

黄土高原南缘 S_{5-1} 古土壤中胶膜的特征及其环境意义

彭瑾, 连霞, 李惠平, 黄传琴

华中农业大学资源与环境学院/农业农村部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070

摘要 以中国黄土高原南缘武功地区 S_{5-1} 古土壤为研究对象, 对比分析其胶膜与基质土壤的矿物学与地球化学特征, 明确古土壤结构体表面深色胶膜的类型及其环境意义。结果显示, 拉曼光谱中 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰可能是多种铁和锰(氢)氧化物的混合光谱。锰和游离铁(Fe_d)的相对富集证实结构体表面的深色胶膜为铁锰胶膜, 这说明在 S_{5-1} 古土壤发育期间经历了周期性的氧化还原。 S_{5-1} 古土壤中的淀积粘化过程导致其容重大、总孔隙度低, 降低土层透水性, 易发生季节性淹水, 为铁锰胶膜的形成提供有利环境条件。然而, 因 S_{5-1} 古土壤中铁和锰的分离与积累时间短, 其 Mn/Fe 比值较低, 未达到亚热带地区典型铁锰胶膜中的水平。 Fe_d/Fe_t 比值反映的胶膜与基质土壤之间化学风化的差异未体现在矿物组成上, 二者的原生矿物与粘土矿物组成基本一致。上述结果表明, S_{5-1} 古土壤中铁锰胶膜的存在进一步证实了发育期间中国黄土高原南缘盛行亚热带气候。

关键词 中国黄土高原; 古土壤; 胶膜; 基质土壤; 成土作用; 成土环境; 矿物学; 地球化学; 古气候

中图分类号 S 151 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2021)01-0195-07

中国黄土高原深厚的黄土-古土壤序列记录了黄土高原, 乃至整个欧亚大陆第四纪多旋回的生物气候环境变迁^[1]。黄土是干冷冰期形成的风尘沉积物, 这些沉积物于暖湿的间冰期发育成古土壤。土壤矿物的演化与组成取决于成土过程中的土壤环境条件^[2]。Huang 等^[3-4]利用古气候指标, 黄土-古土壤的矿物学分异, 揭示了古成土环境的演变。

第五层古土壤(S_5)形成于 $0.62\sim 0.48\text{ Ma B.P.}$, 是中国黄土高原发育最好的古土壤, 其土层厚度大、呈红色、粘粒胶膜发育良好, 它记录了近 1.2 Ma B.P. 间最暖湿的气候期^[5]。在黄土高原大多数地区, S_5 是由 3 个古土壤间层(自上而下分别为 S_{5-1} 、 S_{5-2} 和 S_{5-3})组成的复合古土壤地层^[4,6]。在陕西省刘家坡和宝鸡一带 S_5 的孢粉组合中, 有栎、胡桃和椴等温带阔叶林中常见的典型植被, 也有山矾、枫香和枫杨等北亚热带阔叶林中的典型植被, 它们共同构成典型的北亚热带阔叶林^[7]。显然, 孢粉分析结果表明当时具备亚热带土壤发育的条件。关中平原 S_5 的孔隙与裂缝壁上存在丰富的胶膜^[4,7-8]。

在长期成土过程中, 各种胶膜(如铝硅酸盐胶膜、碳酸盐胶膜、含铁粘粒胶膜、含锰粘粒胶膜等)形

成于不同环境条件。胶膜作为土壤新生体, 是土壤中元素迁移和固相-液相-植物-空气相互作用的重要信息载体之一^[9]。因此, 胶膜的元素和矿物组成特征是成土过程与成土环境的产物, 可作为反映成土作用和成土环境变化的重要依据^[9-10]。

学者们曾对 S_5 中的粘粒胶膜分布作了系列研究^[7,11-13], 但多数集中在土壤剖面野外观察与微观形态描述上。由于缺乏胶膜的元素和矿物组成特征的定量证据, 在很大程度上限制了对 S_5 发育过程中成土作用和成土环境演变的认识。因此, 本文以黄土高原南缘(陕西武功) S_{5-1} 的胶膜和基质土壤为研究对象, 对比分析二者的矿物学和地球化学特征差异, 明确胶膜类型, 揭示 S_{5-1} 形成过程中的成土过程和古环境, 旨在从土壤学角度拓展第四纪黄土-古土壤的研究。

1 材料与方法

1.1 区域概况与样品采集

武功位于黄土高原南缘($N\ 34^\circ\ 19'\ 17''$, $E\ 108^\circ\ 07'\ 08''$), 海拔 500 m 左右。该区气候类型属于亚热带半湿润大陆季风气候, 年均温和年降水分

收稿日期: 2020-07-12

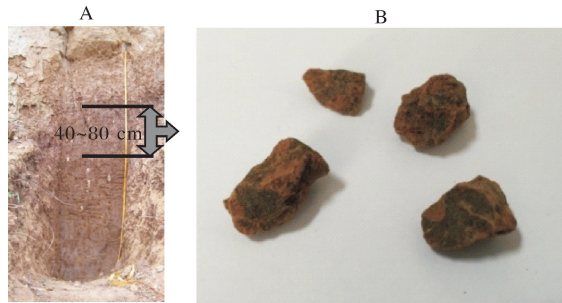
基金项目: 国家自然科学基金项目(41671234)

彭瑾, E-mail: 15702423289@163.com

通信作者: 黄传琴, E-mail: hcq@mail.hzau.edu.cn

别为 12~14 °C、650~750 mm;地带性土壤属于土垫旱耕人为土(中国土壤系统分类)。

武功第五层古土壤(S_{5-1})包括 3 个发育良好的红色古土壤间层 S_{5-1} 、 S_{5-2} 和 S_{5-3} ,每个间层下均具有 30~50 cm 厚的钙积层^[4]。 S_{5-1} 是发育最好的古土壤间层,其 40~80 cm 土层中有较多深色胶膜^[4]。因此,在该土层中以 20 cm 的间隔采集 2 个土层的原状土壤样品(图 1A),每个土层采集 3 个重复样品。



A: S_{5-1} 古土壤间层剖面; B: 具有深色胶膜的土壤结构体。A: Profile of the S_{5-1} paleosol; B: Soil structure with dark cutan.

图 1 采样点及典型胶膜样品

Fig.1 Profile for sampling and typical sample of cutan

部分原状土壤样品风干后磨细过 2 mm 筛,用于基本理化性质分析。从原状土壤样品中挑选具有深色胶膜的土壤结构体(图 1B),并用刀片仔细收集其表面深色物质为胶膜样品,而结构体内部物质则为基质土壤样品。基质土壤与胶膜风干后磨细过孔径 2 mm 筛。基质土壤与胶膜的全样(<2 mm)分别用 H_2O_2 和醋酸-醋酸铵($pH=5.0$)缓冲溶液去除有机质和碳酸盐。根据 Stocks 定律,利用沉降、虹吸法分离粘粒($<2 \mu m$)。

1.2 主要试剂与仪器

1) 主要试剂。 $K_2Cr_2O_7$ 、 HNO_3 、 HCl 、 $(NH_4)_2C_2O_4$ 、 $NaHCO_3$ 、 $Na_2S_2O_4$ 、 $MgCl_2$ 、 KCl 、 $C_3H_8O_3$ 等,均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

2) 仪器。UB-7 型 pH 计,德国 Sartorius 公司; VISTA-MPX 电感耦合等离子体光谱仪,美国 VARIAN 公司; LabRAM HR Evolution 激光共聚焦拉曼光谱仪,法国 HORIBA 公司; D8 X-射线衍射仪,德国 Bruker 公司。

1.3 分析方法

利用重铬酸钾外加热法测定土壤有机质^[14]。土壤 pH 值用电位法(1:1 的水土质量比)测定。用环刀法测定土壤容重(ρ_b , g/cm^3)^[15]。采用气量

法测定土样 $CaCO_3$ 含量^[16]。土壤的粒度组成利用吸管法测定,并按美国制进行分级。

用硝基盐酸(HNO_3 : HCl 体积比为 1:3) 125 °C 下消化提取全样的 Si、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na 和 K。全样与粘粒样品的无定形铁(Fe_o)用草酸铵($pH 3.0$)黑暗条件下浸提 4 h^[17],游离铁(Fe_d)用连二亚硫酸钠-重碳酸钠-柠檬酸钠(DCB)浸提^[18]。所有浸提元素含量用电感耦合等离子体光谱仪测定。

挑选具有深色胶膜的典型土壤结构体,在激光共聚焦拉曼光谱仪上进行拉曼光谱采集。扫描范围为 $200\sim 4\ 000\ cm^{-1}$,激发波长为 532 nm,样品单次扫描时间为 10 s。试验数据使用 LabSpec 6 软件处理。

利用 X-射线衍射仪分析全样和粘粒的矿物组成。分别取适量胶膜和基质全样磨细后压片,用于原生矿物的分析。利用 DCB 法去除胶膜和基质土壤粘粒中的游离铁后,分别制成镁-甘油饱和(Mg -glycerol)与钾饱和(K -25 °C)定向片,以及钾饱和和定向片的 300 °C (2 h) 和 550 °C (2 h) 加热片(K -300 °C、 K -550 °C),用于粘土矿物的分析。粉末片扫描角度范围为 $(2\theta)5^\circ\sim 85^\circ$,扫描速度为 $1^\circ/min$;定向片扫描角度范围为 $(2\theta)3^\circ\sim 30^\circ$,扫描速度为 $10^\circ/min$ 。对比分析不同处理的 XRD 图谱特征峰的变化,鉴别土壤粘土矿物类型。镁-甘油饱和和定向片的衍射图谱扣除背景后,将样品中各自特征衍射峰的积分面积乘以比例系数,再分别计算各个峰的面积占总和的百分数^[19],各矿物的相对含量以百分数表示。

2 结果与分析

2.1 土壤物理化学特性

武功 S_{5-1} 40~80 cm 土层的理化性质列于表 1。土壤呈碱性,pH 值在 7.8~7.9,土壤有机质含量较低,在 3.2~4.4 g/kg。40~80 cm 土层土壤颗粒以粉粒($2\sim 50 \mu m$)和粘粒($<2 \mu m$)为主,其质地为壤粘土。土壤样品碳酸盐含量极低,约为 0.2%,表明几乎完全脱钙。碳酸盐完全淋失后,土层上部的粘粒易随土壤水分入渗过程向下迁移。下层土层(60~80 cm)的粘土含量约为 52.3%,略高于上层土层(40~60 cm,48.6%)。因此,在 S_{5-1} 古土壤间层中可能发生了淀积粘化。40~80 cm 土层的土壤容重较高,且随粘粒含量的增加而增大,总孔隙度相应降低。

表 1 土壤样品的基本理化性质

Table 1 Basic physiochemical properties of soil samples studied

土层深度/cm Depth	pH(H ₂ O)	CaCO ₃ /%	有机质/(g/kg) SOM	砂粒/% Sand	粉粒/% Silt	粘粒/% Clay	容重/(g/cm ³) Bulk density	总孔隙度/% Total porosity
40~60	7.8	0.2	4.4	3.4	48.0	48.6	1.62	37.7
60~80	7.9	0.2	3.2	3.1	44.6	52.3	1.71	35.5

注 Note:粘粒 Clay,<2 μm; 粉粒 Silt,50~2 μm; 砂粒 Sand,2 000~50 μm.

2.2 拉曼光谱分析

在显微镜下,选择土壤结构体表面 3 个不同颜色和光泽的代表性微区(A、B 和 C)拍照,并进行拉曼光谱采集,如图 2 所示。照片中十字星标识点为拉曼光谱采集点。微区 A 呈褐色,可见丰富的具有珍珠光泽和玻璃光泽的浅色矿物。其拉曼光谱呈一系列连续的宽峰,应是各种土壤矿物(尤其是硅酸盐矿物)的混合拉曼光谱。但该光谱信噪比较低、质量

较差,很难确定矿物的类型。微区 B 总体上呈灰黑色,且具有微弱的玻璃光泽。微区 B 的拉曼光谱与微区 A 的相似,但其相对峰强明显减弱。微区 C 虽呈黑色,但其拉曼光谱仅在 400~800 cm⁻¹ 处有 1 个连续的宽峰,明显不同于微区 B 的拉曼光谱。

常见(氢)氧化锰与(氢)氧化铁主要的拉曼光谱特征峰均集中于 200~800 cm⁻¹。因此,微区 C 处拉曼光谱中 400~800 cm⁻¹ 的连续宽峰可能是多种铁锰矿物的混合光谱。土壤中的(氢)氧化锰常呈黑色,而土壤中的(氢)氧化铁因价态不同常呈红色、红棕色或灰色,据此可以推断微区 C 表面应以氧化锰为主。

2.3 基质和胶膜的矿物组成

由图 3 可见,基质土壤全样的 XRD 图谱中出现较强的石英衍射峰,其次是长石及云母类矿物的衍射峰,这说明其原生矿物中含有较多的石英,长石和云母含量次之。此外,XRD 图谱还出现绿泥石和高岭石的特征峰,但相对峰强较弱,说明基质中还含有少量绿泥石和高岭石。对比基质土壤与胶膜的 XRD 图谱发现,二者的特征衍射峰相似,这说明基质土壤与胶膜的原生矿物组成一致。

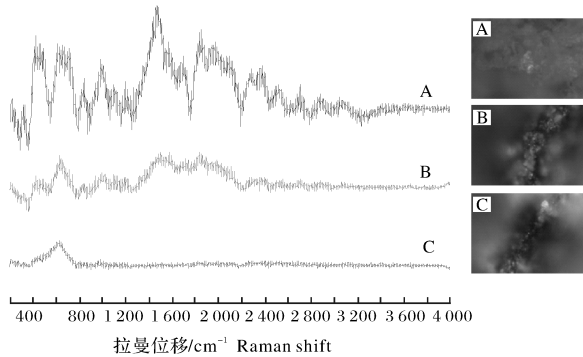


图 2 深色胶膜结构体表面 3 个微区(A、B、C)的拉曼光谱
Fig.2 Raman spectra of the three micro zones (A,B and C) selected from soil ped with dark cutan

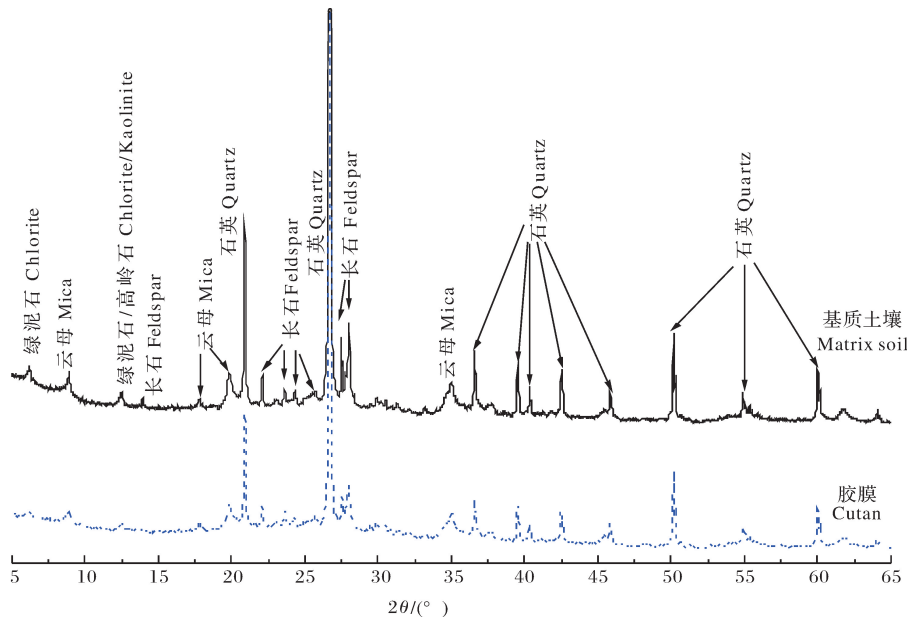


图 3 基质土壤和胶膜全样原生矿物的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of primary mineral in bulk samples of the matrix soil and cutan

土壤中原生矿物向次生粘土矿物的风化、转化过程主要取决于当时的气候条件(温度及降水量)。从基质土壤的不同处理 XRD 图谱(图 4A)可以看出;各处理 XRD 图谱中 1.0 nm 处的衍射峰表明伊利石的存在;相对于 Mg-甘油处理 XRD 图谱,K-25 °C 处理图谱中 1.42 nm 衍射峰相对峰强减弱,并向

高角度收缩使得 1.0 nm 衍射峰的相对峰强增强,这表明蛭石的存在;而在 K-550 °C 处理后仍存在 1.42 nm 的衍射峰,表明绿泥石的存在;相较于其他处理,K-550 °C 处理图谱中 0.71 nm 衍射峰消失,这意味着存在一定量的高岭石。

胶膜粘粒的 XRD 图谱(图 4B)与基质土壤粘粒

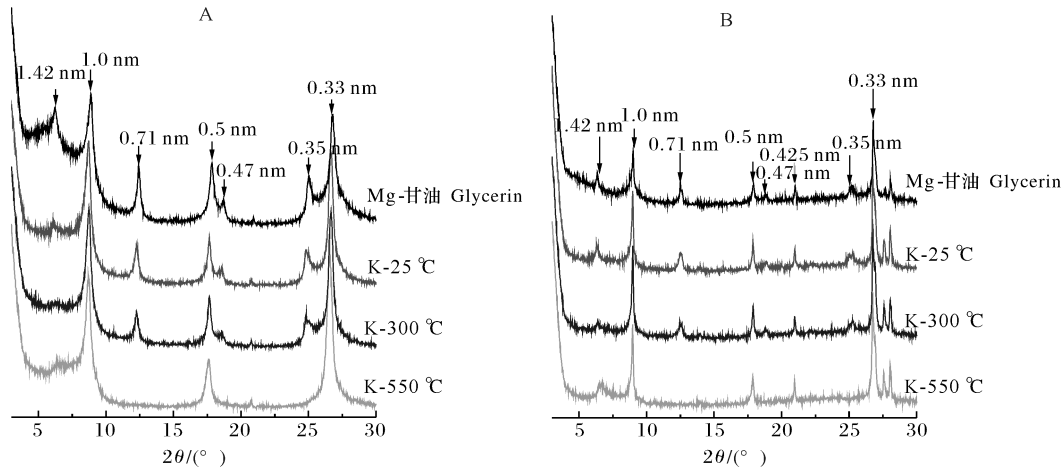


图 4 基质土壤(A)和胶膜(B)粘粒样品定向片的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of orientated clay fractions of the matrix soil(A) and cutan(B)

(图 4A)的相似,说明二者的粘土矿物组成相似。由表 2 可以看出,基质土壤和胶膜粘粒中均以伊利石为主,但基质土壤粘粒中蛭石含量略高于胶膜粘粒。

表 2 基质土壤和胶膜粘粒中层状硅酸盐矿物的组成

Table 2 Phyllosilicate mineral composition of clay fraction from matrix soil and cutan %				
样品 Sample	蛭石 Vermiculite	绿泥石 Chlorite	伊利石 Illite	高岭石 Kaolinite
基质土壤 Matrix soil	15	6	66	13
胶膜 Cutan	7	7	75	11

注 Note: <10%, +; 10%~25%, ++; 25%~50%, +++; >50%, ++++.

表 3 基质与胶膜的元素含量及 Mn/Fe 物质的量的比

Table 3 Major elements as weight percent and Mn/Fe ratio in the matrix soil and cutan									
样品 Sample	SiO ₂ /%	Al ₂ O ₃ /%	Fe ₂ O ₃ /%	MnO/%	MgO/%	CaO/%	Na ₂ O/%	K ₂ O/%	Mn/Fe ¹⁾
基质土壤 Matrix soil (MS)	39.7	27.8	15.3	0.7	4.5	2.3	5.4	4.3	0.04
胶膜 Cutan (C)	33.3	33.1	14.1	3.5	4.7	2.0	5.1	4.2	0.23
C/MS	0.8	1.2	0.9	5.0	1.0	0.9	0.9	1.0	5.8

注 Note: 1)表示 Mn/Fe 物质的量的比。1) indicates Mn/Fe molar ratio.

2.5 不同形态氧化铁的含量

胶膜中 Fe_a 和 Fe_c 的含量分别为 32.9、4.3 g/kg, 显著高于基质土壤(25.6、1.7 g/kg)。铁的游离度

2.4 基质土壤与胶膜的元素组成

基质土壤与胶膜全样的元素组成见表 3。与样品矿物组成一致,基质土壤与胶膜全样的化学组成相似,均以 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 为主,三者总量约占 80%;MgO、CaO、Na₂O 和 K₂O 次之。值得注意的是,胶膜中 MnO 的含量(3.5%)是基质土壤(0.7%)的 5 倍。但是,胶膜中 Fe₂O₃ 的含量与基质土壤中的相当。因此,胶膜的 Mn/Fe 物质的量的比为 0.23,远高于基质土壤(0.04)。这意味着锰比铁更易在土壤孔隙、裂隙中移动,并在胶膜中聚集。与铁相比,武功 S₅₋₁ 胶膜中锰含量较丰富。

(Fe_d/Fe_t)可作为含铁硅酸盐矿物化学风化释放铁的指标。基质土壤中 23.9% 的铁以游离铁的形式存在;而胶膜中 33.3% 的铁以游离铁的形式存在。相

对于基质土壤,胶膜中较高的 Fe_d/Fe_t 比值表明其化学风化作用更强。而胶膜中游离铁的活化度为 13.1%, 约为基质土壤中游离铁活化度(6.6%)的 2 倍。

3 讨 论

铁和锰(氢)氧化物是土壤结核^[20]和胶膜^[9]中常见的矿物成分。还原态铁和锰溶解性增强,易于在土壤剖面中发生迁移,当其再氧化沉淀后易形成结核和/或胶膜^[21-22]。因此,在排水不良的土壤、具有季节性地下水位波动的湿地和水稻土中,易发生铁和锰的迁移和积累^[23]。S₅₋₁ 下部土层(60~140 cm)的粘粒含量明显高于上部土层^[4]。剖面这种颗粒分布与粘粒沿土壤剖面的机械淋溶与淀积有关,并导致容重增大和总孔隙度降低(表 1),从而降低土壤的渗透性。在成土过程中,S₅₋₁ 底部 30~50 cm 厚的坚硬的钙积层可作为“隔水层”^[4]。剖面中的粘化层和钙积层可降低 S₅₋₁ 的水分入渗性能。在 S₅ 发育期间,黄土高原南缘地区的年平均降雨量比现在高约 500 mm,属与亚热带气候类型^[7]。因此,S₅₋₁ 古土壤间层发育期间高的降水量及其自身低的渗透性使得季节性滞水层的形成成为可能。

Fe 和(或)Mn 胶膜中的氧化物通常与有机物以有机-金属络合物的形式迁移^[24],并淀积在粘化层孔隙壁上^[25]。由于地质时期有机质长期的矿化作用,S₅₋₁ 40~80 cm 土层的有机质含量(3.2~4.4 g/kg)(表 1)低于全新世古土壤(S₀, 8 500~3 100 a B.P.,约 10 g/kg)^[3]。但是,该土层有机质含量却是 S₅₋₁ 古土壤间层中最高的,且与深色胶膜分布深度一致。因此,可以推断在饱和土壤水分条件下,S₅₋₁ 中的 Fe²⁺/Mn²⁺ 向下迁移,并在干燥气候条件下发生再氧化,以铁/锰(氢)氧化物形式淀积于土壤结构体表面。

黄土高原南部武功地区 S₅₋₁ 胶膜中的锰含量高于基质土壤中的锰含量,说明胶膜中富含锰(氢)氧化物;而胶膜中 Fe₂O₃ 的含量略低于基质土壤(表 3)。MnO₂-Mn(II)的氧化还原电位为 1.22 V,高于 Fe(III)-Fe(II)的氧化还原电位(0.77 V)^[26-27]。所以,土壤水分变化过程中锰更易发生氧化还原反应,从而更易在土壤发生还原淋溶与氧化淀积。胶膜的 Mn/Fe 物质的量的比为 0.23(表 3),明显低于中国中部亚热带地区土壤中胶膜

Mn/Fe 物质的量的比(0.60~0.85)^[9]。这表明 S₅₋₁ 中铁、锰的分离和积累没有达到亚热带地区典型铁锰胶膜的水平。S₅₋₁ 中形成紧实的粘化层与不透水的钙积层后,才具备铁锰胶膜发育的成土环境条件。因此,S₅₋₁ 中铁锰胶膜的形成发生在成土过程的后期。因此,Mn/Fe 比值较低可能是因为铁、锰分离富集时间较短。Guo 等^[8]的实地调查证实,黄土高原南缘宝鸡地区(N 34°25',E 107°07')S₅₋₁ 中也存在铁锰胶膜。铁锰胶膜广泛分布于关中平原 S₅₋₁ 中,说明黄土高原南缘 S₅₋₁ 发育于亚热带气候条件下。

胶膜中相对较高的 Fe_d/Fe_t 比值表明,胶膜中的化学风化尤其是含铁矿物的风化比基质土壤中的强。但胶膜中的有机质含量和水分含量通常较基质土壤中的高,且晶质氧化铁的形成时间短于基质土壤^[9]。故胶膜的 Fe_o 含量和 Fe_o/Fe_d 比值分别是基质土壤的 2.5 倍和 2 倍。然而,由于铁锰氧化物含量低、结晶性差,氧化铁化学形态分析所反映的胶膜与基质土壤化学风化的差异,并未在矿物组成中得以体现,胶膜(包括全样和粘粒部分)的 XRD 图谱与基质土壤的图谱一致(图 3 和图 4)。

综上所述,粘粒的机械淋溶淀积形成了容重大、孔隙度低的粘化层,降低 S₅₋₁ 的透水性,从而易形成滞水层。这为铁和锰(氢)氧化物的还原淋溶及其再氧化沉淀提供了有利的环境条件。拉曼光谱及元素组成分析结果证实,黄土高原南缘武功地区 S₅₋₁ 中土壤结构体表面的深色胶膜为铁锰胶膜。这表明 S₅₋₁ 发育后期,在季节性淹水条件下发生了周期性的氧化还原过程。然而,S₅₋₁ 胶膜中铁、锰的分离和积累没有达到亚热带地区典型铁锰胶膜的水平,其 Mn/Fe 比值较低。胶膜与基质土壤中 Fe_d/Fe_t 比值所反映出的化学风化差异并未在矿物组成中得以体现。铁锰胶膜的出现进一步证实,在 S₅₋₁ 发育期间黄土高原南缘盛行亚热带气候。本研究结果可从土壤学角度拓展第四纪黄土-古土壤的研究。未来可调查黄土高原 S₅ 古土壤中胶膜的空间分布,并量化胶膜中铁、锰的分异程度,尝试重建该地质时期古气候的空间格局。

参考文献 References

- [1] KUKLA G, AN Z S. Loess stratigraphy in central China[J]. Quaternary science reviews, 1987, 6: 191-219.
- [2] TURPAULT M P, RIGHI D, UTERANO C. Clay minerals,

- precise markers of the spatial and temporal variability of the biogeochemical soil environment[J]. *Geoderma*, 2008, 147(3/4):108-115.
- [3] HUANG C Q, ZHAO W, LIU F, et al. Environmental significance of mineral weathering and pedogenesis of loess on the southernmost Loess Plateau, China[J]. *Geoderma*, 2011, 163(3/4):219-226.
- [4] HUANG C Q, TAN W F, WANG M K, et al. Characteristics of the fifth paleosol complex (S_5) in the southernmost part of the Chinese Loess Plateau and its paleo-environmental significance[J]. *Catena*, 2014, 122:130-139.
- [5] AM Z S, LIU T S, ZHU Y Z, et al. The paleosol complex S_5 in the China Loess Plateau: a record of climatic optimum during the last 1.2 Ma[J]. *Geojournal*, 1987, 15(2):141-143.
- [6] HAN J T, FYFE W S, LONGSTAFFE F J. Climatic implications of the S_5 palaeosol complex on the southernmost Chinese Loess Plateau[J]. *Quaternary research*, 1998, 50(1):21-33.
- [7] ZHAO J B, CAO J J, JING Z D, et al. The fifth paleosol layer in the southern part of China's Loess Plateau and its environmental significance[J]. *Quaternary international*, 2014, 334/335:189-196.
- [8] GUO X L, LIU X M, MIAO S J, et al. Variability of magnetic character of S_{5-1} paleosol (age ~ 470 Ka) along a rainfall transect explains why susceptibility decreased with high rainfall[J]. *Aeolian research*, 2015, 19:55-63.
- [9] HUANG L, HONG J, TAN W F, et al. Characteristics of micromorphology and element distribution of iron-manganese cutans in typical soils of subtropical China[J]. *Geoderma*, 2008, 146(1/2):40-47.
- [10] JONGMANS A G, MULDER J, GROENESTEIJN K, et al. Soil surface coatings at Costa Rican recently active volcanoes[J]. *Soil Science Society of America journal*, 1996, 60(6):1871-1880.
- [11] 安芷生, 魏兰英. 淀积铁质粘粒胶膜及其成因意义[J]. *科学通报*, 1979, 24(8):356-359. AN Z S, WEI L Y. The reason and significance of deposition iron's clay adhesive[J]. *Chinese science bulletin*, 1979, 24(8):356-359 (in Chinese with English abstract).
- [12] GUO Z T, LIU D S, FEDOROFF N, et al. Climate extremes in loess of China coupled with the strength of deep-water formation in the North Atlantic[J]. *Global planetary change*, 1998, 18(3/4):113-128.
- [13] 唐克丽. 武功黄土沉积中埋藏古土壤的微形态及其发生学[J]. *科学通报*, 1981, 26(3):177-179. TANG K L. Micromorphology and genesis of buried paleosol in loess deposits of Wugong County, Shaanxi Province[J]. *Chinese science bulletin*, 1981, 3:177-179 (in Chinese).
- [14] KLUTE A. *Methods of soil analysis, part 1: physical and mineralogical methods*[M]. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1986.
- [15] NELSON D W, SOMMERS L E. *Methods of soil analysis, part 2: chemical and microbial properties*[M]. Madison, WI, USA: American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, 1982.
- [16] DREIMANIES A. Quantitative gasometric determination of calcite and dolomite by using Chittick apparatus[J]. *Journal of sedimentary research*, 1962, 32(3):520-529.
- [17] MCKEAGUE J A, DAY J H. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils[J]. *Canadian journal of soil science*, 1966, 46(11):13-22.
- [18] MEHRA O P, JACKSON M L. Iron oxides removed from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate[J]. *Clay and clay minerals*, 1958, 7(1):317-327.
- [19] PAI C W, WANG M K, WANG W M, et al. Smectites in iron-rich calcareous soil and black soils of Taiwan[J]. *Clay and clay minerals*, 1999, 47(4):389-398.
- [20] TAN W F, LIU F, HU H Q, et al. Elemental composition and geochemical characteristics of iron-manganese nodules in main soils of China[J]. *Pedosphere*, 2006, 16(1):72-81.
- [21] DIXON J B, SCHULZE D G. *Soil Mineralogy with environmental applications*[M]. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2002.
- [22] LIU F, COLOMBO C, ADAMO P, et al. Trace elements in manganese-iron nodules from a Chinese Alfisol[J]. *Soil Science Society of America journal*, 2002, 66(2):661-671.
- [23] SZYMANSKI W, SKIBA M. Distribution, morphology, and chemical composition of Fe-Mn nodules in Albeluvisols of the Carpathian foothills, Poland[J]. *Pedosphere*, 2013, 23(4):445-454.
- [24] ROSS S. *Soil processes: a systematic approach*[M]. London: Routledge Press, 1989.
- [25] ELLIS S, MELLOR A. *Soil and environment*[M]. London: Routledge Press, 1995.
- [26] SPARKS D L, SUAREZ D L. *Rate of soil chemical processes*[M]. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 1991.
- [27] LINDASY W L. *Chemical equilibria in soils*[M]. New York: John Wiley and Sons Inc., 1979.

Characteristics and environmental significance of cutan in S_{5-1} paleosol on southern Chinese Loess Plateau

PENG Jin, LIAN Xia, LI Huiping, HUANG Chuanqin

Ministry of Agriculture and Rural Affairs Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River)/College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract The mineralogy and geochemical composition of the cutan and matrix soil in the S_{5-1} pedon at the Wugong section on the southern Chinese Loess Plateau (CLP) was investigated to provide more insight in the characteristics and environmental significance of the cutan in the S_5 . The broad band between 400-800 cm^{-1} in the Raman spectrum of the dark cutan was attributed to the groups of Fe and Mn hydroxide/oxide. Enrichment of Mn and free iron (Fe_d) in the cutan confirmed the presence of Fe-Mn cutan in the S_{5-1} pedon which signified a periodic reduction under waterlogged conditions during the pedogenesis of S_{5-1} pedon on the southern CLP. The low permeability of S_{5-1} pedon as a result of lessivage of clay fraction characterized by high bulk density and low total porosity made the development of a seasonal perched water table possible. It provided favorable environmental conditions for the formation of Fe-Mn cutan. However, the low Mn/Fe ratio in the cutan indicated that the separation and accumulation of iron and manganese in the S_{5-1} pedon was not up to the level of typical Fe-Mn cutan from subtropical regions. Silicate minerals in the Fe-Mn cutan was almost identical to the matrix soil. The difference of chemical weathering between the cutan and the matrix soil reflected by the Fe_d/Fe_t ratio was not epitomized by the mineralogical composition. The subtropical climate prevailed on the southern CLP during the pedogenesis of S_{5-1} pedon was further confirmed by the occurrence of Fe-Mn cutan.

Keywords Chinese Loess Plateau; paleosol; cutan; matrix soil; pedogenesis; pedogenic environment; mineralogy; geochemistry; paleoclimate

(责任编辑:赵琳琳)