

土壤中稀有和擴散化學元素的地球化學

維諾格拉多夫

中國科

版

土壤中稀有和 擴散化學元素的地球化學

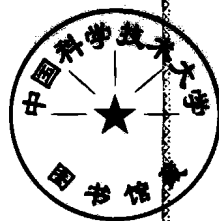
維諾格拉多夫著

中國科學院出版

土壤中稀有和 擴散化學元素的地球化學

A. П. 維諾格拉多夫 著

周 啓 琇 譯



中國科學院出版

1954年7月

土壤中稀有和
擴散化學元素的地球化學

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ
ИЗДАТЕЛЬСТВО А Н СССР

А. П. Виноградов 原著

周 啓 琇 翻 譯

中國科學院出版

北京(7)文津街3號

藝文書局鑄字印刷廠印刷

上海嘉善路113號

新華書店發行

(譯) 54031

1954年7月第一版

自然: 031

1954年7月第一次印刷

(總) 3,200

開本: $787 \times 1092 \frac{1}{16}$

字數: 196,000

印張: $12 \frac{8}{16}$

定價: 15,000 元

內 容 提 要

本書係根據蘇聯科學院出版局 1950 年出版的維諾格拉多夫著“土壤中稀有和擴散化學元素的地球化學”譯出。

全書共分十七章，在第一章引言中，著者指出了稀有元素在生物學中，而特別是在土壤學中的重要性，更明確了收成的好壞與人畜的健康與否均與土壤中化學元素的存在具有密切的關係。第二章中簡單地介紹了土壤中稀有和擴散化學元素的測定法。第三章中簡述了成土的岩層和東歐平原不同土壤類型以及土壤中稀有元素分佈方面的若干地球化學規律。第四章至十五章分別論述了土壤中個別稀有和擴散化學元素的地球化學，包括土壤中某些化學元素存在的形態，其含量與土壤類型和有機物的關係以及沿土壤縱斷面分佈的情況等。並且主要以苔原土壤（包括腐植質土和泥炭粘土等）、灰化土壤、灰色森林土壤、黑鈣土、栗鈣土、灰鈣土及紅鈣土為研究的對象。又每章中均附有蘇聯各種土壤中某些化學元素百分含量的詳細分析數據，以及世界各國土壤中化學元素平均含量的比較數據。此外並適當地介紹了土壤中某種化學元素存在的多少，對於人畜及植物所引起的所謂地方性疾病，以及引起某種植物的變性和影響植物羣落的分佈等問題。第十六章論述了土壤中稀有元素分佈的若干地球化學規律性，並總結了土壤中稀有和擴散化學元素的主要來源以及土壤中有機物及微生物對這些元素所起的特殊作用。第十七章結論中指出了俄羅斯平原區域土壤中化學元素的分佈及含量變動的情況，並比較了北美及歐洲土壤稀有化學元素含量及土壤組成的不同。

目 錄

1. 引言	1
2. 土壤中稀有和擴散化學元素測定法	4
3. 形成土壤的岩層及東歐平原的土壤	7
(1) 土壤簡述	7
(2) 在稀有元素分佈方面的若干地球化學規律性	18
4. 土壤中的硼	31
5. 土壤中的氟、溴及碘	53
6. 土壤中的砷及硒	96
7. 土壤中的鋰(鈉、鉀)、銣及鉯	116
8. 土壤中的鋇、鋇(及鈣)	127
9. 土壤中的稀土元素	138
10. 土壤中的鈦(鈳)	142
11. 土壤中的鈮、鉻、錳、鈷及鎳	160
12. 土壤中的銅、鋅及鎘	206
13. 土壤中的鉛、錫及鋁	234
14. 土壤中的放射性元素	246
15. 土壤中其他擴散的化學元素	258
(1) 鎳、鎳、鈳及鈳	258
(2) 鈳	259

土壤中稀有和擴散化學元素的地球化學

(3) 汞·····	260
(4) 金、銀、鉑·····	260
(5) 鉍及銻·····	261
16. 土壤中稀有元素分佈方面的若干地球化學規律性·····	262
17. 結論·····	274
參考文獻·····	280

1. 引 言

早在 1911 年, В. И. 維爾納德斯基 (В. И. Вернадский) 院士即首先開始以地球化學的觀點來進行對土壤覆蓋物的研究。同時他特別注意到對土壤中稀有和擴散的化學元素地球化學研究的必要。

本書著者在 1935 年對牛津大學所舉行的第三屆國際土壤協會所作的“稀有化學元素的生物發展的 (Биогенная) 轉移”報告中 (請參閱 1935 年 5 月蘇聯版“國際土壤協會報告書”), 曾闡明了某些發生在土壤學範圍內的主要問題。對於土壤中各個稀有元素的散佈, 分配, 組合及轉移規律揭發的任務是被他所提出來的。這樣則各個稀有元素地球化學的研究將會以新的事實與觀點所充實了。

著者認為土壤在自然體系“礦層—土壤—水溶液—有機體”中代表着特別重要的環節, 由於成土過程的不同類型, 因此其地球化學的研究能直接地給土壤學帶來許多新的成就, 尤其是稀有元素在生物學中而特別是在土壤學中的意義更是逐年明確了。

充分地想一下, 除了一系列的從有機體, 從其組織及器官中分離出來的所謂附屬物質—維生素、激素、酶—常呈結晶狀態, 成分中含有某種化學元素, 例如: 含鋅的碳酸酐酶, 含銅的血藍朊輔基, 含碘的甲狀腺激素; 肝中含鈷的抗貧血病物

質，氧化酶中的錳，動物（асидь）血色素中的鈣等等稀有元素實在所表現的生理作用外，終於擴散的化學元素對於植物性覆蓋物，動物及人類的生命所起的宏大作用亦被瞭解了。曾發現好的收穫，人畜的健康均與若干化學元素在土壤中之存在具有密切的關係。當時著者曾注意到生物地球化學的地區與地方病之間從屬關係的存在，在土壤中，環境中，個別化學元素的不足或過剩地區，這種關係則更為顯著。因此我們的研究在我所謂的“化學生態學”的知識領域內是有極大價值的。

假若承認生物地球化學的地區是過渡到植物和動物系區路程中的階段的話，當然無容置疑的，生活的基礎環境——土壤——的地球化學的研究就是沿着遠古植物區系與動物區系更深進化的知識途徑而前進的運動。

此處所闡明的被我們所研究的土壤調查的結果，僅是關於生物地球化學地區學說的引言，僅是目前我準備出版的內容的說明。

我們在東歐平原區域土壤中稀有和擴散化學元素的分佈方面所有的研究工作的成績均被引導於實際工作中。這些研究在衛國戰爭以前即已開始，而僅於現在始完成。部分的結果是於最近幾年曾為著作與其同事們所發表過的。

廿多種東歐平原不同區域土壤的完全土壤斷面被研究過，同時研究了每種土壤中的個別土層（含有 Ca, Mg, Na, K, Al, Si, P, S, Cl, C, N 等等代表其一般的成分）。

稀有及擴散化學元素中的 B, F, Br, I, As, Sc (Te), Ti, Rb (Cs), Sr, Ba, 稀土元素 Ti (Zr), V, Cr, Mn, Co,

Ni, Cu, Zn, Cd, Pb (Sn), Mo, Ra, Th, U 及其他均被研究了。

在不同土壤中這些化學元素的分佈曾和在這方面已有的文獻資料作過比較。其結果所發現過的地球化學的規律性得到了闡明。

土壤標本是在探險遠足時，在土壤學家的指導下為實驗工作者所選定的，土壤斷面的記載亦為他們所作。

Н. Ф. 列維金 (Н. Ф. Левыкин), Д. П. 馬柳茄 (Д. П. Малюга) К. П. 弗洛亮斯基 (К. П. Флоренский) 均參加了材料的蒐集工作。

在土壤標本的精選及鑑定方面 И. В. 邱林 (И. В. Тюрин), И. П. 諾伏波克洛夫斯基 (И. П. Новопокровский), 卡瓦列利捷 (Кавалеридзе) 以及蘇聯科學院可拉半島工作站 (Кольская база) 基地的土壤學家們均給予了很大的幫助，我特此向他們致謝。

最後向在土壤分析的準備工作中及分析進行中，曾真誠確實地給予我幫助的實驗老助手 Е. Б. 耶夫道基莫娃 (Е. Б. Евдокимова) 表示感謝。

應該想到那些站在專心研究土壤中稀有及擴散元素的生物學作用以及它們對於在不同自然歷史條件下的各種動植物形態發展上的影響底崗位上的土壤學家們，農學家們及動物學家們，他們對於斯大林計劃所提出的我們祖國自然改造的巨大任務的決議給予了有價值的貢獻。

2. 土壤中稀有和擴散化學元素測定法

這裏僅概述我們利用之研究土壤成分的方法。其詳細敘述載於著者及其同事們的個別著作中（請參閱書末的文獻）。

從土壤標本中（通常約 1 公斤）選出平均的樣本（供給兩次或多次對照的測定）。土壤在 105° 烘乾之，必要時並磨碎之；下面所舉的材料均可用指示的土壤標本處理法得到。

硼 硼的測定是根據實驗室中詳細研究的硼甲基化法的改進而進行的。約 5 克的土壤與 Na_2CO_3 熔融。然後硼甲酯從硫酸溶液中蒸餾出。在精確的條件下硼酸以氧化鋁滴定之（С. И. 西孃科娃—Синякова）。

氟 當土壤熔融於特殊器具中待氟蒸出後，與茜素—S 一起以比色法測定之（А. П. 維諾格拉多夫，1937 年；В. В. 丹尼洛娃—Данилова，1944 年）。

溴 爲了土壤中溴的測定先以鹽酸處理，然後以鹼處理。殘渣與蘇打共熔之。溴可用兩種方法從化合物溶液中被鑑定出：1) 用次氯酸的氧化法使 Br^- 氧化爲 BrO_3^- ，利用後者剩餘物的分解並滴定之（碘滴法）及 2) 亦如以往的情況，將溴化物及（碘化物）再用酒精抽出。當碘直接測定後，則從 $\text{Br} + \text{I}$ 的總數中減去之（Л. С. 謝利萬諾夫—Селиванов，1946 年及以前）。

碘 當土壤與 Na_2CO_3 熔融後，並用乙醇多次抽出碘化

物後，後者以淡水氧化為 IO_3^- 並於 KI 的存在下以硫代硫酸鈉滴定之 (A. П. 維諾格拉多夫, 1939; M. A. 德拉哥米洛娃—Драгомирова, 1944)。

砷 砷的溴化物從 5—10 克被 $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}_2$ 所氧化的土壤中蒸餾出。其次溴化物以硝酸分解之，並且砷酸根據鉬酸鹽法比色測定之。

硒 分解 50 克土壤，以 $\text{HBr} + \text{H}_2\text{O}_2$ 氧化之，然後在器具中蒸出 SeBr_4 。繼之將紅色硒的懸浮物比色。靈敏度可達 1 毫克。

鉀、鈷及鉍 根據 Rb 的波長為 $7800.23\text{\AA}$ 及 $7947.68\text{\AA}$ 以及 Ti 的波長為 $67017.9\text{\AA}$ 以光譜法測定之。當總量以鹼液抽出後再測定，同樣亦可在土壤中直接測定之 (Т. Ф. 波洛維克—洛曼諾娃—Боровик-Романова, 1946, 1949)。

鋇與銀 根據 Sr 的波長為 $3464.57\text{\AA}$ 及 Ba 的波長為 $4934.086\text{\AA}$ ，或者在土壤中直接用光譜法測定之，抑或於 CaO (Sr) 的沉澱中測定之 (Т. Ф. 波洛維克—洛曼諾娃, 1946)。

稀土元素 稀土元素總量抽出後，則以 X 光測定之 (И. А. 斯大雷開維奇—Старышкевич 及其他人 1941)。

鈦 以兩種方法測定之；當土壤熔融後並使 Ti 移入硫酸溶液中，然後與 H_2O_2 及麝香草酚一起進行比色 (Ш. Е. 卡門斯卡婭—Каменская—1941)。

釷 據著者方法是與釷—磷鎢酸絡合物一起比色並且根據波長為 4379.2 , 4384.7 及 $4390.0\text{\AA}$ 作光譜測定 (A. П. 維諾格拉多夫, 1935)。

鉻 根據波長 4354.3 及 4274.8Å 作光譜法測定。然而精密度不大。

鉍 在有 Ag^+ 的存在下以過硫酸銨氧化 Mn^{2+} 後，則以一般比色法測定之。

鎳及鈷 稱 2 或 3 克土壤以王水處理。矽酸鹽的沉澱與 Na_2CO_3 一起熔融； Ni^{2+} 與 Co^{2+} 則以二硫草酸二鹽胺鹽 (Py-беанат) 狀態沉澱出 (與 Cu^{2+} 一起)。Ni 與 Co 分離後，則進行極譜法測定 (Д. П. 馬柳茄, 1943)。

銅 在氯仿中以硫氰吡啶酯絡合物狀態來測定，然而亦可以比色法，光譜法及極譜法測定之 (А. П. 維諾格拉多夫, 1946; Д. П. 馬柳茄, 1943)。

鋅及鎘 以硫酸和氟氫酸分解土壤，並移沉澱於溶液中，然後根據著名的 ДИТИЗОН (dithizone 二苯基代偶氮碳醯肼) 法測定之 (Г. Г. 別爾格曼 Бергман, 1950)。

鉛 土壤熔融而被分解。鉛移入溶液中，抽取之並作極譜法分析 (С. И. 西孃科娃 Синякова, 1944)。

鋇 土壤與鹼熔融後，並用水抽出鋇酸鹽，鋇則以鋇硫氰絡合物狀態比色測定之 (Х. Г. 維諾格拉多娃, 1943 及詳見 1947)。

放射性元素 請參閱 В. И. 巴拉諾夫 (Баранов) 實驗中所採用的方法概述 (1947)。

3. 形成土壤的岩層及東歐平原的土壤

(1) 土壤簡述

東歐台地是以東自烏拉爾山，南自阿爾卑斯褶曲即克里木山，高加索山脈所組成。芬納-斯堪的納維亞(Фенно-Скандинавский)高山從北到西北與平原隣接。

台地以不同年齡的標準沉積岩(水成岩)的雄厚岩層所覆蓋。平原上部覆蓋沉澱物的形成完全有賴於最近後三紀的冰期。冰河活動的結果平原則被海和水—冰河的沉澱物即漂石砂，砂壤土，粘壤土，粘土，黃土等所覆蓋，並且平原的北半部(從漂石線往北)是具有粘壤土及砂土的、鬆的、海或冰河沖積土，漂石粘土和湖澤帶形粘土等覆蓋層分佈的區域。這些岩層在平原的頗大面積上用於土壤的形成。在蘇聯的西北歐部分冰河或海的覆蓋物少，或完全沒有，且結晶的風化層在作為形成土壤的岩層方面是突出的。

在平原的南方及西南方，在漂石線以外廣大的面積內土壤形成的主要物質是黃土。平原的東南方以裏海沉澱物所佔領。

北方和西北方的建築岩石是覆蓋平原大部分的水冰河及海的持出物的中心，即是具有霞石黑花崗岩的塊狀岩的可拉(Кольский)半島，具有優勢的花崗岩片麻岩的白海，卡列里(Карейли)，特別是阿尼牙(Онежский)湖畔，在其岸的東

北具有輝綠岩的岩漿及花崗岩等的中心。

從烏拉爾沿其西部斜坡到平原，由於烏拉爾的鹼性及超鹼性岩層的崩解亦被堆集了來自陸地的各種不同物質。正如有些地方典型的 Уфимские 紅色部分是形成土壤的岩層。

高加索的風化岩層—中性長石英閃安山岩岩漿的誘導物—花崗岩是北高加索成土岩層的來源。然而沿裏海低地的鹽漬層成為隣接低地區域的成土岩層。當地的古沖積土層是平原中有些地方的成土物質，如在頓涅次克（Донецкий）山脊地區以及以不同程度添充冰河沖積土的等等地區。

假如談到造成平原成土岩層來源的多樣性，應補充說常常兩種或多種參加沖積岩形成來源地的位置被勘察後即可容易地陳述平原成土岩層成分的全部複雜性。如粘土其在轉變過程中的化學風化作用的深度在較後則更使情況複雜。

然而當對平原覆蓋沉澱物的岩石的、礦物的及化學的組成較熟悉時，則注意到平原的北部，中部和南部被揭發出許多一般的特徵。正如來自不同地方的平原的堆石層通常以其首先含有大量的石英粒，其次為岩漿層，再就是長石，石灰石等為其特徵，而北部及西北部的粘壤土與粘土（如帶形粘土）—亦常以碳酸鹽的高含量為其特徵（主要是在細粒部分）。

至於說到黃土為橫臥於平原南部和西南部的雄厚覆蓋物，而關於其來源則仍未取得一致的意見。大概黃土是在冰河以前於融溶的冰中形成的。黃土是完全非同一樣的，但是不同的黃土層在全部組成分與堆石層無顯著區別：含有較多的 CaCO_3 及較少的岩漿層為黃土所特有的性狀。

在平原範圍內幾乎所有已知土壤進化的類型被觀測到了。它們沿着適當的氣候地帶以著名的線條的形式分佈着。

從北方到南方的土壤地帶分為如下幾種：

- | | |
|-------------|-------------------------|
| 1. 苔原（凍土）地帶 | 2. 灰化土壤地帶 ¹⁾ |
| 3. 灰色森林土壤地帶 | 4. 黑鈣土地帶 |
| 5. 栗鈣土地帶 | 6. 沙漠灰鈣土地帶 |
| 7. 褐鈣土地帶 | 8. 紅鈣土（譯註：含石灰質紅土）地帶 |

這種土壤類型的轉變常發生於每種地帶範圍內例如：在灰化土壤地帶範圍內—從沼澤土，粘土到砂土等。在沿裏海低地範圍內有鹽漬的特徵，且在其中間有鹽土，鹽鹼土及變質鹼土。

在平原上從北到南約沿着 40 子午線所有的土壤地帶選擇了 20 多種土壤斷面。

這些土壤斷面為我們研究的基本資料。此外還有個別的具有某些科學價值的、即時發表了著述的土壤標本（60 多種斷面）亦被研究了。

下面將簡述這些主要的土壤斷面。

黑濱（Хибинский）苔原土壤

遠離住民地從所謂處女地採集了土壤。它們代表着典型的灰化土壤及乾濕的苔原土壤。黑濱苔原土壤被研究了是在霞石黑花崗岩的崩解產物上發育成的。霞石層的崩解以其在風化產

1) 灰化土壤的名稱在若干情況的實際工作中具有條件上的意義，並屬於草土灰化土壤。著者認為術語的修改是不可能的，因為它是根據土壤學文獻來的（參看書後名單），而且這種性質的修改可能使讀者迷惑。

物中有 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的積累為特色。山地苔原土壤，灰化腐植澱積土的上層因為它們的持出而顯著的缺乏 SiO_2 （部分地缺乏 Al_2O_3 ）鹼元素及鹼土元素。然而這些土壤在全部土層中（與其他區域土壤比較）比較地富於鹼元素及鹼土元素（如斷面 No. 44）。所有土壤以其有機物質大的含量為特徵（泥炭土壤）（見表 1）。

灰化土壤

兩種灰化土壤縱斷面取自列寧格勒：一個是發育在帶形粘土上者，另一個是取自漂石粘壤土。中等灰化土壤的兩個縱斷面是取自莫斯科省。

所有這些土壤均以灰化土壤的典型特徵為特徵。在這些土壤的 A_1 層內—有機物含量不大，向着該土壤的下層顯著地降低着。 A_1 層稍富於 SiO_2 。鹼元素與鹼土元素的含量向着心土在增加着。在 B 層內 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的含量飛躍地增加，鹼元素及鹼土元素亦然。取自帶形粘土的土壤和取自漂石粘壤土的土壤比較，則含 Fe （和 Al ）稍多而含 SiO_2 較少（見表 2）。

灰色及褐色森林土壤

灰色森林土壤（斷面 No. 2 及 61）具有灰壤的所有特徵，即 SiO_2 的聚集於 A_1 層， Ca 與 Mg 向着下層的增加。 B 層顯著地富於 Fe_2O_3 （及 Al_2O_3 ）， Mg 亦然。但腐植質的含量在 A_1 層並未跌落，且大量的滲透到 B 層。

另一種淋溶的灰色粘質森林土壤（斷面 No. 1），是在輕微泥灰石的森林褐色粘土上成層的，取自土拉（Тульский）省的“明朗的林中空地”（Ясная поляна）。

表 1
苔原土壤：化學成份 % 量

斷面 No.	土 壤	樣 本 採集地	土 層	深度 (厘米)	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	當 灼 燒 時 損 失 量 % (有機物+CO ₂)
42	山地苔原土壤 具有大量暗褐色植物殘體的 少腐敗的土壤 多砂的具有漂石和雄厚內 含物的暗灰色土壤；暗褐 色的腐植質層。 具有大漂石（堆石）中間 粒形的黃褐色沙地	黑濱東部 山的斜坡 海拔 600 公尺高	A ₀ A ₁	0-25	1.82	2.87	1.47	0.81	34.51	3.59	12.60	0.51	0.29	41.63
			B	25-45	2.40	3.37	2.11	1.21	47.39	5.32	20.06	0.34	0.27	17.09
			C	45-65	1.97	3.11	2.31	1.61	51.91	6.25	21.25	0.19	0.34	9.96
43	有灰粘層的泥炭土 沼地苔原。具有大量植物 殘體的暗褐色少腐敗的土 壤 暗的幾成黑土色的泥炭具 有漂石的（Optzani）黑 色粒形強腐植化的土壤	黑濱北岸 湖泊的低 處台地	A ₀	0-15	2.06	3.12	1.90	1.04	43.44	5.18	16.51	0.46	0.33	26.16
			A ₁	15-25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			B	25-50	1.68	4.36	1.13	0.58	50.25	3.10	17.45	0.39	0.17	20.54
44	灰化腐植質酸微土 布基雅夫爾山（Bydarr- Bogor）的台地洪積層。 具有大量根的泥炭土，具 有褐色陰影的暗灰土 淡灰黃白的砂地 暗褐色的強腐植化微砂土 具有漂石（堆石）的黃砂土	黑濱近山 台地	A ₀ A ₁	0-3	0.46	1.24	0.66	0.38	9.13	0.84	1.66	0.82	0.24	85.93
			A ₂	3-6	2.02	6.47	2.02	1.18	—	5.25	13.68	0.17	0.05	5.11
			B	6-25	1.09	3.83	1.08	0.61	33.34	3.87	21.30	0.50	—	34.96
			C	25	1.95	5.05	1.99	1.21	51.62	5.05	21.72	0.20	—	10.56