## 施用腐殖酸对煤矸石养分释放的影响

余健<sup>1</sup>,周光<sup>1</sup>,汪梦甜<sup>1</sup>,房莉<sup>1</sup>,朱凯群<sup>1</sup>,解进飞<sup>1</sup>,俞元春<sup>2</sup>,徐占军<sup>3</sup>

(1. 安徽师范大学国土资源与旅游学院,安徽省自然灾害过程与防控省级实验室,安徽 芜湖 241003;

2. 南京林业大学生物与环境学院,南京 210037;3. 山西农业大学资源与环境学院,山西 太谷 030801)

摘要:煤矸石是一种潜在的资源,在现有技术条件下无法快速处理的大量煤矸石裸露堆放造成占地及生态环境问题,已成为矿区生态环境治理关注的热点。煤矸石山的植被恢复是其原位保存的最有效办法。腐殖酸作为腐殖质的主要组成成分对改善不利的植物生长环境具有积极作用。为探讨腐殖酸对煤矸石养分释放的影响,采用室内培养试验方法,研究了添加不同浓度腐殖酸及不同培养时间下煤矸石的 pH、电导率(EC)变化及氮、磷、钾速效养分的释放特征。结果表明:相对于不添加腐殖酸处理(CK),添加腐殖酸的煤矸石 pH 明显升高,最高达到 7.77,而 EC 急剧下降,平均为 126.13 μS/cm,比 CK 的平均 EC 下降77.81%;添加腐殖酸的煤矸石速效磷和碱解氮均大幅度增加,速效磷含量平均为 CK 的 2.33 倍,碱解氮含量最高达到 CK 的 1.94 倍;速效钾含量相对于 CK 也有一定增加;添加的腐殖酸浓度越大,促进煤矸石养分释放效果越好;在培养期间,各项研究指标值总体表现"V"和"N"形,在后期逐渐呈现稳定作用趋势。煤矸石具有一定养分供给潜力,腐殖酸添加到煤矸石中可以提高其植物养分可获得性。

关键词:腐殖酸;煤矸石;速效养分;生态修复;有机酸

中图分类号:TD926 文献标识码:A 文章编号:1009-2242(2018)03-0364-05

**DOI:** 10. 13870/j. cnki. stbcxb. 2018. 03. 055

#### Effects of Humic Acid on Nutrient Release from Coal Gangue

YU Jian<sup>1</sup>, ZHOU Guang<sup>1</sup>, WANG Mengtian<sup>1</sup>, FANG Li<sup>1</sup>,

ZHU Kaiqun<sup>1</sup>, XIE Jinfei<sup>1</sup>, YU Yuanchun<sup>2</sup>, XU Zhanjun<sup>3</sup>

(1. College of Territorial Resources and Tourism, Anhui Normal University, Anhui Key Laboratory of Natural Disaster Process and Prevention, Wuhu, Anhui 241003; 2. College of Forest Resources and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037; 3. College of Resource and Environment, Shanxi Agricultural University, Taigu, Shanxi 030801) Abstract: Coal gangue is a potential resource. A large number of coal gangues not able to be disposed quickly due to the existing technical conditions occupied land and caused ecological environment problem, which has become a hot issue of ecological environment conservation in coal mining area. The vegetation restoration of coal gangue mountain is the best way for in-situ conservation and environmental protection. Humic acid (HA), as the main component of humus, has a positive effect on improving the unfavorable plant growth environment. To discuss the effects of HA on nutrient release from coal gangue, an experiment of incubator at constant temperature was conducted to study the characteristics of the pH and electrical conductivity (EC) of coal gangue and the release of alkali hydrolysable nitrogen (AN), available phosphorus (AP) and available potassium (AK) from gangues under different humic acid concentrations and incubation durations. Compared with treatment without HA (CK), the pH of coal gangue with HA increased significantly, the highest value reached 7.77, while the EC value decreased sharply, with an average of 126.13 µS/cm, dropped by 77.81% compared with the average EC value of CK. All the AP and AN of coal gangue added with HA increased greatly. The content of AP was 2.33 times that of CK, and the content of AN reached 1.94 times that of CK. The same is true of AK. The greater the concentration of humic acid added, the better the effect of promoting the release of nutrients from coal gangue. During the incubation, all the indicators for study presented a change characterized as "V" or "N", and in the later stage, the change gradually showed trend of stability. Coal gangue has a certain potential for nutrient supply, therefore, adding humic acid to coal gangue can improve the availability of plant nutrients.

Keywords: humic acid; coal gangue; available nutrient; ecological restoration; organic acid

收稿日期:2017-12-25

**资助项目:**国家自然科学基金项目(41101529,31670615);安徽高校自然科学研究项目(KJ2017A308);安徽师范大学博士启动基金项目 (2016XJJ107);山西省自然科学基金项目(2015021125)

第一作者:余健(1979一),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事土地复垦与生态重建研究。E-mail;yujian2033@126.com 通信作者:余健(1979一),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事土地复垦与生态重建研究。E-mail;yujian2033@126.com

煤矸石是夹在煤层中的岩石或采煤和洗煤过程 中排出的多种岩石的混合体[1-2]。我国煤矸石产量大 约是原煤产量的15%~20%,2012年的煤矸石排放 量已经达到 50 多亿 t,且每年以数亿吨的速度增 加[3-4]。不同煤矿区采煤排出的煤矸石理化性质差异 较大,如含硫、重金属及硅铝量等[5]。煤矸石含碳量 一般在10%,氮磷钾养分的全量较高或部分养分全 量较高,但有效养分相对较低[6]。目前我国的煤矸石 主要用作工程填料、建材原料、燃烧发电等,也有一些 新的利用方向,如土壤调理剂、生物肥料载体、复混肥 配料、吸附剂等[7]。但由于成本及技术不成熟等问 题,煤矸石的资源化利用量不大,大部分煤矸石仍堆 积在地表形成煤矸石山,不仅造成土地资源浪费,也 带来一系列生态环境问题[8]。因此将煤矸石作为一 种潜在可利用资源,在堆放点原位保存,并恢复其上 植被,防控其生态环境影响,具有重要意义。

腐殖酸是植物凋落物分解合成腐殖质的主要组 成物质,是一种大分子有机酸。已有研究[9]表明,煤 矸石也含有一定的腐殖酸成分。据调研及文献资料 显示[10],煤矸石山局部地区可以生长植物,也为腐殖 酸提供了来源。在土壤上研究表明,腐殖酸富含众多 活跃官能团[11-12],对改良土壤、调查土壤 pH、促进土 壤团粒结构形成、提高土壤供肥能力、修复污染土壤 等方面均具有重要作用[13-14]。对小分子有机酸的研 究结果显示,其对土壤养分具有活化作用[15]。然而, 对腐殖酸释放土壤养分这方面的研究不多[16],腐殖 酸对煤矸石性质及养分释放影响方面的研究目前尚 未见报道。因此,本文以淮南煤矿区低硫煤矸石为研 究对象进行室内模拟培养试验,分析腐殖酸作用下煤 矸石 pH、电导率变化及氮、磷、钾有效养分释放特 征,探讨腐殖酸对煤矸石 pH、电导率及氮、磷、钾有 效养分释放的影响机制,为科学解释植物对煤矸石环 境的适应性机制和腐殖酸及其肥料在煤矸石山植物 定植、环境改善方面的应用提供一定理论依据。

## 1 材料与方法

#### 1.1 培养试验

供试煤矸石样品取自淮南市潘集矿区未覆土的煤矸石山,该煤矸石在取样前被多次搬运供销售,从运出矿井到现在经历年限约 20 年,为多年堆放的矸石混合物。煤矸石 pH 为 6.72,电导率为 416.67 μS/cm,全氮1.7 g/kg,全钾 101.84 g/kg,全磷 0.3 g/kg,碱解氮 4.90 mg/kg,速效钾 175.07 mg/kg,速效磷 0.66 mg/kg。为消除矸石风化物表面已经风化颗粒养分和外源养分对试验结果的影响,从采回的样品中挑取大块矸石,经人工破碎后过 2 mm 尼龙筛煤矸石颗粒作为供试样品。试验所用的腐殖酸采用分析纯试剂。参考植物根际有机酸的浓度范围,设置 0(对照 CK),2,5,10,

15,20 mmol/L 6 种腐殖酸浓度。

培养试验于 2017 年 3 月 15 日至 7 月 25 日。称取 200 g 的经上述处理后的煤矸石样品放于 500 mL 的烧杯中,以取样矸石山附近的壤质土的田间持水量为参照,加入供试腐殖酸溶液至煤矸石含水量为参照田间持水量的 80%(CK 用等量的去离子水来代替)。采用保鲜膜封口,防止水分过度蒸发,保证煤矸石湿度,转入 25 ℃恒温箱中培养。每个水平设置 3 次重复。培养时间分为 5 个阶段进行分段采样,分别为7,30,60,90,120 d(培养总时间为 120 d,为 1 个植物生长季)。分段采集样品按国家标准方法测定样品的pH、电导率(EC)的数值以及碱解氮(AN)、速效钾(AK)和速效磷(AP)等的含量。

#### 1.2 数据处理与分析

所得试验数据采用 SPSS 22.0 和 Excel 2007 软件进行数据处理和分析,利用 Origin 8.5 软件进行绘图制作。

## 2 结果与分析

#### 2.1 施用腐殖酸后煤矸石 pH 和电导率的变化

2.1.1 煤矸石 pH 差异及变化 培养期间,煤矸石的 pH 均有所升高,添加腐殖酸处理的 pH(7.70)均比不添加腐殖酸处理(CK,0 mmol/L)的 pH(7.17)高。培养 7,30 d,煤矸石的 pH 均表现随着腐殖酸浓度的升高而降低;而进一步培养到 60,90,120 d,煤矸石的 pH 随腐殖酸浓度的增加,未表现明显差异。在整个 120 d 的培养过程中,样品的 pH 总体表现为在前 30 d 内持续下降,第 30 天到第 90 天为持续上升,第 90 天到第 120 天趋于稳定,大致呈"V"形(图 1)。

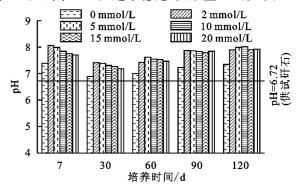


图 1 腐殖酸对煤矸石 pH 的影响

2.1.2 煤矸石电导率差异及变化 供试煤矸石的初始电导率(EC)为 416.67  $\mu$ S/cm,培养期间,CK 的 EC 平均值为 568.40  $\mu$ S/cm,均高于供试煤矸石的初始值。添加腐殖酸处理的 EC 均下降较大,平均值为 126.13  $\mu$ S/cm,比供试煤矸石初始值低 69.73%,比 CK 的平均 EC 值低 77.81%。培养 7 d 和培养第 90~120 天 2 个阶段,添加腐殖酸煤矸石的 EC 均随腐殖酸浓度的增大而增大;而培养 30,60,90 d 3 个阶段,添加腐殖酸煤矸石的 EC 均随腐殖酸的浓度增大而下降。在整个培养期间,

包括 CK 在内的所有处理的 EC 均表现在前 30 d 逐渐升高,第 30 天到第 90 天逐渐下降,第 90 天到第 120 天呈 微弱升高的特征,呈"N"形(图 2)。

煤矸石在水分浸润下会释放一定盐基离子,导致其 pH 和 EC 值升高,这符合土壤盐基离子浓度越大 pH 和 EC 越大的一般规律<sup>[17]</sup>。而煤矸石加入腐殖 酸后,释放出来的盐基离子与腐殖酸各种官能团发生络合反应,形成一种腐殖酸一腐殖酸盐缓冲体系<sup>[18]</sup>,进而降低了其导电性,而 pH 仅决定于溶液中的 H<sup>+</sup>浓度,因此表现为 EC 降低而 pH 升高的特征。煤矸石的碳质泥岩、砂岩的缝隙中含有大量的碳酸盐胶结物质,其在水解后也导致 pH 升高<sup>[19]</sup>,腐殖酸添加会加速消耗 H<sup>+</sup>,从而导致腐殖酸处理水平下的矸石 pH 上升<sup>[20]</sup>,刘字锋等<sup>[21]</sup>、Ifansyah等<sup>[22]</sup>也在土壤研究中也得到相似的结论。

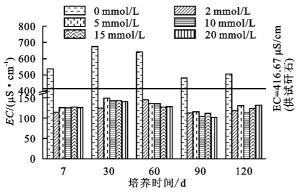


图 2 腐殖酸对煤矸石电导率的影响

施用腐殖酸后煤矸石速效养分释放差异及变化

2.2

# 2.2.1 煤矸石碱解氮释放量差异及变化 供试煤矸石碱解氮的初始含量为 4.90 mg/kg。由图 3 可知,培养期间,各处理的碱解氮含量与初始含量相比均有明显升度。其中 CK 的联解复数 计是平均 26.87 mg/kg kk/th

期间,各处理的碱解氮含量与初始含量相比均有明显升 高,其中CK的碱解氮释放量平均为26.87 mg/kg,比供 试煤矸石初始含量高448.37%;添加腐殖酸处理的碱解 氮释放量平均为 24.57 mg/kg,为初始含量的 4.01 倍。 总体来看,培养的前60d,添加腐殖酸处理的煤矸石 碱解氮释放量较 CK 低,而第 60~120 天期间,释放量明 显增加,并逐渐超过 CK 的碱解氮释放量,最大值达到 63.00 mg/kg,为供试煤矸石碱解氮初始含量的 11.86 倍,比相应培养阶段的 CK 的碱解氮释放量高 94.26%。 而 CK 在培养的前 30 d 碱解氮释放量差异不显著,而第 30~60 天碱解氮释放量大幅度增加,达到 43.93 mg/kg, 在培养的第60~120天则表现一定下降的特征。在培养 的前 60 d,腐殖酸浓度差异并未引起煤矸石碱解氮释放 量的明显差异;但在培养第60~120天,不同腐殖 酸浓度处理下的煤矸石碱解氮释放量差异显著,并 表现为碱解氮释放量在一定程度上随腐殖酸浓度 的增大而增大的特征。

2.2.2 煤矸石速效钾释放量差异及变化 由图 4 可知,培养的前 90 d,包括 CK 在内的各处理的速效钾释放

量均比供试煤矸石的初始速效钾含量(175.07 mg/kg)小,在培养第90~120天,各处理的速效钾释放量才逐渐增大,并超过初始速效钾含量。添加腐殖酸处理仅在培养60 d时,其速效钾含量表现明显高于CK的特征。在整个培养期间,各处理的速效钾释放量均表现出前期下降,后期增大的"V"形。不同的腐殖酸浓度对煤矸石速效钾释放量的影响差异不显著。

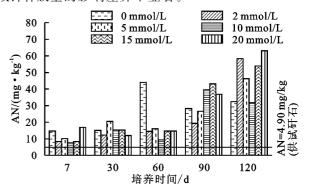


图 3 腐殖酸对煤矸石碱解氮含量的影响

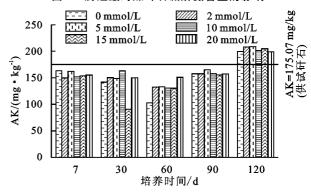


图 4 腐殖酸对煤矸石速效钾含量的影响

2.2.3 煤矸石速效磷释放量差异及变化 供试煤矸石的速效磷初始含量为 0.66 mg/kg。在培养过程中,CK处理的速效磷含量平均为 0.39 mg/kg,均低于初始含量,而添加腐殖酸的处理的速效磷含量平均为 0.91 mg/kg,为初始含量值的 1.38 倍,是 CK 的 2.33 倍。从 5 次测定结果来看,煤矸石释放速效磷的量在一定程度上表现出随添加腐殖酸浓度的增大而增加的特征。从整个培养过程来看,各处理的速效磷释放量总体表现为前 90 d 内逐渐降低,而第 90~120 天逐渐升高,呈"V"形(图 5)。

上述结果表明,水分浸润对煤矸石氮养分释放具有促进作用,而对磷和钾养分具有一定抑制作用;腐殖酸添加对煤矸石氮、磷、钾的释放具有较强的促进作用,而且在一定浓度范围内,添加的腐殖酸浓度越大,作用的时间越长,越能稳定地促进氮、磷、钾养分的释放。腐殖酸主要通过溶出作用和其官能团对离子的络合、交换、同晶替代等作用,使矸石中的固定态养分释放出并成为有效态养分[23],其中水浸润溶出的主要是水溶态养分,而腐殖酸参与解离出来的是有机结合态养分,两者均为植物有效性养分。另外腐殖酸本身也是一种微生物可利用碳源,可促进微生物生长并将矿物固定

的氮养分转化为可利用态<sup>[24]</sup>。腐殖酸与从煤矸石上解离出来的养分离子发生络合形成稳定络合物,并形成一个络合平衡体系,既提高了养分的可供给性,同时也减少了溶液中可移动养分离子的量,可以促进养分进一步从煤矸石中解离出来<sup>[24]</sup>。

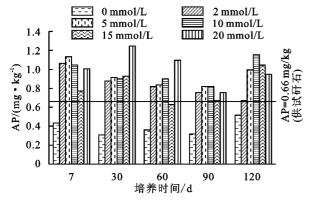


图 5 腐殖酸对煤矸石速效磷含量的影响

从腐殖酸对煤矸石养分释放的作用阶段性变化特征来看,可以初步认为在培养过程的前期主要体现对表面可溶态养分的溶解作用,然后进一步转为对近表面矿物晶格中发生同晶替代和离子交换作用释放养分,同时伴随着微生物生长活动对矸石养分的解吸作用;中期存在一个养分解离和吸附及微生物养分利用的动态平衡过程;后期转为稳定作用。如果在此期间,没有植物及微生物对释放的养分进行吸收利用,腐殖酸对煤矸石养分的释放量可能长期处于某个动态平衡状态。本研究的培养时间为4个月,可能培养时间不够久,另外采样分析的次数也不够多,所以中间表现仅根据有限次数分析结果判定,而长期的观测将为更加准确的判定结果提供证据。

#### 2.3 速效养分与 pH、电导率的相关性分析

相对于原供试煤矸石而言,未添加腐殖酸处理 pH 与电导率、碱解氮均成正相关,而与速效磷和速效钾释放量成负相关(图  $1\sim$ 图 5)。添加腐殖酸后,煤矸石的 pH 与电导率之间呈极显著的负相关关系(R=-0.542,p<0.05);煤矸石 pH 和速效磷、速效钾、速效氮之间都呈极显著的正相关关系(R=0.443,0.439,0.283,p<0.05);煤矸石电导率和速效磷呈极显著的负相关关系(R=-0.718,p<0.05),与钾也存在一定负相关关系(表 1)。该结果与前人[ $^{25-27}$ ]研究结果基本一致,

表明腐殖酸添加可以促进煤矸石中养分及一些盐基离子的释放,进而造成溶液 pH 升高,而释放的盐基离子与腐殖酸发生络合反应形成络合物,降低了导电性,使溶液电导率下降。而对碱解氮、速效磷和速效钾而言,这种络合作用尤以速效磷最为明显,速效磷与其他盐基离子共同参与腐殖酸的竞争络合作用。

表 1 施入腐殖酸煤矸石速效养分与 pH、电导率的相关性

指标	рН	电导率	速效磷	速效钾	碱解氮
рН	1				
电导率	-0.542 * *	1			
速效磷	0.443 * *	-0.718*	* 1		
速效钾	0.439 * *	-0.169	0.107	1	
碱解氮	0.283 * *	0.016	-0.161	0.638	* * 1

注:\*表示相关性达显著性水平(p<0.05);\*\*表示相关性达到极显著性水平(p<0.01)。

#### 2.4 腐殖酸影响下煤矸石养分的植物可获得性分析

由表 2 可知,供试煤矸石的部分指标值与郑永红 等[28]、王兴明等[29] 在淮南矿区采集的煤矸石的相应指 标不完全一致,这主要与煤矸石的风化程度和供试煤矸 石前处理有关。本试验供试材料为大块矸石破碎而来, 并非矸石风化后的碎屑,消除了外源因素的影响。根据 全国第二次土壤普查养分分级标准,供试煤矸石的全氮 处于2级水平,全磷处于5级水平,全钾为4级,碱解氮 和速效磷含量均低于6级水平,速效钾含量为2级水平。 表明供试煤矸石具有较高的全氮和全钾养分,而全磷养 分较为缺乏; 速效养分中, 除钾养分外, 碱解氮和速效磷 均较缺乏。而郑永红等[28]、王兴明等[29] 采集的样品各 指标值基本都比供试煤矸石高;淮南矿区的煤矸石主 要含石英、高岭石、白云母等矿物,是富含钾元素的主 要原因[19]。另外该区煤矸石有机碳含量也较高,风 化后可为植物生长提供大量有机碳源。因此,总体来 看,该矿区的煤矸石具有较高的氮和钾养分的供应潜 力。添加腐殖酸后,供试煤矸石处理 pH 有所升高, 最大值为7.95,为中性偏碱水平,对一般植物的生长 不会产生大的影响。添加腐殖酸后,在培养后期,碱 解氮含量平均为 50.63 mg/kg,达到 5 级水平,比供 试煤矸石初始值提高了1个等级;速效磷含量平均为 0.91 mg/kg,仍处于6级水平以下;速效钾含量平均 为 160.75 mg/kg,达到 2级水平,表明腐殖酸的添加 可以提高煤矸石养分的植物可获得性。

表 2 供试煤矸石与其他样品的理化性质比较

	рН	总有机碳/	速效钾/	速效磷/	碱解氮/	全氮/	全磷/	全钾/	电导率/
项目		$(g \cdot kg^{-1})$	$(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$(g \cdot kg^{-1})$	$(g \cdot kg^{-1})$	$(\mu S \cdot cm^{-1})$
煤矸石风化物 A <sup>[19]</sup>	9.57	87.4	175.33	6.73		2.62			
新鲜煤矸石[19]	8.83	65.5	193.46	5.53		4.20			
附近农田[19]	7.99	23.6	109.14	4.19		2.35			
煤矸石风化物 B <sup>[20]</sup>	8.62	32.3				2.75	1.38	4.28	426.90
供试样品	6.72		175.07	0.66	4.9	1.70	0.30	10.18	416.67

注:表中煤矸石风化物 A、新鲜煤矸石和附近农田的总有机碳均采用岛津 SSM-5000 A 有机碳固体分析仪测定;煤矸石风化物 B 和供试样品的总有机碳采用重铬酸钾外加热法测定;其他指标分析方法一致;表中未填数据为未测指标。

### 3 结论

在水分浸润下,煤矸石因释放了一定养分和盐基离子而导致 pH(中性偏碱性水平)和电导率均升高。水分浸润可以促进氮养分释放,但对磷和钾养分的释放具有抑制作用;添加腐殖酸可以进一步促进煤矸石养分及盐基离子的释放,对氮、磷、钾养分释放均具有积极作用,煤矸石 pH 进一步升高,而腐殖酸与盐基离子形成络合物降低了缓冲液导电性。添加腐殖酸浓度越大,上述效果越明显;添加腐殖酸后,煤矸石短期内主要表现可溶性养分进入溶液,随时间的延长,逐渐发生交换作用释放交换态养分,并形成一个腐殖酸及其盐基离子的动态的络合平衡体系,最后达到一个相对稳定的状态;研究区煤矸石的有机碳、全氮和全钾含量、速效磷含量均较高,具有较高的供给养分的潜力,腐殖酸的添加可以提高煤矸石养分的植物可获得性。

#### 参考文献:

- [1] 严家平,陈孝杨,蔡毅,等.不同风化年限的淮南矿区煤 矸石理化性质变化规律[J].农业工程学报,2017,33 (3):168-174.
- [2] 蔡毅,严家平,陈孝杨,等. 表生作用下煤矸石风化特征研究:以淮南矿区为例[J]. 中国矿业大学学报,2015,44 (5):937-943.
- [3] 郭彦霞,张圆圆,程芳琴.煤矸石综合利用的产业化及其展望[J].化工学报,2014,65(7):2443-2453.
- [4] 彭富昌,王青松. 我国煤矸石的综合利用研究进展[J]. 能源环境保护,2016,30(1):17-20.
- [5] 赵瑞芬,张强,程滨,等. 不同类型煤矸石养分状况对比研究[J]. 山西农业科学,2009,37(8):35-37.
- [6] 吴汉福,田玲,翁贵英,等. 煤矸石山优势植物对重金属吸收及富集特征[J]. 水土保持学报,2016,30(2):317-322.
- [7] 牛玉亭. 淮南矿区煤矸石资源化利用实践[J]. 中国资源 综合利用,2017,35(8):41-42,46.
- [8] 徐良骥,黄璨,章如芹,等. 煤矸石充填复垦地理化特性与重金属分布特征[J]. 农业工程学报,2014,30(5):211-219.
- [9] 赵丽,田云飞,王世东,等. 煤矸石中溶解性有机质 (DOM)溶出的动力学变化[J]. 煤炭学报,2017,42(9): 2455-2461.
- [10] 王晓春,蔡体久,谷金锋.鸡西煤矿矸石山植被自然恢复规律及其环境解释[J].生态学报,2007,27(9):3744-3751.
- [11] Peña A, Mingorance M D, Guzmán-Carrizosa I, et al.
  Improving the mining soil quality for a vegetation cover
  after addition of sewage sludges: Inorganic ions and
  low-molecular-weight organic acids in the soil solution
  [J]. Journal of Environmental Management, 2015,
  150: 216-225.

- [12] Dorado J, Almendros G, González-Vila F J. Response of humic acid structure to soil tillage management as revealed by analytical pyrolysis [J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2016, 117: 56-63.
- [13] Ciarkowska K, Solek-Podwika K, Filipek-Mazur B, et al. Comparative effects of lignite-derived humic acids and FYM on soil properties and vegetable yield [J]. Geoderma, 2017, 303; 85-92.
- [14] 郑东方,许嘉阳,许自成,等. 钾肥和腐殖酸互作对烤烟有机钾盐指数的影响「Jī. 土壤学报,2015,52(3);637-645.
- [15] Waithaisong K, Robin A, Martin A, et al. Quantification of organic P and low-molecular-weight organic acids in ferralsol soil extracts by ion chromatography [J]. Geoderma, 2015, S257/258: 94-101.
- [16] 张水勤,袁亮,林治安,等. 腐植酸促进植物生长的机理研究进展[J]. 植物营养与肥料学报,2017,23(4);1065-1076.
- [17] 张继舟,袁磊,马献发.腐植酸对设施土壤的养分、盐分及番茄产量和品质的影响研究[J].腐植酸,2008(3): 19-22.
- [18] 陈静,黄占斌. 腐植酸在土壤修复中的作用[J]. 腐植酸,2014(4):30-34.
- [19] 程功林,陈永春.淮南矿区煤矸石资源化利用实践[J]. 能源环境保护,2009,23(4);61-64.
- [20] 王斌. 腐植酸对棉田土壤磷素有效性影响研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2007.
- [21] 刘宇锋,罗佳,苏天明,等. 外源腐殖酸对栽培基质性状和辣椒生长发育的影响[J]. 江苏农业学报,2016,32 (3):647-655.
- [22] Ifansyah H. Soil pH and solubility of aluminum, iron, and phosphorus in ultisols: The roles of humic acid [J]. Jurnal Tanah Tropika, 2013, 18(3): 203-208.
- [23] 王静婷,姚芩,李福春,等.草酸和酒石酸促进花岗岩中钾释放的实验研究[J].土壤通报,2011,42(2):320-324.
- [24] 杨小燕. 外源有机酸对黑土土壤磷形态及有效性的影响[D]. 长春:东北林业大学,2016.
- [25] 曹丽花,刘合满,普塔拉.西藏主要农作区土壤 pH 和电导率分布特征及其相关性分析[J].西南农业学报,2016,29(5):1189-1192.
- [26] 林万树. 古田县果园土壤氮磷钾状况及其与有机质和 pH 的相关性[J]. 上海农业学报,2015,31(1):44-48.
- [27] 张玉. 巴丹吉林沙漠南北边缘植被群落特征与土壤理 化性质研究[D]. 西安:陕西师范大学,2014.
- [28] 郑永红,张治国,胡友彪,等.淮南矿区煤矸石风化物特性及有机碳分布特征[J].水土保持通报,2014,34(5): 18-24.
- [29] 王兴明,王运敏,储昭霞,等.煤矸石对铜尾矿中重金属(Zn,Pb,Cd,Cr和Cu)形态及生物有效性的影响[J]. 煤炭学报,2017,42(10):2688-2697.