



不同类型接触变质煤大分子结构差异性研究

束振宇 徐祥 魏迎春 王安民 王路 刘志飞 陈高建 曹代勇

引用本文:

束振宇, 徐祥, 魏迎春, 等. 不同类型接触变质煤大分子结构差异性研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 147–157.

SHU Zhenyu, XU Xiang, WEI Yingchun. Study on macromolecular structure of different types of contact metamorphic coals[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 147–157.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021-1466>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同变形机制下构造煤大分子结构演化机理

Macromolecular structure evolution mechanism of tectonically deformed coal under different deformation mechanisms

煤炭科学技术. 2019(11) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/4fde9195-8e8b-4d4e-b509-bea7b87e4678>

热接触变质煤制备石墨烯: 化学结构演化

Graphene produced by thermally-altered coal: chemical structure evolution

煤炭科学技术. 2021, 49(2): 238–244 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.02.028>

煤分子结构模型构建及优化研究

Study on model construction and optimization of molecular structure

煤炭科学技术. 2021, 49(2): 245–253 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.02.029>

岩浆侵入对煤结构的影响评述

Review on impacts of igneous intrusion in coal measures on coal texture

煤炭科学技术. 2021, 49(6): 170–178 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/0f8875d7-0aac-4bbc-be28-8361d067f2b6>

大同煤田石炭-二叠系接触变质煤的煤岩学特征研究

Study on coal petrology characteristics of contact metamorphosed coal from Carboniferous-Permian in Datong Coalfield

煤炭科学技术. 2020, 48(12) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/cc97f076-69b8-4ed3-9fa9-378334ce99db>

京西煤制备氧化石墨烯分子结构模型的构建与优化

Model construction and optimization of molecule structure of coal-based graphene oxide from Jingxi coal

煤炭科学技术. 2021, 49(6): 126–134 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/66c218a6-4446-4087-b795-8ddfdc812503>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

束振宇, 徐 祥, 魏迎春, 等. 不同类型接触变质煤大分子结构差异性研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 147-157.

SHU Zhenyu, XU Xiang, WEI Yingchun, *et al.* Study on macromolecular structure of different types of contact metamorphic coals[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 147-157.

不同类型接触变质煤大分子结构差异性研究

束振宇¹, 徐 祥¹, 魏迎春¹, 王安民¹, 王 路², 刘志飞³, 陈高建¹, 曹代勇¹

(1. 中国矿业大学(北京) 地球科学与测绘工程学院, 北京 100083; 2. 山西能源学院 地质与测绘工程系, 山西 晋中 030600;

3. 煤炭科学技术研究院有限公司 安全分院, 北京 100013)

摘 要: 岩浆侵入煤层时发生接触变质作用, 导致煤的显微组分、煤级、化学成分、物理化学结构、工艺性质发生改变。不同的构造-热条件下形成不同类型的接触变质产物。为从大分子结构尺度揭示不同类型接触变质煤的差异性及其控制因素, 采用工业分析、元素分析、反射率测定、X射线衍射(XRD)和拉曼光谱(Raman)等测试方法, 并结合地质背景分析, 开展山西大同塔山矿区天然焦系列样品和湖南鲁塘矿区煤系石墨系列样品的对比研究。结果表明: 小型浅成岩体沿断裂侵入煤层后, 热作用时间短, 热封闭性差, 属于高温低压条件, 接触变质带窄, 发育天然焦-热变煤序列; 该系列处于碳化作用阶段, 煤大分子结构以化学变化为主, 芳构化作用和环聚合作用占主导地位, 表现为富碳、去氢、脱氧。侧链和官能团等活性部位缺陷减少, 芳香结构单元增长并导致芳层面内缺陷增加, 芳香层片并未有序排列。区域性挤压构造背景下侵入的岩株、岩基等酸性、中酸性深成岩体, 热量充足, 热封闭性好, 为高温高压条件, 接触变质带宽度可超过1 km, 发育石墨-半石墨-无烟煤变质序列; 煤系石墨系列的化学成分成熟度高且变化小, 大分子结构以物理变化为主, 主要发生拼叠作用和秩序化作用。非定向的芳香层片在力的作用下拼叠叠合、旋转定向, 缺陷不断减少, 向三维有序的晶体结构转变。

关键词: 岩浆接触变质; 天然焦; 煤系石墨; 大分子结构; 高温低压; 高温高压

中图分类号: TQ530

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)06-0147-11

Study on macromolecular structure of different types of contact metamorphic coals

SHU Zhenyu¹, XU Xiang¹, WEI Yingchun¹, WANG Anmin¹, WANG Lu², LIU Zhifei³,
CHEN Gaojian¹, CAO Daiyong¹

(1. School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology-Beijing, Beijing 100083, China;

2. Department of Geology and Surveying and Mapping Engineering, Shanxi University of Energy, Jinzhong 030600, China;

3. Coal Science and Technology Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Contact metamorphism occurs when magma intrudes into the coal seam, resulting in changes to the microfraction, grade, chemical composition, physico-chemical structure and process properties of the coal. Different types of contact metamorphic products are formed under different tectonic-thermal conditions. In order to reveal the variability of different types of contact metamorphic coals and their controlling factors from the macromolecular structure scale, a comparative study of natural coke series samples from the Tashan mine in Datong, Shanxi Province and coal-based graphite series samples from the Lutang mine in Hunan Province was carried out using industrial analysis, elemental analysis, reflectance determination, X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy (Raman) test methods, and combined with geological background analysis. The results show that the small shallow-formed rocks have a short thermal action time, poor thermal confinement conditions, belong to high temperature and low pressure condition, narrow contact metamorphic zone, and develop natural coke - thermal transformation coal sequence; the series is in the carbonation stage, and the coal macromolecular structure is

收稿日期: 2022-11-01

责任编辑: 常 琛

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2021-1466

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(42072197, 41772156)

作者简介: 束振宇(1997—), 男, 江苏丹阳人, 硕士研究生。E-mail: 2226240148@qq.com

通讯作者: 曹代勇(1955—), 男, 重庆人, 教授, 博士生导师。E-mail: cdy@cumt.edu.cn

dominated by chemical changes, with aromatization and ring condensation dominating. It shows carbon enrichment, dehydrogenation, deoxygenation, reduction of defects in the active sites such as side chains and functional groups, growth of aromatic structural units leading to an increase in defects within the aromatic level, and the aromatic lamellae are not ordered. The acidic and moderately acidic deep-formed rock bodies such as strains and bases intruded in a regional extrusive tectonic setting are well heated, thermally confined and under high temperature and pressure conditions, and the contact metamorphic width can exceed 1 km, developing graphite-semi-graphite-anthracite metamorphic sequences; the chemical composition of the coal-based graphite series is highly mature and less variable, and the macromolecular structure is dominated by physical changes, mainly occurring as collagenesis and rank physicochemical interactions. The non-oriented aromatic lamellae are spliced and stacked and rotated and oriented by forces, with a continuous reduction of defects and a transition to a three-dimensional ordered crystal structure.

Key words: magma contact deterioration; natural coke; coal-based graphite; macromolecular structure; high temperature and low pressure; high temperature and high pressure

0 引言

中、新生代岩浆活动所引起的煤的岩浆热变质作用促使中国大量中、高煤级煤的出现,岩浆在拉张、挤压、剪切、走滑等多种构造环境中上升、定位^[1-2],使区域地热梯度明显上升,形成叠加热场。岩浆热场范围的大小和形状受控于侵入体的温度、成分、形态、大小、侵入深度以及流体、构造、围岩性质等因素,其冷却时间则与岩体的大小、埋深、以及构造形成的热封闭条件有关^[3]。

当岩浆侵入煤系或直接侵入煤层时,发生接触变质作用。杨起^[4]将煤的接触变质作用划分为 3 个亚型:脉岩岩浆接触变质作用、小型浅成岩浆接触变质作用和大型深成岩浆接触变质作用。

不同构造-热条件下煤的接触变质作用通常形成两种演化路径不同的产物,分别为天然焦-热变煤序列与煤系石墨-无烟煤序列^[5-10]。煤层与小型浅成岩体接触往往形成天然焦-热变煤序列。当岩株、岩基等酸性、中酸性深成岩体侵入煤层,封闭性良好时,围绕岩体形成宽厚的石墨-半石墨-无烟煤变质带^[11-16]。

我国接触变质煤分布广泛,类型多样,煤质与工艺性能差异明显,其中天然焦和煤系石墨可作为工业原料,具有重要的经济价值^[17-19]。前人对接触变质煤开展了大量的工作,在煤岩学特征^[20-24]、化学结构^[18,25-29]、影响因素^[14-15,30-40]、赋存规律^[41-43]等方面取得众多研究成果。相对而言,针对天然焦-热变煤序列和煤系石墨-无烟煤序列的显微组分、煤级、化学成分、物理化学结构、工艺性质的系统性对比研究工作较薄弱,制约了资源的合理开发利用。为区分这 2 种煤接触变质产物,选取山西大同塔山矿天然焦系列样品和湖南鲁塘煤系石墨系列样品,从大分子结构演化差异角度,揭示不同构造-热条件下接触变质煤的变质机理,在此基础上,探讨地质条件要素对煤大分子结构演化的控制作用,为查明资源赋存

特征提供科学依据。

1 地质背景与样品采集

1.1 样品采集

天然焦系列样品有 4 个,采自山西大同塔山井田 5 222 巷的太原组,离岩体由近及远分别编号 DT-1、DT-2、DT-3、DT-4;煤系石墨系列样品有 6 个,采自湖南鲁塘矿区的二叠系龙潭组,分别编号 LSM-1、LSM-2、LSM-3、LSM-4、LSM-5、LSM-6。研究区地质构造特征及采样点位置如图 1 所示。

1.2 湖南鲁塘矿区

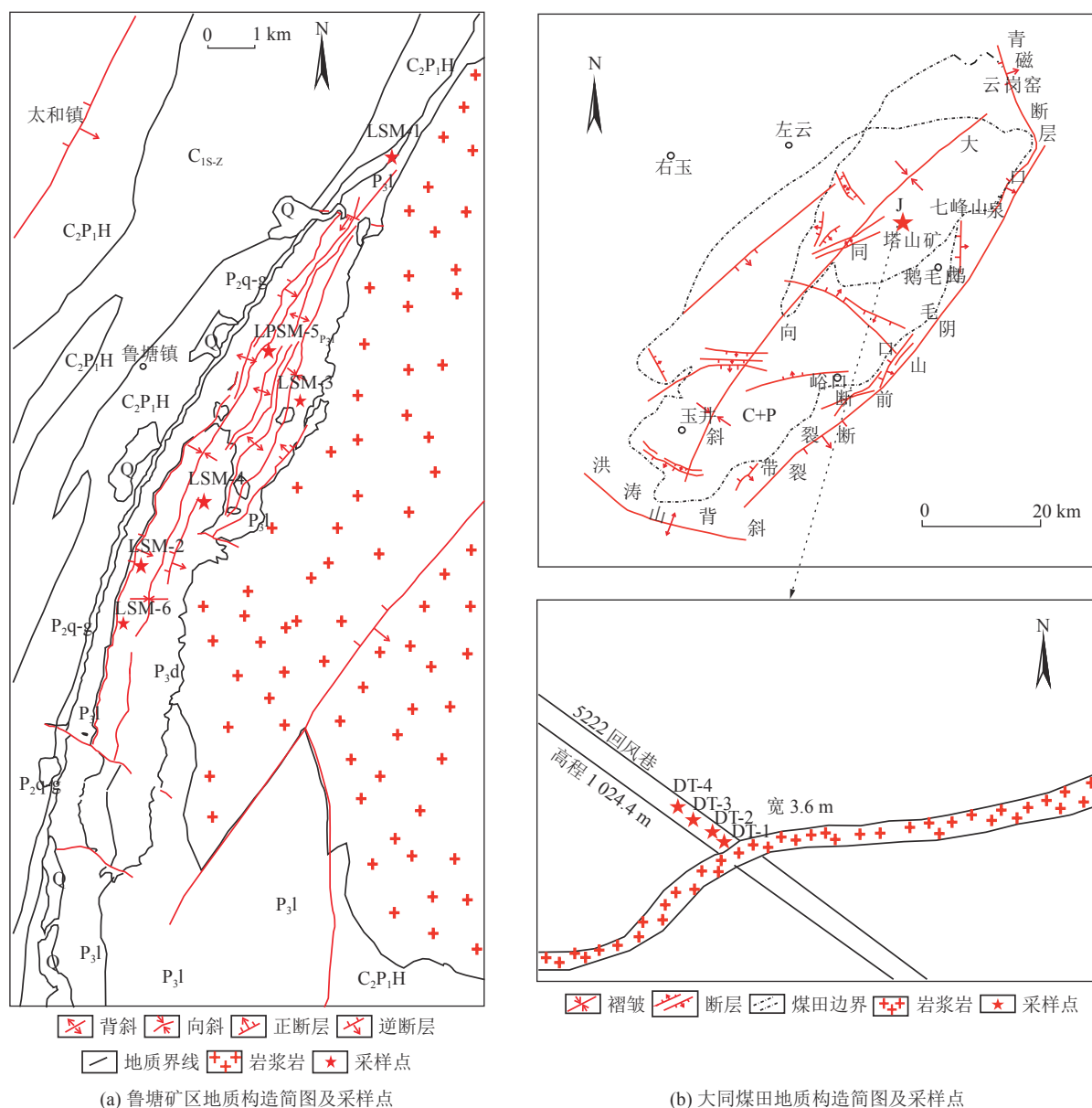
鲁塘矿区位于湘桂粤赣褶皱带南岭褶皱区的鲁塘-沙田复式向斜中部。鲁塘-沙田复式向斜轴向北北东,轴面倾向西,倾角 $78^{\circ} \sim 85^{\circ}$,长约 3 km,东翼缓西翼陡^[41]。

矿区东部的骑田岭岩体是燕山期岩浆多期次侵入形成的复合岩基。受区域构造控制,呈 NNE 向展布,分布面积达 520 km^2 ,是煤石墨化的主要热源。石墨矿分布受褶皱构造的控制,并不完全与距骑田岭岩体的远近有关。矿区构造格局呈现分区分带特征^[43],可分为 3 个东西向的条带和 3 个南北向的分区。自西向东,温度逐渐升高,热接触变质作用增强,构造变形强度逐渐增大;由南向北,构造情况逐渐复杂,矿层变形强度逐渐增强。煤系石墨和煤系半石墨主要分布在离岩体较近、构造变形较强的区域。

1.3 山西大同塔山矿区

大同煤田处于华北克拉通中部,总体构造为一大型的不对称向斜,褶皱轴线长约 80 km,褶皱幅度宽约 20 km,向斜轴迹呈 $NE40^{\circ}$ 方向展布,东南翼陡峻,西北翼开阔^[44]。

塔山矿区位于大同煤田中部偏东区域,内部断裂发育,褶皱较少。赋存侏罗系和石炭-二叠系两个含煤岩系。印支运动和燕山运动时期,塔山矿区发

图 1 研究区地质构造及采样点分布^[41,44]Fig.1 Geological structure and sampling point distribution map of the study area^[41,44]

生了较大规模的构造-热事件。产状为岩墙、岩床的基-超基性的煌斑岩、碳酸岩、辉绿岩以断裂为通道上升侵入太原组煤层，走向受大同-怀仁断裂带控制，侵入范围主要在矿区东南部和北中部。岩浆岩侵入导致煤层结构的破坏，引起煤质的变化，离岩浆岩从近至远，形成了天然焦、无烟煤、贫煤、不黏煤、弱黏煤等煤类。

2 试验方法及分析

2.1 试验方法

分别根据 GB/T 212—2008《煤的工业分析方法》和 GB/T 476—2001《煤的元素分析方法》对煤样进行工业分析和元素分析。依照 GB/T 16773—1997

《煤岩分析样品制备方法》的方法制备粉煤光片，通过 GB/T 6948—2008《煤的镜质体反射率显微镜测定方法》对所有煤样进行镜质组反射率测试。

采用 X 射线衍射、拉曼光谱测试方法获取煤的大分子结构特征。为了消除矿物对测试的影响，在测试前将样品粉碎至 200 目 (0.075 mm)，进行酸洗脱矿处理。X 射线衍射分析前试样中掺入少量硅粉作为标样进行测试。仪器选取 SmartLab-9 kW，铜靶，加速电压 45 kV，电流 200 mA 扫描范围 2θ 从 $5^\circ \sim 70^\circ$ ，扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ ，X 射线波长为 0.154 18 nm。每个样品选择 2 个以上颗粒进行拉曼光谱检测。Raman 试验的仪器采用 Jobin-Yvon Labram HR Evolution 型号高分辨率显微拉曼光谱仪，试验采用

氩离子激光器作为激发光源, 激发器波长为 532 nm, 激光功率为 100 mW, 扫描范围为 800 ~ 3 500 cm⁻¹, 曝光时间为 10 s。

2.2 工业分析与元素分析

表 1 的分析数据显示湖南的煤系石墨样品普遍具有挥发分低, H 元素含量少, $w(\text{H})/w(\text{C})$ 极小的特征, 指示其变质程度极高。

大同接触变质煤随着离侵入体距离的减小, 煤体空腔和裂隙增多, 有利于水分的储存, 水分含量增加。岩浆侵入携带的气、液无机组分及贯入煤层的热液石英脉、碳酸盐脉提高了岩体附近煤中灰分的含量。越接近侵入体, 温度越高, 煤的挥发分和 H 元素含量越低, DT-1 和 DT-2 已经达到无烟煤级别。

表 1 样品化学分析数据
Table 1 Chemical analysis data of samples

地区	样品编号	$M_{\text{ad}}/\%$	$A_{\text{ad}}/\%$	$V_{\text{daf}}/\%$	$FC_{\text{d}}/\%$	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{H})/w(\text{C})$	$R_{\text{max}}/\%$
鲁塘	LSM-1	0.82	23.95	3.13	73.67	98.13	0.341	0.042 0	6.20
	LSM-2	1.52	19.19	2.70	78.63	79.10	0.060	0.009 2	4.79
	LSM-3	0.68	21.09	5.91	74.24	75.91	0.490	0.079 2	4.04
	LSM-4	3.82	10.35	6.08	84.20	95.27	0.814	0.103 0	5.15
	LSM-5	0.22	47.45	9.50	90.49	92.75	1.047	0.135 0	4.95
	LSM-6	0.88	7.24	3.22	89.77	89.26	1.050	0.141 0	7.08
塔山 ^[44-45]	DT-1	4.05	26.39	8.76	64.85	94.66	1.030	0.130 0	3.67
	DT-2	2.01	23.73	6.34	69.93	93.84	1.600	0.200 0	2.86
	DT-3	1.15	11.65	19.06	69.29	82.95	5.360	0.780 0	1.57
	DT-4	1.80	6.63	30.99	62.38	83.87	5.500	0.790 0	0.75

依据样品的化学组分特征, 天然焦系列的煤级变化大, 挥发分、 $w(\text{H})/w(\text{C})$ 数据差异明显。而煤系石墨系列具有很高的化学成分成熟度, 相应数据变化不大, 这表明化学变化已经进入尾声甚至结束。

2.3 反射率

表 1 反映, 鲁塘样品的镜质体反射率 R_{max} 较大, 处于 4.04% ~ 7.08%。但在煤的石墨化过程中, 显微组分之间变得难以区分, 新生的石墨组分形态特殊, 其颗粒表面纳米孔和颗粒大小不均, 影响反射率的测定。因此反射率测值对于表征煤系石墨系列变质程度的规律性和灵敏度不强, 不是十分适用^[19]。

塔山矿区样品的镜质体反射率为 0.75% ~ 3.67%, 呈现良好的规律性。离岩体越近, 反射率值越高, 煤级从烟煤增高至无烟煤。

2.4 X 射线衍射分析

采用 JADE6.5 软件对 XRD 图谱进行扣除背景值、峰位校准、分峰拟合等一系列处理。校正基线后的 XRD 图谱如图 2 所示。煤中微晶由众多芳香结构单元以不同平行程度堆垛组成。X 射线衍射分析可以解析出碳原子排列的信息。(002) 衍射峰反映芳香结构单元的平行定向程度, 即芳香结构单元的垂直向有序度。(10 $\bar{l}$) 衍射峰则与芳香环的缩合程度有关。通过布拉格方程算出碳层间距 d_{002} 值; 根据谢乐

公式得出碳层的横向延展长度 L_a 和垂向堆砌厚度 L_c , 见表 2。

LSM-6 和 LSM-5 在 $2\theta=26^\circ$ 左右的 (002) 衍射峰形态为非晶鼓包, 在 $2\theta=43^\circ$ 附近的 (10 $\bar{l}$) 衍射峰也比较宽缓。但 LSM-5 的 (002) 峰表现出强烈的不对称性, 高角度侧趋向尖锐, 表明局部含有石墨结构。LSM-4、LSM-3、LSM-2、LSM-1 的 (002) 衍射峰的半高宽小, 呈对称的晶体峰, (10 $\bar{l}$) 带则分裂为 (100) 峰和 (101) 峰, 说明样品由无烟煤的多环芳烃结构向规则的石墨 C 原子点阵结构转变。计算出的微晶参数 d_{002} 、 L_a 、 L_c 也印证了这一点。

天然焦系列样品在 X 射线衍射曲线上只显示出 2 个弥散性大, 低振幅的衍射峰, (002) 衍射峰半高宽大且具有强烈的不对称性。这实际是 (002) 带和 γ 带叠加的结果, 前者缘于芳香结构单元的平行定向, 后者则与分子中芳香晶核相连的支链微晶 (脂肪烃支链、官能团和脂环烃)^[46-47] 有关。

离侵入体较远的烟煤 DT-3、DT-4 因为受岩浆热演化作用弱, 含有大量的脂肪结构和官能团, 芳香族结构不甚发育, 有机碳原子排列较为无序, 所以 γ 带强, 不对称性明显。随着煤阶增高, 天然焦系列样品的 (002) 峰逐渐变得尖锐且向衍射角增大的方向发生偏移, 芳香层片逐渐规整有序。变质程度较高

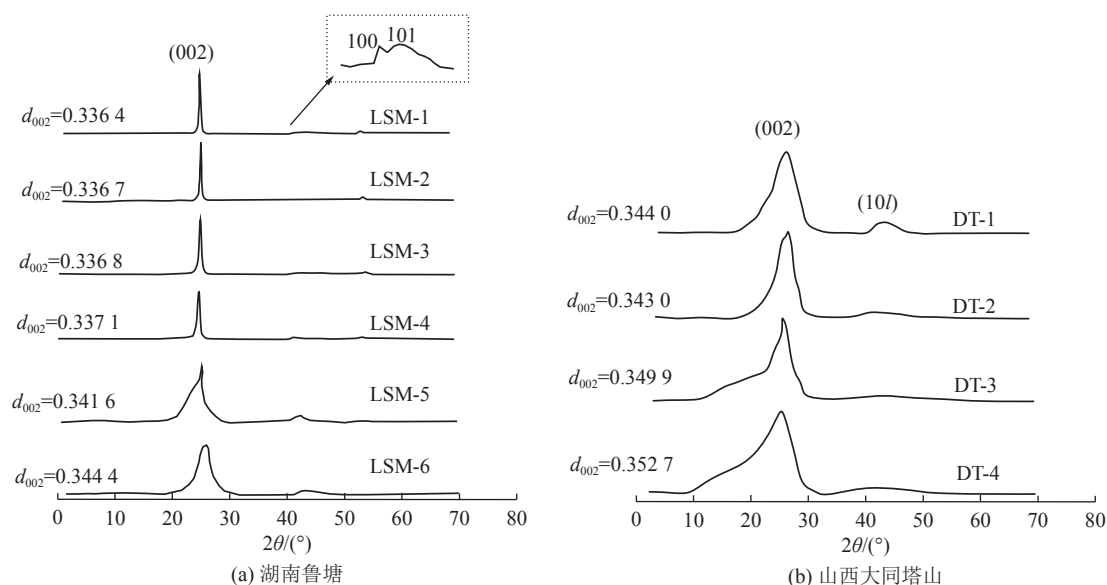


图 2 接触变质煤 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of contact metamorphic coal

表 2 接触变质煤的 XRD 参数统计
Table 2 XRD parameter statistics of contact metamorphic coal

样品	d_{002}/nm	$\text{FWHM}/\text{cm}^{-1}$	L_c/nm	L_a/nm
LSM-1	0.336 4	0.32	25.22	66.06
LSM-2	0.336 7	0.35	23.28	58.91
LSM-3	0.336 8	0.47	17.42	46.26
LSM-4	0.337 1	0.63	12.91	26.19
LSM-5	0.341 6	2.48	3.30	6.72
LSM-6	0.344 4	2.10	3.88	7.94
DT-1	0.342 1	3.29	1.99	5.32
DT-2	0.343 0	7.24	2.76	2.42
DT-3	0.349 9	9.63	2.33	1.82
DT-4	0.352 7	10.49	1.89	1.67

的 DT-2 和 DT-1 的衍射峰形态与 LSM-6 相近。

煤化作用和石墨化作用进程中, 芳香层间距始终减小, 因此 d_{002} 是评价煤变质程度的最重要参数之一^[19,48-49]。FRANKLIN^[48] 最早以碳材料的 002 面网间距作为主要参数计算碳材料的石墨化度。后人对 Franklin 模型优化后应用比较广泛的石墨化度 g 的计算公式为: $g = (0.344 0 - d_{002}) / (0.344 0 - 0.335 4)$ ^[49]。

在前人对煤系石墨的研究中, 与用于碳材料的石墨化度计算公式一致的是, 以 $d_{002}=0.344 0 \text{ nm}$ 作为煤石墨化的起始点^[19], 理想石墨的层间距 $0.335 4 \text{ nm}$ 作为终点。煤系石墨系列样品的 d_{002} 值偏小, 除了 LSM-6 的 d_{002} 值略大于石墨化起点 $0.344 0 \text{ nm}$, 其余煤系石墨样品的 d_{002} 值则均小于 $0.344 0 \text{ nm}$ 。天然

焦系列样品的 d_{002} 值较大, 整体高于煤系石墨系列。但仅采用 d_{002} 参数来评价不同演化系列的样品变质程度过于局限。如离岩体较近的 DT-2 和 DT-1 相比 LSM-6, d_{002} 值更小, 但后者具有更大的微晶尺寸。需要根据 d_{002} , 结合 L_a 、 L_c 的变化来探讨煤系石墨系列和天然焦系列样品的结构演化特征(图 3)。

由图 3 所示, 湖南煤系石墨系列样品的微晶粒径随碳层间距的减小而不断增大, 但并非单纯的渐进演化, 其间存在着突变的过程。 L_a 和 L_c 起初呈近水平线, 预示芳香环的缩聚即将结束。当 d_{002} 小于 $0.338 0 \text{ nm}$ 后, 芳香层间距减小的幅度很小, 但是微晶尺寸急速增长。强烈的拼叠作用下, BSUs 面对面横向连接, 垂向上彼此叠合, L_a 和 L_c 阶梯式跃升, 可达数十纳米, 微观结构也由短程有序转为长程有序。

大同天然焦系列样品随着逐渐靠近岩体, d_{002} 值不断减小, L_a 增长趋势表现为先缓后急, L_c 则发生了增大→倒转→减小的变化。DT-4、DT-3、DT-2 位于堆砌度增长阶段, DT-4 和 DT-3 的 γ 带强, 含有较多的脂肪碳, 芳碳率低, DT-2 的 γ 带明显减弱, 芳碳率显著增大, 低分子化合物的去除有利于芳香层间距的减少。此阶段 L_a 随 d_{002} 减小而缓慢增大, 表明芳香核的缩聚作用不强。DT-1 处于堆砌度减小阶段, d_{002} 值变化很小。因为 DT-1 离岩体最近, 热量损失少, 温度最高, 且受侧向挤压应力影响更大, 变质得更为充分。表现为非芳香结构进一步减少并释放出大量氢, 小分子芳香结构结合成分子量较大的芳香稠环体系, L_a 变化明显, 由 2.42 nm 增长至 5.32 nm , 煤晶核变为扁圆柱状。

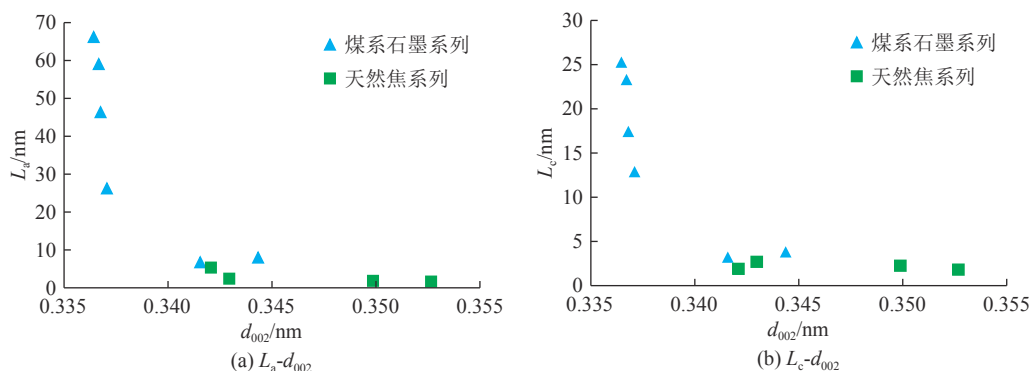


图3 XRD测试数据相关分析
Fig.3 Correlation analysis of XRD test data

2.5 拉曼光谱分析

拉曼光谱属于分子振动光谱,是研究碳材料的微观结构的常见手段,能准确反映出样品的含碳固体有机质的变质程度。拉曼光谱有2个明显的拉曼频率振动区域,分别为 $700 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 的一级拉曼和 $2\,000 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 的二级拉曼。拉曼光谱一级模中包括D谱带和G谱带。对于煤来说,仅使用拉曼光谱中的D谱带和G谱带会导致对高度无序碳质材料特征信息的丢失或忽略,有必要进行峰的拟合,获取谱线重叠区域碳骨架结构的信息。对图谱进行平滑和基线校正,参照文献SADEZKY^[50]的方法使用Origin软件对拉曼光谱进行分峰,将一级拉曼拟合为4个洛伦兹峰D1($1\,330 \sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$)、D2($1\,600 \sim 1\,620\text{ cm}^{-1}$)、D4($1\,100 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$)、G($1\,570 \sim 1\,580\text{ cm}^{-1}$)和一个高斯峰D3($1\,500 \sim 1\,550\text{ cm}^{-1}$)。D1峰归属于非晶质石墨不规则六边形晶格结构的 A_{1g} 振动模式,即芳环及不少于6个环的芳香族化合物之间的C—C键振动,与基本结构单元面内缺陷或异质原子的出现有关。D2峰位于G峰右侧,在无序度高的碳材料和不完美石墨中可以观察到,一般与D1峰同时存在,有时与G峰难以分离,目前其归属尚不明确。D3峰源于芳环面外缺陷,被认为是有机分子碎片和官能团形成的随机分布的无定形碳,如具有3~5个苯环和甲基、亚甲基的芳香族化合物,反映了煤中活性位点(碳的边缘);D4峰常出现在有序度很差的碳材料中,也与活性部位有关,来源于脂肪结构或类烯烃结构中C—C的伸缩振动、芳基-烷基醚及氢化芳环之间的C—C键振动及芳环C—H键振动。G峰是石墨烯层内C=C的 sp^2 的伸缩振动模,反映了石墨化过程中芳环结构联结成石墨烯层的程度^[51-53]。

二级拉曼包括S1($2\,450\text{ cm}^{-1}$)、S2峰(约 $2\,700\text{ cm}^{-1}$)、S3峰(约 $2\,900\text{ cm}^{-1}$)、S4峰(约 $3\,200\text{ cm}^{-1}$)。

cm^{-1})^[54],与芳香层片堆垛有关。其中S2峰是D峰的倍频,反映石墨晶格的完善程度,S1峰由S2峰分裂而来,S3峰为D峰和G峰的合频,S4峰为G峰的倍频。

前人用于表征碳材料结构有序度的拉曼参数有G峰位、D1峰和G峰半高宽、D1峰与G峰的峰位差、D1峰和G峰的强度比 $R_1=I_{D1}/I_G$ 等^[55-56]。BEYSSAC^[57]认为 $R_2=A_{D1}/A_{(D1+D2+G)}$ 波动小,比 R_1 更为稳定,该指标目前也常被用于评价煤系石墨的有序度。也有学者提出 $R_3=A_{(D1+D2+D3+D4)}/A_{(D1+D2+D3+D4+G)}$ 考虑了一级拉曼中所有类型的缺陷峰,比之 R_2 更为全面^[37]。主要结合 R_1 、 R_2 、 R_3 参数来讨论2组样品的结构有序程度。基于拉曼光谱试验结果(图4),进行分峰拟合,并计算出研究区煤样的拉曼光谱参数,其结果见表3。

LSM-5和LSM-6的D1峰呈高强度的尖锐峰形,拟合出的D3峰和D4峰较弱,表明含有较多的芳层面内缺陷,同时存在少量位于芳层间隙的无定形碳和连接在芳环上的链烃碳。二级拉曼区域可以清晰辨认出S2、S3、S4三个峰但S2峰尚未分裂。LSM-4、LSM-3、LSM-2、LSM-1缺陷类型简单,为D1峰和G峰肩部的D2峰。D1峰强度随石墨化程度增加不断减小,二级拉曼区域的S2峰分离为两个峰,表明样品中侧链和官能团消失殆尽,芳香度高。芳层面外缺陷的消失有利于BSUs之间相互联结重新排列,使大分子局部定向域增大;秩序化作用使得芳层面内缺陷不断消亡,向三维有序的石墨晶体结构演化。

天然焦系列样品表现为宽缓的D波段和强度相对较大且尖锐的G波段。D波段缺陷类型复杂,均能拟合出4个缺陷峰,二级拉曼区域则呈一个馒头状鼓包,S2、S3、S4峰不清晰难以辨别,样品无序程度高。随着变质程度增加,活性部位缺陷减少,D3、D4峰减弱。与基本结构单元面内缺陷有关的D1峰

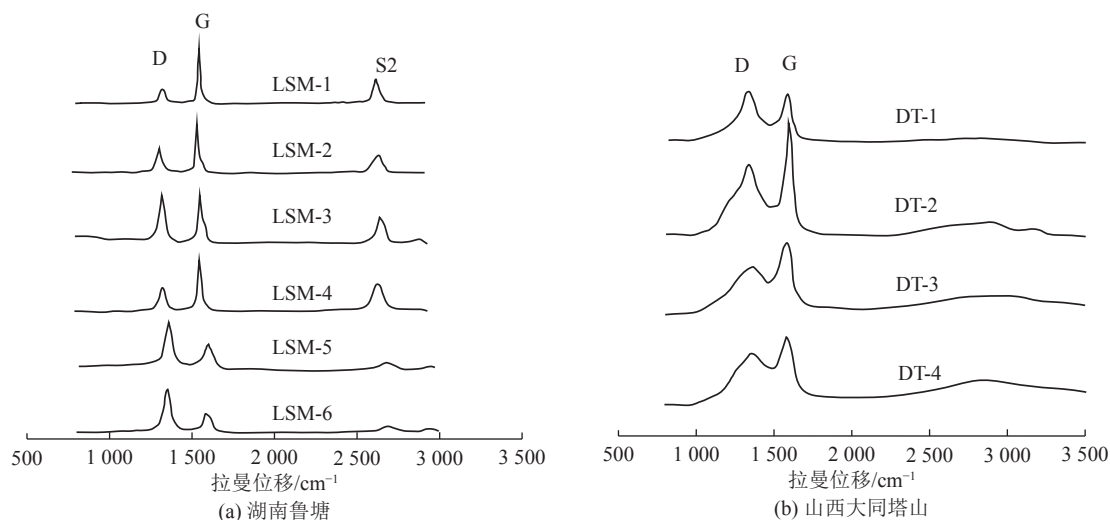


图4 接触变质煤拉曼光谱特征

Fig.4 Raman spectral characteristics of contact metamorphic coal

表3 拉曼光谱参数统计

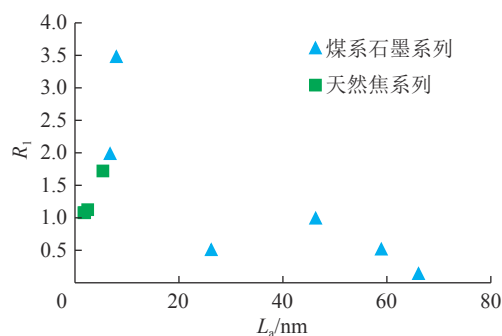
Table 3 Statistical of Raman spectrum parameters

样品编号	D1峰		G峰		R_1	R_2	R_3
	FWHM	峰位/ cm^{-1}	FWHM	峰位/ cm^{-1}			
LSM-1	67.36	1 345.47	22.54	1 571.69	0.14	0.29	0.29
LSM-2	45.97	1 349.23	20.37	1 583.14	0.52	0.476	0.59
LSM-3	37.67	1 348.38	24.82	1 583.08	0.99	0.55	0.63
LSM-4	45.92	1 345.37	28.83	1 575.66	0.51	0.44	0.46
LSM-5	56.69	1 346.86	48.47	1 577.97	1.99	0.66	0.75
LSM-6	50.78	1 350.42	33.97	1 582.94	3.48	0.71	0.88
DT-1	140.56	1 336.50	44.99	1 582.88	1.72	0.78	0.88
DT-2	117.32	1 343.26	51.43	1 587.69	1.12	0.56	0.85
DT-3	165.82	1 374.15	79.73	1 577.73	1.08	0.55	0.83
DT-4	141.32	1 367.09	76.51	1 573.62	1.08	0.50	0.86

则不断增强,尤其是DT-1的D1峰强度增大最为显著。该现象类似于人工焦炭,其D1峰强度随加热温度升高而增强^[58]。原因是随着环聚合作用的进行,更多的碳联结成多环芳烃,但因其仍无序排布呈涡层状,面内缺陷密度增加^[59]。

TUINSTRA和KOENIG^[60]发现D1峰与G峰的强度比与石墨晶体颗粒粒径呈反比,鲁塘煤系石墨样品亦展现出此规律。后续有学者报导当含碳有机质内部的微晶颗粒较小时, L_a 和 R_1 呈正比^[61],大同天然焦系列样品的相关参数演化特征与之一致(图5)。

2组不同演化序列样品的 R_1 、 R_2 、 R_3 表现出较好的规律性(图6)。煤系石墨样品的 R_1 、 R_2 、 R_3 值随 d_{002} 的减小整体呈现降低的趋势,异常点LSM-4可能是拥有更快的缺陷消除速率或来源于样品的非均

图5 接触变质煤 R_1 - L_a 相关分析Fig.5 R_1 - L_a correlation analysis of contact metamorphic coal

质性。天然焦系列样品的 R_1 、 R_2 值随 d_{002} 的减小而增大, R_3 值则没有明显变化。这与它们的缺陷类型组成及不同类型缺陷所占比例有关。

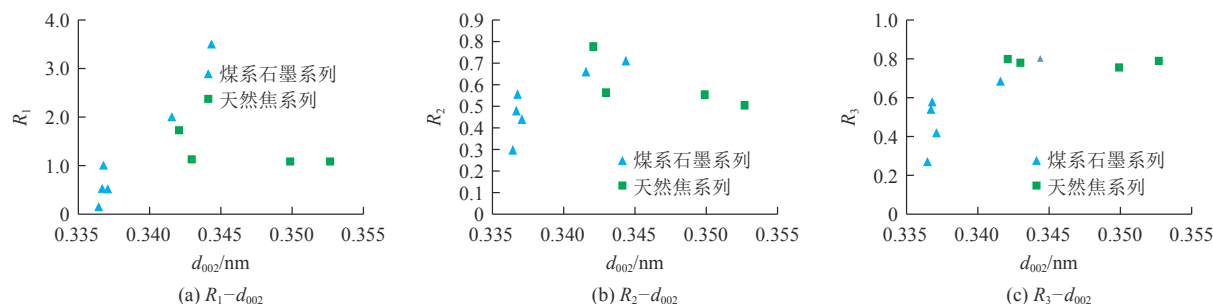


图6 Raman参数与XRD参数相关分析

Fig.6 Correlation analysis between Raman parameters and XRD parameters

R_1 涉及 D1 峰与 G 峰关系, R_2 涉及 D1 峰和 D2 峰、G 峰关系, R_3 涉及所有缺陷峰和 G 峰关系。在无序度高的天然焦系列样品中, 含有较多的侧链和官能团。随着芳构化作用的进行, 活性部位被快速释放掉, D3 峰、D4 峰减弱, 而芳香稠环体系的增大使得芳层面内缺陷增长, D1 峰增强。 R_1 和 R_2 值的增大只能体现芳层面内缺陷增多这一趋势, 不能反应所有类型缺陷的变化。“全缺陷参数” R_3 的值没有明显波动是由于不同类型缺陷的此消彼长。因此天然焦系列样品随着变质程度的增加, d_{002} 的减小, 表现为不同类型缺陷相对含量不断变化, 但没有体现出总体缺陷减少的趋势。而煤系石墨系列缺陷类型相对单一, 并在向石墨演化的过程中缺陷不断消亡。随着演化程度的加深, D3 和 D4 缺陷峰最先消失, R_3 逐渐和 R_2 含义趋同, 随着 D2 峰的减小消失, R_1 、 R_2 、 R_3 的含义趋同。

3 接触变质煤演化模式

在自然演化序列样品中, 根据温度和压力起到的作用强弱程度不同, 煤的变质环境可以划分为低温高压型、高温高压型和高温低压型 3 类^[37]。煤变质的本质是有机质在相应温压条件下的不断演化。不同的温压环境下, 有机质会经受不同的演化过程, 其煤岩学特征、物理化学结构具有一定的差异。

大同天然焦系列对应高温低压型, 煤层埋藏深度浅, 以小型浅成岩体为热源, 意味着煤层受热时间短, 热演化剧烈且不充分。大同天然焦系列在高温低压的环境下演化, 主要发生化学变化。离岩体远的样品变质程度较低, 大分子结构的化学变化以芳构化作用为主, 缩聚程度不高, L_a 和 L_c 增长缓慢, 存在较多脂肪结构等缺陷。随着接近岩体, 温度急剧升高, 化学成分变化明显。煤级增高至无烟煤, 镜质体反射率显著增大, 灰分和水分增加, 挥发份含量和 H/C 迅速降低。高温作用下化学键断裂, 侧链降解;

芳层面外缺陷减少引起空间位阻调整, 使得芳香层间距得以减小。低压环境有利于热演化过程中形成的各种小分子物质从芳香结构单元间快速逸出, 方便环聚合作用进行, 延展度 L_a 明显增大, 大分子结构由松散变得紧密。但与此同时, 芳层面内缺陷也迅速增长, 芳香层片未能变得平直, 排列依然较为无序。

湖南煤系石墨系列的变质环境对应高温高压型。高温高压类型以区域挤压背景下的多期侵入大型岩体为热源, 煤层具有充裕的热量和时间进行缓慢演化, 构造应力起到“催化剂”作用, 破坏大分子的强交联结构、限制小分子的无序热运动、促进芳香碳层基本结构单元 (BSUs) 拼接、叠合和定向排列。RODRIGUES 等^[62] 通过天然石墨和人工石墨微观结构研究认为, 无烟煤至半石墨化初级阶段以化学变化为主, 而在半石墨至石墨阶段则以物理变化为主; 前者的大分子结构演化机制主要为芳构化和环聚合作用, 后者则以拼叠作用和秩序化作用为主, 表现为 BSUs 的明显重组导致晶核增大和有序化^[19]。煤石墨化作为煤化作用的延续, 是高煤级煤中芳香晶核经历芳构化、环聚合、拼叠作用和秩序化作用, 向石墨结构发展的过程, 非定向的芳香碳经过一系列的化学成分和微观结构的变化, 最终形成石墨矿物晶体结构, 随着变质程度增加, d_{002} 减小, L_a 和 L_c 增大。当 d_{002} 小于 0.344 0 nm 后进入煤变质作用的石墨化阶段^[19], 芳构化作用结束, 环聚合作用亦进入尾声, 以芳层面内缺陷为主, 含有少量芳层面外无定形碳和芳环边缘链烃碳等引起的缺陷; 微晶尺寸虽然较小, 但是延展度和堆砌度都已经超过天然焦系列, 缺陷总体开始减少表明芳香层片逐渐规整有序, 形成半石墨。当 d_{002} 减小至 0.338 0 nm 以下后, 发生了强烈的拼叠作用和秩序化作用, L_a 和 L_c 均急剧增长至几十纳米, 芳层面内等缺陷亦迅速消亡, 石墨的三维有序晶体结构形成。

4 结 论

1) 山西大同天然焦-热变煤序列形成于高温低压环境, 热演化时间短暂且变质程度相对滞后, 目前仍处于碳化作用阶段, 以化学变化为主。随着变质程度增加, 镜质体反射率增大, 挥发分含量和 $w(H)/w(C)$ 明显降低; d_{002} 减小, 芳香稠环体系增大; 芳构化作用使得侧链和官能团脱落, 导致活性部位缺陷减少, 环聚合作用进行引起芳层面内缺陷增加, 总体表现为缺陷比例的调整, 而缺陷含量并无明显减小趋势。

2) 湖南煤系石墨-无烟煤序列形成于高温高压环境。热演化时间长, 上覆岩系静压力和岩浆岩侵入的侧向挤压应力大。样品化学成分成熟度高, 异种元素几乎全部排出, 挥发分含量和 $w(H)/w(C)$ 变化幅度小。随着石墨化作用的进行, d_{002} 减小, 石墨微晶生长。当 d_{002} 减小至0.338 0 nm以下, 由于发生拼叠作用, L_a 和 L_c 阶梯式跃升至数十纳米。芳层面内缺陷为主要缺陷, 并在演化过程中不断消亡。

3) 天然焦系列的化学成分变化极大, 变质程度相对湖南煤系石墨系列较低。天然焦系列由于高温作用时间短暂, 反应不充分, 均含有较多的侧链和官能团, 芳香结构单元来不及生长, 延展度和堆砌度小; 低压环境和空间位阻则不利于芳香结构单元的定向, 碳结构有序度差。煤系石墨系列热演化充分, 侧链和官能团几乎脱除殆尽; 构造应力打破煤大分子的强交联结构, 促使BSUs拼接叠合成较大尺寸的石墨微晶, 同时芳香层片在力的作用下旋转定向, 向三维有序的石墨结构过渡。

致谢: 感谢太原理工大学宋晓夏老师提供的大同接触变质煤样品。

参考文献(References):

- [1] HUTTON D H W, DEMPSTER T J, BROWN P E, *et al.* A new mechanism of granite emplacement: intrusion in active extensional shear zones[J]. *Nature*, 1990, 343(6257): 452-455.
- [2] BUDDINGTON A F. GRANITE emplacement with special reference to North America[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1959, 70(6): 671-747.
- [3] 张 旗, 金惟浚, 李承东, 等. “岩浆热场”说及其成矿意义(上)[J]. *甘肃地质*, 2014, 23(1): 1-18.
ZHANG Qi, JIN Weijun, LI Chengdong, *et al.* “Magmatic thermal field” and its Metallogenic Significance[J]. *Gansu Geology*, 2014, 23(1): 1-18.
- [4] 杨 起. 中国煤变质作用[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1996.
YANG Qi. Coal metamorphism in China [M]. Beijing: China Coal Industry Press, 1996.
- [5] SINGH A K, SHARMA M, SINGH M P. Genesis of natural cokes: some Indian examples[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2008, 75(1): 40-48.
- [6] QUEROL X, ALASTUEY A, LOPEZ-SOLER A, *et al.* Geological controls on the mineral matter and trace elements of coals from the Fuxin basin, Liaoning Province, northeast China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1997, 34(1-2): 89-109.
- [7] 刘桂建. 黄河北煤田岩浆侵入体基本特征[J]. *中国煤田地质*, 1994, 6(2): 30-34.
LIU Guijian. Characteristics of magmatic intrusion in the Huanghe Coalfield[J]. *Coal Geology of China*, 1994, 6(2): 30-34.
- [8] QUADERER A, MASTALERZ M, SCHIMMELMANN A, *et al.* Dike-induced thermal alteration of the Springfield Coal Member (Pennsylvanian) and adjacent clastic rocks, Illinois Basin, USA[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 166: 108-117.
- [9] RAHMAN M W, RIMMER S M. Effects of rapid thermal alteration on coal: Geochemical and petrographic signatures in the Springfield (5) Coal, Illinois Basin[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2014, 131: 214-226.
- [10] RIMMER S M, CRELLING J C, YOKSOULIAN L E. An occurrence of coked bitumen, Raton formation, Purgatoire River valley, Colorado, USA[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 141: 63-73.
- [11] SINGH A K, SHARMA M, SINGH M P. SEM and reflected light petrography: A case study on natural cokes from seam XIV, Jharia coalfield, India[J]. *Fuel*, 2013, 112: 502-512.
- [12] RIMMER S M, YOKSOULIAN L E, HOWER J C. Anatomy of an intruded coal, I: Effect of contact metamorphism on whole-coal geochemistry, Springfield (No. 5)(Pennsylvanian) coal, Illinois Basin[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2009, 79(3): 74-82.
- [13] 张嫌妮, 王安鹏, 侯云超, 等. 不同升温速率下烟煤的低温氧化放热特性研究[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(9): 104-113.
ZHANG Yanni, WANG Anpeng, HOU Yunchao, *et al.* Study on low temperature oxidation heat release characteristics of bituminous coal at different heating rates[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(9): 104-113.
- [14] WARD C R, WARBROOKE P R, ROBERTS F I. Geochemical and mineralogical changes in a coal seam due to contact metamorphism, Sydney Basin, New South Wales, Australia[J]. *International journal of coal geology*, 1989, 11(2): 105-125.
- [15] SINGH A K, SINGH M P, SHARMA M, *et al.* Microstructures and microtextures of natural cokes: a case study of heat-affected coking coals from the Jharia coalfield, India[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2007, 71(2/3): 153-175.
- [16] 王 斌, 李波波, 许石青, 等. 煤岩基质-裂隙相互作用下渗透特性研究[J]. *煤炭科学技术*, 2022, 50(11): 110-115.
WANG Bin, LI Bobo, XU Shiqing, *et al.* Study on permeability characteristics of coal rock under the interaction of coal matrix and fracture[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(11): 110-115.
- [17] DUTCHER R R, CAMPBELL D L, THORNTON C P. Coal metamorphism and igneous intrusives in Colorado[M]. 1966,

- 46(55): 708–723.
- [18] 秦勇. 中国高煤级煤的显微岩石学特征及结构演化[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 1994.
- QIN Yong. Micropetrology and structural evolution of high rank coals in P. R. China [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 1994.
- [19] 曹代勇, 魏迎春, 李阳, 等. 煤系石墨鉴别指标厘定及分类分级体系构建[J]. 煤炭学报, 2021, 46(6): 1833–1846.
- CAO Daiyong, WEI Yingchun, LI Yang, *et al.* Determination of identification index and construction of classification and classification system of coal measure graphite [J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(6): 1833–1846.
- [20] 李阔, 刘钦甫, 张帅, 等. 煤系石墨显微组分与结构特征[J]. 矿物学报, 2021, 41(1): 101–108.
- LI Kuo, LIU Qinfu, ZHANG Shuai, *et al.* Microstructure distinguishable components and structure of coaly graphite [J]. Acta Minerologica Sinica, 2021, 41(1): 101–108.
- [21] LI K, RIMMER S M, LIU Q. Geochemical and petrographic analysis of graphitized coals from Central Hunan, China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2018, 195: 267–279.
- [22] 王绍清, 沙吉顿, 张浩, 等. 热接触变质煤制备石墨烯: 化学结构演化[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(2): 238–244.
- WANG Shaoqing, SHA Jidun, ZHANG Hao, *et al.* Graphene produced by thermally-altered coal: chemical structure evolution[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(2): 238–244.
- [23] 李久庆, 秦勇, 陈义林. 超无烟煤中石墨微晶产出状态与成因[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(1): 27–33.
- LI Jiuqing, QIN Yong, CHEN Yilin. Occurrence and origin of graphite microcrystal in meta-anthracite[J]. Coal geology & exploration, 2020, 48(1): 27–33.
- [24] 许献磊, 王一丹, 朱鹏桥, 等. 基于高频雷达波的煤岩层位识别与追踪方法研究[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(7): 50–58.
- XU Xianlei, WANG Yidan, ZHU Pengqiao, *et al.* Research on coal and rock horizon identification and tracking method based on high frequency radar waves[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(7): 50–58.
- [25] SHI Q, QIN B, BI Q, *et al.* An experimental study on the effect of igneous intrusions on chemical structure and combustion characteristics of coal in Daxing Mine, China[J]. *Fuel*, 2018, 226: 307–315.
- [26] DUN W, GUIJIAN L, RUOYU S, *et al.* Investigation of structural characteristics of thermally metamorphosed coal by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(10): 5823–5830.
- [27] 王培珍, 余晨, 薛子邯, 等. 基于迁移学习的煤岩壳质组显微组分识别模型[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(1): 220–227.
- WANG Peizhen, YU Chen, XUE Zihan, *et al.* Transfer learning based identification model for macerals of exinite in coal[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(1): 220–227.
- [28] DIESSEL C F K, BROTHERS R N, BLACK P M. Coalification and graphitization in high-pressure schists in New Caledonia[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1978, 68(1): 63–78.
- [29] BUSECK P R, BEYSSAC O. From organic matter to graphite: Graphitization[J]. *Elements*, 2014, 10(6): 421–426.
- [30] 王路, 董业绩, 张鹤, 等. 煤成石墨化作用的影响因素及其试验验证[J]. 矿业科学学报, 2018, 3(1): 9–19.
- WANG Lu, DONG Guangzheng, ZHANG He, *et al.* Factors affecting graphitization of coal and the experimental validation[J]. Journal of mining science, 2018, 3(1): 9–19.
- [31] GONZÁLEZ D, MONTES-MORÁN M A, GARCIA A B. Graphite materials prepared from an anthracite: a structural characterization[J]. *Energy & fuels*, 2003, 17(5): 1324–1329.
- [32] 据宜文, 姜波, 侯泉林, 等. 构造煤结构: 成因新分类及其地质意义[J]. 煤炭学报, 2004, 29(5): 513–517.
- JU Yiwen, JIANG Bo, HOU Quanlin, *et al.* The new structural-genetic classification system in tectonically deformed coals and its geological significance[J]. Journal of China coal society, 2004, 29(5): 513–517.
- [33] CAO D Y, LI X M, ZHANG S R. Influence of tectonic stress on coalification: stress degradation mechanism and stress polycondensation mechanism[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 50(1): 43–54.
- [34] BONIJOLY M, OBERLIN M, OBERLIN A. A possible mechanism for natural graphite formation[J]. *International Journal of Coal Geology*, 1982, 1(4): 283–312.
- [35] BUSTIN R M, ROUZAUD J N, ROSS J V. Natural graphitization of anthracite: experimental considerations[J]. *Carbon*, 1995, 33(5): 679–691.
- [36] WANG L, CAO D, PENG Y, *et al.* Strain-Induced graphitization mechanism of coal-based graphite from lutang, Hunan Province, China[J]. *Minerals*, 2019, 9(10): 617.
- [37] 刘志飞. 基于模拟试验的煤岩显微组分石墨化差异性机制研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京): 2021.
- LIU Zhifei. The mechanism on graphitization difference of graphitization of difference of coal macerals based on simulation experiment [D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing): 2021.
- [38] INAGAKI M, HIRANO S, SAITO H. 85. Accelerating effect of coexisting calcium compounds on graphitization under pressure[J]. *Carbon*, 1969, 7(6): 722.
- [39] NODA T, INAGAKI M, HIRANO S, *et al.* Effect of coexisting minerals on graphitization of carbon under pressure. III. Accelerating effect of calcium hydroxide[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1969, 42(6): 1738–1740.
- [40] NYATHI M S, CLIFFORD C B, SCHOBERT H H. Characterization of graphitic materials prepared from different rank Pennsylvania anthracites[J]. *Fuel*, 2013, 114: 244–250.
- [41] 王路. 煤系石墨的构造-热成矿机制研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2020.
- WANG Lu. Study on tectonic-thermal metallogenic mechanism of graphite of the coal-based graphite [D]. Beijing: China University of Mining and Technology–Beijing, 2020.
- [42] 丁正云, 王路, 曾欢, 等. 福建大田: 漳平地区构造: 热对煤系石墨成矿及赋存的控制探讨[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(1): 55–61.
- DING Zhengyun, WANG Lu, ZENG Huan, *et al.* The control of

- mineralization and occurrence of coal-based graphite by tectonic-heat in Zhangping-Datian Area, Fujian[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2020, 48(1): 55–61.
- [43] 王 路, 彭扬文, 曹代勇, 等. 湖南鲁塘煤系石墨矿区构造格局及控矿机制[J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(1): 48–54.
WANG Lu, PENG Yangwen, CAO Daiyong, *et al.* The tectonic framework and controlling mechanism of coal-based graphite in Lutang mining area, Hunan province[J]. *Coal Geology and Exploration*, 2020, 48(1): 48–54.
- [44] 马宏涛. 大同煤田火成岩的侵入特征及接触变质煤的煤岩学研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2020.
MA Hongtao. Characteristic of igneous, and petrography of contact metamorphosed coal in Datong Coalfield [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2020.
- [45] 马宏涛, 宋晓夏, 李凯杰, 等. 大同煤田接触变质煤的煤岩煤质变化规律[J]. *煤田地质与勘探*, 2020, 48(2): 99–105.
MA Hongtao, SONG Xiaoxia, LI Kaijie, *et al.* Changes of petrographic characteristics and quality of contact-metamorphosed coals in the Datong Coalfield[J]. *Coal Geology and Exploration*, 2020, 48(2): 99–105.
- [46] LIN Q, GUET J M. Characterization of coals and macerals by X-ray diffraction[J]. *Fuel*, 1990, 69(7): 821–825.
- [47] WU S, GU J, ZHANG X, *et al.* Variation of carbon crystalline structures and CO₂ gasification reactivity of Shenfu coal chars at elevated temperatures[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(1): 199–206.
- [48] FRANKLIN R E. The structure of graphitic carbons[J]. *Acta Crystallographica*, 1951, 4(3): 253–261.
- [49] 陈蔚然. 关于石墨化度计算公式[J]. *炭素技术*, 1983(6): 25,27–31.
CHEN W. R. Calculation Formula of Graphitization Degree[J]. *Carbon Technology*, 1983(6): 25,27–31.
- [50] SADEZKY A, MUCKENHUBER H, GROTHE H, *et al.* Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information[J]. *Carbon*, 2005, 43(8): 1731–1742.
- [51] 苏现波, 司 青, 宋金星. 煤的拉曼光谱特征[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(5): 1197–1202.
SU Xianbo, SI Qing, SONG Jinxing. characteristics of coal Raman spectral[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(5): 1197–1202.
- [52] 唐跃刚, 陈鹏翔, 李瑞青, 等. 京西煤制备氧化石墨烯分子结构模型的构建与优化[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(6): 126–134.
TANG Yuegang, CHEN Pengxiang, LI Ruiqing, *et al.* Model construction and optimization of molecule structure of coal-based grapheme oxide from Jingxi coal[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(6): 126–134.
- [53] MORGAN R. Micro-Raman spectroscopy of carbonized semifusinite and fusinite[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 87(3/4): 253–267.
- [54] 王绍清, 张 路, 赵云刚, 等. 激光诱导法制备煤基石墨烯的探索及其结构特征研究[J]. *煤炭科学技术*, 2023, 51(2): 458–465.
WANG Shaoqing, ZHANG Lu, ZHAO Yungang, *et al.* Exploration and structural characteristics of laser-induced preparation of coal-based graphene[J]. *Coal Science and Technology*, 2023, 51(2): 458–465.
- [55] RANTITSCH G., LAMMERER W., FISSLTHALER E, *et al.* On the discrimination of semi-graphite and graphite by Raman spectroscopy[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 159: 48–56.
- [56] BENY-BASSEZ C, ROUZAUD J N. Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and raman microspectroscopy[J]. *Scanning Electron Microscopy*, 1984, 1985(1): 11.
- [57] BEYSSAC O, BRUNO G, PETITET J P, *et al.* On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2003, 59(10): 2267–2276.
- [58] DELDICQUE D, ROUZAUD J, Velde B. A Raman HRTEM study of the carbonization of wood: a new Raman-based paleothermometer dedicated to archaeometry[J]. *Carbon*, 2016, 102: 319–329.
- [59] 李 阔. 湖南新化煤系石墨结构有序化过程研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2019.
LI Kuo. Investigation on the structure ordering of natural coaly graphite from Xinhua, Hunan province, China [D]. Beijing: China University of Mining and Technology–Beijing, 2019.
- [60] TUINSTRAL F, KOENIG J L. Raman spectrum of graphite[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1970, 53(3): 1126–1130.
- [61] ZICKLER G A, SMARSLY B, GIERLINGER N, *et al.* A reconsideration of the relationship between the crystallite size La of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy[J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3239–3246.
- [62] RODRIGUES S, MARQUES M, SUÁREZ-RUIZ I, *et al.* Microstructural investigations of natural and synthetic graphites and semi-graphites [J]. *International Journal of Coal Geology*. 2013, 111: 67–79.