

稀土的溶剂萃取

徐光宪 袁承业 等著

科学出版社

内 容 简 介

本书系统论述与稀土萃取有关的化学及化工问题。内容分绪论, 稀土元素化学, 稀土萃取化学, 稀土萃取剂, 萃取剂的化学结构与性能, 串级萃取理论和萃取设备共七章。前五章讨论与稀土萃取有关的基础化学, 介绍常用稀土萃取剂的性能和萃取机理及如何筛选开发新的性能优良的稀土萃取剂; 第六章介绍最优化串级萃取工艺参数的计算方法; 第七章简单介绍各种萃取设备和有关的设计计算。

本书所述原理也适用于其他稀有金属及有色金属的萃取分离, 故可供稀土、稀有及有色金属冶炼的生产、科研和设计单位的专业人员参考, 也可作为高等院校无机化学, 萃取化学, 稀土化学, 稀有金属化学与工艺及湿法冶金专业的补充教材。

稀 土 的 溶 剂 萃 取

徐光宪 袁承业 等著

责任编辑 操时杰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年9月第一版 开本: 850 × 1168 1/32

1987年9月第一次印刷 印张: 16 5/8

印数: 精 1-800 插页: 精 3 平 2

平 1-1,700 字数: 438,000

统一书号: 13031 · 3632

本社书号: 4657 · 13-4

定价: 布脊精装 5.80 元
平 装 4.70 元

前 言

我国稀土资源极其丰富，作为稀土分离主要技术的溶剂萃取在我国也有较大的发展，我们已有不少性能优良的具有特色的稀土萃取剂和萃取体系，我国的稀土萃取化学与工艺，特别是萃取剂的结构与性能研究，萃取机理研究新方法以及串级理论已达到较高水平，进入国际先进行列。在中国稀土学会的领导和组织下，已举行过四次全国性的稀土萃取化学会议。为了及时总结经验，进一步提高水平，本书就稀土萃取的有关化学问题作若干系统论述。

本书共分七章，第一、四、五章由袁承业撰写；第二、三章由徐光宪、吴瑾光、高宏成撰写；第六章由徐光宪、李标国撰写；第七章萃取设备和设计由长沙有色冶金设计院王兴林同志撰写。中国科学院上海有机化学研究所严小敏同志和北京大学高宏成同志校核全书并进行部分制图及誊写工作。

本书主要总结我国在稀土萃取方面的研究工作，有一定特色，但限于作者们的学术水平，书中缺点、错误在所难免，欢迎读者批评指正。

徐光宪 袁承业

210518/04

目 录

前言.....	ix
第一章 绪论	1
第一节 稀土元素及其分布.....	1
第二节 稀土元素的特性和用途.....	4
第三节 稀土元素的分离.....	5
第二章 稀土元素化学	7
第一节 稀土元素的电子层结构与价态.....	7
1. 稀土元素的电子层结构.....	7
2. 稀土元素的价态.....	7
第二节 稀土元素及其化合物的性质.....	9
1. 镧系收缩.....	9
2. 稀土金属原子半径.....	10
3. 镧系收缩和稀土分组的关系.....	11
4. 稀土元素的化学通性.....	12
5. 稀土离子的电子能级.....	12
6. 稀土的吸收光谱及其应用.....	16
第三节 稀土络合物化学概述.....	17
1. 镧系元素络合物与过渡金属络合物的比较.....	17
2. 稀土元素的配位数.....	18
3. 配位数的测定.....	20
第四节 稀土的无机配位体络合物.....	23
1. 稀土离子的水合作用.....	23
2. 稀土离子的水解.....	25
3. 稀土的卤素络合物.....	27
4. 稀土离子与含氧酸根络合物.....	28
5. 稀土与其他无机配位体络合物.....	30
6. 小结.....	30

· i ·

第五节 稀土的含氧有机配位体络合物	31
1. 含 C—O 键的配位体	32
2. 含 N—O 键的配位体	36
3. 含 P—O 键的配位体	55
4. 含 As—O 键的配位体	60
5. 含 S—O 键的配位体	61
6. 含 Se—O 键的配位体	67
第六节 稀土的氨羧络合物	67
1. 稀土离子与各种氨羧试剂间络合物的形成	67
2. 稀土氨羧络合物的稳定性	70
第七节 稀土的其他有机配位体络合物	74
1. 稀土与含氮配位体的络合物	74
2. 稀土与含硫配位体的络合物	79
第八节 稀土的多元络合物	81
1. 稀土的混合配位体络合物	82
2. 双核或多核络合物	83
参考文献	87
第三章 稀土萃取化学	89
第一节 引言	89
1. 萃取化学发展简史	89
2. 萃取化学中的一些名词和符号	90
第二节 萃取体系分类法	97
1. 简单分子萃取体系	98
2. 中性络合萃取体系	99
3. 酸性络合萃取体系或螯合萃取体系	100
4. 离子缔合萃取体系	100
5. 协同萃取体系	100
6. 高温萃取体系	101
7. 混合或过渡萃取机理	101
第三节 分配定律和萃取平衡	101
1. 分配定律和分配常数	101
2. A 与萃取自由能 ΔF°	103

3. 络合物的分级平衡理论	104
4. 分配比 D 和分配常数 A 的关系	105
5. 复杂的无机物萃取体系的平衡	106
第四节 溶解度规律和溶剂分类	107
1. 相似性原理	107
2. 溶剂的分类	108
3. 各类溶剂的互溶性规律	110
第五节 影响萃取率的各种因素	112
1. 空腔作用 E_{Aq-Aq} 和 E_{S-S}	113
2. 离子水化作用	116
3. 亲水基团作用	117
4. 螯合作用	119
5. 中性溶剂络合作用	122
6. 协萃作用	123
7. 抑萃络合作用	123
8. 助萃络合作用	123
9. 金属离子的水解聚合作用	124
10. 盐析作用	124
11. 溶剂氢键作用 ($M-S$ 作用)	124
12. 离子缔合作用	125
第六节 酸性络合萃取	127
1. 概述	127
2. 基本反应	128
3. 影响分配比和分离系数的各种因素	132
4. 酸性磷萃取剂	137
5. 羧酸类萃取剂	150
第七节 酸性络合萃取体系中微乳状液的形成	151
1. 概述	151
2. 环烷酸萃取体系	154
3. 酸性磷萃取体系	164
第八节 离子缔合萃取	172
1. 硝酸甲基三烷基铵萃取铀的机理	173

2. 硝酸甲基三烷基铵-DTPA 络合交换萃取分离镉铈	182
3. N 263-硝酸盐体系萃取分离钪和轻稀土	191
4. N 263-硫酸体系萃取分离钪和重稀土	193
5. 季铵盐萃取剂中微乳状液的形成	194
第九节 中性络合萃取	195
1. 中性磷氧萃取剂的基本反应	195
2. 影响分配比和分离系数的各种因素	199
第十节 协同萃取体系	205
参考文献	208
第四章 稀土萃取剂	210
第一节 稀土萃取剂的化学问题	210
第二节 萃取剂的合成	210
1. 磷酸三丁酯 (TBP)	210
2. 甲基磷酸二异戊酯 (DAMP)	211
3. 甲基磷酸二仲辛酯 (P350)	218
4. 异丙基磷酸二异辛酯 (P277)	219
5. 丁基磷酸二丁酯 (DBBP)	221
6. 二丁基磷酸丁酯 (BDBP)	222
7. 氧化三辛基磷 (TOPO)	223
8. 甲基异丁基酮 (MIBK, Hexone)	223
9. N, N-二仲辛基乙酰胺 (N503)	224
10. β -支链伯醇 (A1416)	226
11. 磷酸二异辛酯 (P204)	227
12. 磷酸二仲辛酯 (P215)	229
13. 磷酸单月桂酯 (P501)	230
14. 磷酸单烷基酯 (P538)	231
15. 异辛基磷酸单异辛酯 (P507)	232
16. 二异辛基磷酸 (P277)	234
17. 叔碳酸 (C547)	235
18. 噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA)	236
19. 5,8-二乙基-7-羟基十二烷酮肟 (N509)	238
20. 2-羟基-5-辛基二苯甲酮肟 (N510)	240

21. 2-羟基-4-仲辛氧基二苯甲酮肟 (N530).....	245
22. 7-十二烯基-8-羟基喹啉 (N601).....	247
23. 多支链十六烷基伯胺 (N116)	250
24. β -取代多支链伯胺 (Amine 21F811)	254
25. 仲碳伯胺 (N1923)	257
26. 三正庚胺 (N208)	259
27. 三正辛胺 (N204)	262
28. 三烷基胺 (N235)	271
29. 氯化甲基三烷基铵 (N263)	273
第三节 稀土萃取剂的分析鉴定	274
1. 意义和内容	274
2. 常用方法及应用范围	275
3. 中性磷类萃取剂的分析鉴定	285
4. 中性含氧萃取剂的分析鉴定	297
5. 酸性磷类萃取剂的分析鉴定	303
6. 酸性含氧萃取剂的分析鉴定	321
7. 螯合萃取剂的分析鉴定	324
8. 胺类萃取剂的分析鉴定	337
参考文献	346
第五章 萃取剂的化学结构与性能	349
第一节 引言	349
第二节 溶剂萃取中的硬软酸碱定律	351
第三节 影响萃取剂性能的主要结构效应	353
1. 配位原子或基团的反应性	353
2. 结构空间效应	362
3. 溶解度效应	370
第四节 萃取剂结构-性能的模式识别处理	371
1. 线性变换分类	371
2. K 最近邻分类规律	373
第五节 分子轨道法在萃取剂的结构-性能研究中的应用	375
1. 微扰分子轨道 (PMO) 法	375

2. Hückel 分子轨道 (HMO) 法	375
第六节 溶剂萃取中的反应性-选择性原理	387
参考文献	389
第六章 串级萃取理论	392
第一节 引言及符号表	392
第二节 逆流萃取	396
1. 萃余分数公式	396
2. 纯化倍数	398
3. 逆流萃取公式的应用	398
第三节 分馏萃取的基本关系式	401
1. 基本假设	402
2. 水相进料体系的物料平衡	403
3. 有机相进料体系的物料平衡	406
4. 纯化倍数与萃余分数	407
第四节 分馏萃取的最小萃取比方程	410
1. 水相进料	410
2. 有机相进料	413
3. 各种条件下的工艺参量极值	414
第五节 恒定萃取比体系的级数公式	415
第六节 求级数的纯度对数图解法	417
1. 纯度平衡线方程	418
2. 纯度操作线方程——萃取段	420
3. 纯度操作线方程——洗涤段	420
4. 纯度平衡线与操作线的交点	421
5. 应用实例	422
第七节 解析法求级数的计算公式	425
1. 萃取段级数公式	425
2. 洗涤段级数公式	426
3. 应用实例	427
4. 级数公式的验证	429
第八节 最优萃取比的选择	435
1. 最优化的标准	436

2. 最优萃取比方程	437
3. 最优回萃比公式和回洗比公式	438
4. 极值公式的应用	442
第九节 最优化串级萃取工艺设计的步骤和应用实例	446
1. 设计步骤	446
2. 应用实例	451
第十节 串级萃取动态平衡的数学模拟和计算程序	462
1. 影响排级比的各种因素	462
2. 逆流萃取达到平衡过程的数学模拟	470
3. 计算的框图	474
第七章 萃取设备和计算	480
第一节 几个基本概念	480
1. 萃取速度	480
2. 传质单元高度和传质单元数	481
3. 理论级当量高度	483
4. 级效率	483
5. 纵向混合	484
6. 分散相滞液量	485
7. 设备的效率因素	486
第二节 提高萃取设备效率的途径	487
第三节 萃取设备的分类	489
第四节 萃取设备简介	490
1. 箱式混合澄清槽	490
2. 无外加能量的塔式设备	493
3. 搅拌筛板塔	495
4. 搅拌填料塔	495
5. 转盘塔	496
6. 脉冲筛板塔	498
7. 振动筛板塔	500
8. 离心萃取器	502
第五节 萃取设备的要求和选择	505
1. 对萃取设备的要求	505

2. 萃取设备的选择·····	505
第六节 萃取设备的设计计算·····	510
1. 箱式混合澄清槽的设计计算·····	510
2. 塔式设备的计算·····	517
参考文献·····	520

第一章 绪 论

第一节 稀土元素及其分布

稀土元素包括周期表中原子序数从 57 至 71 的镧 (La)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、钷 (Pm)、钐 (Sm)、铕 (Eu)、钆 (Gd)、铽 (Tb)、镝 (Dy)、钬 (Ho)、铒 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb) 和镱 (Lu) 15 种镧系元素,以及在化学性质上与它们相近的钪 (Sc) 和钇 (Y),共 17 种元素。稀土元素常见的是三价,它们属于周期表中第 IIIB 族。

稀土元素均存在于自然界,其中钷过去认为自然界中没有,现在已证明钷 (^{147}Pm , 半衰期 2.7 年)存在于天然铀矿中。这是因为在高品位富铀矿中有足够的中子流强度,使之缓慢地进行核裂变,形成了钷。

在这 17 种稀土元素中,钪与其他 16 种元素在自然界中共生关系不太密切,性质也不十分接近,所以也有人不把它列入稀土元素之列。除钪以外,根据它们的物理化学性质,人们常把稀土元素分为轻、重两组或轻、中、重三组。两组分类法是以钆为界,称钆以前的镧、铈、镨、钕、钷、钐、铕七个元素为轻稀土元素,或铈组稀土元素。钆和钆以后的铽、镝、钬、铒、铥、镱、镱及钇九个元素为重稀土元素或钇组稀土元素。因为钇的离子半径在重稀土元素范围,化学性质与重稀土相似,自然界中又常与重稀土共存,所以把钇归为重稀土组。三组分类法没有严格的标准,可以按它们的溶解度及其非水溶液化学特性来分类。如按稀土硫酸复盐溶解度大小,则可分为难溶性的铈组(镧、铈、镨、钕、钐)、微溶性的钐组(铕、钆、铽、镝)和可溶性的钇组(钇、钬、铒、铥、镱、镱),但相邻稀土盐的溶解度差别很小,分组界限不明显,所以现常以其非水溶液化学特性,即

表 1-1 各种元素在地壳中的重量百分数⁽¹⁾

元素	重量(%)	元素	重量(%)	元素	重量(%)	元素	重量(%)		
O	47.2	Cr	0.02	Ge	7×10^{-4}	Br	1.6×10^{-4}	Tc	1×10^{-6}
Si	27.6	Zr	0.02	Cs	7×10^{-4}	Ho	1.15×10^{-4}	Ru	5×10^{-7}
Al	8.8	V	0.015	Sm	6.47×10^{-4}	Eu	1.06×10^{-4}	Pt	5×10^{-7}
Fe	5.10	Cu	0.01	Gd	6.36×10^{-4}	W	1×10^{-4}	Au	5×10^{-7}
Ca	3.60	N	0.01	Bc	6×10^{-4}	Tb	9.1×10^{-5}	Nc	5×10^{-7}
Na	2.64	Ni	0.008	Pr	5.53×10^{-4}	Lu	7.5×10^{-5}	Rh	1×10^{-7}
K	2.60	Li	0.0065	As	5×10^{-4}	Sc	6×10^{-5}	Re	1×10^{-7}
Mg	2.10	Zn	0.005	Sc	5×10^{-4}	Cd	5×10^{-5}	Ir	1×10^{-7}
Ti	0.60	Ce	0.0046	Dy	4.5×10^{-4}	Sb	4×10^{-5}	Xc	3×10^{-8}
H	0.15	Sn	0.004	Ar	4×10^{-4}	I	3×10^{-5}	Kr	2×10^{-8}
C	0.10	Co	0.003	Hf	3.2×10^{-4}	Tm	2×10^{-5}	Pa	1×10^{-10}
Mn	0.09	Y	0.0028	B	3×10^{-4}	Bi	2×10^{-5}	Ra	1×10^{-10}
P	0.08	Nd	0.00239	Mo	3×10^{-4}	In	1×10^{-5}	Po	2×10^{-14}
S	0.05	La	0.0018	U	3×10^{-4}	Ag	1×10^{-5}	Ac	6×10^{-14}
Cl	0.045	Pb	0.0016	Tl	3×10^{-4}	Hg	7×10^{-6}	Pu	1×10^{-13}
Sr	0.04	Ga	0.0015	Yb	2.66×10^{-4}	Os	5×10^{-6}	Rn	7×10^{-14}
Rb	0.03	Nb	0.001	Er	2.47×10^{-4}	Tc	1×10^{-6}	Pm	4.5×10^{-10}
F	0.027	Th	8×10^{-4}	Ta	2×10^{-4}	Pd	1×10^{-6}		

以其在磷酸二异辛酯 (P204) 中的特性来分组,即镧、铈、镨、钕为轻稀土,钆、铈、钆为中稀土,而铷、铯、钫、铊、铀、钍、钷为重稀土。这样的分组可用 P204 的溶剂萃取法来实现,首先在钕、钆间分组,然后增加酸度,再在钆、铷之间分组。

稀土元素的发现要追溯到 1794 年从硅铍钇矿中找到“钇土”,限于当时的科学技术水平,没有能够分离成单独元素,只能得到氧化物,由于以前习惯把不溶于水的固体氧化物称为“土”,因此就得了稀土这个名称。其实稀土元素并不稀少,也不是土,而是典型的

金属元素。

稀土元素在地壳(以厚度 16 公里计)中的分布十分广泛,数量也不少, 17 种稀土元素的总量在地壳中占 0.0153%, 即 153 克/吨;大大超过铜(100)、铝(16)、锌(50)与锡(40),其中数量最多的是铈,占 0.0046%,其次是钇、铈、镧等,它们的含量与常见元素锌、锡、钴等差不多,就以稀土中含量最少的铈、镧、铈、铈、铈而言(铈除外),也比铋、银、汞等多。所以稀土不“稀”,地壳中各种元素的克拉克值(元素在地壳中的重量百分比)见表 1-1。

稀土元素的化学性质较活泼,易与其他元素相互作用,具有典型的金属特性。轻稀土金属的熔点在 800—1000°C 间,重稀土金属的熔点在 1300—1700°C 范围内。

在自然界稀土元素生成各种盐类并常与其他金属共生。它们的矿物有 250 多种,稀土的重要矿物及组成见表 1-2。

表 1-2 稀土的重要矿物及组成

矿物名称	英文名	示意分子式	含稀土总量 (%)	比重
氟铈矿	Fluocerite	CeF ₃	83.45	4.41—4.82
氟碳铈矿	Bastnaesite	Ce[(CO ₃)F]	74.77	4.47—5.18
独居石	Monazite	(Ce,Th)PO ₄	65.13	4.92—5.55
磷钇矿	Xenotime	Y(PO ₄)	62.02	4.45—4.59
氟羧钙铈矿	Parisite	Ce ₂ Ca[(CO ₃) ₂ F ₂]	60.30	4.42—4.86
菱氟钇钙矿	Doverite	YCa[(CO ₃) ₂ F]	49.59	5.22—5.32
褐钇铋矿	Fergusonite	YNbO ₄	39.94	4.88—5.16
易解石	Eschynite	(Ce,Th,Y)(Ti,Nb) ₂ O ₆	29.36	5.16—5.23
黑稀金矿	Euxenite	(Y,U)(Nb,Ti) ₂ O ₆	20.82	4.51—5.92

我国稀土资源十分丰富,不仅储量大,占世界首位,估计有 3600 万吨^[2](以金属计),而且品种齐全,轻、重稀土配套。毫无疑问,我国稀土资源的优势是很突出的。

第二节 稀土元素的特性和用途

稀土元素中的 15 种镧系元素在周期表中占一个位置,它们的化学性质十分相似,要分离出纯的单一稀土化合物较困难,又由于它们的化学性质极活泼,不易还原为金属,所以稀土元素的发现是较晚的。从 1794 年发现钇,1803 年发现铈,1839 年发现镧,1843 年发现铷,1878 年发现铈、钇,1879 年发现铈、钇,1880 年发现钇、钆,1885 年发现铈、镨,1886 年发现镧,1892 年发现铈,1895 年发现铈,1907 年发现铈,1947 年从铀裂变产物中得到钷,历时 150 多年这 17 种稀土元素才全部被发现。稀土元素的发现与其分离方法的发展密切相关,因此稀土元素的发现史可看作是稀土元素分离方法的发展史。

稀土元素的电子层结构及其物理、化学性质将在第二章中详述。它们的特性决定了各种用途。

稀土元素在冶金、玻璃、陶瓷、化工、核工业、电子工业、农业及医药方面获得广泛的应用,现简述如下。

在黑色冶金中,稀土金属(1)可作为钢铁的添加剂,起脱硫,脱氧作用,以改善钢铁的性能;(2)可作为钢的变质剂,稀土在钢铁冷却过程中形成结晶核心,使钢的铸造组织细化;(3)可作为铸铁的球化剂,使原来成片状分布的石墨球化,从而提高铁的抗拉强度,改善铸铁的加工性能;(4)稀土金属加入钢中可使钢获得良好的塑性、冲击韧性、热加工性、耐热性、抗氧化性、抗腐蚀性,增加耐磨性及耐超低温等性能。

在有色冶金中,稀土元素的用途也很广,(1)改善轻金属合金性能,在铝镁合金中加入稀土金属能增强其耐热性、可塑性、锻压性,可用来制造复杂的铸件。在铝材中加入稀土金属,能显著提高机械强度,延长使用寿命;(2)改善铜合金性能,在铜、青铜中加入稀土金属能增加合金的高温塑性,抗氧化性;(3)改善耐热合金性能,在镍基或钴基合金中加入稀土金属,能延长加热元件寿命3—4

倍。在 Cu-Ag-Fe 合金中加入稀土可作为热电偶材料。

在玻璃、陶瓷工业中，①用作玻璃抛光粉，稀土氧化物作为玻璃抛光粉，与氧化铁比较具研磨速度快、磨光质量好、使用寿命长及色浅不沾污等优点；②用作玻璃脱色剂，玻璃中加入氧化铈可消除 Fe (II) 引入的绿色，使成无色透明优质玻璃；③用作玻璃着色剂，可配制成各种色泽鲜艳的玻璃，还可作为运输信号设备，滤光器；④用作制造光学玻璃，具有高折射率和低色散等特点，使玻璃成象清晰光泽好；⑤在陶瓷工业中主要用作着色剂，使陶瓷制品具有鲜艳色彩。

在化学工业中，稀土元素大量用作催化剂，如用于石油裂解、合成氨、合成橡胶，人造纤维以及其他有机合成反应。

在核工业中，利用某些稀土元素吸收中子或通过中子的特性，作为不同功能的反应堆材料。

在电子工业中，稀土元素可用于微波及激光技术材料，阴极发射材料、磁性材料、荧光材料、压电材料、薄膜电容器，稀土用作电光源如镝钡灯有其很显著的特点。

在农业和医学方面，稀土盐类是高效微量元素肥料，铈、钇等稀土也可用来制造某些疾病的化学治疗剂，¹⁷⁰钐则可用作 X 射线放射源，某些稀土可用作 X 射线透视的增感材料，提高诊断效率。

第三节 稀土元素的分离

稀土的分离具有很多特殊性，如含稀土的矿物均为含多种金属的共生矿，稀土品位较低，稀土元素间化学性质极相似，分离困难，而在稀土元素的某些应用中不仅需要纯度很高的产品，同时对其所含其他稀土或非稀土杂质的要求均很高，经常在 ppm 级，这样就对稀土元素的分离提出了更高的要求。

稀土元素的分离应包括稀土矿的选矿、稀土精矿的分解及稀土的水冶纯化等各工序。在稀土的水冶纯化工艺中又有分级结晶法、分级沉淀法、离子交换分离法及溶剂萃取分离法，对单一稀土

分离而言,溶剂萃取法无疑是最重要的。

从目前国内外生产单一稀土的情况来看,溶剂萃取法是广泛被采用的分离方法,因它具有处理容量大,反应速度快,分离效果好的优点。某些工厂在生产高纯稀土产品时仍用离子交换法或萃取与交换相结合的反相色谱法及萃淋树脂处理法等。应用萃取法不仅可直接获得高纯单一稀土化合物,同时可用全萃取流程将全部稀土分离出来,所以稀土的溶剂萃取愈来愈得到人们的重视,要很好地解决稀土溶剂萃取分离的应用,对这个过程有关的基础化学问题进行探讨和研究是必要的。

参 考 文 献

- [1] 徐光宪主编,《稀土》上册,第3页,冶金工业出版社(1978)。
- [2] 孙鸿儒,稀有金属 (*Rare Metal*), 2(1), 1 (1983)。
- [3] 周传典,中国稀土学报, 1 (1), 1 (1983)。