈蔚然. 关于石墨化度计算公式[J]. 碳素技术, 1983, 6(7): 28-31.
- [21] 杨起, 吴冲龙, 汤达祯, 康西栋, 刘大猛. 中国煤变质作用[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 1996, 21(3): 618-628.
- [22] 秦勇, 姜波, 王超, 宋党育. 中国高煤级的电子顺磁共振特征-兼论煤中大分子基本结构单元的“拼叠作用”极其机理[J]. 中国矿业大学学报, 1997, 26(2): 10-14.
- [23] 杨起. 煤变质作用研究[J]. 现代地质, 1992(4): 437-443.
- [24] 秦勇. 再论煤中大分子基本结构单元演化的拼叠作用[J]. 地学前缘, 1999, 6(S): 618-621.
- [25] 黄伯钧. 变质岩中碳质物质的石墨化作用[J]. 矿物学报, 1986, 6(4): 350-353.
- [26] 郑辙, 田连弟. 煤基石墨的高分辨率电子显微象的研究[J]. 电子显微学报, 1990(3): 237.
- [27] 郑辙. 煤基石墨微结构的高分辨率电镜研究[J]. 矿物学报, 1991, 11(3): 214-218.
- [28] 李俊乾, 姚艳斌, 蔡益栋, 等. 华北地区不同变质程度煤的物性特征及成因探讨[J]. 煤炭科学技术, 2012, 40(4): 111-115.
- [29] Kwiecińska, B. and Petersen, H.I. (2004) Graphite, Semi-Graphite, Natural Coke, and Natural Char Classification-ICCP System. *International Journal of Coal Geology*, **57**, 99-116. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2003.09.003>
- [30] Beny-Bassez, C. and Rouzaud, J.N. (1985) Characterization of Carbonaceous Materials by Correlated Electron and Optical Microscopy and Raman Microspectroscopy. *Scanning Electron Microscopy*, **1**, 119-132.
- [31] 曹代勇, 张守仁, 任德贻. 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[J]. 地质论评, 2002, 48(3): 313-317.
- [32] 李小明, 曹代勇, 张守仁, 邢秀云. 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.
- [33] 秦勇. 中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演化[M]. 徐州: 中国矿业大学, 1994.
- [34] Offler, R. (1975) Change in Physical Properties of Coalified and Graphitised Phytoclasts with Grade of Metamorphism. *Neues Jahrbuch für Mineralogie—Monatshefte*, **1**, 11-26.
- [35] Landis, F. (1971) Patankar, S.V. and Spalding, D.B. (1970) Heat and Mass Transfer in Boundary Layers. 2nd Edition, Intertext, London. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 14(10):1753-1754.
- [36] Buseck P R, Beyssac O. From Organic Matter to Graphite: Graphitization[J]. *Elements*. 2014, 10:421-426.
- [37] Beyssac, O., Rouzaud, J.N., Goffé, B., et al. (2002) Graphitization in a High-Pressure, Low-Temperature Metamorphic Gradient: A Raman Microspectroscopy and HRTEM Study. *Contributions to Mineralogy & Petrology*, **143**, 19-31. <https://doi.org/10.1007/s00410-001-0324-7>
- [38] 赵博, 杨永忠, 刘丽婷, 白斌, 张小庆, 王崇侠. 拉曼光谱技术在煤分析中的应用进展[J]. 洁净煤技术, 2017, 21(3): 79-82.
- [39] Tuinstra, F. and Koenig, J.L. (1970) Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*, **53**, 1126-1130.
- [40] 张蔚语. 福建老鹰山矿区石墨矿床特征及成因[J]. 地质学刊, 2010, 24(4): 377-381.
- [41] 秦勇, 张有声, 刘焕杰. 高煤级煤粗粒体发射率的演化轨迹及成因分析[J]. 煤田地质与勘探, 1994, 22(5): 13-17.

- [42] Franlin, R.F. (1950) The Interpretation of Diffuse X-Ray Diagrams of Carbon. *Acta Crystallographica*, **3**, 107-121. <https://doi.org/10.1107/S0365110X50000264>
- [43] 杨起. 中国煤的叠加变质作用[J]. 地学前缘, 1999, 6(b05): 1-8.
- [44] 潘伟尔, 杨起, 潘治贵. 湘赣中南部地区煤的岩浆热变质作用[J]. 现代地质, 1993(3): 326-336.
- [45] 张天宇, 张忠良, 李金钱. 我国区域变质型石墨矿床研究现状综述[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2014(4): 36-38.
- [46] 肖渊甫, 郑荣才, 邓江红. 岩石学简明教程[M]. 北京: 地质出版社, 2011.
- [47] 曹代勇, 李小明, 占文峰, 等. 大别山北麓杨山煤系高煤级煤的变形变质作用研究[M]. 北京: 地质出版社, 2012.
- [48] Inagaki, M. (2005) Natural Graphite Experimental Evidence for Its Formation and Novel Applications. *Earth Science Frontiers*, **12**, 171-181.
- [49] 陈家良. 能源地质学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2004.
- [50] 柳广弟. 石油地质学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2009.
- [51] Oberlin, A. (1984) Carbonization and Graphitization. *Carbon*, **22**, 521-541. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90086-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(84)90086-1)
- [52] Audier, M., Oberlin, A. and Coulon, M. (1981) Crystallographic Orientations of Catalytic Particles in Filamentous Carbon; Case of Simple Conical Particles. *Journal of Crystal Growth*, **55**, 549-556. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90114-7](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90114-7)
- [53] Audier, M., Oberlin, A., Oberlin, M., *et al.* (1981) Morphology and Crystalline Order in Catalytic Carbons. *Carbon*, **19**, 217-224. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(81\)90047-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(81)90047-6)
- [54] 莫如爵. 中国石墨矿床地质[M]. 武汉: 中国建筑工业出版社, 1989.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2163-3967, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ag@hanspub.org