

高温高压条件下无机矿化剂对煤石墨化影响研究

杨宇佳¹, 庞志勇², 余加威¹, 龚留兵³, 董 瑞¹, 徐博会^{1*}

¹河北工程大学地球科学与工程学院, 河北 邯郸

²河北省煤田地质局勘察院(河北省非常规天然气勘查研究中心), 河北 邢台

³中国石油化工股份有限公司河南油田分公司, 河南 南阳

收稿日期: 2025年3月7日; 录用日期: 2025年4月11日; 发布日期: 2025年4月21日

摘 要

煤系隐晶质石墨一般是指煤及碳质页岩在岩浆热和地层压力作用下形成的一种特殊矿产。而针对无机矿物对煤系隐晶质石墨成矿的差异性影响尚不明确, 在一定程度上限制了煤系隐晶质石墨的勘探与开发以及煤炭资源的综合利用。本文选用汝箕沟无烟煤为研究对象, 以FeS、FeCl₃和CaCO₃为矿化剂, 通过拉曼光谱(Raman)和扫描电镜图(SEM)等测试手段, 研究高温高压条件下矿化剂对煤石墨化的影响。结果显示, 高温高压条件下, FeS、FeCl₃和CaCO₃对煤向石墨转化的催化效果明显, 且催化效果FeS > FeCl₃ > CaCO₃。

关键词

无烟煤, 石墨化, 矿化剂, 成矿机制

Study on the Influence of Inorganic Mineralizers on Graphitization of Coal under High Temperature and High Pressure Conditions

Yujia Yang¹, Zhiyong Pang², Jiawei Yu¹, Liubing Gong³, Rui Dong¹, Bohui Xu^{1*}

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

²Hebei Provincial Coal Geological Exploration Institute (Hebei Unconventional Natural Gas Exploration and Research Center), Xingtai Hebei

³Henan Oilfield Branch, China Petroleum & Chemical Corporation, Nanyang Henan

*通讯作者。

文章引用: 杨宇佳, 庞志勇, 余加威, 龚留兵, 董瑞, 徐博会. 高温高压条件下无机矿化剂对煤石墨化影响研究[J]. 地球科学前沿, 2025, 15(4): 485-495. DOI: 10.12677/ag.2025.154049

Abstract

Coal bearing cryptocrystalline graphite generally refers to a special mineral formed from coal and carbonaceous shale under the action of magma heat and formation pressure. However, the disparate impact of inorganic minerals on the mineralization of coal bearing cryptocrystalline graphite is still unclear, which limits the exploration and development of coal bearing cryptocrystalline graphite and the comprehensive utilization of coal resources. The anthracite coal from Rujigou Coalmine in Ningxia Hui Autonomous Region of China was selected as the research object, and FeS, FeCl₃, and CaCO₃ as mineralizers. By using test methods such as Raman spectroscopy (Raman) and scanning electron microscopy (SEM), the effect of mineralizers on coal graphitization under high temperature and high pressure conditions was studied. The results showed that under high temperature and high pressure conditions, FeS, FeCl₃, and CaCO₃ had significant catalytic effects on the conversion of coal to graphite, and the catalytic effect was FeS > FeCl₃ > CaCO₃.

Keywords

Anthracite Coal, Graphitization, Mineralizer, Ore-Forming Mechanism

Copyright © 2025 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

随着石墨烯、C₆₀和碳纳米管等石墨制品被广泛应用，我国的石墨开采量正以惊人数字增加。我国要实现石墨资源可持续发展，煤的石墨化研究将成为未来该领域内的热点之一[1]。根据我国国土资源部调查统计，我国石墨主要以隐晶质石墨为主，主要分布于湖南、内蒙等省份[2]-[5]。隐晶质石墨具有储量大、埋藏浅、易开发等优势，然而由于隐晶质石墨成矿规律研究滞后、赋存规律研究不深入等因素限制，每年仍有大量隐晶质石墨被当做煤炭开发利用。粗犷的开发利用方式不仅造成了极大地资源浪费和环境污染，也对国家资源安全战略造成威胁。

目前在煤石墨化领域虽然已经普遍对温度压力的影响达成共识[6]-[10]，但有关无机矿物对煤石墨化的影响的针对性研究少见报道[11] [12]。Bustin等(1995)不同温度、压力及矿化剂条件下无烟煤的石墨化进行了研究，结果显示黄铁矿会对煤内部微孔起到破坏作用，从而有效地改善煤的层状微结构，对煤的石墨化起到促进作用[13]。González等(2005)指出黄铁矿、方解石等无机矿物对煤的石墨化起到一定的催化作用[14]。Taner等(2017)指出碳酸盐矿物的存在对煤的石墨化起到重要的促进作用。崔先健等、李阔、曹代勇、王路等学者在研究煤系石墨成矿过程中，指出石英、黄铁矿、方解石等无机矿物的存在，均有效地促进了煤的石墨化过程[15]。David González等研究了煤中无机矿物对煤石墨化的影响，指出铁化合物对煤石墨化也有促进作用，与黄铁矿作用效果相似，说明铁离子对煤石墨化起主要作用[14]。上述研究均表明煤中无机矿物对煤的石墨化过程均起到一定的促进作用，但各类无机矿物在高温高压条件下，对煤石墨化促进作用的差异性，尚未得出明确的结论。本文利用不同矿化剂对煤石墨化过程进行模拟实验，从而探讨煤石墨化过程各类无机矿化剂“催化”性能的差异性，为煤系石墨矿床的勘探与开采提供理论支撑，同时也为煤炭资源的综合利用提供理论依据[16]。

2. 样品制备及测试方法

2.1. 样品制备

采用无烟煤选用延安群宁夏汝箕沟煤矿标准无烟煤，本次研究所用试剂如表 1 所列。

Table 1. Raw materials and reagents for research
表 1. 原料及试剂

原料及试剂名称	级别	生产厂家
汝箕沟无烟煤(WY)	-	宁夏汝箕沟煤矿
盐酸(HCl)	分析纯	天津市河东区红岩试剂厂
氢氟酸(HF)	分析纯	郑州龙达化工有限公司
硫化亚铁(FeS)	分析纯	西陇科学化工有限公司
碳酸钙(CaCO ₃)	分析纯	国药集团有限公司
氯化铁(FeCl ₃)	分析纯	国药集团有限公司

首先将汝箕沟无烟煤粉碎过的样品过 200 目标标准筛(编号为 WY)。为清楚地了解无机矿化剂对煤石墨化的影响，必须除去煤中原生无机矿物。将氢氟酸和盐酸按照 2:3 的比例配比，倒入盛有 75 μm 的无烟煤样品的聚四氟乙烯烧杯中，放在恒温水浴锅中充分反应 3 h，恒温水浴锅的温度设定为 60℃，反应结束后将废液倒出，在酸洗后的样品中加入超纯水，静置沉淀然后倒出，重复此过程至 pH 试纸接近 7 即溶液为中性。将聚四氟乙烯中剩余中性样品放在电热板上，设定温度 180℃，时间 2 h，然后将样品放入真空干燥箱中 12 h，设定温度 60℃，最后将样品取出，得到除矿后的无烟煤样品。脱矿后的无烟煤编号为 WYX。将除矿后的无烟煤与硫化亚铁(FeS)、碳酸钙(CaCO₃)及氯化铁(FeCl₃)分别按 5:1 进行混合，如无烟煤与硫化亚铁按 5:1 混合可以编号为 WYX-FeS，依次类推碳酸钙和氯化铁等分别与无烟煤混合处理后的编号。

对煤石墨化样品施加 1000℃高温和 1 GPa 高压，所用设备为活塞圆筒高温高压装置(MAVOLPC-250 上海捷钛仪器设备有限公司)，在氮气流下，以 5℃/min 的升温速率，从 180℃开始升温，终止温度设定为 1050℃，在终止温度下保温 5 h，然后关闭管式炉自然冷却到室温，用以研究高温高压条件下无机矿化剂对煤石墨化影响。

2.2. 测试方法

通过拉曼光谱(Raman)与扫描电镜(SEM)等测试手段对矿化剂的影响及控制机制进行表征和分析，研究煤石墨化过程中矿化剂对煤石墨化度的影响。

(1) Raman 测试

测试用激光拉曼仪为英国雷尼绍公司(INVIA)，515.0 nm 绿线激光为发射源，配备电感耦合器件，50 倍物镜，扫描范围为 500~3000 cm^{-1} ，扫描时间为 30 S。

(2) SEM 测试

测试用扫描电镜为日本日立公司(SU8200)，加速电压 15 V，工作距离 4 mm。

3. 脱矿前后汝箕沟无烟煤性质参数

3.1. 实验用无烟煤元素分析及工业分析

为了减小煤中矿物对实验影响，采用酸洗的方式对原煤样进行脱矿处理。然后对脱矿前后的煤样进行工业分析和元素分析，如表 2 和表 3。

Table 2. Industrial analysis table of experimental samples
表 2. 实验用无烟煤样品工业分析表

样品	固定碳	挥发分	灰分	水分
脱矿前无烟煤	90.63%	5.47%	3.39%	0.51%
脱矿后无烟煤	94.78%	4.23%	0.51%	0.48%

Table 3. Element analysis table of experimental samples
表 3. 实验用无烟煤样品元素分析表

样品	C	H	O	N	S
脱矿前无烟煤	95.62%	2.13%	1.65%	0.54%	0.06%
脱矿后无烟煤	95.99%	2.11%	1.62%	0.23%	0.05%

工业分析结果表明，酸洗前后对无烟煤灰分影响较大，脱去了煤中大部分矿物质，减小煤伴生矿物质对实验的影响。由元素分析结果可知，脱矿前后，无烟煤中 C、H、O 及 S 含量变化较小，酸洗主要造成 N 含量下降。根据已有成果报道，煤石墨化过程是脱氧去氢富碳过程[8]，故酸洗脱矿过程对煤的基本成分的变化影响较小。

3.2. 脱矿前后煤结构稳定性分析

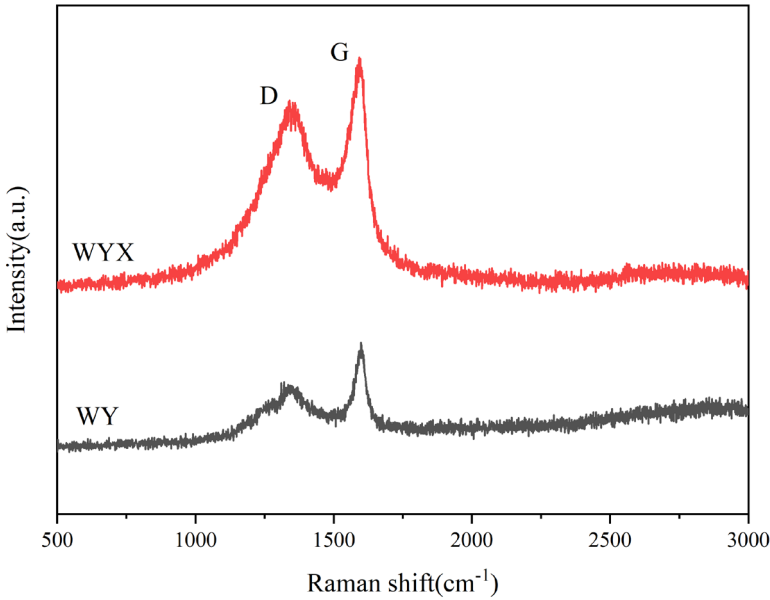


Figure 1. Raman spectrum characteristics of Rujigou anthracite before and after demineralization
图 1. 脱矿前和脱矿后汝箕沟无烟煤拉曼光谱特征

为研究无烟煤在脱矿处理过程中自身结构的稳定性，采用激光拉曼测量脱矿前后无烟煤结构变化及煤的变质程度。当无烟煤拉曼光谱中的 ID/IG 越大，样品结构缺陷越大，则无烟煤内部结构越不规则，属于煤石墨化过程打乱煤结构阶段，也称煤石墨化前期阶段[10]。由表 4 可知，酸洗前和酸洗后，ID/IG 值变化较小，说明酸洗脱矿对煤石墨化度影响较小，对原无烟煤结构破坏可以忽略不计，对实验影响较小。由图 1 可知，酸洗前无烟煤 G 特征峰强度大于 D 缺陷峰，脱矿后无烟煤 G 峰峰强依然大于 D 峰峰强，说明宁夏汝箕沟无烟煤变质程度较高，且脱矿后变质程度几乎不变，即脱矿过程不会对无烟煤的自身结构产生影响。

Table 4. Raman spectroscopic parameters of anthracite before and after demineralization
表 4. 脱矿前和脱矿后无烟煤拉曼光谱参数表

样品	D 峰		G 峰		ID/IG
	峰位	峰高(ID)	峰位	峰高(IG)	
WYX	1340.47	1281.55	1592.43	1514.93	0.84
WY	1320.24	463.91	1590.58	553.42	0.83

由图 2、图 3 可知，WYX 和 WY 的结构依然无明显分层，且结构处于无序状态，煤结构没有明显变化，说明酸洗未对宁夏汝箕沟无烟煤内部结构造成影响。拉曼光谱中 ID/IG 较大且酸洗前后未发生明显变化，与扫描电镜观测结果一致。

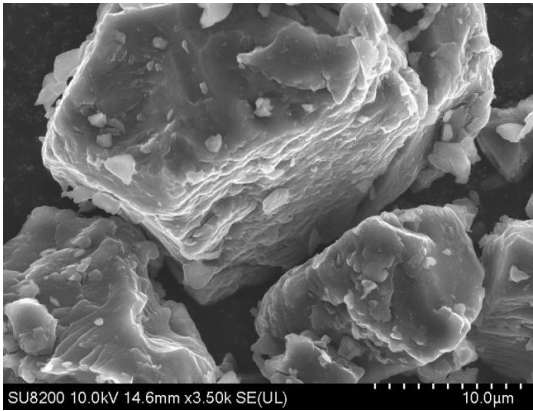


Figure 2. WYX scanning electron microscope
图 2. WYX 扫描电镜图

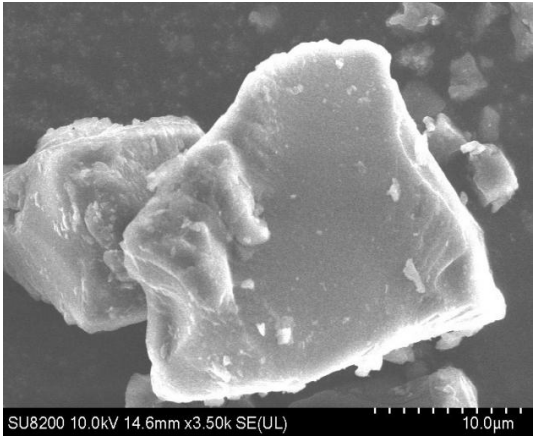


Figure 3. WY scanning electron microscope
图 3. WY 扫描电镜图

4. 无机矿物对无烟煤石墨化影响差异研究

4.1. Raman 光谱研究

激光拉曼测试结果如图 4 所示。在 1050℃ 高温下，加入 FeS 的无烟煤分峰最为明显，且 D 峰和 G 峰相对尖锐，其次为 FeCl₃，加入 CaCO₃ 和未加入矿化剂的拉曼图谱较为平缓，且分峰不明显。由表 5 数据可知，

WYX-1050°C-FeS 的 ID/IG 最大, 为 1.17, WYX-1050°C 最小, 为 1.06, 说明 FeS 对煤石墨化具有明显促进作用。WYX-1050°C-FeCl₃ 和 WYX-1050°C-CaCO₃ 的 ID/IG 同样大于 WYX-1050°C, 说明方解石和黄铁矿等无机矿物对煤石墨化起到催化作用。WYX-1050°C-FeS 的 ID/IG 大于 WYX-1050°C-FeCl₃ 的 ID/IG, WYX-1050°C-FeCl₃ 的 ID/IG 大于 WYX-1050°C-CaCO₃ 的 ID/IG, 这是由于 FeS 对无烟煤无序化影响最强, CaCO₃ 最弱。总的来说, FeS 对煤石墨化促进作用最强, 其次为 FeCl₃, 最后为 CaCO₃。但图 4, 未出现 G'峰(结晶峰), 说明此阶段为煤石墨化前期阶段, 若无烟煤中碳物质的重组结晶则需要更高的活化能。

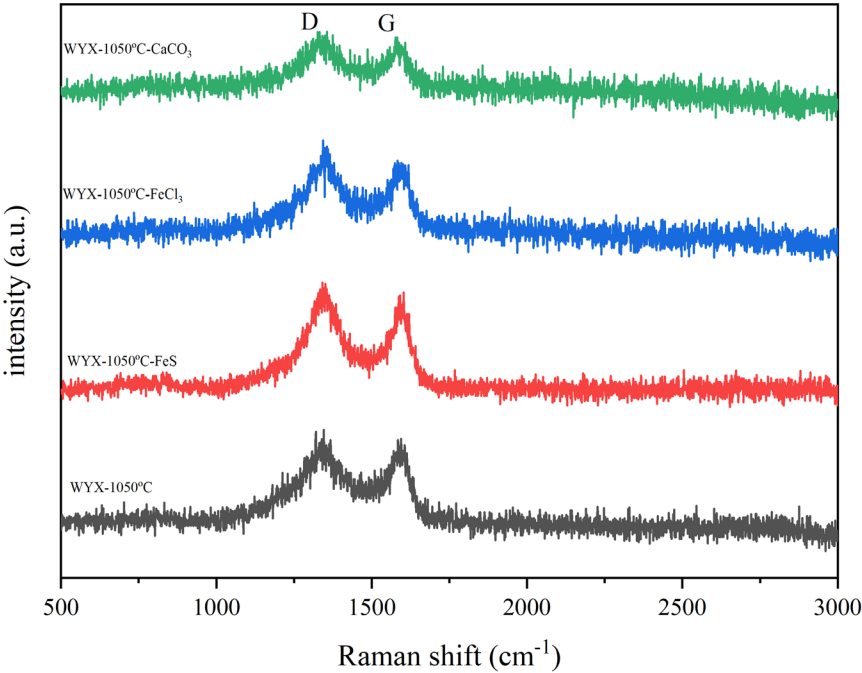


Figure 4. Raman diagram of the effect of ferrous sulfide, ferric chloride and calcium carbonate on graphitization of anthracite at high temperature

图 4. 高温条件下硫化亚铁、氯化铁和碳酸钙对无烟煤石墨化影响的 Raman 图

Table 5. Raman spectrum parameter table of the influence of ferrous sulfide, ferric chloride and calcium carbonate on graphitization of anthracite at high temperature

表 5. 高温条件下硫化亚铁、氯化铁和碳酸钙对无烟煤石墨化影响的拉曼光谱参数表

样品	D 峰		G 峰		ID/IG
	峰位	峰高(ID)	峰位	峰高(IG)	
WYX-1050°C	1355.85	208.44	1582.25	196.82	1.06
WYX-1050°C-FeS	1343.37	283.47	1583.18	242.69	1.17
WYX-1050°C-FeCl ₃	1341.45	246.99	1602.62	227.19	1.09
WYX-1050°C-CaCO ₃	1345.29	247.13	1594.30	229.60	1.08

由图 5 和表 6 可知, G'峰出现和 ID/IG 在加入矿化剂的条件下明显减小, 说明无烟煤石墨化处于后期重组结晶阶段。为了研究煤中矿物对煤石墨化后期阶段(重组结晶阶段)影响, 从高温高压矿化剂耦合的无烟煤样品进行拉曼光谱(图 5)可知, WYX-1050°C-1GPa-FeS、WYX-1050°C-1GPa-FeCl₃ 和 WYX-1050°C-1GPa-CaCO₃ 都出现尖锐的 G'峰(结晶峰), 而未加入矿化剂的 WYX-1050°C-1GPa 拉曼图谱显示 G'峰较平

缓,说明无机矿物对煤石墨化后期重组结晶有一定促进作用。WYX-1050°C-1GPa 的 ID/IG 较大,说明无烟煤内部无序化已经到较大程度,但是需要煤中无机矿物来提供重组活化能。在煤石墨化重组结晶阶段, ID/IG 越小,煤石墨化程度越高。由表 6 和图 5 可知, WYX-1050°C-1GPa-FeS 的 G'最尖锐,且 ID/IG 最小,表明在煤石墨化后期无烟煤内部结构重组结晶程度(石墨化度)越高,说明 FeS 对煤石墨化后期重组结晶影响最强烈,其次为 FeCl₃, WYX-1050°C-1GPa-FeCl₃ 的 ID/IG 为 0.75,接近 WYX-1050°C-1GPa-FeS 的石墨化度,但 G'峰没有 WYX-1050°C-1GPa-FeS 的 G'峰尖锐,说明黄铁矿中铁元素对煤石墨化起主要作用,硫元素次之。WYX-1050°C-1GPa-CaCO₃ 的 ID/IG 在加矿化剂的三个样品里最大, G'峰在三者里最平缓,说明 CaCO₃ 对煤石墨化后期促进效果最弱。WYX-1050°C-1GPa-CaCO₃ 的 ID/IG 要远低于 WYX-1050°C-1GPa,且 WYX-1050°C-1GPa 的 G'峰在图中最为矮缓,说明虽然碳酸钙促进效果在加矿化剂的三个样品里最弱,但是其石墨化度要远大于未加矿化剂无烟煤石墨化度,由此推测可能是由于煤中无机矿物降低了煤石墨化所需活化能,促进煤石墨化重组。

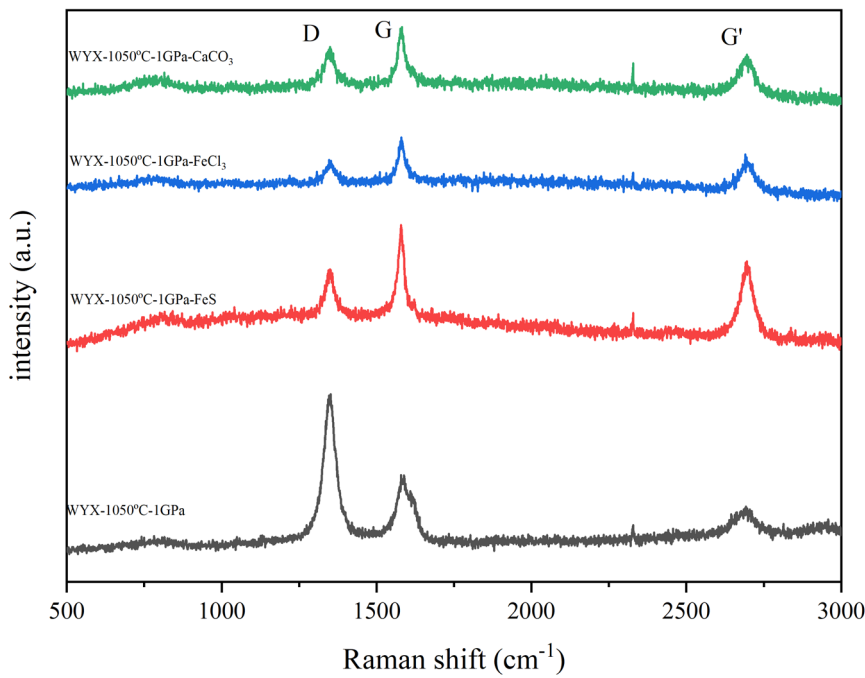


Figure 5. Raman diagram of the effect of ferrous sulfide, ferric chloride and calcium carbonate on graphitization of anthracite under high temperature and high pressure

图 5. 高温高压下硫化亚铁、氯化铁和碳酸钙对无烟煤石墨化影响的拉曼图

Table 6. Raman spectroscopic parameter table of the effects of ferrous sulfide, ferric chloride and calcium carbonate on graphitization of anthracite under high temperature and high pressure

表 6. 高温高压下硫化亚铁、氯化铁和碳酸钙对无烟煤石墨化影响的拉曼光谱参数表

样品	D 峰		G 峰		ID/IG
	峰位	峰高(ID)	峰位	峰高(IG)	
WYX-1050°C-1GPa	1351.86	1723.79	1578.39	980.84	1.76
WYX-1050°C-1GPa-FeS	1349.94	1197.46	1578.39	1603.30	0.74
WYX-1050°C-1GPa-FeCl ₃	1347.05	632.30	1579.32	838.14	0.75
WYX-1050°C-1GPa-CaCO ₃	1349.94	911.11	1582.10	1091.94	0.83

4.2. SEM 研究

未加矿化剂的无烟煤经高温高压处理后的扫描电镜图表面开始出现小碎片，但数量较少，这些碎片实际为石墨结晶片(见 图 6)，说明此时无烟煤处于煤石墨化后期重组结晶阶段。加入 FeS 的无烟煤经高温高压处理后的扫描电镜图已经出现大量分层和碎片，石墨化程度较高(见 图 7)。加入 FeCl₃ 的无烟煤经高温高压处理后的扫描电镜图显示样品内部已经出现大量分层，但碎片数量较少(见 图 8)。加入 CaCO₃ 的无烟煤经高温高压处理后的扫描电镜图显示，样品内部出现少量分层和少量碎片(见 图 9)。扫描电镜图显示，FeS 对无烟煤石墨化促进作用最强，其次为 FeCl₃，最弱为 CaCO₃，扫描电镜结果与拉曼光谱分析结果一致。

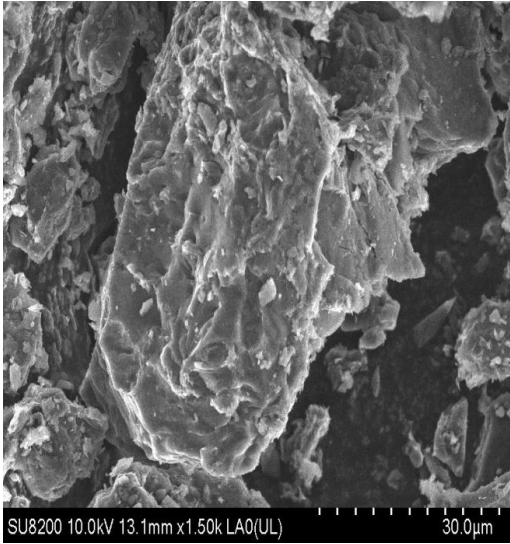


Figure 6. Scanning electron micrograph of anthracite without mineralizer under high temperature and high pressure
图 6. 未加矿化剂的无烟煤经高温高压处理后的扫描电镜图

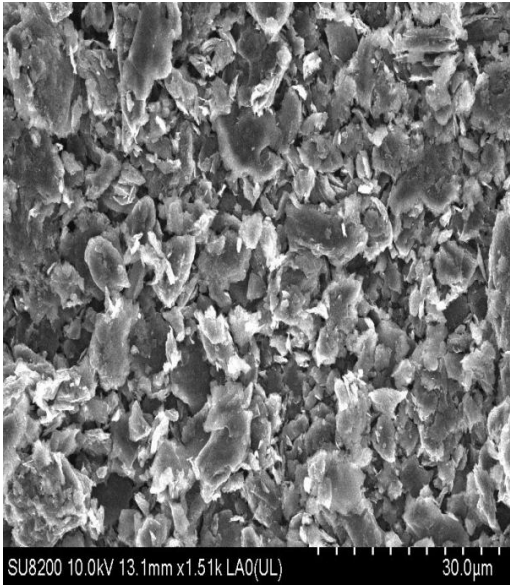


Figure 7. Scanning electron micrograph of anthracite with FeS under high temperature and high pressure
图 7. 加入 FeS 的无烟煤经高温高压处理后的扫描电镜图

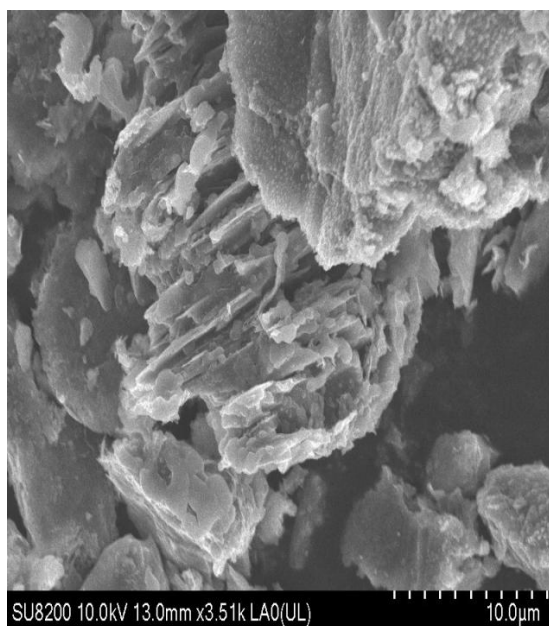


Figure 8. Scanning electron micrograph of anthracite with FeCl_3 under high temperature and high pressure
图 8. 加入 FeCl_3 的无烟煤经高温高压处理后的扫描电镜图

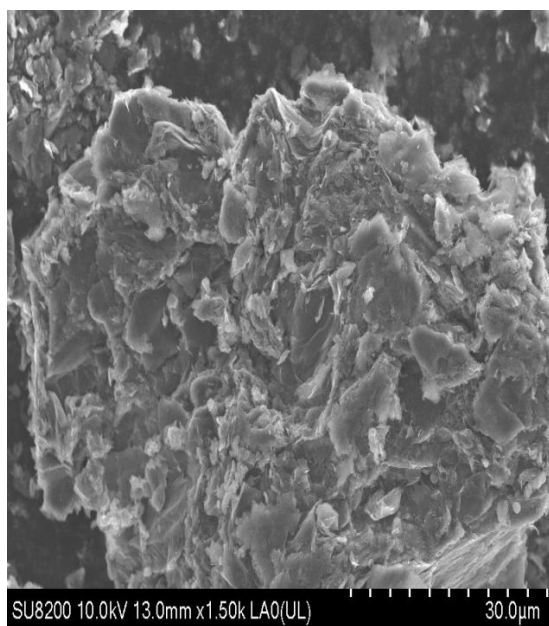


Figure 9. Scanning electron micrograph of anthracite with CaCO_3 under high temperature and high pressure
图 9. 加入 CaCO_3 的无烟煤经高温高压处理后的扫描电镜图

综上所述,在高温高压下,无烟煤处于煤石墨化后期重组阶段,此条件下 FeS 对煤石墨化促进作用最强,其次为 FeCl_3 ,最后为 CaCO_3 ,且加入矿化剂的无烟煤拉曼图谱都出现尖锐的 G'峰,但未加入矿化剂的无烟煤拉曼图谱 G'峰较为平缓,说明无机矿物对煤石墨化后期重组结晶有促进作用。扫描电镜图显示,加入 FeS 的无烟煤分层化和碎片化最明显,加入 CaCO_3 的无烟煤样品分层和碎片化最弱,说明黄铁矿对煤系石墨成矿影响最显著,其次为方解石。经高温高压处理后未加无机矿物的无烟煤未出现明显的分层和结晶现象,说明未加入无机矿物的无烟煤石墨化活化能不足[17] [18]。

5. 矿化机理探讨

根据激光拉曼分析以及 SEM 微观形貌变化分析结果,认为无机矿化剂促进煤石墨化的作用机制可能主要包括以下几个方面:首先,无机矿化剂在高温高压条件下能够与煤中的碳发生化学反应,形成活性中间体,降低了石墨化反应的活化能,加速了碳原子的重排;其次,无机矿化剂可以作为催化剂,促进煤中碳的脱氢、芳构化等反应,有利于石墨结构的形成;此外,无机矿化剂在煤中的分散能够提供更多的成核位点,促进石墨晶体的生长[8]。

6. 结论

(1) 高温高压下加入硫化亚铁、氯化铁和碳酸钙的无烟煤拉曼图都出现较为尖锐的 G'峰,说明在高温高压条件下矿化剂促进了煤内部结构重组结晶,接近石墨结构。未加入矿化剂的无烟煤 G'峰为驼峰,较为平缓,说明无烟煤内部结晶较差。

(2) 高温高压条件下,FeS、FeCl₃ 和 CaCO₃ 对煤向石墨转化的催化效果明显,且催化效果 FeS > FeCl₃ > CaCO₃。

基金项目

河北省自然科学基金(D2023402022)。

参考文献

- [1] 任辉,刘兴旺,祁才吉,等.我国煤系石墨研究现状及开发利用制约因素探讨[J].地质论评,2024,70(6):2255-2269.
- [2] González, D., Montes-Morán, M.A., Young, R.J. and Garcia, A.B. (2002) Effect of Temperature on the Graphitization Process of a Semianthracite. *Fuel Processing Technology*, **79**, 245-250. [https://doi.org/10.1016/s0378-3820\(02\)00181-9](https://doi.org/10.1016/s0378-3820(02)00181-9)
- [3] Xing, B., Zhang, C., Cao, Y., Huang, G., Liu, Q., Zhang, C., et al. (2018) Preparation of Synthetic Graphite from Bituminous Coal as Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Fuel Processing Technology*, **172**, 162-171. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.018>
- [4] 尹丽文.世界石墨资源开发利用现状[J].国土资源情报,2011(6):29-32,23.
- [5] 高树学,颜玲亚,陈正国,等.中国石墨矿床类型、成矿区带划分及成矿规律[J].中国非金属矿工业导刊,2019(S1):18-24.
- [6] 曹代勇,李小明,张守仁.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[J].中国科学(D 辑:地球科学),2006,36(1):59-68.
- [7] 刘钦甫,袁亮,李阔,等.不同变质程度煤系石墨结构特征[J].地球科学,2018,43(5):1663-1669.
- [8] 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.
- [9] 李焕同,邹晓艳,夏炎,等.煤系石墨微晶结构各向异性和非均质性的拉曼光谱表征[J].光谱学与光谱分析,2024,44(12):3560-3567.
- [10] 袁亮,张浩,李阔,等.煤天然石墨化过程中显微组分变化研究[J].矿物学报,2024,44(6):814-824.
- [11] 陈高健,曹代勇,王安民,等.添加二氧化硅的煤石墨化高温高压模拟实验[J].矿业科学学报,2024,9(2):144-155.
- [12] 曹代勇,陈高健,魏迎春,等.不同温压实验条件下添加 SiO₂ 对煤石墨化能力的影响研究[C]//2023 年中国地球科学联合学术年会.2023 年中国地球科学联合学术年会论文集.2023:44-45.
- [13] Bustin, R.M., Rouzaud, J.-N. and Ross, J.V. (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)
- [14] González-Correa, S., Bolonio, D., Ballesteros, R. and Lapuerta, M. (2024) Estimation of Soot Refractive Index from Its Nanostructural Parameters with the Dispersion Model. *Carbon*, **228**, Article 119426. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2024.119426>
- [15] Taner, M.F., Drever, C., Yakymchuk, C. and Longstaffe, F.J. (2017) Origin of Graphite in the Southwestern Grenville

-
- Province. *The Canadian Mineralogist*, **55**, 1041-1055. <https://doi.org/10.3749/canmin.1700029>
- [16] Fox, D., O'Neill, A., Zhou, D., Boese, M., Coleman, J.N. and Zhang, H.Z. (2011) Nitrogen Assisted Etching of Graphene Layers in a Scanning Electron Microscope. *Applied Physics Letters*, **98**, Article 243117. <https://doi.org/10.1063/1.3601467>
- [17] 李阔. 湖南新化煤系石墨结构有序化过程研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国矿业大学, 2019.
- [18] 姚宗序, 杜晨銜, 周郑琪, 等. 焦煤的石墨化及煤系矿物的变迁研究[J]. 选煤技术, 2021, 49(6): 7-13.