

石笋有机质碳同位素组成研究的进展与挑战

薛 刚^{1,2}, 蔡演军^{1,3}, 程 鹏^{1,4}, 马 乐¹, 成 星^{1,2}

1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 西安交通大学 全球环境变化研究院, 西安 710054

4. 西安加速器质谱中心, 西安 710061

摘 要: 洞穴石笋因其精准的定年和蕴含的多种代用指标, 已成为古气候和古环境变化研究的重要载体之一。在石笋研究的多种代用指标中, 碳酸盐碳同位素由于受到多重因素的影响, 应用其重建过去环境变化历史一直局限在少数几个研究地点。洞穴上覆土壤有机质是洞穴石笋中有机质的重要来源, 除此之外, 洞穴原位产生的微生物及基岩中的有机质也有贡献。由于主要继承了地表植被和土壤有机质的同位素组成, 石笋有机质碳同位素组成的时间序列能够很好地指示地表植被的演变及土壤过程的变化。本文对石笋有机质碳同位素组成的研究现状进行了综述, 介绍了最新建立的石笋有机质碳同位素组成分析方法, 并指出应用这一指标研究环境变化需要解决的关键问题和未来面临的挑战。

关键词: 石笋; 有机质; 碳同位素组成; 环境变化

Progress and challenge of organic carbon isotope composition research in stalagmite

XUE Gang^{1,2}, CAI Yanjun^{1,3}, CHENG Peng^{1,4}, MA Le¹, CHENG Xing^{1,2}

1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Institute of Global Environmental Change, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054, China

4. Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center, Xi'an 710061, China

Abstract: *Background, aim, and scope* Speleothem has been one of the most important geological archives for reconstructing the paleoclimate and paleoenvironment because of multiple advantages, such as, absolute ages, high-resolution proxies. Many speleothem oxygen isotope composition sequences have been reconstructed by researchers around the world, they provided abundant scientific data for exploring local and global climate and environment change. However, the carbon isotope composition of carbonate has uncertainties to understand the changes of climate and environment due to the multiple affecting factors like the types and density of vegetation,

收稿日期: 2018-04-01; 录用日期: 2018-06-17; 网络出版: 2018-06-26

Received Date: 2018-04-01; Accepted Date: 2018-06-17; Online first: 2018-06-26

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFA0603401); 黄土与第四纪地质国家重点实验室重大项目; 黄土与第四纪地质国家重点实验室开放基金 (SKLLQG1723)

Foundation Item: National Key Research and Development Program of China (2017YFA0603401); Key Project of State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology; Open Fund of State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology (SKLLQG1723)

通信作者: 蔡演军, E-mail: yanjun_cai@ieecas.cn

Corresponding Author: CAI Yanjun, E-mail: yanjun_cai@ieecas.cn

引用格式: 薛 刚, 蔡演军, 程 鹏, 等. 2019. 石笋有机质碳同位素组成研究的进展与挑战 [J]. 地球环境学报, 10(2): 105–115.

Citation: Xue G, Cai Y J, Cheng P, et al. 2019. Progress and challenge of organic carbon isotope composition research in stalagmite [J]. *Journal of Earth Environment*, 10(2): 105–115.

soil process and vadose zone process or other environment factors, thus it only be applied to reconstruct past climate and environment change in few and specific study sites. Inversely, organic carbon isotope composition of stalagmite has significant potential and advantages that straight reflects the information of organic matter from overlying karst system. Although the organic carbon research still exists some problems on the source and content of organic matter, analytical technique and interpretations of organic proxies, yet there were two organic carbon isotope composition sequences have been published in recent years and provided practical and useful analytical technique. In this study, we reviewed and introduced the source of stalagmite organic matter, the advantages of organic matter proxies, and the development of analytical technique according to the published research, and we also proposed the key problems and future challenges on organic matter proxies research in speleothem.

Materials and methods In this study, our stalagmite sample was collected from Xiaosumang Cave, Qinghai. We ground a portion of our study sample being the homogenized powder. The sub-samples were firstly and completely digested by phosphoric acid solution to remove the inorganic carbon. Once the digestion was complete, the residual solution and oxidant (50 mL super clean water + 2.0 g $K_2S_2O_8$ + 100 μ L H_3PO_4) were processed with vacuum. After that, the organic carbon was oxidized to CO_2 by oxidant in high temperature (95°C). At last, the CO_2 was purified in off-line vacuum system and subsequently measured by Isotope Ratio Mass Spectrometer.

Results The stalagmite organic matter has specific advantages to reconstruct the paleoclimate and paleoenvironment, the study of its isotope composition is attracting attentions increasingly. There were two studies have displayed corresponding organic carbon isotope composition sequences and analytical techniques (Blyth et al, 2013b; Li et al, 2014), they proposed that the organic carbon isotope composition possibly affected by soil microbe, temperature and precipitation. Even so, there are some problems still need to be solved or developed: (1) clarify the source of organic matter, it possibly derived from epikarst soil layer, cave microorganism or vadose zone, and (2) the low amount of organic matter in stalagmite, the scientists had summarized that the organic carbon only is 0.01%—0.3% of total carbon (Blyth et al, 2016). (3) A comprehensive and ideal analytical technique need to be developed. In this study, we developed a new method which is modified from a useful analytical technique (Lang et al, 2012) to study the organic carbon isotope composition, the results show that the $\delta^{13}C_{org}$ varies between -22.1‰ and -22.6‰ , the standard deviation is 0.2‰.

Discussion The published researches had shown two Holocene organic carbon isotope sequences which ascribe the variations of organic carbon isotope composition to microbial activities due to the respiration and degradation, changes in temperature and precipitation. To better understand the organic carbon isotope composition, it is crucial to clarify the source of organic matter in speleothem. By using multiple method, such as luminescence lamina character, monitor experiment and IR analyses, the organic matter is thought to be mainly derived from epikarst soil zone, however, by analyzing the biomarker, some studies proposed that the organic matter possibly comes from in-cave. Thus, clarifying the source of organic matter is still need to be further studied.

Conclusions This paper reviewed the progress of research on stalagmite organic carbon isotope composition: discussing the possible source of organic matter in speleothem, summarizing the affecting factors and implications of organic carbon isotope composition. We also analyzed some important problems in this research area and provided some possible solutions for low abundance organic matter in speleothem and the source of organic matter. Furthermore, this paper also reviewed analytical techniques from different studies, and pointed out the challenges in the field of organic matter of speleothem. Most importantly, we provided a practical method and measured the organic carbon isotope composition of our study sample.

Recommendations and perspectives The organic carbon isotope research in speleothem is an important work, to avoid or solve some problems, (1) we need to further create or improve analytical technique to reduce the sample size and obtain higher resolution organic carbon isotope proxy. (2) To distinguish the source of organic matter, we speculate that liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS)

technique possibly can be used. (3) To better understand the implications of organic carbon isotope composition, we need to further enhance the monitoring work in karst system.

Key words: stalagmite; organic matter; carbon isotope composition; environment change

石笋是研究过去气候和环境变化的重要地质载体,对于认识区域和全球气候变化可提供关键的代用指标序列。例如:现代观测研究表明洞穴内部滴水的 $\delta^{18}\text{O}$ 与洞穴外部大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 之间存在很好的关联(Ayalon et al, 1998),其变化很好地响应了区域内大气降水 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化(Yonge, 1985)。因此,与滴水 $\delta^{18}\text{O}$ 密切相关的石笋碳酸盐的 $\delta^{18}\text{O}$ 就成为重建过去降水 $\delta^{18}\text{O}$ 、研究古水文气候变化的重要气候代用指标。目前,石笋研究在全世界范围内广泛开展,包括:亚洲季风区(Wang et al, 2001)、北美(Lachniet et al, 2014)、欧洲(Drysdale et al, 2009)、中亚(Cai et al, 2017)、青藏高原(Cai et al, 2010a, 2012; 蔡演军和秦世江, 2012)、热带(Griffiths et al, 2010)等地区。至今,洞穴石笋因其能准确定年(Edwards et al, 1987; Shen et al, 2002; Richards et al, 2003; Cheng et al, 2013)、沉积连续、记录时间长、精度高并且记录完整(McDermott, 2004)等优势,已经成为与海洋沉积、极地冰芯和中国黄土等并列的研究过去气候和环境变化的重要地质载体。

石笋中可提取多种代用指标用于气候和环境变化研究,而且不同代用指标可反映气候和环境变化的不同方面。例如:石笋微层厚度在一定程度上可以指示温度的变化(Tan et al, 2003, Tan et al, 2013);微量元素能够很好地响应温度、湿度变化(Treble et al, 2003, 2005; Fairchild et al, 2009; Tan et al, 2014);而灰度可能与有机质的分布及降水、温度作用有关(Qin et al, 1998; 张德忠等, 2011; 马乐等, 2015);在荧光发光研究中,荧光波长及强度与上覆土壤中植被类型、土壤类型及有机物腐殖度有关(Baker et al, 1998, 1999)。

在石笋诸多的代用指标中,碳酸盐碳同位素组成一般被认为与地表植被相关。这主要是因为石笋碳酸盐中的碳主要源于土壤中由植物呼吸或植物残体分解产生的 CO_2 。 C_3 和 C_4 植物的光合路径不同会导致植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 之间存在着差异,并且植被密度的变化也会导致碳同位素的变化,进而影响石笋碳酸盐碳同位素的组成(Genty et al,

2006; Zhang et al, 2015)。然而越来越多的研究表明,碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 的解译存在着较大不确定性,包括温度、上覆土壤中水是否与 CO_2 达到平衡、土壤湿度、洞穴系统的开放与封闭、是否发生前期沉积、石笋形成过程中是否处于平衡状态等多种因素,均可造成碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化。因此,无机碳酸盐碳同位素组成这一代用指标并没有得到广泛的应用,仍需要开发更为直接和可靠的指标来指示植被变化。

石笋中有机质的主要来源为地表土壤和植被,且在洞穴渗流水的运移过程中很难发生改变,忠实地继承了地表植被、土壤中有有机质的基本信息,在重建古气候、古植被变化、土壤过程方面具有独特的优势。至今,石笋中有机质的研究主要集中在荧光微层、生物标志化合物、有机质碳同位素三个方面。最早在1954年,洞穴碳酸盐沉积物中的发光物质被指出可能是由于其中有机物质受激发所形成的(Gilson et al, 1954)。随后的研究表明:这种荧光物质可能是和渗流水一起运移并保存在石笋碳酸盐中的洞穴上覆土壤中的有机质(White and Brennan, 1989; Shopov et al, 1994; Rameseyer et al, 1997)。Baker et al (1993)通过对英国的石笋进行TIMS铀系测年,同时对荧光发光微层进行计数,发现在误差允许的范围内,荧光发光微层数与铀系测年结果一致。另一方面,荧光的波长也可指示不同的植被类型,当植被类型为沼泽时,荧光吸收及发射波长都是最高的,但当植被类型为干草地或林地时,荧光波长最短(Baker et al, 1998)。

作为石笋有机质研究的一个重要内容,石笋中生物标志物的研究也受到各国研究者的重视。Xie et al (2003)于2003年对湖北清江和尚洞石笋中的生物标志物进行了研究,随后石笋生物标志物工作便陆续开展(谢树成等, 2005; Blyth et al, 2007, 2010, 2011, 2015; Rushdi et al, 2011; Yang et al, 2011),并取得了一些认识,例如:利用石笋不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸的比值鉴别出了冷事件H1(谢树成等, 2005),用正构烷烃 $\text{C}_{27}/\text{C}_{31}$ 的比值反映植被类型的变化(Blyth et al,

2007, 2011) 等等。最近, 随着化学分析及仪器测试技术的发展, 研究者能够对微量的有机质进行分析, 石笋中有机质的碳同位素组成开始受到研究者的关注。例如: Blyth et al (2013a, 2013b) 建立了石笋中非挥发性酸溶有机质的液相色谱-质谱分析方法, 显著减少了石笋有机质碳同位素组成分析所需的样品量, 并初步对比分析了石笋碳酸盐碳同位素、石笋中非挥发性酸溶有机质碳同位素和有机单体化合物烷烃 C_{25} 的碳同位素组成, 探讨了有机质碳同位素组成的气候和环境意义。与此同时, Li et al (2014) 也通过对中国湖北和尚洞石笋中的酸溶有机质进行碳同位素组成分析, 重建了过去 9000 年酸溶有机质碳同位素组成变化的时间序列, 讨论了其气候和环境意义。

尽管石笋有机质碳同位素组成指示环境变化具有很好的潜力, 但存在的一些问题使之仍难以广泛分析和应用。首先, 超低的有机质含量便是最为突出的一个问题。已有研究总结显示: 石笋中有机碳占总碳量的 0.1‰—3‰ (Blyth et al, 2016), 相对于碳酸盐中无机碳的含量来说, 利用其做有机质碳同位素组成的研究 (Blyth et al, 2013a, 2013b) 是非常困难的。其次, 有机质来源仍需进一步的解析。石笋中有机质的来源虽然已经大体上确认来源于土壤、洞穴内部及基岩, 但它们的贡献比例依然模糊, 对石笋有机碳同位素进行解译尚没有一个统一的认识, 还需要进一步探索。另外, 测试分析的实验方法也亟需验证和统一。不同实验方法获得的结果还存在差异, 进一步优化或创新石笋有机质碳同位素组成分析的实验方法也非常必要。因此, 有关石笋有机质碳同位素组成研究的成果并不多。

本文通过对石笋有机碳同位素组成的研究进展进行系统阐述, 分析目前存在的问题以及不同研究者在分析方法方面的探索和尝试, 指出未来面临的挑战以及可能取得突破的方向等。

1 石笋有机质来源

有机质广泛存在于岩溶洞穴石笋中, 并且随着石笋有机质研究的不断深入, 认为其来源可能包括洞穴上覆土壤动植物、洞穴原位产生 (微生物) 及少量基岩的贡献 (Xie et al, 2003; 谢树成等, 2005; Blyth et al, 2008, 2016; Li et al, 2014)。在中国首次发现石笋微层的文章中, 刘东生等 (1997) 报道了荧光微层, 这种微层中的荧

光物质被认为可能是源于洞穴上覆土壤中的有机质 (White and Brennan, 1989; Shopov et al, 1994; Rameseyer et al, 1997) 且主要是由低分子量的富里酸所贡献的 (Rameseyer et al, 1997)。Baker et al (1999) 对英国洞穴中的两个石笋进行了分析, 发现 88% 的年份具有发光微层, 有 10 个年层出现了双峰结构, 而这种结构的出现间隔在 4—5 个月, 且在月平均降水和日平均降水较高的情况下出现。由于强降水可以将上覆土壤中的有机质带入石笋当中, Baker et al (1998) 据此认为这些石笋中的有机质主要来源于地表土壤, 而且有机质的荧光发射波长与平均年降水量有关。此后, van Beynen et al (2001) 指出洞穴碳酸盐中有机质主要由三部分组成: 颗粒有机质、富里酸、胡敏酸, 并且发光的部分不是颗粒有机质, 因为颗粒有机质自我吸收会对荧光有抑制作用; 而在富里酸与胡敏酸之间, 由于富里酸含量较高, 其被认为是荧光的主要贡献者。通过进一步的分析, van Beynen et al (2002) 认为石笋中荧光层是在研究地区多雨的春季, 降水冲刷/淋滤土壤有机质并携带其进入洞穴后沉积形成。通过对北京石花洞滴水进行观测, 班凤梅等 (2005) 也发现滴水中的荧光物质很可能在多雨的秋末初冬形成, 说明石笋中有机荧光物质的运移很可能与降水作用有关。Liao et al (2018) 在近期的研究中也提出降水是岩溶含水层可溶有机质浓度最重要的决定因素, 进而揭示了地表土壤有机质对石笋中有机质的贡献。最近, Li et al (2014) 利用红外光谱对洞穴上覆土壤、滴水、石笋中的酸溶有机质进行对比, 进一步确认了石笋中酸溶有机质主要来源于土壤, 且主要由富里酸贡献。

另一方面, 研究表明洞穴内部也存在着微生物, 且微生物物种非常丰富 (Epure et al, 2014; Wu et al, 2015), 这为来源于洞内微生物的石笋有机质提供了基本条件。尽管 GDGTs 在石笋中的含量非常少, 但是在和尚洞石笋中依然发现了与土壤中分布形式不同的类异戊二烯 GDGTs, 说明这种有机物很可能来源于洞内微生物 (Yang et al, 2011)。另外, Blyth et al (2014) 通过对比五个不同洞穴上覆土壤和洞穴沉积物中 GDGTs 的组成, 发现明显不同。Baker et al (2016) 利用一个灌溉试验, 通过分别检测土壤、滴水及洞穴沉积物样品中的 GDGTs 组成, 发现洞穴沉积物中的 GDGTs 组成与土壤和滴水中的都不尽相同。在最近的研究

究中, Huguet et al (2018) 也提出 GDGTs 主要来源于洞内石笋原位产生, 尽管不能排除上覆土壤对石笋中的贡献。除了 GDGTs 的证据外, 黄咸雨等 (2007) 通过对洞内滴水、上覆土壤及石笋中的脂肪酸进行分析得知: 土壤、滴水、石笋中的分布有差异, 并认为虽然有机质主要来源于土壤, 但是也有地下水微生物及洞穴原地微生物的贡献。而蒲阳等 (2006) 将湖北清江流域和尚洞洞顶土壤与洞内石笋中的单甲基支链烷烃和烷基环己烷进行对比, 发现土壤中单甲基支链烷烃和烷基环己烷的分布与石笋样品中呈现相似的分布模式 (但烷基环己烷在土壤和石笋中主峰碳数有所变化, 高碳数部分与低碳数部分的相对含量也有所不同), 说明石笋中的这两种物质有可能来自洞穴滴水携带的土壤中的物质, 但由于支链烷烃与烷基环己烷这两种生物标志化合物被认为与微生物的作用紧密相关 (Summons et al, 1988), 也不能排除洞内微生物的贡献。上述研究说明了石笋有机质不仅来源于上覆土壤的高等植物的贡献, 也可能来源于洞内的微生物源。

在这种情况下, 在研究石笋有机质的过程中, 对不同的研究内容应考虑不同碳的来源。在有机质碳同位素组成示踪环境变化方面, 有机质单体同位素便需考虑不同的来源。例如: 石笋中的长链正构烷烃主要来源于洞穴上覆土壤中植被残留的有机质信息, 其同位素值可以直接反演植被的变化; 石笋中的 GDGTs 可能主要来源于洞内微生物, 其同位素可以反映洞内的信息。然而, 对于研究石笋中总有机质碳同位素来说, 大多数物质还是源于洞穴上覆土壤, 有限的来源于洞内或渗流区, 其同位素信息基本反映了洞外有机质的信号 (Li et al, 2014; Blyth et al, 2016)。

2 洞穴石笋有机质碳同位素组成及其环境意义

无机碳酸盐碳同位素组成从土壤到洞穴的过程中很容易受到洞穴系统多种因素的干扰, 这使得其气候和环境意义不明确, 其可能指示植被类型的变化 (Dorale et al, 1998; Denniston et al, 2000)、植被密度的变化 (Genty et al, 2003, 2006; Zhang et al, 2015)、渗流系统及洞穴内部的环境变化 (Baker et al, 1997)、生物活性 (Quade et al, 1989; Amundson et al, 1998)、基岩贡献比例 (Dulinski and Rozanski, 1990) 等

等。在测试方法上, 尽管无机碳酸盐碳同位素的实验流程和测试过程十分快速、便捷, 仅需微克级的碳酸盐粉末便可直接利用同位素质谱仪进行测试, 但是由于其环境意义的不确定性, 应用十分有限。与无机碳酸盐碳同位素不同的是, 有机质携带的信息在渗流水整个迁移的过程中几乎不会发生改变, 能够保存地表土壤和植被原有的碳同位素组成信息, 避免了一些无机碳酸盐碳同位素响应气候的不确定因素, 并记录地表气候和环境变化。但是由于石笋中有机质含量低及技术手段不成熟的问题, 有机质碳同位素的研究并未广泛开展。不过石笋有机质碳同位素研究的开展能够弥补碳酸盐碳同位素受多重因素影响的缺陷, 为古环境和古气候演变提供更有效的途径。例如: 长链正构烷烃是一种简单的非极性脂肪族碳氢化合物, 一般被认为是一种稳定的、在沉积物中能够继承并完好保存植被信息的生物标志化合物 (郑艳红等, 2005; Castañeda et al, 2011)。Blyth et al (2007) 对石笋中不同碳数的长链正构烷烃进行了分析, 发现长链正构烷烃中 C_{27}/C_{31} 的比值与植被的覆被类型有着非常紧密的关系。利用这种关系对苏格兰 2000 年以来的石笋进行了序列分析, 并与此地区已有的孢粉记录进行对比, Blyth et al (2011) 进一步说明石笋中长链正构烷烃 C_{27}/C_{31} 的比值能够揭示在此时间段内植被在草本与木本间的转换情况。在后续的工作中, Blyth et al (2013b) 又对此石笋中非挥发性有机碳 (non-purgeable organic carbon, NPOC) 的碳同位素进行了分析, 将 NPOC 的 $\delta^{13}C$ 值与该石笋的方解石 $\delta^{13}C$ 、 C_{25} 的长链正构烷烃 $\delta^{13}C$ 以及长链正构烷烃的 C_{27}/C_{31} 比值进行对比, 发现这类有机碳的 $\delta^{13}C$ 在 -20.1‰ 到 -26.5‰ 之间变化, 并随着环境的变化其 $\delta^{13}C$ 值和无机碳 $\delta^{13}C$ 的值都会随之产生波动, 且 NPOC 的 $\delta^{13}C$ 值与方解石的 $\delta^{13}C$ 值为负相关关系。可能是由于微生物会优先利用有机质中的 ^{12}C , 当微生物活性变弱时, 有机物被利用的 ^{12}C 减少, 微生物呼吸作用所产生的 ^{12}C 减少, 因而无机碳 $\delta^{13}C$ 偏正, 而有机碳同位素偏负。这说明石笋中生物标记物、有机单体及其碳同位素组成具有反演洞穴上覆植被变化的巨大潜力。

在石笋酸溶有机质 (acid solved organic materials, ASOM) 同位素的研究当中, Li et al (2014) 对洞穴顶部土壤、渗流水以及石笋中的

酸溶有机质进行了系统分析,并将石笋酸溶有机质 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ASOM}}$ 与温度和降水进行了对比。这一研究发现:在土壤中,可溶解有机质可分为两类(亲水基、疏水基),且亲水基的碳同位素值比疏水基碳同位素偏重;对比结果显示 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ASOM}}$ 与温度呈现负相关,由于疏水基物质不易被微生物降解,在较高温度下,可加强微生物降解亲水基有机物,导致了亲水基/疏水基比值降低和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ASOM}}$ 偏负;同时降水也对 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ASOM}}$ 有所影响,当降水减少处于干旱条件下,有机物质在土壤中保留时间加长,很可能被微生物降解,使得亲水基/疏水基比值降低及 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ASOM}}$ 偏负。因此, $\delta^{13}\text{C}_{\text{ASOM}}$ 也是一种有潜力对古气候、古生态(温度、降水、土壤过程)等进行探究的指标。

尽管在生物标志物、有机单体同位素组成和酸溶有机质碳同位素组成的研究上有了突破(Xie et al, 2003; Blyth et al, 2013b; Li et al, 2014),石笋有机质及其同位素组成的研究,还需进一步探索并研发新的分析方法。因为就其所需的样品量来说,若石笋样品有机质含量比较低,分析生物标志物所需碳酸盐的含量大约为 20 g,甚至有时需要 70—100 g(Xie et al, 2003; Blyth et al, 2013b),几乎是某些较小样品的一半。另一方面,由于有机质含量低的问题还可能导致分析结果无法进行重复性检测。因此,有研究者提出石笋中有机单体碳同位素目前尚不能够开展广泛的分析和研究,也由于无法重复检验而不宜过多解译。当然,对于有机质含量高的样品或者可采样品较大的石笋样本而言,有机单体碳同位素组成的分析和研究还是值得进一步探究的(Blyth et al, 2013b)。

3 石笋有机质碳同位素组成分析方法

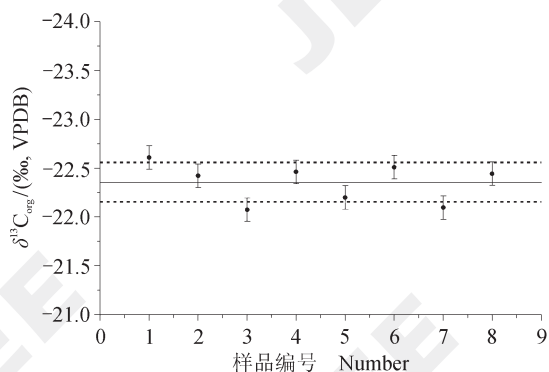
在目前石笋有机碳同位素研究并不多的情况下,有研究提出利用液相色谱-同位素质谱联用法(LC-IRMS),该方法仅利用 100—200 mg 的石笋粉末就可以进行分析(Blyth et al, 2013a),虽然相对于传统碳氧同位素测试方法来说样品量已经很大,但是鉴于现有技术和有机质含量的局限性及与生物标志物碳同位素的对比显示,这种方法具有很大的潜力。该方法主要是用磷酸将石笋粉末进行消化处理,在真空条件下把无机碳所产生的 CO_2 去除。将磷酸和过硫酸钠分别作为催化剂和氧化剂在 99.9 °C 的高温下与样品反应

5 min,可以将石笋中的有机碳氧化产生 CO_2 ,从而进行有机碳同位素的测定。而这种方法(LC-IRMS)也为石笋有机碳同位素序列分析提供了强大的支持(Blyth et al, 2013a, 2013b)。

另一种方法是利用元素分析仪-同位素质谱联用在高温条件下将酸溶有机碳氧化。这种方法是利用盐酸将碳酸盐粉末进行消解后,利用离心机取其上清液作为酸溶有机质。上清液在 60 °C 条件下变干之后,使用氧化铬作为氧化剂在 1000 °C 下利用元素分析仪-同位素质谱联用将酸溶有机碳氧化成 CO_2 进行同位素分析(Li et al, 2014)。由于这种方法在前处理过程中没有去除多余的盐酸和 CaCl_2 ,在元素分析仪的高温氧化过程中, CaCl_2 和 SiO_2 反应,产生 HCl 气体,会对石英炉管和仪器造成损伤和影响,同时,这种分析方法需要的样品量稍大,约为 2 g,也较难在石笋研究中广泛开展。

为减少石笋有机碳同位素组成分析所需的样品量以及其他干扰和影响,本文对新方法进行了探索,以较小样品量分析石笋中酸溶有机质碳同位素组成。新方法参考了 Lang et al (2012) 对微克级可溶有机碳稳定同位素的分析方法,该方法的分析精度 $<0.4\text{‰}$,在此基础上做了适当的修改以适用于石笋有机碳同位素研究。新的分析方法首先是利用磷酸与石笋粉末样品进行反应,去除无机碳酸盐,再将过硫酸钾作为氧化剂($2.0\text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 50\text{ mL H}_2\text{O} + 100\text{ }\mu\text{L H}_3\text{PO}_4$)与磷酸消解后的样品在 95 °C 条件下进行氧化反应产生 CO_2 ,将氧化反应产生的 CO_2 收集纯化后,在气体稳定同位素质谱仪上进行测试分析,获得石笋有机质的碳同位素组成。

本文采用这一新方法对青海省玉树自治州小苏莽洞穴石笋研磨粉碎并混合均匀的粉末样品(有机碳含量大约为 $0.1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)进行分析,发现这些样品的有机质碳同位素组成,也就是 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 值变化范围为 -22.1‰ — -22.6‰ ,8 个样品的标准差为 0.2‰ (图 1),具有较好的一致性。这一方法需要的石笋粉末样品仅为 $\sim 500\text{ mg}$,能够在大多数石笋样本上开展较高分辨率的分析。另外,在分析现代样品有机质碳同位素组成及确定石笋有机质碳同位素组成的气候和环境意义的基础上,开展时间序列的分析和研究,为重建古环境和古植被变化提供新的记录。



误差棒为同位素质谱仪器测试误差;虚线为数据标准差。

The error bar is the test error of the isotope mass spectrometer; the dash line is standard deviation of data.

图1 青海小苏莽洞均质石笋粉末有机碳同位素
Fig.1 The bulk organic carbon isotope of homogenized stalagmite powder in Xiaosumang Cave, Qinghai

4 石笋有机质碳同位素研究中存在的问题及前景

4.1 有机质含量的问题

尽管石笋中含有不同类型的有机质且能够反映地表气候、植被和土壤等的变化(Xie et al, 2003),但石笋有机物方面的研究远少于碳酸盐碳、氧同位素方面的研究,主要由于石笋中有机质含量较低。石笋中的有机碳含量仅占总碳量的0.1‰—3‰,获得分析所需的样品量,需要大量的碳酸盐样品,且前处理过程有一定难度,比如:完全去除无机碳、避免污染等(Li et al, 2014; Blyth et al, 2016)。虽然近些年研究者们已经探索出了一些方法(Blyth et al, 2013a, 2013b; Li et al, 2014),但是其有机碳同位素序列时间分辨率比较低,且需要更进一步地对有机碳同位素含义加以解释。今后还需要建立更为便捷、可靠,便于推广和操作的分析方法,以减少样品量,为获得可靠的高分辨率有机质碳同位素组成数据提供技术支撑。

4.2 有机质来源的问题

探明有机质来源是非常重要的,只有探明了有机质的来源才能够通过有机物揭示与之对应的古气候、古生态信息。尽管洞穴上覆土壤中有机质是石笋内有机质的重要来源,但石笋中有机质还可能来源于洞穴内部、地下水、洞穴基岩(Li et al, 2014; Blyth et al, 2016)。因此,为更好地反演

古气候、植被、生态等信息,探明每部分有机质具体贡献的比率是非常关键的。因此,开展石笋有机质碳同位素组成的分析和研究,还需要应用多种方法对有机质来源进行确认,例如:Li et al (2014)运用红外光谱法对洞穴上覆土壤、基岩、滴水及石笋样品分别进行了分析,揭示了石笋中酸溶有机质主要来源于土壤。另外,利用液相色谱-质谱联用对载体中有机质分子分布情况的异同进行对比或许也可以区分有机质的来源。例如:通过鉴别土壤、基岩、石笋中有机质分子的分布情况对石笋中有机碳来源进行判断。除此之外,由于不同类型生物的C/N值以及长链正构烷烃碳数分布不同(Cranwell et al, 1987; Rielley et al, 1991; Meyers, 1994, 1997; Xie et al, 2003; Blyth et al, 2007),也可通过石笋、土壤、基岩等载体中的C/N比或长链正构烷烃碳数的分布指示石笋中有机碳来源,尽管氮元素和长链正构烷烃在石笋中的含量可能会特别低(Blyth et al, 2007)。

4.3 有机质响应环境的问题

虽然已有结果表明洞穴上覆土壤中的有机物质是石笋中有机质的重要来源(Li et al, 2014; Blyth et al, 2016),但被水携带进入洞穴的有机质是否能够完全体现土壤中植被信息尚不明确,因为在土壤过程中,微生物的作用或许会在一定程度上对有机质碳同位素进行改造且温度和降水会共同作用于有机质碳同位素组成的变化(Blyth et al, 2013b; Li et al, 2014)。另外,无论是外部环境作用还是在喀斯特整个渗流系统中,是否还有其他因素对有机质碳同位素产生影响也并不清楚。不过最近的一项研究表明:从地表到洞内的过程中,可溶有机质的组成可能会受到矿物表面的吸附以及微生物的改造而发生改变(Lechleitner et al, 2017)。除此之外,目前还没有开展洞穴现代沉积物中有机质碳同位素的监测工作,其与现代植被的关系也尚不清楚。今后的研究中还需要进一步加强整个洞穴系统中有机质及其同位素组成的系统监测研究,为正确解译石笋有机质碳同位素组成提供可靠的机理。

5 结论

石笋有机质碳同位素直接继承地表植被、土壤等有机质碳同位素组成的信息,在重建古气候、古植被变化、土壤过程方面具有独特的优势,是

一种新兴的气候和环境代用指标。近期已有少数研究建立了石笋有机质碳同位素组成分析方法,并以不同的时间分辨率重建了全新世石笋有机碳同位素序列,探讨了植被类型变化、温度、降水等气候条件对有机碳同位素组成变化的影响机理(Blyth et al, 2013b; Li et al, 2014)。本文对石笋有机碳同位素组成的研究进展进行了系统阐述,探讨了石笋中有机质来源的几种可能,包括洞穴上覆土壤、洞内微生物及基岩的贡献;分析了石笋有机碳同位素组成的影响因素。本文还对目前研究中可能存在的问题进行了分析,就如何解决石笋中有机质含量低的问题、如何确定石笋中有机质的来源、如何对石笋中有机碳同位素更好地解译都进行了探讨,并提出了可能解决此类问题的研究方向。本文也归纳了不同研究者在石笋有机碳同位素分析方法方面的探索和尝试,并指出了未来面临的挑战,以及可能取得突破的方向等。更为重要的是,本文应用新方法对青海小苏莽石笋样品进行了有机碳同位素的测试和分析,初步验证了这一方法的可行性,为广大研究者提供了另一种可靠的实验分析方法来建立石笋有机碳同位素组成变化序列。然而,如文中所述,由于石笋中有机质含量低、有机质不同来源的贡献不甚明确、有机质碳同位素组成响应环境的过程也不清楚,今后还应该在这些方面进一步探究,以完善有机碳同位素反演古环境信息的准确性及可靠性。

参考文献

- 班凤梅, 潘根兴, 王新中. 2005. 北京石花洞石笋微层层面有机物质的形成时间及机理初探 [J]. *第四纪研究*, 25(2): 265–268. [Ban F M, Pan G X, Wang X Z. 2005. Timing and possible mechanism of organic substances formation in stalagmites laminae from Beijing Shihua Cave [J]. *Quaternary Sciences*, 25(2): 265–268.]
- 蔡演军, 秦世江. 2012. 气候变化对降水稳定同位素组成定量重建古高度的影响——洞穴石笋研究的新认识 [J]. *地球环境学报*, 3(1): 705–711. [Cai Y J, Qin S J. 2012. The uncertainty associated with the climate change in the stable isotope based paleoaltimetry: the new insights from the study of stalagmites [J]. *Journal of Earth Environment*, 3(1): 705–711.]
- 黄咸雨, 蒲阳, 崔景伟, 等. 2007. 湖北清江和尚洞洞穴滴水脂肪酸分布特征及其古生态意义 [J]. *第四纪研究*, 27(3): 401–407. [Huang X Y, Pu Y, Cui J W, et al. 2007. Distributions of fatty acids in the drip water at Heshang Cave, Hubei Province and their ecological implications [J]. *Quaternary Sciences*, 27(3): 401–407.]
- 刘东生, 谭明, 秦小光, 等. 1997. 洞穴碳酸钙微层理在中国的首次发现及其对全球变化研究的意义 [J]. *第四纪研究*, 17(1): 41–51. [Liu T S, Tan M, Qin X G, et al. 1997. Discovery of microbedding in speleothems in China and its significance in the study of global change [J]. *Quaternary Sciences*, 17(1): 41–51.]
- 马乐, 蔡演军, 秦世江. 2015. 贵州七星洞石笋记录的最近 2300 年气候和环境变化 [J]. *地球环境学报*, 6(3): 135–144. [Ma L, Cai Y J, Qin S J. 2015. A high resolution paleoclimate record of the last 2300 years in stalagmite QX-3 from the Qixing Cave, Guizhou Province [J]. *Journal of Earth Environment*, 6(3): 135–144.]
- 蒲阳, 黄俊华, 黄咸雨, 等. 2006. 岩溶地区现代土壤与洞穴石笋中单甲基支链烷烃与烷基环己烷对比研究 [J]. *沉积学报*, 24(5): 740–746. [Pu Y, Huang J H, Huang X Y, et al. 2006. Monoethylalkanes and alkylcyclohexanes in modern soil and stalagmite in karst area [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 24(5): 740–746.]
- 谢树成, 黄俊华, 王红梅, 等. 2005. 湖北清江和尚洞石笋脂肪酸的古气候意义 [J]. *中国科学 (D 辑: 地球科学)*, 35(3): 246–251. [Xie S C, Huang J H, Wang H M, et al. 2005. Distributions of fatty acids in a stalagmite related to paleo-climate change at Qingjiang in Hubei, Southern China [J]. *Science in China (Series D: Earth Sciences)*, 35(3): 246–251.]
- 张德忠, 白益军, 桑文翠, 等. 2011. 末次冰消期亚洲季风强度变化的黄土高原西部万象洞石笋灰度记录 [J]. *第四纪研究*, 31(5): 791–799. [Zhang D Z, Bai Y J, Sang W C, et al. 2011. Asian monsoon intensity variations during the last deglaciation recorded by stalagmite gray scale from Wanxiang Cave, Western Loess Plateau [J]. *Quaternary Sciences*, 31(5): 791–799.]
- 郑艳红, 程鹏, 周卫建. 2005. 正构烷烃及单体碳同位素的古植被与古气候意义 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 25(1): 99–104. [Zheng Y H, Cheng P, Zhou W J. 2005. Paleo-vegetation and paleo-climate n-alkanes and compound-specific carbon isotopic compositions [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 25(1): 99–104.]
- Amundson R G, Chadwick O A, Sowers J M, et al. 1988.

- Relationship between climate and vegetation and the stable carbon isotope chemistry of soils in the eastern Mojave Desert, Nevada [J]. *Quaternary Research*, 29(3): 245–254.
- Ayalon A, Bar-Matthews M, Sass E. 1998. Rainfall-recharge relationships within a karstic terrain in the Eastern Mediterranean semi-arid region, Israel: $\delta^{18}\text{O}$ and δD characteristics [J]. *Journal of Hydrology*, 207(1/2): 18–31.
- Baker A, Smart P L, Edwards R L, et al. 1993. Annual growth banding in a cave stalagmite [J]. *Nature*, 364(6437): 518–520.
- Baker A, Ito E, Smart P L, et al. 1997. Elevated and variable values of ^{13}C in speleothems in a British cave system [J]. *Chemical Geology*, 136(3/4): 263–270.
- Baker A, Genty D, Smart P L. 1998. High-resolution records of soil humification and paleoclimate change from variations in speleothem luminescence excitation and emission wavelengths [J]. *Geology*, 26(10): 903–906.
- Baker A, Proctor C J, Barnes W L. 1999. Variations in stalagmite luminescence laminae structure at Poole's Cavern, England, AD 1910 $\pm$ 1996: calibration of a palaeoprecipitation proxy [J]. *The Holocene*, 9(6): 683–688.
- Baker A, Jex C N, Rutledge H, et al. 2016. An irrigation experiment to compare soil, water and speleothem tetraether membrane lipid distributions [J]. *Organic Geochemistry*, 94: 12–20.
- Blyth A J, Asrat A, Baker A, et al. 2007. A new approach to detecting vegetation and land-use change using high-resolution lipid biomarker records in stalagmites [J]. *Quaternary Research*, 68(3): 314–324.
- Blyth A J, Baker A, Collins M J, et al. 2008. Molecular organic matter in speleothems and its potential as an environmental proxy [J]. *Quaternary Science Reviews*, 27(9/10): 905–921.
- Blyth A J, Watson J S, Woodhead J, et al. 2010. Organic compounds preserved in a 2.9 million year old stalagmite from the Nullarbor Plain, Australia [J]. *Chemical Geology*, 279(3/4): 101–105.
- Blyth A J, Baker A, Thomas L E, et al. 2011. A 2000-year lipid biomarker record preserved in a stalagmite from north-west Scotland [J]. *Journal of Quaternary Science*, 26(3): 326–334.
- Blyth A J, Shutova Y, Smith C. 2013a. $\delta^{13}\text{C}$ analysis of bulk organic matter in speleothems using liquid chromatography-isotope ratio mass spectrometry [J]. *Organic Geochemistry*, 55: 22–25.
- Blyth A J, Smith C I, Drysdale R N. 2013b. A new perspective on the $\delta^{13}\text{C}$ signal preserved in speleothems using LC-IRMS analysis of bulk organic matter and compound specific stable isotope analysis [J]. *Quaternary Science Reviews*, 75: 143–149.
- Blyth A J, Jex C N, Baker A, et al. 2014. Contrasting distributions of glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) in speleothems and associated soils [J]. *Organic Geochemistry*, 69: 1–10.
- Blyth A J, Fuentes D, George S C, et al. 2015. Characterisation of organic inclusions in stalagmites using laser-ablation-micropyrolysis gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113: 454–463.
- Blyth A J, Hartland A, Baker A. 2016. Organic proxies in speleothems—new developments, advantages and limitations [J]. *Quaternary Science Reviews*, 149: 1–17.
- Cai Y J, Cheng H, An Z S, et al. 2010a. Large variations of oxygen isotopes in precipitation over south-central Tibet during Marine Isotope Stage 5 [J]. *Geology*, 38(3): 243–246.
- Cai Y J, Tan L C, Cheng H, et al. 2010b. The variation of summer monsoon precipitation in central China since the last deglaciation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 291(1/2/3/4): 21–31.
- Cai Y J, Zhang H W, Cheng H, et al. 2012. The Holocene Indian monsoon variability over the southern Tibetan Plateau and its teleconnections [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 335/336: 135–144.
- Cai Y J, Fung I Y, Edwards R L, et al. 2015. Variability of stalagmite-inferred Indian monsoon precipitation over the past 252,000 y [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(10): 2954–2959.
- Castañeda I S, Schouten S. 2011. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments [J]. *Quaternary Science Reviews*, 30(21/22): 2851–2891.
- Cheng H, Edwards R L, Shen C C, et al. 2013. Improvements in ^{230}Th dating, ^{230}Th and ^{234}U half-life values, and U-Th isotopic measurements by multi-collector inductively

- coupled plasma mass spectrometry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 371/372: 82–91.
- Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments — II [J]. *Organic Geochemistry*, 11(6): 513–527.
- Denniston R F, González L A, Asmerom Y, et al. 2000. Speleothem carbon isotopic records of Holocene environments in the Ozark Highlands, USA [J]. *Quaternary International*, 67(1): 21–27.
- Dorale J A, Edwards R L, Ito E, et al. 1998. Climate and vegetation history of the midcontinent from 75 to 25 ka: a speleothem record from Crevice Cave, Missouri, USA [J]. *Science*, 282(5395): 1871–1874.
- Drysdale R N, Hellstrom J C, Zanchetta G, et al. 2009. Evidence for obliquity forcing of glacial termination II [J]. *Science*, 325(5947): 1527–1531.
- Dulinski M, Rozanski K. 1990. Formation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios in speleothems: a semi-dynamic model [J]. *Radiocarbon*, 32(1): 7–16.
- Edwards R L, Chen J H, Wasserburg G J. 1987. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000 years [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 81(2/3): 175–192.
- Epure L, Meleg I N, Munteanu C M, et al. 2014. Bacterial and fungal diversity of quaternary cave sediment deposits [J]. *Geomicrobiology Journal*, 31(2): 116–127.
- Fairchild I J, Smith C L, Baker A, et al. 2006. Modification and preservation of environmental signals in speleothems [J]. *Earth-Science Reviews*, 75(1/2/3/4): 105–153.
- Fairchild I J, Treble P C. 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change [J]. *Quaternary Science Reviews*, 28(5/6): 449–468.
- Genty D, Blamart D, Ouahdi R, et al. 2003. Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data [J]. *Nature*, 421(6925): 833–837.
- Genty D, Blamart D, Ghaleb B, et al. 2006. Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African $\delta^{13}\text{C}$ stalagmite profiles— comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites [J]. *Quaternary Science Reviews*, 25(17/18): 2118–2142.
- Gilson R J, Macarthey E. 1954. Luminescence of speleothems from Devon, UK: the presence of organic activators [J]. *Ashford Speleological Society Journal*, 6: 8–11.
- Griffiths M L, Drysdale R N, Gagan M K, et al. 2010. Evidence for Holocene changes in Australian-Indonesian monsoon rainfall from stalagmite trace element and stable isotope ratios [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 292(1/2): 27–38.
- Lachniet M S, Denniston R F, Asmerom Y, et al. 2014. Orbital control of western North America atmospheric circulation and climate over two glacial cycles [J]. *Nature Communications*, 5: 3805. DOI: 10.1038/ncomms4805.
- Li X L, Hu C Y, Huang J H, et al. 2014. A 9000-year carbon isotopic record of acid-soluble organic matter in a stalagmite from Heshang Cave, central China: paleoclimate implications [J]. *Chemical Geology*, 388: 71–77.
- McDermott F. 2004. Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review [J]. *Quaternary Science Reviews*, 23(7/8): 901–918.
- Meyers P A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter [J]. *Chemical Geology*, 114(3/4): 289–302.
- Meyers P A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 27(5/6): 213–250.
- Quade J, Cerling T E, Bowman J R. 1989. Systematic variations in the carbon and oxygen isotopic composition of pedogenic carbonate along elevation transects in the southern Great Basin, United States [J]. *Geological Society of America Bulletin*, 101(4): 464–475.
- Qin X G, Liu D S, Tan M, et al. 1998. Grey characteristics of microbanding of stalagmite in Shihua Cave, Beijing and its climatic signification (I) [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 41(2): 151–157.
- Ramseyer K, Miano T M, D'orazio V, et al. 1997. Nature and origin of organic matter in carbonates from speleothem, marine cements and coral skeletons [J]. *Organic Geochemistry*, 26(5/6): 361–378.
- Richards D A, Dorale J A. 2003. Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1): 407–460.
- Rielley G, Collier R J, Jones D M, et al. 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, UK — I : source

- correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record [J]. *Organic Geochemistry*, 17(6): 901–912.
- Rushdi A I, Clark P U, Mix A C, et al. 2011. Composition and sources of lipid compounds in speleothem calcite from southwestern Oregon and their paleoenvironmental implications [J]. *Environmental Earth Sciences*, 62(6): 1245–1261.
- Shen C C, Edwards R L, Cheng H, et al. 2002. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 185(3/4): 165–178.
- Shopov Y Y, Ford D C, Schwarcz H P. 1994. Luminescent microbanding in speleothems: high-resolution chronology and paleoclimate [J]. *Geology*, 22(5): 407–410.
- Summons R E, Powell T G, Boreham C J. 1988. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, northern Australia: III. composition of extractable hydrocarbons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(7): 1747–1763.
- Tan L C, Yi L, Cai Y J, et al. 2013. Quantitative temperature reconstruction based on growth rate of annually-layered stalagmite: a case study from central China [J]. *Quaternary Science Reviews*, 72: 137–145.
- Tan L C, Shen C C, Cai Y J, et al. 2014. Trace-element variations in an annually layered stalagmite as recorders of climatic changes and anthropogenic pollution in central China [J]. *Quaternary Research*, 81(2): 181–188.
- Tan M, Liu T S, Hou J Z, et al. 2003. Cyclic rapid warming on centennial-scale revealed by a 2650-year stalagmite record of warm season temperature [J]. *Geophysical Research Letters*, 30(12). DOI: 10.1029/2003GL017352.
- Treble P, Shelley J M G, Chappell J. 2003. Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911–1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia [J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 216(1/2): 141–153.
- Treble P C, Chappell J, Shelley J M G. 2005. Complex speleothem growth processes revealed by trace element mapping and scanning electron microscopy of annual layers [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(20): 4855–4863.
- van Beynen P, Bourbonniere R, Ford D, et al. 2001. Causes of colour and fluorescence in speleothems [J]. *Chemical Geology*, 175(3/4): 319–341.
- van Beynen P E, Schwarcz H P, Ford D C, et al. 2002. Organic substances in cave drip waters: studies from Marengo Cave, Indiana [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 39(2): 279–284.
- Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. 2001. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China [J]. *Science*, 294(5550): 2345–2348.
- White W B, Brennan E S. 1989. Luminescence of speleothems due to fulvic acid and other activators [C]// Proceedings of the 10th International Congress of Speleology, 1: 212–214.
- Wu Y C, Tan L C, Liu W X, et al. 2015. Profiling bacterial diversity in a limestone cave of the western Loess Plateau of China [J]. *Frontiers in Microbiology*, 6: 244. DOI: 10.3389/fmicb.2015.00244.
- Xie S C, Yi Y, Huang J H, et al. 2003. Lipid distribution in a subtropical southern China stalagmite as a record of soil ecosystem response to paleoclimate change [J]. *Quaternary Research*, 60(3): 340–347.
- Yang H, Ding W H, Zhang C L, et al. 2011. Occurrence of tetraether lipids in stalagmites: implications for sources and GDGT-based proxies [J]. *Organic Geochemistry*, 42(1): 108–115.
- Yonge C J, Ford D C, Gray J, et al. 1985. Stable isotope studies of cave seepage water [J]. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 58(1/2): 97–105.
- Zhang H W, Cai Y J, Tan L C, et al. 2015. Large variations of $\delta^{13}\text{C}$ values in stalagmites from southeastern China during historical times: implications for anthropogenic deforestation [J]. *Boreas*, 44(3): 511–525.