

矿化剂对煤系石墨成矿影响及其微观演变研究

龚留兵¹, 李海华¹, 田元¹, 杨瑞¹, 徐博会^{1,2*}

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: 2021年7月16日; 录用日期: 2021年8月13日; 发布日期: 2021年8月27日

摘要

煤系石墨是煤在岩浆热、构造应力及煤中矿物作用下形成的非金属矿产, 具有成分单一化的特性。因煤中矿物对煤系石墨化影响研究较少, 因此有关矿化剂对煤系石墨成矿作用机制的研究受到了广泛的关注。本文总结了前人对煤系石墨的研究成果, 在此基础上讨论了矿化剂对煤系石墨成矿的影响及其微观演变, 并将矿化剂对煤系石墨成矿影响研究存在的问题及今后研究的重点进行了分析。

关键词

煤系石墨, 矿化剂, 无烟煤, 成矿机制, 微观结构特征

Effect of Mineralizer on Graphite Miner-Alization in Coal Measures and Its Micro Evolution

Liubing Gong¹, Haihua Li¹, Yuan Tian¹, Rui Yang¹, Bohui Xu^{1,2*}

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: Jul. 16th, 2021; accepted: Aug. 13th, 2021; published: Aug. 27th, 2021

Abstract

Coal-measure graphite is a non-metallic mineral formed by coal under the action of magma heat,

*通讯作者。

文章引用: 龚留兵, 李海华, 田元, 杨瑞, 徐博会. 矿化剂对煤系石墨成矿影响及其微观演变研究[J]. 地球科学前沿, 2021, 11(8): 1093-1101. DOI: 10.12677/ag.2021.118105

tectonic stress and minerals in coal, and has the characteristics of simplification of composition. Because the influence of coal minerals on the graphitization of coal measures is rarely studied, the research on the mechanism of mineralizers on the graphite mineralization of coal measures has received extensive attention. This article summarizes the previous research results on coal-measure graphite, and on this basis, discusses the influence of mineralizers on coal-measure graphite mineralization and its micro-evolution, and studies the influence of mineralizers on coal-measure graphite mineralization. The problems and the focus of future research are analyzed.

Keywords

Coal Series Graphite, Mineralizer, Anthracite, Metallogenic Mechanism, Microstructure Characteristic

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

煤系石墨属于隐晶质石墨，具有品位高、易开发的特点。在未来发展中煤系石墨将在高技术产业及战略能源产业方面发挥重要作用。煤系石墨比晶质石墨更易开发，且品质高矿体集中，属于未来战略性新兴产业。隐晶质石墨资源储量占我国石墨资源总量的 40%左右，但由于目前对煤系石墨研究不够深入，导致 50%的煤系石墨被当成煤进行简单燃烧，造成极大资源浪费[1]。因此充分认识煤系石墨成矿机制及其微观演变具有重要意义。

前人已充分研究温度以及构造应力对煤系石墨成矿的影响，发现其通过加速石墨碳层形成来完成石墨化，此过程包括缩小碳层孔隙及孔壁的重排列，及无规则取向孔壁分裂重组[2]。从微观演变的角度结合温度构造应力及矿化剂能更好的理解煤成石墨化的具体过程，其中温度及构造应力在煤成石墨化中的积极作用已经达成普遍共识。Bustin 提出煤化作用，即无烟煤在高温下逐渐完成煤成石墨化，认为天然石墨主要受到温度影响[3]。高温下的煤成石墨化的最终产物为是煤系石墨[4]，说明大部分天然石墨矿床的形成跟温度有密切关系。除温度外构造应力对煤系石墨成矿也起到重要作用。在煤成石墨化受构造应力影响时，煤中碳层间距减小且碳层排列逐渐有序，在扫描电镜观察下受构造应力影响的样品中逐渐出现小晶粒，样品渐进接近煤系石墨结构[5]。此外煤成石墨化过程中除受处理温度及构造应力作用外，还受到其他因素影响。Urban 认为自然石墨化不仅受高温和构造应力的控制，还受促进石墨化过程的其他因素的控制，如煤中矿物质的催化作用[6]。煤中矿物质对煤系石墨成矿作用研究还处于起步阶段，因此充分研究煤系石墨成矿过程中矿化剂的作用成为必然。因此，研究矿化剂在煤系石墨成矿过程中的作用及其微观演变研究即可以填补煤系石墨成矿过程理论，又对石墨矿的勘测与开采起到重要作用。

2. 煤系石墨成矿

天然煤系石墨以矿床的形式存在于变质沉积岩及岩浆岩中，或存在于各类岩石矿物中。根据同位素测算及有力地质证据表明，煤系石墨成矿的物质来源大多数为有机物，但也有相反的观点，Kwiecinska 认为煤系石墨成矿的物质来源部分为无机物[7]。一般认为，变质沉积层中的石墨来自区域变质型矿床和接触变质型矿床。区域变质型煤系石墨矿中碳以分散有机质形式为主，形成石墨矿床所需岩浆热及构造

应力条件宽松, 变质深浅程度从片岩相、角闪岩相到麻粒岩相不等。接触变质型石墨矿原岩多为有机质富集岩层, 密接变质型石墨矿床在我国分布广泛且其成矿主要受到温压影响, 煤系石墨产出与煤层距古岩浆远近有关, 如以古岩浆为中心, 距其越远石墨化程度越低, 由远及近依次为烟煤、无烟煤和石墨。以上两种变质型矿床均受到岩浆热及构造应力影响, 前人已经对岩浆热、构造应力、变质作用时间及原始岩类对煤系石墨成矿作用进行了具体分析[8], 但对煤中矿物对煤系石墨成矿影响研究还有待完善。

Jehlicka 通过野外研究表明, 煤成石墨化(煤化作用)的最终端为石墨[9]。但煤成石墨化的难易程度不等, Franklin 在其研究中首次将煤化作用进行划分, 将不同阶煤中有机碳根据石墨化难易程度划分为可石墨化碳和不可石墨化碳[10]。煤中有机碳结构呈现有序排列时煤成石墨化才会继续进行。如图 1 所示。

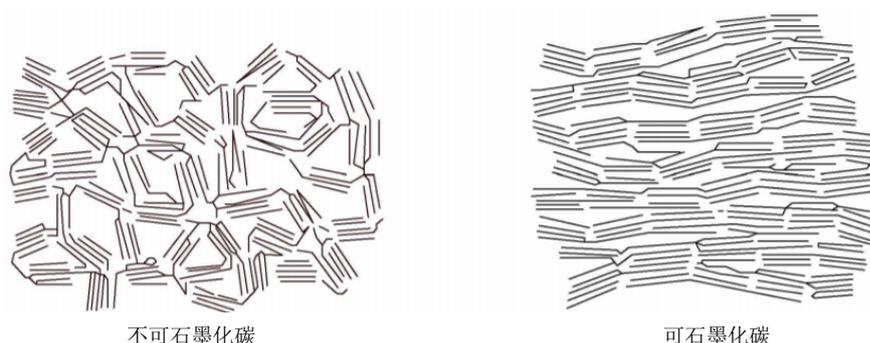


Figure 1. Structure diagram of organic carbon model (Franklin, 1951)
图 1. 有机碳模型结构图(Franklin, 1951)

煤中矿物对可石墨化碳促进作用明显, 而在不可石墨化碳中效果甚微, 相同条件下, 对无烟煤和高挥发性烟煤样品进行加热实验, 研究表明, 无烟煤比烟煤在高温及高压作用下更易石墨化。同样 Rouzaud 已经对无烟煤及烟煤在高温高压作用下的煤系石墨成矿状况进行了具体研究, 发现了无烟煤比起高挥发性烟煤更易石墨化, 其认为无烟煤中有机碳为可石墨化碳, 烟煤为不可石墨化碳[11]。前人已经对高温高压下可石墨化碳和不可石墨化碳的演变有了清晰的认识, 但目前对煤中矿物对煤成石墨化影响研究尚不完善。

高阶煤(无烟煤和烟煤)石墨化的能力受到其碳层排列有序性及单元基本结构预取向的强烈影响[12], 但外部影响如温度压力及煤中矿物的作用也是不可分割的。天然煤系石墨矿床广泛存在于温度在 300 到 510℃ 之间、压力为 400/520 Mpa 古岩浆岩当中[13]。为了缩短反应时间, 一般在实验室中会将温度及压力设置为远高于自然石墨成矿条件, 所以为了研究矿化剂对煤成石墨化的影响, 一般在较高的温压基础条件下进行, 前人研究成果表明在煤成石墨化中加入矿化剂可以大大提高反应速率, 且可增加样品反应过程中的韧性, 缩小实验室与自然状态下的误差。

目前对可石墨化有机碳进行的煤成石墨化实验表明, 石墨在 1510℃ 高温及 1.0 GPa 高围压下形成[14], 这个温度及压力远远超出了地壳中自然石墨成矿的岩浆热及构造应力条件, 说明还有其他因素在影响石墨化进程。先前研究表明, 自然状态煤系石墨成矿不仅受变质条件(岩浆热和构造应力)的控制, 还受煤中矿物等促进煤成石墨化过程的其他因素的控制[14]。Bustin 等人观察到在高温下剪切压力比静压力更能促进煤成石墨化[15]。另一方面, 从微观方面, 若煤的炭化不能导致石墨结构及碳层有序排列则不会导致石墨结构形成, 这种有机碳称为非石墨化碳[16]。相反, 若煤成石墨化过程中施加构造应力, 发现煤的碳层逐渐排列整齐, 微观结构被强烈改变且逐渐出现石墨晶粒, 则称此有机碳为可石墨化碳[17]。

综上, 实验过程中要区分可石墨化碳和非可石墨化碳, 若要进行煤中矿物对煤成石墨化影响的实验

时，要定量选择可石墨化碳煤进行具体实验，防止效果不佳。

3. 矿化剂对煤系石墨成矿控制机制研究

目前研究煤成石墨化的基本实验步骤是先对不同煤种进行酸洗脱灰，然后对脱灰后的样品进行高温高压处理，对比加入矿化剂的且高温高压处理的样品，用拉曼、X 射线衍射仪、扫描电镜及红外光谱进行表征。其中拉曼可以表征处理后煤样石墨化度，X 射线衍射可以研究不同矿化剂的催化作用，扫描电镜可以观测煤样微观结构演变特征，红外光谱能直观表达煤样中各个键的断裂及合成。目前研究所选样品基本为表 1 样品。

Table 1. Summary of characteristics of different rank coal

表 1. 不同阶煤特性总结

样品	质量	排序	稿件	件数	无烟煤
	最低变质程度煤	最低变质程度烟煤	中变质程度烟煤	高变质烟煤	高变质煤
性质	呈褐色	呈褐黑色	呈黑色玻璃光泽	呈灰黑色金刚光泽	呈灰黑色金刚光泽
	碳含量低	碳含量较低	碳含量中等	碳含量较高	碳含量高
	无粘结性	粘结性差	较弱粘结性	弱粘结性	无粘结性
实验目的	具体探究矿化剂对不同变质程度煤成石墨化作用				

国内外学者通过无烟煤和贫煤的煤成石墨化的高温高压实验已取得丰厚的成果，但仍有很多不足，目前只着重探讨了温度和构造应力两个外在因素下的煤系石墨成矿，并未考虑煤中矿物作为矿化剂在煤成石墨化中所发挥的作用。为充分查清矿化剂对煤系石墨成矿影响控制机制，结合国内外温度和构造应力实验，尚需要开展更深一步的研究工作(图 2)。

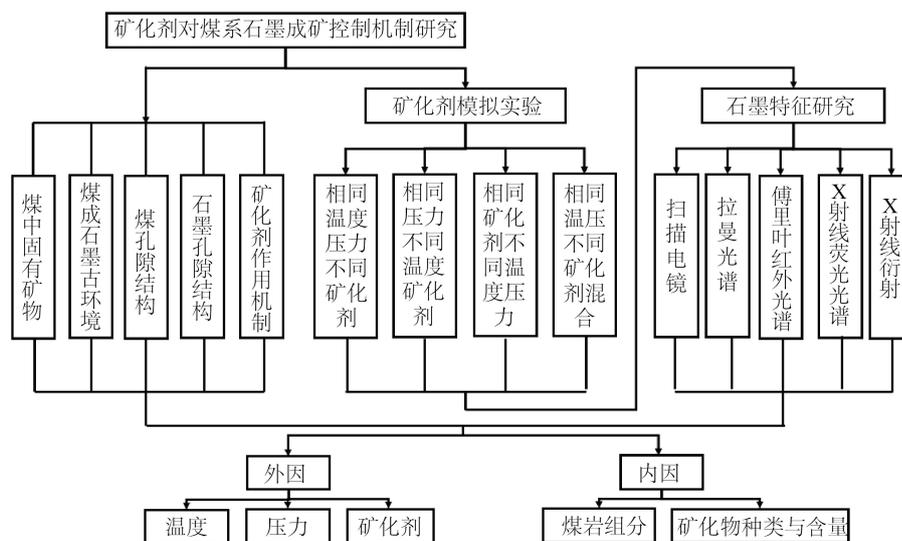


Figure 2. Research ideas

图 2. 研究思路

结合典型煤成石墨矿区的地质特征，将实际地质情况与实验分析相结合，模拟相似温压条件下煤成石墨演化，分别从正演和反演角度，采用多种分析技术手段(XRD、Raman、SEM、FTIR 等)深入定量研

究温度、压力、矿物等多种因素在煤成石墨演化中的影响机制。

3.1. 岩浆热作用下矿化剂作用机制研究

煤系石墨成矿控制机制在国内外已有广泛研究,前人研究发现煤系石墨成矿控制因素主要为温度、构造应力和煤中矿物,此外煤内部结构及反应时间也起关键作用[18][19][20][21];成矿两大基本条件为内部碳层结构和热源,但也受其他结构影响。

在高温作用下无烟煤和烟煤中所含矿物对煤成石墨化中有机碳的石墨化影响还没有被完全了解。无烟煤和烟煤的石墨化研究主要集中在煤的有机碳部分,特别是在矿化剂作用下样品的微观结构和碳层排列状况,发现矿化剂对煤成石墨化有一定促进作用。并且微观方面发现无烟煤和烟煤的基本结构单元在煤成石墨化过程中易于在碳层边缘断裂和聚集。而某些无烟煤和烟煤若具有规则孔隙形状,则在矿化剂作用下其可能具有更高的石墨化能力。前人研究扩充了无烟煤和烟煤中矿物对煤成石墨化作用理论。

前人已经初步证明,煤中矿物对煤成石墨化具有促进作用[12]。Evans 等通过实验研究发现煤中矿物对煤成石墨化具有促进作用,并且大大降低了发生石墨化的温度(1200~1370) $^{\circ}\text{C}$ [22],表明矿物对石墨微观结构和基本结构单元的发展起了促进作用。Zeng 已经将铁、钴和镍等作为无烟煤石墨化的矿化剂,发现了此三类矿化剂在一定比例下确实对煤成石墨化具有促进作用[23]。Bond 发现一些矿化剂的作用机制规律,将三种矿化剂金属挥发作用进行对比,发现矿化剂与无烟煤有最佳效率比例[24]。前人研究过程中发现在 2000 $^{\circ}\text{C}$ 时,矿化剂并没有促进煤成石墨化进程,与预想相反,仅形成金属碳化物。[16]继续升高温度,在 2500 $^{\circ}\text{C}$,发现金属碳化物开始分解,煤系石墨开始出现, Schobert 推测高温作用下的金属碳化物合成与分解实际上促进了石墨化,认为金属碳化物是真正促进石墨化的物质[25]。张晓欠认为硼酸比氯化铁催化效果好,但氯化铁在铁矿物中对煤成石墨化催化作用最为明显[26]。马历乔将 5 种无烟煤在 2500 $^{\circ}\text{C}$ 高温下通氮气处理之后发现 5 种无烟煤的煤成石墨化程度都有提高[27]。因此煤成石墨化程度高与煤中矿物有关,脱矿比再矿化石墨化效率低证明了煤中矿物促进了煤成石墨化。

无烟煤在高温作用下形成煤系石墨的温度段有两个,第一个温度段在 2000 $^{\circ}\text{C}$ 开始出现石墨结构,第二个温度段在 2800 $^{\circ}\text{C}$ 大量出现石墨结构。在矿化剂作用下可以大大降低两个温度段,且能更高效的出现石墨晶粒,同时碳层能排列更加整齐,更加接近石墨结构。在矿化剂作用下碳层坍塌发生重新排列,堆积形成石墨结构,且在无矿化剂条件下,石墨晶体无定形碳的排列会受阻,从而限制石墨化进程。在矿物质含量高的无烟煤和烟煤中可以得到更多的石墨基本结构单元和微观晶粒。煤成石墨化过程除受到矿化剂影响同时还受到无烟煤和烟煤内部基本结构和碳层排列杂乱程度等内部因素影响。Oberlin 认为无烟煤和烟煤的石墨化能力还与其氢含量有关,但不起决定性作用[28]。目前除去温度压力之外,矿化剂对煤成石墨化的速度起到主要作用,加速了无烟煤和烟煤的微观结构重组,使其更加接近石墨基本结构单元。

3.2. 构造应力作用下矿化剂作用机制研究

Franklin 认为不可石墨化碳为多孔结构如烟煤,而可石墨化碳为层状排列,较为接近石墨结构[10]。在高压的实验条件下,烟煤(不可石墨化碳)在低至 1500 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下形成石墨。若是在只加温度情况下非石墨化碳在高达 2000 $^{\circ}\text{C}$ 情况下依然不会出现石墨化[29]。因此构造应力同样也是决定煤系石墨成矿的重要因素,虽然构造应力降低了煤系石墨成矿温度,但还是远远高于自然界的煤系石墨成矿温度。自然界石墨成矿温度在 300 $^{\circ}\text{C}$ ~500 $^{\circ}\text{C}$,构造应力在 400~500 Mpa [9]。所以煤系石墨成矿除受温压作用影响外,还受到其他因素影响,如时间和煤中矿物影响。前人已经对煤系石墨成矿问题进行详细研究,认为压力的作用方式不一样,则得到的煤成石墨化状况也不同,如剪切应力的效果要强于静压力,且构造应力可以有效降低煤系石墨成矿温度[30]。煤成石墨化过程中构造应力前提下矿化剂可以使煤孔隙聚集和碳层有

序排列。同时为了确定矿化剂对煤成石墨化的重要性, Blanche 对高挥发性烟煤和无烟煤在不同构造应力、温度和矿化剂条件下进行了一系列的实验, 发现矿化剂在温压作用下大大缩短了煤成石墨化时间[31]。目前较为前沿的研究为了解煤成石墨化的微观成矿机制, 并且以煤中矿物的催化作用为主体, 约束构造应力和温度为定量条件, 研究煤中矿物的具体催化机制, 更加深入了解煤系石墨成矿机制, 为石墨矿的勘察与开采提供理论依据。

当烟煤受到均衡压力时, 其内部会产生剪切应力, 因为烟煤为多孔结构, 会出现受力不均匀现象, 故其内部会产生剪切应力。在煤系石墨成矿中剪切应力大大加快了成矿过程, 比起静压力更加高效。Bonijoly 等通过计算得知, 在没有构造应力和矿化剂的条件下, 将无烟煤加热到 700℃, 通过公式计算得到石墨形成时间为 10^{40} 分钟, 比地球目前寿命[2], 显然这是不合理的。因为矿物能加速煤系石墨成矿过程, 若与压力结合就可以大大缩短成矿时间, 所以缩短了煤系石墨成矿时间。

矿化剂和构造应力在煤成石墨化过程中促进碳层平行排列以及孔隙聚集, 从而导致碳层增长, 进而逐渐形成结构。目前通过性质类比, 发现煤成石墨化的应变能主要是由温度、压力和矿化剂提供的。在自然界中, 天然石墨产出于温度从未超过 400℃ 的岩石中, 这远低于实验室煤成石墨化温度, 因此煤系石墨成矿除受到温度影响外, 还与压力和矿化剂有关。

前人在高温高压及加入矿化剂的条件下验证了这一点, 在此三个前提条件下, 无烟煤和烟煤的碳层排列状态得到较大改善, 且开始形成石墨基本结构单元, 渐进接近煤系石墨结构。在高温高压矿化剂作用下, 无烟煤和烟煤微观孔隙结构也逐渐改变, 孔隙逐渐聚集, 有机碳排列更加紧密, 与煤系石墨结构基本接近[31]。如图 3 所示。

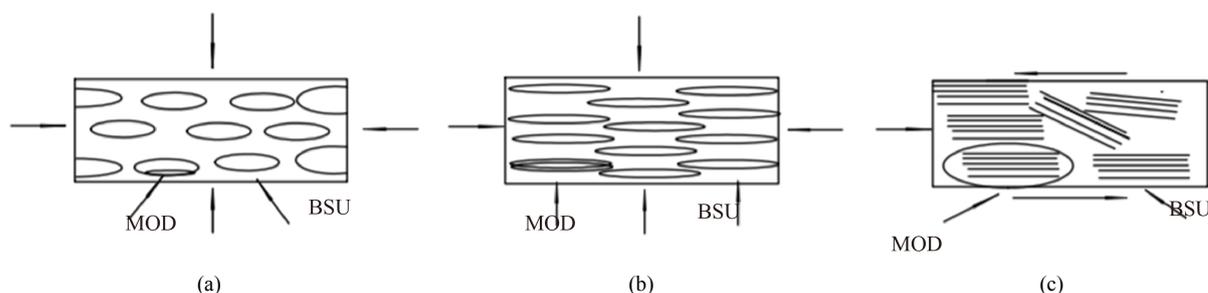


Figure 3. Microstructure change under different stress
图 3. 不同应力下微观结构变化

起始无烟煤有机碳在高温高压及矿化剂作用下微观组织结构演变示意图如图, 起始状态无烟煤有机碳孔隙较大, 且较为分散。在施加了三种条件之后, 有机碳之间的孔隙开始收缩, 进一步反应发现有机碳基本完成聚集, 且排列更有序, 初步完成煤成石墨化。

综上, 碳层面边界的剪切应力和矿物影响会使得无烟煤和烟煤孔隙变平, 从而打破原有排列结构。只要无烟煤相邻碳层和孔隙之间的内聚力大于剪切应力和矿物作用影响, 那么所有无烟煤就不能发生结构重组形成石墨。相反若增加剪切应力和矿物种类那么, 无烟煤中碳物质会发生破裂重组, 内部应力释放, 最后出现石墨结构。如果碳分子内部堆积聚集能低于壁面边界, 则碳层破裂出现在孔隙合并之前, 反之亦然。

4. 矿化剂作用下煤系石墨成矿微观演变研究

无烟煤和贫煤碳含量一般在 80% 以上, 内部分子以缩合芳烃环的大分子结构排列, 形成由桥连接的

石墨烯碳层[32]。通过高温高压及矿化剂的作用来去除无烟煤和烟煤缩合芳烃环的大分子交联,促进芳香单元重组煤系类石墨结构。所以可以认为无烟煤和贫煤为潜在的煤成石墨化物质,可以逐渐替代石油焦的石墨化。有实验表明,在2000℃的温度和煤中矿物作用下,可以从无烟煤和贫煤中获得了结构有序程度可接受的煤系石墨[33]。且无烟煤和贫煤制备的煤系石墨的结构变化在1500℃~2000℃的温度范围内最为显著[34]。但是在更高的煤成石墨化温度下,没有观察到明显的有机碳层间距改善,因此在煤中矿物和2000℃以下的某个温度下无烟煤和贫煤可能会达到一个相对稳定的结构。所以无烟煤和贫煤作为煤成石墨化的潜在前体物质来说,研究无烟煤和贫煤达到结晶的温压和矿化剂的极限条件是很有意义的。要确定这三个条件的最佳配比,就要逐步研究煤成石墨化的结构顺序的发展。

高温高压及矿化剂作用下,随着煤成石墨化过程进行,无烟煤和贫煤中氧、氮和硫等杂原子会与氢原子结合成氢化合物,在反应过程中被移除,“解锁”碳层,为碳层重新聚集提供前提条件,消除了样品结构重组的一个重大障碍。样品剩余的氢将位于轻分子中,可以作为悬浮介质促进碳层重排,此过程也发生在烟煤和焦油等的石墨化过程中[35]。此外,净氢含量最高的无烟煤比净氢含量较低的贫煤更容易石墨化。

前人发现温度和压力之外,煤中矿物也对煤成石墨化微观进程起重要作用,包括矿物转移和煤大分子结构重排[22]。在铁矿物存在的前提下作用尤其明显,其次是一些粘土矿物,如伊利石和高岭石等[36]。且在温度低至1300℃的热处理无烟煤中,通过扫描电镜观察到了煤中矿物颗粒周围出现微晶石墨化区域[37]。目前还发现,使用高矿物质含量的无烟煤和贫煤在高温压条件下可以显著改善样品的结构顺序,减小有机碳之间的孔隙间距,逐渐出现煤系石墨结构[31]。

综上,矿物在与无烟煤和贫煤中有机碳密切接触后,在一定温压下,可以大大促进煤成石墨化,加速碳层重组速度,缩小孔隙间距,缩短石墨晶粒出现时间,当然矿物和温压不是影响煤成石墨化的所有因素,煤成石墨化还受到样品内部结构影响。

5. 问题与展望

5.1. 存在问题

分析前人的研究发现,国内外对煤系石墨成矿研究已取得诸多重要进展,但是对于煤中矿物对煤系石墨成矿的影响方面的研究还不全面,还有许多问题有待解决:

(1) 目前已经认识到构造应力和温度是无烟煤和贫煤石墨化作用的必要条件之一,但是相对于温度和构造应力因素而言,煤中矿物影响煤系石墨成矿作用的机理尚不清楚,也缺少地质研究实例的支撑。

(2) 无烟煤和贫煤的高温高压模拟实验证实了压力尤其是剪切应力在石墨化过程中的重要作用,但对煤中矿物的作用研究不足,且矿化剂实验成果缺乏与地质研究实例的对比,模拟实验样品仅止于高阶煤阶段,不足以解释煤系石墨成矿全过程的复杂性。

(3) 在复杂的地质环境中,煤系石墨成矿受到外在和内在因素的共同影响。温度、构造应力、时间和煤中矿物在煤系石墨成矿中均起到重要作用,但目前矿化剂对煤系石墨成矿造成的微观影响还有待研究,如煤中矿物对煤中有机组分的化学组成和结构造成的影响。

5.2. 研究展望

煤系石墨是我国石墨资源的重要组成部分,其开发利用需要煤系石墨成矿基础理论的支撑。开展上述科学问题研究,在理论上可以深化煤中矿物对煤系石墨成矿作用的全面认识、揭示煤系石墨成矿的控制机制及其微观演变;在地质研究上可以为查明煤系石墨矿床赋存规律、开展合理资源评估和开发利用煤系隐晶质石墨提供充分依据。

基金项目

河北省自然科学基金(D2017402150, D2019402055)。

参考文献

- [1] 曹代勇, 张鹤, 董业绩, 等. 煤系石墨矿产地质研究现状与重点方向[J]. 地学前缘, 2017, 24(5): 317-327.
- [2] Bonijoly, M., Oberlin, M. and Oberlin, A. (1982) A Possible Mechanism for Natural Graphite Formation. *International Journal of Coal Geology*, **1**, 283-312. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(82\)90018-0](https://doi.org/10.1016/0166-5162(82)90018-0)
- [3] Lamberson, M.N., Bustin, R.M. and Kalkreuth, W. (1991) Lithotype (Maceral) Composition and variation as Correlated with Paleo-Wetland Environments, Gates Formation, Northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, **18**, 87-124. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(91\)90045-K](https://doi.org/10.1016/0166-5162(91)90045-K)
- [4] Buseck, P.R. and Huang, B.J. (1985) Conversion of Carbonaceous Material to Graphite during Metamorphism. *Pergamon*, **49**, 2003-2016. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90059-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90059-6)
- [5] Béguin, F., Rouzaud, J.N., Maimoun, I.B., *et al.* (1996) Elaboration and Structure of Silicate/Carbon Lamellar Nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **57**, 1019-1029. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00390-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00390-8)
- [6] Urban, O., Jehlička, J., Pokorný, J., *et al.* (2003) Influence of Laminar Flow on Preorientation of Coal Tar Pitch Structural Units: Raman Microspectroscopic Study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **59**, 2331-2340. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00076-3](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00076-3)
- [7] Sachsenhofer, R.F., Privalov, V.A. and Panova, E.A. (2012) Basin Evolution and Coal Geology of the Donets Basin (Ukraine, Russia): An Overview. *International Journal of Coal Geology*, **89**, 26-40. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.05.002>
- [8] 黄伯钧. 变质岩中碳质物质的石墨化作用[J]. 矿物学报, 1986(4): 350-353, 388.
- [9] Oh, J.-H., Rouzaud, J.-N., Oberlin, A., *et al.* (1991) Structural Study of Graphitization in the Moongyeong Coalfield, South Korea. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **162**, 399-407.
- [10] Franklin, R.E. (1951) Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1934-1990), **209**. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>
- [11] Beny-Bassez, C. and Rouzaud, J. (1985) Characterization of Carbonaceous Materials by Correlated Electron and Optical Microscopy and Raman Microspectroscopy. *Scanning Electron Microscopy*, **1984**, 11.
- [12] 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)
- [13] Buseck, P.R. and Huang, B.-J. (1985) Conversion of Carbonaceous Material to Graphite during Metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 2003-2016. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90059-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90059-6)
- [14] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., *et al.* (2008) High-Yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite. *Nature Nanotechnology*, **3**, 563-568. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>
- [15] Bustin, R., Ros, S.J. and Rouzaud, J.-N. (1995) Mechanisms of Graphite Formation from Kerogen: Experimental Evidence. *International Journal of Coal Geology*, **28**, 1-36. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(95\)00002-U](https://doi.org/10.1016/0166-5162(95)00002-U)
- [16] Rouzaud, J. and Oberlin, A. (1989) Structure, Microtexture, and Optical Properties of Anthracene and Saccharose-Based Carbons. *Carbon*, **27**, 517-529. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90002-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90002-X)
- [17] Cai, M., Thorpe, D., Adamson, D.H., *et al.* (2012) Methods of Graphite Exfoliation. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 24992-25002. <https://doi.org/10.1039/c2jm34517j>
- [18] 莫佳峰, 赵训林, 朱文卿, 等. 湖南省煤系石墨成矿规律与找矿方向探讨[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(1): 18-26.
- [19] 王路, 董业绩, 张鹤, 等. 煤成石墨化作用的影响因素及其实验验证[J]. 矿业科学学报, 2018, 3(1): 9-19.
- [20] 陈泉霖, 程乔, 邓瑞锦, 等. 福建煤系石墨资源状况和开发前景[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(1): 12-17, 26.
- [21] 曹代勇, 王路, 刘志飞, 等. 我国煤系石墨研究及资源开发利用前景[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(1): 1-11.
- [22] Evans, E.L., Jenkins, J.L. and Thomas, J. (1972) Direct Electron Microscopic Studies of Graphitic Regions in Heat-Treated Coals and Coal Extracts. *Carbon*, **10**, 637-642. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(72\)90102-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(72)90102-9)
- [23] Zeng, S., Rusinko, F., Schobert, H.H. (1996) Producing High-Quality Carbon and/or Graphite Materials from Anthracite by Catalytic Graphitization. MS Thesis, The Pennsylvania Energy Development Authority, University Park.

- [24] Bond, G.C., Keane, M.A., Kral, H., *et al.* (2000) Compensation Phenomena in Heterogeneous Catalysis: General Principles and a Possible Explanation. *Catalysis Reviews*, **42**, 323-383. <https://doi.org/10.1081/CR-100100264>
- [25] Pappano, P.J. and Schobert, H.H. (2009) Effect of Natural Mineral Inclusions on the Graphitizability of a Pennsylvania Anthracite. *Energy & Fuels*, **23**, 422-428. <https://doi.org/10.1021/ef800515r>
- [26] 张晓欠. 神府煤及其煤岩组分催化石墨化研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安科技大学, 2014.
- [27] 马历乔, 向左良. 无烟煤石墨化的研究[J]. 炭素技术, 2004(2): 40-43.
- [28] Oberlin, A. (1989) High-Resolution TEM Studies of Carbonization and Graphitization. *Chemistry and Physics of Carbon*, **22**, 143 p. <https://doi.org/10.1201/9781003210122-1>
- [29] De Fonton, S., Oberlin, A. and Inagaki, M. (1980) Characterization by Electron Microscopy of Carbon Phases (Intermediate Turbostratic Phase and Graphite) in Hard Carbons When Heat-Treated under Pressure. *Journal of Materials Science*, **15**, 909-917. <https://doi.org/10.1007/BF00552102>
- [30] Wilks, K., Mastalerz, M., Bustin, R., *et al.* (1993) The Role of Shear Strain in the Graphitization of a High-Volatile Bituminous and an Anthracitic Coal. *International Journal of Coal Geology*, **22**, 247-277. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(93\)90029-A](https://doi.org/10.1016/0166-5162(93)90029-A)
- [31] Blanche, C., Rouzaud, J. and Dumas, D. (1995) Carbon '95: 22nd Biennial Conference on Carbon: Extended Abstracts. MS Thesis, American Carbon Society, San Diego.
- [32] González, D., Montes-Morán, M.A. and Garcia, A.B. (2003) Graphite Materials Prepared from an Anthracite: A Structural Characterization. *Energy & Fuels*, **17**, 1324-1329. <https://doi.org/10.1021/ef0300491>
- [33] Oberlin, A. and Terriere, G. (1975) Graphitization Studies of Anthracites by High Resolution Electron Microscopy. *Carbon*, **13**, 367-376. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(75\)90004-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(75)90004-4)
- [34] Bustin, R., Rouzaud, J.-N. and Ross, J. (1995) Natural Graphitization of Anthracite: Experimental Considerations. *Carbon*, **33**, 679-691. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00155-S](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00155-S)
- [35] Chermin, H. and Vankrevelen, D. (1957) Chemical Structure and Properties of Coal. 17. A Mathematical Model of Coal Pyrolysis. *Fuel*, **36**, 85-104.
- [36] Marsh, H. and Warburton, A. (1970) Catalysis of Graphitisation. *Journal of Applied Chemistry*, **20**, 133-142. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010200409>
- [37] Remondo, J., González, A., De Terán, J.R.D., *et al.* (2003) Validation of Landslide Susceptibility Maps: Examples and Applications from a Case Study in Northern Spain. *Natural Hazards*, **30**, 437-449. <https://doi.org/10.1023/B:NHAZ.0000007201.80743.fc>