

余寅, 夏鹏, 钟毅, 等. 金属元素 Ni 和 V 吸附作用对胡敏素结构的影响[J]. 岩矿测试, 2023, 42(3): 536-547. doi: 10.15898/j.ykcs.202203290065.

YU Yin, XIA Peng, ZHONG Yi, et al. Effect of Adsorption of Metal Elements Ni and V on the Structure of Humic[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(3): 536-547. doi: 10.15898/j.ykcs.202203290065.

## 金属元素 Ni 和 V 吸附作用对胡敏素结构的影响

余寅<sup>1</sup>, 夏鹏<sup>1,2\*</sup>, 钟毅<sup>1</sup>, 宁诗坦<sup>1</sup>, 王科<sup>1,2</sup>, 程建平<sup>3</sup>

- (1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025;
3. 辽河油田公司勘探开发研究院, 辽宁 盘锦 124010)

**摘要:** 贵州下寒武统牛蹄塘组黑色页岩富集了以 Ni、V 为主的伴生元素, 并且富有机质, 目前金属元素 Ni、V 与有机质的共富集机制尚不清楚, 但有机质在金属离子的富集、迁移和转化的过程中具有重要作用。探究金属元素作用对有机质结构的影响有助于准确地认识有机质和金属元素的共富集机制。本文以胡敏素为研究对象, 分别与 Ni、V 两种金属标准溶液混合后恒温振荡, 通过元素组成、X 射线光电子能谱(XPS)和固体核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C-NMR)由表到里揭示金属溶液作用前后胡敏素结构的变化特征。结果表明: 胡敏素的元素组成以 C、O 为主, Ni、V 两种金属溶液作用后, 均造成胡敏素中 O 和 S 元素的相对含量减少, C 和 N 元素的相对含量增加。XPS 测试显示, 胡敏素表面的 C 元素主要以芳香碳形态赋存, O 元素则主要以羟基氧形态赋存; 对于不同赋存形态的 C 元素, Ni、V 金属溶液作用后对其影响趋势一致, 均使芳香碳、羟基碳和羰基碳减少, 主要破坏芳香碳(C—C/C—H)单键; 而对于不同赋存形态的 O 元素, Ni 金属溶液作用后则使羟基氧和羧基氧减少, 使其中的富氢富氧官能团脱出, V 金属溶液作用后则使羰基氧和羧基氧减少, 破坏其中的羰基双键(C=O)。<sup>13</sup>C-NMR 测试显示, 作用前后的胡敏素有机质芳香结构主要以单环或者双环结构存在, 两种金属溶液均能使氧接芳碳( $f_{ar}^p$ )和桥接芳碳( $f_{ar}^b$ )中的富氧富氢官能团从芳环中脱出、胡敏素中脂链长度变短、有机碳的稳定性降低、活性有机碳含量减少以及疏水程度变小。通过对比分析表明, 胡敏素对 Ni、V 金属元素具有一定的氧化能力, 两种金属溶液作用后均能使胡敏素中 C、O 元素的赋存形态发生改变, Ni 金属溶液主要影响脂肪碳结构, V 金属溶液则主要影响芳碳结构。

**关键词:** 有机质; 胡敏素; 金属元素; XPS; <sup>13</sup>C-NMR; 结构特征

**要点:**

- (1) 胡敏素对金属元素 Ni、V 具有一定的氧化能力。
- (2) Ni、V 金属溶液的加入均能改变胡敏素中 C、O 元素的赋存形态。
- (3) Ni 金属溶液的加入主要影响胡敏素的脂肪碳结构, 而 V 金属溶液则主要影响芳碳结构。

中图分类号: O657.63; TQ530

文献标识码: A

黑色页岩大多发育在地质历史上的特殊时期, 不仅记录了古环境、古气候和古生物等的演变特征, 也是有机质、油气和多种金属矿床的载体<sup>[1-2]</sup>。以贵州下寒武统牛蹄塘组黑色页岩为例, 不仅显示了 V、

Ni 等多种金属元素的超常富集<sup>[3]</sup>, 形成钒矿和镍钼矿<sup>[4-5]</sup>, 还富含有机质, 总有机碳(TOC)含量为 0.7% ~ 14.6%(平均 5.2%), 有机质类型以腐泥型为主, 黑色页岩系厚度大, 是中国扬子地区重要的页岩气潜力储

收稿日期: 2022-03-29; 修回日期: 2022-08-23; 接受日期: 2023-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(42002166); 国家自然科学基金项目(42162016); 贵州省地质勘查资金项目(52000021MGQSE7S7K6PRP)

第一作者: 余寅, 硕士研究生, 主要从事非常规天然气地质与开发方面的研究。E-mail: yuyin3322@163.com。

通信作者: 夏鹏, 博士, 副教授, 主要从事非常规天然气地质与开发研究。E-mail: pxia@gzu.edu.cn。

层<sup>[6-7]</sup>。该黑色页岩中有机质、钒矿、镍钼矿的空间分布具有紧密的联系: 钒矿与镍钼矿分带分布, 并且受沉积环境控制, 钒矿富集在深水斜坡-盆地环境, 镍钼矿富集在浅水台地环境<sup>[8-9]</sup>; 钒矿层与镍钼矿层中有机质丰度明显高于矿层以外的黑色页岩<sup>[10-11]</sup>。同时 Ni 和 V 是石油中含量最高的两种微量元素, 以上均暗示有机质与金属元素 Ni、V 的富集存在紧密的关系, 并且有机质与 Ni、V 的共富集机制不同。前人对 Ni、V 等金属元素的富集机理进行了详细的研究, 提出“海水成因说”<sup>[12-14]</sup>和“热液成因说”<sup>[15-17]</sup>两种解释。然而, 目前对该黑色页岩中金属元素 Ni、V 与有机质的共富集机制尚不清楚。

腐植物质是自然界中广泛存在且具有稳定结构的有机大分子混合物, 广泛分布于土壤、湖泊、河流、海洋、泥炭以及褐煤中<sup>[18-19]</sup>。由于其含有较多可解离的活性官能团, 如羟基、羰基、羧基等, 使它对金属离子、金属氧化物具有强烈的络合、螯合、吸附能力<sup>[20]</sup>, 从而聚集自由或不稳定的金属离子, 使环境中的金属离子迁移或转化。因此, 腐植物质在土壤、沉积物以及水体中微量元素和重金属的迁移、转化和富集的过程中起到很大程度的影响/作用<sup>[21]</sup>。另一方面, 金属离子行为能被腐植物质所影响, 在很大程度上取决于腐植物质本身的化学组成和结构特征。根据腐植物质在不同 pH 溶液中的溶解性, 可分为溶于碱但不溶于酸的胡敏酸(Humic Acid, HA)、既溶于碱又溶于酸的富里酸(Fulvic Acid, FA)和既不溶于酸又不溶于碱的胡敏素(Humin, HM)。胡敏素作为腐植物质中分子含量最高的有机质, 占腐植物质总量的 41%~95%, 占有机质总量的 33%~73%<sup>[22-23]</sup>, 并且其具有较高的活性官能团含量、比表面积以及表面粗糙度<sup>[24-25]</sup>, 因此其对金属离子的迁移和富集具有重要影响。但因其自身结构复杂、具非均一性及不溶于酸碱等特性, 此外, 金属离子与胡敏素有机质的内外基团发生配位反应的机制十分复杂<sup>[26-27]</sup>, 相比胡敏酸、富里酸, 胡敏素有机质与金属离子作用的相关研究有待深入。本文以胡敏素为研究对象,

分别与 Ni、V 金属标准溶液相互作用。对作用前后的胡敏素进行元素组成、X 射线光电子能谱(XPS)和固体核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C-NMR)等分析表征胡敏素表面到内部微观结构上的变化, 为分析有机质与金属元素 Ni、V 作用机理提供实验基础, 为解释金属元素 Ni、V 与有机质的共富集机制提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

本文以稳定性较好的胡敏素为实验材料, 粒径小于 200 目。实验用 Ni 单元素标准溶液(标准样品编号 GSB 04-1740—2004)和 V 单元素标准溶液(GSB 04-1759—2004)均为国家标准样品, 其中 Ni 金属溶液浓度 1000 $\mu$ g/mL, 介质为硝酸, 介质浓度 1.0mol/L, V 金属溶液浓度 1000 $\mu$ g/mL, 介质为硝酸, 介质浓度 1.0mol/L。

### 1.2 样品处理方法

取甲、乙两组 50mL 聚丙烯离心管, 在各离心管中加入 5g 胡敏素, 之后向甲组离心管加入 20mL 的 Ni 单元素标准溶液, 向乙组离心管加入 20mL 的 V 单元素标准溶液。将离心管置于恒温振荡器中, 温度设定为 298K, 转速设定为 220r/min, 恒温振荡 24h, 静置 24h 后过滤, 将固体部分置于 50mL 烧杯后干燥。将干燥后的样品分别编号为 HM-Ni 和 HM-V, 与胡敏素原样(编号 HM)一起开展元素组成分析、X 射线光电子能谱(XPS)和固体核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C-NMR)等实验。

### 1.3 结构特征分析方法

(1)主要元素分析。采用中国石油大学重质油国家重点实验室 Elementar Vario EL III 型元素分析仪测定, 以氦气作为载气和吹扫气, 氧化管温度 950 $^{\circ}$ C, 还原管温度 550 $^{\circ}$ C, 载气流量 180mL/min, 分析元素包括 C、H、N 和 S、O 元素含量应用差减法计算得出。样品的元素组成见表 1。

(2)X 射线光电子能谱(XPS)分析。实验在中

表 1 样品元素分析结果

Table 1 Elemental analysis results of samples.

样品编号	元素组成 (%)					原子比	
	C	H	N	S	O	H/C	O/C
HM	40.71	2.79	0.65	0.24	55.62	0.82	1.03
HM-Ni	42.82	2.83	1.66	0.14	52.55	0.79	0.92
HM-V	41.46	2.77	1.73	0.14	53.90	0.80	0.98

国石油大学重质油国家重点实验室 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪上完成, 使用单色 Al K $\alpha$  靶源, 功率为 150W, 全谱扫描透过能为 150eV, 步长 0.5eV; 窄谱扫描透过能为 30eV, 步长 0.1eV。

(3) 固体核磁共振碳谱 ( $^{13}\text{C}$ -NMR) 分析。实验在中国科学院合肥物质科学研究院 Bruker AVANCE III 600 型核磁共振波谱仪上测定, 采用傅里叶变换 (FT)、交叉极化 (CP) 和魔角转换 (MAS) 等技术提高灵敏度, 采用 4mm 的 MAS 探针记录  $^{13}\text{C}$ -CP/MAS 核磁共振谱, 共振频率 150.9MHz, 样品转速 12kHz, 交叉极化接触时间 4ms, 数据采集累计次数 30000 次。

#### 1.4 数据分析与处理

X 射线光电子能谱宽扫数据分析采用 Origin 软件进行图表制作, 窄扫数据采用 XPS peak41 专业分峰软件对谱图进行分峰拟合, 以 C1s (284.8eV) 为标准对结合能数据进行校正, 以此测定样品中 C 和 O 元素的赋存形态, 通过实验谱图和拟合谱图的重合程度来判断拟合结果是否合理, 拟合结果数据采用 Origin 软件进行数据统计、图表制作。固体核磁共振碳谱数据采用 Origin 软件分峰拟合工具进行峰拟合以及图表制作, 基线选择最小常数, 拟合前对图谱的相位和基线进行校正, 由于不同类型碳结构的化学位移不同, 对拟合峰的半峰宽、峰强度等相关参数进行优化, 以此使化学位移的设定更加合理。

## 2 结果与分析

### 2.1 元素组成分析结果

表 1 为金属元素 Ni、V 作用前后的有机质元素分析结果。两种金属溶液作用前后胡敏素的元素组成主要以 C、O 为主, 同时含有一定量的 H、N、S 等元素, C、O 元素含量变化显著, H、N 和 S 元素含量变化甚微, Ni、V 两种金属溶液作用后, 均造成胡敏素中 O 和 S 的相对含量减少, C 和 N 的相对含量增加, 说明胡敏素对金属元素 Ni、V 具有一定的氧化能力。Ni、V 金属溶液作用后, H/C 原子比均发生略微降低, 表明作用后胡敏素的脂族性变弱<sup>[28-29]</sup>, 并且其比值接近于 1, H、C 原子数量接近, 表明作用前后胡敏素的结构均以芳香性结构为主<sup>[30]</sup>, O/C 原子比值的大小顺序为 HM>HM-V>HM-Ni, 表明样品 HM 中含氧官能团的含量最多, 整体极性更强<sup>[31-32]</sup>。

### 2.2 X 射线光电子能谱分析结果

#### 2.2.1 样品 XPS 宽扫分析结果

Ni、V 金属溶液作用前后, 胡敏素有机质的 XPS 全谱扫描图如图 1 所示, 在结合能 284.8eV 和

532eV 附近分别均出现了强度明显的 C、O 元素特征峰, 且样品 HM-Ni 和 HM-V 的元素相对强度明显强于样品 HM。说明在样品表面的元素以 C、O 为主, 与元素分析结果一致。表 2 为胡敏素有机质在 Ni、V 两种金属溶液作用前后的 XPS 宽扫结果。从表 2 可以看出, 在胡敏素表面的元素组成中主要为 C 和 O 元素, 两者的占比超过 95%, 作用后 O 含量略微上升, 表明作用后样品中含氧官能团多。根据 XPS 宽扫结果计算胡敏素作用前后的 O/C 原子比发现, Ni、V 金属溶液作用后, O/C 原子比值均有所增加, 样品 HM-Ni、HM-V 的 O/C 原子比值相差无几。对比元素分析中的 O/C 原子比值, XPS 宽扫分析结果中则出现相反的变化趋势。这是因为元素分析手段主要对样品整体进行测试, 而 XPS 则针对样品表面进行测试。因此, Ni、V 金属溶液作用后能改变胡敏素中含氧官能团的分布位置, 使含氧官能团在样品外部更加富集。

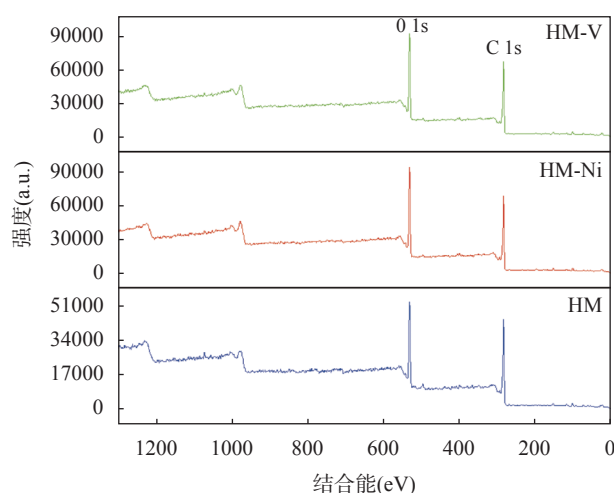


图1 样品的 XPS 全扫描谱图

Fig. 1 XPS full scan spectra of samples.

表 2 样品的 XPS 宽扫分析结果

Table 2 Results of XPS wide scan analysis of samples.

样品编号	样品表面 C、O 元素含量 (%)		O/C
	C	O	
HM	45.98	52.24	0.85
HM-Ni	43.80	53.43	0.92
HM-V	43.83	53.52	0.92

#### 2.2.2 样品 XPS 窄扫分析结果

通过 XPS 宽扫分析并不能看出样品表面元素在作用前后的存在形态及相对含量, 为了考察 Ni、



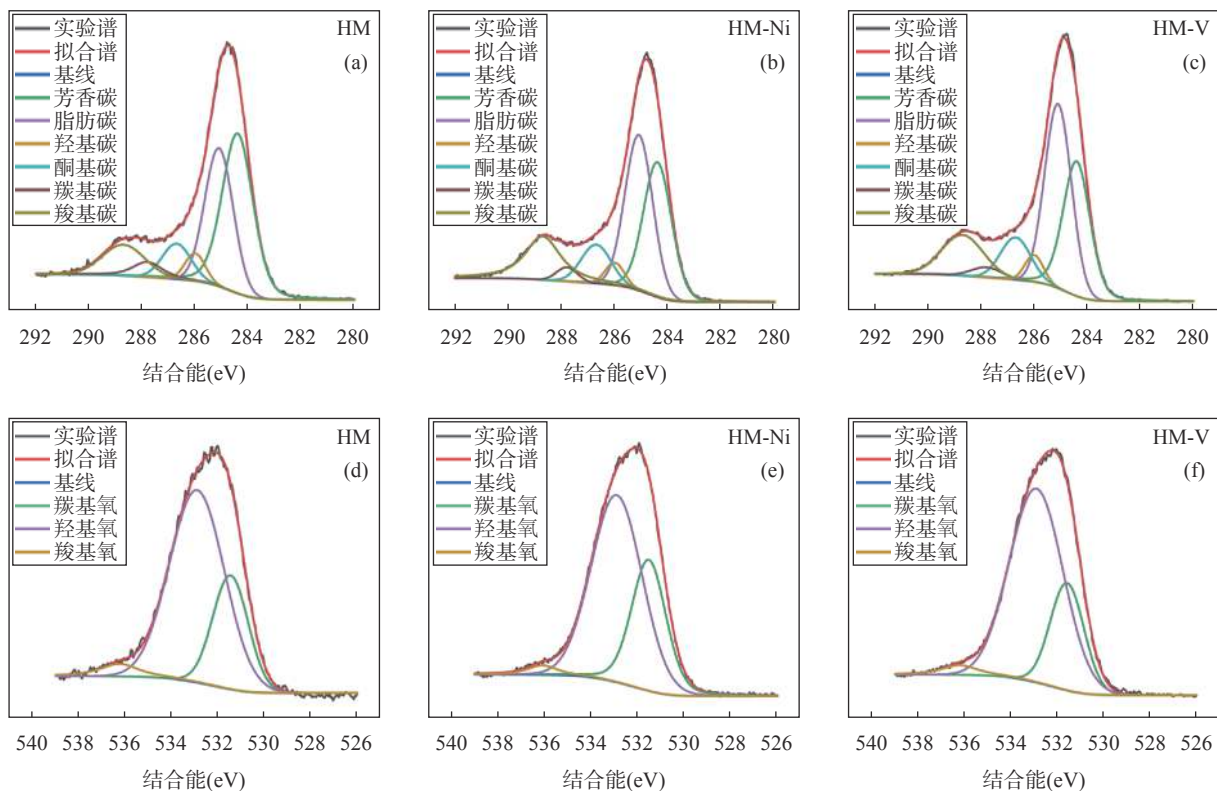
V 金属溶液作用前后胡敏素表明元素存在形态和相对含量的变化,对作用前后的主要组成元素 C、O 元素进行 XPS 窄谱扫描,所得到的 C1s 和 O1s 的 XPS 谱图采用 XPSPEAK41 软件进行分峰拟合处理(图 2),得到胡敏素有机质表面的 C 和 O 元素在 Ni、V 金属溶液作用前后的存在形式及相对含量。

为了使 XPS 实验分析能获得作用前后胡敏素表面更详细的信息,对于 C1s 谱图,本文参照文献 [33-36] 对腐植质分子中 C 元素的化学形态分类方案,将作用前后胡敏素的 C 元素划分为 6 种形态: C—C/C—H(芳香碳)、C—C/C—H(脂肪碳)、羟基碳、酮基碳、羰基碳、羧基碳,结合能分别对应 284.4、285.1、286、286.47、287.8 和 288.7eV。对于 O1s 谱图,本文参照文献 [33-36] 对腐植质分子中 O 元素的化学形态分类方案,将作用前后胡敏素的 O 元素划分为 3 种形态: 羰基氧、羟基氧和羧基氧,对应的结合能分别为  $531.5\pm 0.05\text{eV}$ 、 $532.9\text{eV}$  和  $536.15\pm 0.1\text{eV}$ 。

### 2.3 固体核磁共振碳谱分析结果

为了考察 Ni、V 金属元素作用后对胡敏素整体碳骨架结构的影响和量化胡敏素中不同类型碳的相

对比例,并考虑到有机质的结构组成比较复杂,不同基团的化学位移存在交叉重叠,不可能像纯物质一样明确区分,因此采用分峰拟合法归属 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图中不同的含碳基团。本文采用 Origin 软件对样品 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图进行分峰拟合并参照文献 [37-40] 对有机质不同类型碳进行归属,胡敏素有机质 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图中不同类型碳化学位移归属见表 3。根据化学位移可将有机质 $^{13}\text{C}$ -NMR 谱图划分为 3 个出峰区: 第一个是化学位移在  $0\sim 90\times 10^{-6}$  的脂碳出峰区; 第二个是化学位移在  $90\sim 165\times 10^{-6}$  的芳碳出峰区; 第三个是化学位移在  $165\sim 220\times 10^{-6}$  的羧基/羰基碳出峰区 [37,39], 脂碳峰、芳碳峰和羧基/羰基碳峰均较明显,其中以芳碳峰为主,芳香类碳的强度远大于脂肪类和羧基/羰基类碳的强度,说明芳香类碳在 Ni、V 金属溶液作用前后的有机质结构中均占主导位置,脂肪类碳在胡敏素有机质结构中起到联接芳香性结构单元的作用 [38]。这与 XPS 实验分析结果有所不同,这是因为两种实验手段测试方式的不同, $^{13}\text{C}$ -NMR 测试样品整体结构,包括内部,相比于 XPS 测试样品表面结构, $^{13}\text{C}$ -NMR 测试的数据更加全面,这也

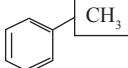






a、b、c—C1s 拟合谱; d、e、f—O1s 拟合谱。

图2 样品的 XPS 分峰拟合谱图

Fig. 2 XPS peak fitting spectra of samples.

表3 胡敏素<sup>13</sup>C-NMR谱化学位移归属Table 3 Attribution of chemical shifts in <sup>13</sup>C-NMR spectra of huminin.

基团	结构	化学位移( $\times 10^{-6}$ )
甲基碳	$R-CH_3$	12~16
芳香甲基碳		16~22
与脂肪族甲基相连的亚甲基碳	$R-CH_2-CH_3$	23~32
亚甲基碳	$R-CH_2-R$	32~36
次甲基碳和季碳	$R-\underset{\substack{  \\ R}}{CH}-CH_3$ $\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array}$	36~50
氧与甲基或亚甲基碳连接	$R-CH_2-O-CH_3$	50~60
氧与亚甲基碳连接	$R-\underset{\substack{  \\ R}}{CH}-O-CH_3$	60~70
氧与季碳相连	$\begin{array}{c} C \\   \\ C-O-R \\   \\ C \end{array}$	75~90
质子化芳碳		100~129
桥接芳碳		129~137
侧枝芳碳		137~148
氧接芳碳		148~165
羧基碳	$R-\underset{\substack{  \\ OH}}{C}=O$	165~190
羰基碳	$R-\underset{\substack{  \\ R}}{C}=O$	190~220

说明芳香类碳更加集中分布在胡敏素有机质的内部。

### 3 讨论

#### 3.1 Ni、V金属元素对胡敏素中C和O元素赋存形态的影响

从C1s的分峰拟合结果(图2,表4)可知,Ni、V金属溶液作用前后,芳香碳和脂肪碳是胡敏素表面C元素的主要存在形态,作用后,胡敏素表面的C—C/C—H(芳香碳)、羟基碳和羰基碳均出现明显的降低,其中芳香碳变化幅度最大,而其余不同形态的C则出现不同幅度的上升,表明Ni、V金属溶液作用后能够破坏胡敏素表面C—C/C—H(芳香碳)单键、羟基碳单键和羰基碳双键,使其脱除C、O和OH,从而使其他含氧官能团含量增加,同时胡敏素表面不同形态C含量的变化也表明Ni、V金属溶液

能够影响胡敏素有机质的碳骨架结构。

根据O1s的分峰拟合结果(图2,表4)可知,Ni、V金属溶液作用前后,胡敏素有机质表面的O元素主要以羟基的形式存在,含量占比达64.30%~71.70%。Ni金属溶液作用后,羰基氧含量显著上升,羟基氧含量显著降低,羧基氧含量略微降低,说明Ni金属溶液能使胡敏素有机质表面的羟基和羧基中的C—OH单键断裂,转化为羰基,其中羟基贡献最大。V金属溶液作用后,羰基氧含量反而降低,羧基氧略微降低,羟基氧含量则增加,说明V金属溶液主要破坏胡敏素有机质表面的羰基和羧基中的C=O双键,使其转化为羟基。

#### 3.2 Ni、V金属元素对胡敏素碳骨架结构的影响

根据样品<sup>13</sup>C-NMR谱图分峰拟合结果(图3),得到样品中各种官能团的峰位及其相对百分含量<sup>[41]</sup>,据此计算样品的12个基本结构参数(表5)。芳碳

表 4 C1s 和 O1s 的 XPS 分峰拟合结果

Table 4 XPS split peak fitting results of C1s and O1s.

元素峰	元素形态	结合能 (eV)	不同元素形态的含量(%)		
			HM	HM-Ni	HM-V
C 1s	芳香碳	284.4	42.01	32.25	31.12
	脂肪碳	285.1	30.61	35.11	38.96
	羟基碳	286.0	4.34	3.51	3.90
	酮基碳	286.7	8.09	9.37	10.04
	羰基碳	287.8	4.50	2.41	2.47
	羧基碳	288.7	10.46	17.34	13.51
O 1s	羰基氧	531.5±0.05	26.50	33.03	24.95
	羟基氧	532.9	69.09	64.30	71.70
	羧基氧	536.15±0.1	4.41	2.67	3.35

( $f_{ar}$ )包括质子化芳碳( $f_{ar}^H$ )、桥接芳碳( $f_{ar}^B$ )、侧支芳碳( $f_{ar}^S$ )、氧接芳碳( $f_{ar}^P$ );脂肪碳( $f_{al}$ )包括甲基碳和季碳( $f_{al}^*$ )、亚甲基碳和次甲基碳( $f_{al}^H$ )、氧接脂肪碳( $f_{al}^O$ );羧基/羰基碳( $f_a$ )包括羧基碳( $f_a^C$ )、羰基碳( $f_a^O$ )。

由表 5 可知,胡敏素原样中  $f_{ar}$ 、 $f_a$  和  $f_{al}$  的相对含量分别为 66.43%、15.25% 和 18.32%; Ni 金属溶液作用后,  $f_{ar}$  和  $f_a$  稍有增加,  $f_{al}$  明显减少, 而 V 金属溶液作用后,  $f_{ar}$  减少趋势明显,  $f_a$  和  $f_{al}$  有明显的增加,

说明 Ni、V 金属溶液的作用对胡敏素有机质碳骨架结构的影响具有差异性, Ni 金属溶液主要影响脂肪碳结构, V 金属溶液则主要影响芳碳结构, 整体上看, V 金属溶液影响强度大于 Ni 金属溶液。Ni、V 金属元素作用后氧接芳碳( $f_{ar}^P$ )、桥接芳碳( $f_{ar}^B$ )和羰基碳( $f_a^O$ )减少幅度明显, 侧支芳碳( $f_{ar}^S$ )和羧基碳( $f_a^C$ )增加幅度大, 氧接脂肪碳  $f_{al}^O$  也有较明显的增加趋势, 说明两种金属溶液作用后均会导致氧接芳碳( $f_{ar}^P$ )和碳桥接芳碳( $f_{ar}^B$ )中的富 O 富 H 官能团从芳环中脱

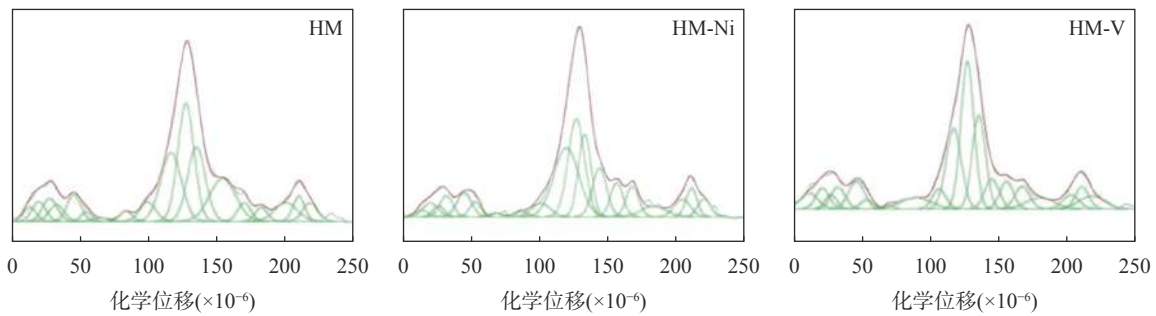


图3 样品的<sup>13</sup>C-NMR 分峰拟合谱图

Fig. 3 <sup>13</sup>C-NMR fractional peak fitting spectra of samples.

表 5 样品的<sup>13</sup>C-NMR 分峰拟合结构参数

Table 5 <sup>13</sup>C-NMR split peak fitting structural parameters of samples.

样品 编号	含量(%)											
	$f_{ar}$	$f_{ar}^H$	$f_{ar}^B$	$f_{ar}^S$	$f_{ar}^P$	$f_a$	$f_a^C$	$f_a^O$	$f_{al}$	$f_{al}^*$	$f_{al}^H$	$f_{al}^O$
HM	66.43	39.86	14.44	0.7	12.13	15.25	4.49	10.76	18.32	4.89	10.41	3.02
HM-Ni	67.55	42.16	12.32	8.05	5.02	17.11	7.47	9.64	15.33	3.38	8.65	3.3
趋势	+1.12	+2.3	-2.12	+7.35	-7.11	+1.86	+2.98	-1.12	-2.99	-1.51	-1.76	+0.28
HM-V	61.59	38.71	13.98	4.81	4.09	16.68	7.23	9.45	21.73	6.17	10.19	5.37
趋势	-4.84	-1.15	-0.55	+4.11	-8.04	+1.43	+2.74	-1.31	3.41	-1.28	-0.22	+2.35

注:  $f_{ar}$ —芳碳;  $f_a$ —羧基和羰基碳;  $f_{al}$ —脂肪碳;  $f_{ar}^H$ —质子化芳碳;  $f_{ar}^B$ —桥接芳碳;  $f_{ar}^S$ —侧支芳碳;  $f_{ar}^P$ —氧接芳碳;  $f_a^C$ —羧基碳;  $f_a^O$ —羰基碳;  $f_{al}^*$ —甲基碳和季碳;  $f_{al}^H$ —亚甲基碳和次甲基碳;  $f_{al}^O$ —氧接脂肪碳。

出,导致侧支方碳的比重增加,金属元素 Ni、V 作用后,胡敏素有机碳骨架结构的变化具体表现在芳香碳中含氧的官能团脱出。

除上述结构参数外,通过计算桥碳与周碳之比(简称桥碳比,  $X_{BP}$ )、平均亚甲基链碳数( $C_n$ )、脂肪碳/芳香碳、疏水碳/亲水碳、烷基碳/烷氧碳等结构参数(表6)也有助于更好地理解胡敏素结构的变化<sup>[37-38]</sup>。金属溶液作用前后,胡敏素的桥碳与周碳之比(简称桥碳比,  $X_{BP}$ )、脂肪碳/芳香碳变化不大,但两种金属溶液作用后,胡敏素平均亚甲基链碳数( $C_n$ )、烷基碳/烷氧碳、疏水碳/亲水碳均明显降低(表6)。其中3个样品  $X_{BP}$  范围在 0.18~0.23,均与萘( $X_{BP}=0.2$ )非常接近,说明 Ni、V 金属溶液作用前后胡敏素有机质

芳香结构主要以单环或者双环结构存在,没有因为 Ni、V 金属溶液的加入出现多环分子结构;平均亚甲基链碳数( $C_n$ )降低最明显,说明 Ni、V 金属溶液的加入均能使胡敏素中脂链长度变短<sup>[37]</sup>;烷基碳/烷氧碳比值降低,说明 Ni、V 金属溶液的加入能够降低胡敏素有机碳的稳定性,活性有机碳含量下降<sup>[38,42]</sup>;HM、HM-Ni 和 HM-V 的脂肪碳/芳香碳值分别为 0.28、0.23 和 0.35,说明 Ni 金属溶液的加入导致了胡敏素的脂族化程度变低,而 V 金属溶液则导致其变高;疏水碳/亲水碳比值降低,说明 Ni、V 金属溶液的加入能使胡敏素的疏水程度变小,导致胡敏素有机质碳和团聚体的稳定性变差<sup>[38]</sup>。

表6 样品部分结构参数

Table 6 Some structural parameters of samples.

样品编号	$X_{BP}$	$C_n$	脂肪碳/芳香碳	疏水碳/亲水碳	烷基碳/烷氧碳
HM	0.22	14.87	0.28	4.47	5.07
HM-Ni	0.18	1.07	0.23	3.90	3.65
HM-V	0.23	2.12	0.35	3.54	3.05

注:  $X_{BP}=f_{ar}^B/f_{ar}$ ;  $C_n=f_{ar}^H/f_{ar}^S$ ; 脂肪碳/芳香碳= $f_{al}/f_{ar}$ ; 疏水碳/亲水碳= $(f_{al}^*+f_{al}^H+f_{ar})/(f_{al}^O+f_a)$ ; 烷基碳/烷氧碳= $(f_{al}^*+f_{al}^H)/f_{al}^O$ 。

## 4 结论

研究表明:①Ni、V 金属溶液作用后,均造成胡敏素中 O 和 S 的相对含量减少,胡敏素对金属元素 Ni、V 均有一定的氧化能力。②Ni、V 金属溶液作用后,含氧官能团在胡敏素表面相对富集,两种金属溶液均能破坏胡敏素表面 C—C/C—H(芳香碳)、羟基碳单键和羰基碳双键,并且对含氧官能团影响较大,Ni 金属溶液能使胡敏素有机质表面的羟基和羧基中的 C—OH 单键断裂,转化为羰基;V 金属溶液主要破坏胡敏素有机质表面的羰基和羧基中的 C=O 双键,使其转化为羟基。③作用前后胡敏素中碳骨架结果主要以芳香碳结构形式存在,且有机质芳香结构主要以单环或者双环结构存在。Ni 金属溶液主要影响脂肪碳结构,V 金属溶液则主要影响芳香碳结构,两种金属溶液均能使氧接芳香碳( $f_{ar}^P$ )和桥接芳

碳( $f_{ar}^B$ )中的富 O 富 H 官能团从芳环中脱出,胡敏素中脂链长度变短、有机碳的稳定性降低、活性有机碳含量减少以及疏水程度变小。

本文综合应用了 X 射线光电子能谱和固体核磁共振碳谱分析技术,建立了金属元素影响有机质胡敏素结构的分析方法,由表到里表征了胡敏素的结构特征。根据本次研究成果,有待增加表征分子结构相关实验,建立有机质胡敏素分子结构模型,在时间和温度上加强表征金属元素对胡敏素结构的动态影响。

**致谢:** 本文实验得到中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室席燕燕老师、郭鹏老师的帮助,在此致以衷心感谢!

## Effect of Adsorption of Metal Elements Ni and V on the Structure of Humic

YU Yin<sup>1</sup>, XIA Peng<sup>1,2\*</sup>, ZHONG Yi<sup>1</sup>, NING Shitan<sup>1</sup>, WANG Ke<sup>1,2</sup>, CHENG Jianping<sup>3</sup>

(1. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Key Laboratory of Ministry of Education for Geological Resources and Environment, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

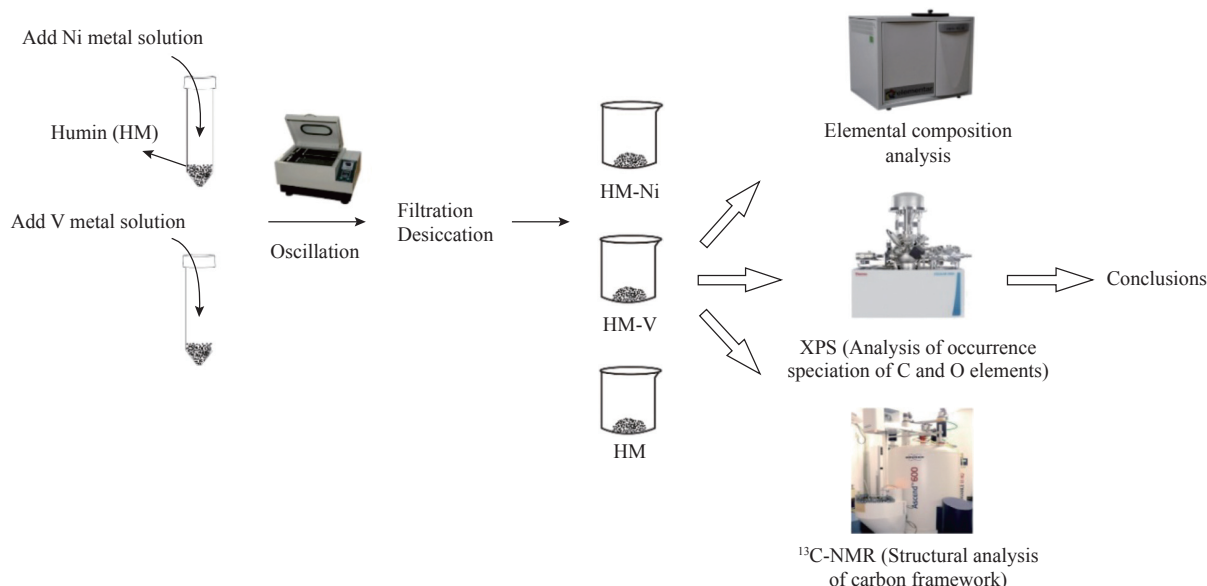
3. Research Institute of Exploration and Development, Liaohe Oilfield Company, Panjin 124010, China)

### HIGHLIGHTS

(1) Humic has certain oxidation ability to metal elements Ni and V.

(2) The addition of Ni and V metal solutions can change the occurrence of C and O elements in humic.

(3) The addition of Ni metal solution mainly affects the aliphatic carbon structure of humic, while V metal solution mainly affects the aromatic carbon structure.



### ABSTRACT

**BACKGROUND:** Black shales are mostly developed in special periods in geological history. They not only record the evolution characteristics of paleoenvironment, paleoclimate and paleontology, but also are carriers of organic matter, oil and gas and various metal deposits. Taking the black shale of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Guizhou as an example, it not only shows the extraordinary enrichment of V, Ni and other metal elements, forming vanadium ore and nickel-molybdenum ore, but is also rich in organic matter, with TOC content of 0.7%-14.6% (average 5.2%). At present, the co-enrichment mechanism of metal elements Ni, V and organic matter is still unclear, but organic matter plays an important role in the enrichment, migration and transformation of metal ions.

**OBJECTIVES:** To understand the co-enrichment mechanism of organic matter and metal elements by exploring the effect of metal elements on the structure of organic matter.

**METHODS:** Take two groups of 50mL polypropylene centrifuge tubes A and B, and add 5g of humic to each



centrifuge tube. Then add 20mL of Ni single element standard solution to the group A centrifuge tube, and 20mL of V single element standard solution to the group B centrifuge tube. Place the centrifuge tube in a constant temperature oscillator for 24h with the temperature of 298K and the speed of 220r/min. After standing for 24h, the filtered solid part is placed in a 50mL beaker and dried. The dried samples (numbered as HM-Ni and HM-V) and the original humin sample (numbered HM) are analyzed by element analyzer, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and solid-state nuclear magnetic resonance carbon spectroscopy ( $^{13}\text{C-NMR}$ ).

**RESULTS:** The results show that the elemental composition of humin is mainly C and O. After the action of Ni and V metal solutions, the relative contents of O and S elements in humin decrease, and the relative contents of C and N elements increase. The ratio of H/C and O/C atoms is  $\text{HM} > \text{HM-V} > \text{HM-Ni}$ . XPS test shows that the C element on the surface of humin is mainly in the form of aromatic carbon, while the O element is mainly in the form of hydroxyl oxygen. For C with different occurrence forms, the influence trend of Ni and V metal solutions on them is the same, which reduces aromatic carbon, hydroxyl carbon and carbon-based carbon, and mainly destroys aromatic carbon (C—C/C—H) single bonds. For O with different occurrence forms, the Ni metal solution reduces hydroxyl oxygen and carboxyl oxygen, which makes the hydrogen-enriched and oxygen-enriched functional groups prolapse; the V metal solution reduces carbonyl oxygen and carboxyl oxygen, which destroys the carbonyl double bond (C=O). Solid-state nuclear magnetic resonance carbon spectroscopy ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) tests show that the action of Ni metal solution can reduce the relative contents of bridged aromatic carbon ( $f_{\text{ar}}^{\text{B}}$ ), oxygen-connected aromatic carbon ( $f_{\text{ar}}^{\text{P}}$ ), carbonyl carbon ( $f_{\text{a}}^{\text{O}}$ ), methyl and quaternary carbon ( $f_{\text{al}}^*$ ), as well as methylene and methine carbon ( $f_{\text{al}}^{\text{H}}$ ); V metal solution can reduce the relative contents of protonated aromatic carbon ( $f_{\text{ar}}^{\text{H}}$ ), bridged aromatic carbon ( $f_{\text{ar}}^{\text{B}}$ ), oxygen-connected aromatic carbon ( $f_{\text{ar}}^{\text{P}}$ ), carbonyl carbon ( $f_{\text{a}}^{\text{O}}$ ), methyl and quaternary carbon ( $f_{\text{al}}^*$ ), as well as methylene and methine carbon ( $f_{\text{al}}^{\text{H}}$ ). Both metal solutions can make the O-enriched and H-enriched functional groups in oxygen-linked aromatic carbon ( $f_{\text{ar}}^{\text{P}}$ ) and bridged aromatic carbon ( $f_{\text{ar}}^{\text{B}}$ ) prolapse from the aromatic ring, shorten the lipid chain length in humin, reduce the stability of organic carbon, reduce the content of active organic carbon and reduce the degree of hydrophobicity.

**CONCLUSIONS:** Through comparative analysis, it is shown that humin has a certain oxidation ability to Ni and V metal elements. After the action of the two metal solutions, the occurrence morphology of C and O elements in humin can be changed. Ni metal solution mainly affects the aliphatic carbon structure, while V metal solution mainly affects the aromatic carbon structure.

**KEY WORDS:** organic matter; humin; metal elements; XPS;  $^{13}\text{C-NMR}$ ; structural characteristics

## 参考文献

- [1] 叶杰, 范德廉. 黑色岩系型矿床的形成作用及其在我国的产出特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2000, 19(2): 95-102.  
Ye J, Fan D L. Characteristics and mineralization of ore deposits related to black shale series[J]. *Bulletin of Mineralogy, Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2000, 19(2): 95-102.
- [2] Hui T, Lei P, Xiao X M, et al. A preliminary study on the pore characterization of lower Silurian black shales in the Chuandong thrust fold belt, southwestern China using low pressure  $\text{N}_2$  adsorption and FE-SEM methods[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2013, 48: 8-19.
- [3] 周姣花, 周晶, 牛睿, 等. 重砂分级-扫描电镜-能谱等技术研究湖南张家界黑色页岩贵金属元素赋存状态[J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 649-659.  
Zhou J H, Zhou J, Niu R, et al. Study on occurrence of noble metal elements in black shale series in Zhangjiajie, Hunan Province by heavy placer classification-SEM-EDS and other techniques[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2019, 38(6): 649-659.

- [4] 张爱云,伍大茂,郭丽娜,等.海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义[M].北京:科学出版社,1987.  
Zhang A Y, Wu D M, Guo L N, et al. Geochemistry and mineralization significance of marine black shale formation[M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [5] Fu Y, Dong L, Li C, et al. New Re-Os isotopic constrains on the formation of the metalliferous deposits of the lower Cambrian Niutitang Formation[J]. *Journal of Earth Science*, 2016, 27(2): 271-281.
- [6] 朱立军,张大伟,张金川,等.上扬子东部古生代被动陆缘页岩气地质理论技术与实践[M].北京:科学出版社,2019.  
Zhu L J, Zhang D W, Zhang J C, et al. Geological theory and practice of shale gas in Paleozoic passive continental margin, eastern of upper Yangtze[M]. Beijing: Science Press, 2019.
- [7] 王坤阳,杜谷,杨玉杰,等.应用扫描电镜与X射线能谱仪研究黔北黑色页岩储层孔隙及矿物特征[J].*岩矿测试*, 2014, 33(5): 634-639.  
Wang K Y, Du G, Yang Y J, et al. Characteristics study of reservoirs pores and mineral compositions for black shale, northern Guizhou, by using SEM and X-ray EDS[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(5): 634-639.
- [8] 范德廉,张焱,叶杰,等.中国的黑色岩系及其有关矿床[M].北京:科学出版社,2004.  
Fan D L, Zhang T, Ye J, et al. Black shale and its related ore deposit of China[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [9] 戴传固,郑启钎,陈建书,等.贵州雪峰—加里东构造旋回期成矿地质背景研究[J].*地质前缘*, 2013, 20(6): 219-225.  
Dai C G, Zheng Q Q, Chen J S, et al. The metallogenic geological background of the Xuefeng—Caledonian tectonic cycle in Guizhou, China[J]. *Earth Science Frontiers*, 2013, 20(6): 219-225.
- [10] Shi C H, Cao J, Hu K, et al. New understandings of Ni-Mo mineralization in early Cambrian black shales of South China: Constraints from variations in organic matter in metallic and non-metallic intervals[J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 59: 73-82.
- [11] 夏鹏,付勇,杨镇,等.黔北镇远牛蹄塘组黑色页岩沉积环境与有机质富集关系[J].*地质学报*, 2020, 94(3): 947-956.  
Xia P, Fu Y, Yang Z, et al. The relationship between sedimentary environment and organic matter accumulation in the Niutitang black shale in Zhenyuan, northern Guizhou[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2020, 94(3): 947-956.
- [12] Mao J W, Lehmann B, Du A D, et al. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance[J]. *Economic Geology*, 2002, 97: 1051-1061.
- [13] XU L G, Lehmann B, Mao J W, et al. Mo isotope and trace element patterns of lower Cambrian black shales in South China: Multi-proxy constraints on the paleoenvironment[J]. *Chemical Geology*, 2012, 318-319: 45-59.
- [14] Lehmann B, Frei R, Xu L G, et al. Early Cambrian black shale-hosted Mo-Ni and V mineralization on the rifted margin of the Yangtze Platform, China: Reconnaissance chromium isotope data and a refined metallogenic model[J]. *Economic Geology*, 2016, 111: 89-103.
- [15] 李胜荣,高振敏.湘黔地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼论海相热水沉积岩稀土模式[J].*矿物学报*, 1995, 15(2): 225-229.  
Li S R, Gao Z M. REE characteristics of black rock series of the lower Cambrian Niutitang Formation in Hunan—Guizhou Province, China, with a discussion on the REE patterns in marine hydrothermal sediments[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 1995, 15(2): 225-229.
- [16] 蒋少涌,凌洪飞,赵葵东,等.华南寒武纪早期牛蹄塘组黑色岩系中Ni-Mo多金属硫化物矿层的Mo同位素组成讨论[J].*岩石矿物学杂志*, 2008, 27(4): 341-345.  
Jiang S Y, Ling H F, Zhao K D, et al. A discussion on Mo isotopic composition of black shale and Ni-Mo sulfide bed in the early Cambrian Niutitang Formation in South China[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2008, 27(4): 341-345.
- [17] Han T, Fan H F, Zhu X Q, et al. Submarine hydrothermal contribution for the extreme element accumulation during the early Cambrian, South China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 86: 297-308.
- [18] 上海化工学院煤化工专业腐植酸小组.腐植酸制品在环境保护中的应用[J].*环境科学*, 1976(1): 57-63.  
Humic Acid Group of Coal Chemical Industry, Shanghai Institute of Chemical Technology. Application of humic acid products in environmental protection[J]. *Environmental Science*, 1976(1): 57-63.
- [19] 蒋展鹏,廖孟钧.腐殖质及其在环境污染控制中的作用[J].*环境污染与防治*, 1990, 23(3): 24-28.  
Jiang Z P, Liao M J. Humus and its role in environmental pollution control[J]. *Environmental Pollution & Control*, 1990, 23(3): 24-28.
- [20] 孙海洋.乌梁素海沉积物中不同组分胡敏素对铜作用机制研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2018.

- Sun H Y. Binding characteristics of copper to natural humin fractions sequentially extracted from the Lake Wuliangsu hai sediments[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2018.
- [21] 刘晓婷. 湖泊沉积物中不同组分胡敏素与重金属作用机制研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2017.
- Liu X T. Binding characteristics of heavy metals to natural humin fractions sequentially extracted from the lake sediments[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2017.
- [22] 朱燕, 李爱民, 李超, 等. 土壤有机质级份的红外和热重特性[J]. *环境化学*, 2005, 24(3): 288-292.
- Zhu Y, Li A M, Li C, et al. Characteristics of soil humin substances by infrared spectra and thermal gravity[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(3): 288-292.
- [23] 窦森, 肖彦春, 张晋京. 土壤胡敏素各组分数量及结构特征初步研究[J]. *土壤学报*, 2006, 43(6): 934-940.
- Dou S, Xiao Y C, Zhang J J. Quantities and structural characteristics of various fractions of soil humin[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(6): 934-940.
- [24] 吉凡. 土壤/有机物料中腐殖物质组分结构特征及对铜离子吸附作用的研究[D]. 长春: 吉林农业大学, 2014.
- Ji F. Structural characteristics of humic substances derived from soil/organic material and its adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ [D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2014.
- [25] Malekani K, Rice J A, Lin J S. The effect of sequential removal of organic matter on the surface morphology of humin[J]. *Soil Science*, 1997, 162(5): 333-342.
- [26] Rosa G, Gardea-Torresdey J L, Peralta-Videa J R, et al. Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 90(1): 11-17.
- [27] Havelcová M, Mizera J, Sykorová I, et al. Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 559-564.
- [28] 范春莹, 谢修鸿, 燕爱春, 等. 土壤胡敏素结构特征及对铜离子的吸附特性[J]. *土壤学报*, 2018, 55(6): 1460-1471.
- Fan C Y, Xie X H, Yan A C, et al. Structure and  $\text{Cu}(\text{II})$  adsorption of soil humin[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(6): 1460-1471.
- [29] Aranda V, Oyonarte C. Characteristics of organic matter in soil surface horizons derived from calcareous and metamorphic rocks and different vegetation types from the mediterranean high-mountains in SE Spain[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2006, 42(4): 247-258.
- [30] Rice J A, Maccarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances[J]. *Organic Geochemistry*, 1991, 17(5): 635-648.
- [31] Perminova I V, Frimmel F H, Kudryavtsev A V, et al. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(11): 2477-2485.
- [32] 罗琼. 污泥堆肥富里酸与腐殖酸的纯化与应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- Luo Q. Purification and application of fulvic acid and humic acid from sludge compost[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019.
- [33] 燕爱春, 谢修鸿, 范春莹, 等. 土壤胡敏素对铜离子的吸附作用及其机理研究[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(12): 4779-4788.
- Yan A C, Xie X H, Fan C Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of  $\text{Cu}(\text{II})$  on soil humin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(12): 4779-4788.
- [34] Chen W X, Wang H, Gao Q, et al. Association of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons with humic acid and humin fractions in a peat soil and implications for their long-term retention[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 882-890.
- [35] Leoš D, Jana B S, Vojtěch E, et al. Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites[J]. *Fuel*, 2018, 213: 123-132.
- [36] Guo Z Z, Zhang J, Kang Y, et al. Rapid and efficient removal of  $\text{Pb}(\text{II})$  from aqueous solutions using biomass-derived activated carbon with humic acid *in-situ* modification[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 145: 442-448.
- [37] 徐芳, 刘辉, 王擎, 等. 霍林河褐煤化学结构特性的 $^{13}\text{C}$ -NMR与FTIR对比分析[J]. *化工学报*, 2017, 68(11): 4272-4278.
- Xu F, Liu H, Wang Q, et al. Comparison of huolinhe lignite structural features by using  $^{13}\text{C}$ -NMR & FTIR techniques[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(11): 4272-4278.
- [38] 张晋京, 窦森, 朱平, 等. 长期施用有机肥对黑土胡敏素结构特征的影响——固态 $^{13}\text{C}$ 核磁共振研究[J]. *中国农业科学*, 2009, 42(6): 2223-2228.
- Zhang J J, Dou S, Zhu P, et al. Effect of long-term application of organic fertilizer on structural characteristics of humin in black soil: A solid-state  $^{13}\text{C}$ -NMR study[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2009, 42(6):

- 2223–2228.
- [39] Okolo G N, Neomagus H W, Everson R C, et al. Chemical-structural properties of south African bituminous coals: Insights from wide angle XRD-carbon fraction analysis, ATR–FTIR, solid state  $^{13}\text{C}$ -NMR, and HRTEM techniques[J]. *Fuel*, 2015, 158: 779–792.
- [40] Niekerk D V, Mathews J P. Molecular representations of permian-aged vitrinite-rich and inertinite-rich South African coals[J]. *Fuel*, 2010, 89(1): 73–82.
- [41] 孙昱东, 宋立飞, 韩忠祥, 等. 固态 $^{13}\text{C}$ -NMR法表征渣油沥青质的结构组成[J]. *石油学报(石油加工)*, 2018, 34(6): 1149–1154.
- Sun Y D, Song L F, Han Z X, et al. Structure and composition characterization of asphaltenes by solid-state  $^{13}\text{C}$ -NMR[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2018, 34(6): 1149–1154.
- [42] 李梓瑄, 迟凤琴, 张久明, 等. 长期定位施肥对黑土养分平衡和胡敏素分子结构动态变化的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(12): 3875–3882.
- Li Z X, Chi F Q, Zhang J M, et al. Effects of long-term localized fertilization on nutrient balance and dynamic change of humin molecular structure in black soil[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(12): 3875–3882.