

氧同位素阶段 5c~d 时期川东北石笋 Mg, Sr 和 Ba 记录及其意义

周厚云^{①②}, 王悦^②, 黄柳苑^②, 麦上泉^②

① 西南大学地理科学学院, 重庆 400715;

② 华南师范大学地理科学学院, 广州 510631

E-mail: hyzhou666@gmail.com

2011-04-06 收稿, 2011-07-05 接受

国家自然科学基金资助项目(40973009, 40672120)

摘要 采用等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)对采自川东北诺水河地区梭子洞的石笋 SZ2(发育时代 120~103 ka BP)的 Mg, Sr, Ba 等微量元素地球化学指标进行了分析. 结果显示 SZ2 的 Mg/Ca 在 $(9500\sim 14700)\times 10^{-6}$ 之间, Sr/Ca 在 $(54\sim 123)\times 10^{-6}$ 之间, Ba/Ca 在 $(31\sim 82)\times 10^{-6}$ 之间. 这 3 个元素比值均显示了显著的千年尺度变化, 并与气候环境之间具有良好的对应关系: 在相对寒冷干旱的氧同位素阶段(MIS)5d 时期 Mg/Ca 表现为相对低值, 而 Sr/Ca 和 Ba/Ca 表现为相对高值; 在相对温暖湿润的 MIS 5c 时期这 3 个元素比值呈现相反的变化. 通过从分配系数和岩溶地下水微量元素含量两个角度的分析, 认为 SZ2 的 Mg/Ca 变化可能主要受到温度变化的控制, 而 Sr/Ca 和 Ba/Ca 的变化可能主要受到地表土壤和大气粉尘活动与洞穴内先期碳酸盐沉积等因素影响. Sr/Ca 和 Ba/Ca 是否直接受到温度和石笋生长速率等因素的影响则有待以后对相关机制的更深入研究. 在从 MIS 5d 向 MIS 5c 转换的时期, 3 个元素比值均领先于氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)的变化. 这可能反映了: (1) 控制 Sr/Ca 和 Ba/Ca 的粉尘活动等机制与温度变化密切相关; (2) 主要受太阳辐射控制的温度变化超前受夏季风和冬季温度两者共同控制的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化.

关键词

MIS 5c~d
岩溶洞穴沉积
微量元素

气候变化是人类社会共同关心的话题, 而气候变化研究的重要内容之一就是过去气候环境变化的特征、规律和控制机制进行分析研究. 在过去气候环境变化研究领域, 最近二十多年来的一个重要方向就是利用岩溶洞穴碳酸盐沉积对古气候环境进行重建和对古气候环境变化的规律和控制机制进行探讨^[1~5]. 在东亚季风区, 应用岩溶洞穴沉积进行的古气候环境研究取得了长足进展. 但到目前为止, 这些工作绝大部分都集中在对岩溶洞穴沉积的氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}$)及其气候环境意义进行的研究上, 对其他的气候环境替代指标——尤其是多种地球化学指标——给予的关注很少^[4~11]; 对岩溶洞穴沉积中常见的微量元素 Mg, Sr, Ba 进行的研究尤为少见^[4,7,8,11]. 然

而实际上, 岩溶洞穴沉积中除了 $\delta^{18}\text{O}$ 之外, 其他的地球化学指标如碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)、Sr 同位素组成($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)、U 同位素组成($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)和各种微量元素如 Mg, Sr, Ba, U, Si, Mn, P 及稀土元素(REE)等也与气候环境的变化关系密切^[12,13], 因而也在过去气候环境的研究中具有重要的价值. 例如, 马志邦等人^[4]根据采自京东大溶洞的石笋 ZFFS-1 最近 3 ka 的 Mg/Sr 重建了温度变化; Zhou 等人^[11]根据对川东北诺水河溶洞群一支石笋的研究指出, 这一地区石笋的 Sr 含量和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 可能与当地大气粉尘活动有关, 因而具有研究过去大气粉尘活动历史和冬季风演化的潜力. 这些工作表明, $\delta^{18}\text{O}$ 之外的其他地球化学指标可能记录一些 $\delta^{18}\text{O}$ 无法反映的气候环境变化信息, 有

英文版见: Zhou H Y, Wang Y, Huang L Y, et al. Speleothem Mg, Sr and Ba records during the MIS 5c-d, and implications for paleoclimate change in NE Sichuan, Central China. Chinese Sci Bull, 2011, 56: 3445–3450, doi: 10.1007/s11434-011-4681-y

助于更加全面地了解岩溶洞穴沉积记录的过去气候环境变化历史。

本研究中采用等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)对采自川东北诺水河地区梭子洞的石笋SZ2的Mg, Sr, Ba等微量元素的含量进行了测量,对这些微量元素的来源、变化特征、控制机制和气候环境指示意义进行了分析。结果表明SZ2的Mg, Sr, Ba等微量元素在研究温度和物质来源变化方面可能具有重要价值;也显示了在东亚夏季风影响的区域,岩溶洞穴沉积中的Mg, Sr, Ba等微量元素从不同的侧面记录了过去气候环境演化,是综合利用岩溶洞穴沉积研究全球变化的重要信息来源。

1 地质地理背景、样品与分析方法

所研究石笋SZ2采自四川东北部诺水河溶洞群中的梭子洞(32°26'N, 107°10'E),洞口海拔约680 m。诺水河溶洞群位于四川、陕西两省交界地带,地处秦岭山地南坡。该地目前同时受到夏季风气候和冬季风气候的强烈影响:夏季盛行夏季风,高温多雨,夏季降水(JJA)占到全年降水45%左右;冬季盛行冬季风,寒冷干旱。冬春季节粉尘活动强烈。这里年均温度约15℃,年均降水量在1000~1200 mm之间(相距最近的两个站点巴中1030 mm, 1958~1990年;万源1204 mm, 1952~1990年。数据来源: <http://www.ncdc.noaa.gov/oa/climate/ghcn-monthly/index.php>)。

梭子洞围岩为晚二叠纪的石灰岩^[14]。地表土层很薄,一般不超过30 cm,很多地方还缺失土层。土壤物质来源基本上就是当地沉降的大气粉尘。这得到对土壤进行的稀土元素分析结果的支持(未发表数据),也与秦岭山地中自中更新世以来黄土堆积就较为发育的现象一致^[15,16]。地表植被主要为乔木,包括松、柏和其他一些阔叶落叶树种。

梭子洞洞口非常狭窄,仅够一人匍匐着进出。石笋SZ2采自该洞穴深处。TIMS U-Th定年显示SZ2生长发育时代为120~103 ka BP,相当于末次间冰期盛期(MIS 5e)之后MIS 5d和大部分MIS 5c的时期。之前已经对该石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 及其气候环境意义进行过报道^[14]。对该石笋及相关年代模式的描述请参见文献[14]。

对SZ2进行Mg, Sr, Ba等微量元素分析的样品沿石笋生长中心获得。在沿石笋生长中心取出一截面为0.6 cm×0.8 cm的长条后,采用医用手术刀从顶至

底刮取样品,每毫米刮8个样品。共选取了122个样品进行Mg, Sr, Ba等微量元素分析。样品的挑选考虑到了SZ2生长速率的变化^[17]和防止交叉污染的问题。

Mg, Sr, Ba等微量元素分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素年代学与地球化学实验室采用等离子体光谱仪(Varian Vista-PRO ICP-AES)进行。样品首先采用3%的稀HNO₃溶解。因为都没有发现有残留物存在,直接稀释10000倍后上仪器测试。测试了Ca, Mg, Sr, Ba这4种元素。4种元素的检测限分别为:<250 ppb (Ca), <10 ppb (Mg), <0.1 ppb (Sr), <0.3 ppb (Ba) (1 ppb = 1 × 10⁻⁹)。Ca的分析精度优于1%,而Mg, Sr, Ba的分析精度优于5%。结果报告中Mg/Ca, Sr/Ca和Ba/Ca均为质量比。

2 结果与讨论

图1显示了石笋SZ2的Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca及其变化。可以看到, SZ2的Mg/Ca在(9.5~14.7) × 10⁻³之间, Sr/Ca在(54~123) × 10⁻⁶之间, Ba/Ca在(31~82) × 10⁻⁶之间。更加引人注目的是这些元素比值显示了显著的变化。例如, Mg/Ca在120~111.5 ka BP之间变化在(9.4~11.6) × 10⁻³之间,但111.5 ka BP开始突然上升,在109~107 ka BP之间达到峰值。随后Mg/Ca大幅度下降后并反弹,形成了一个中心在~104 ka BP的低谷。Sr/Ca和Ba/Ca变化的总体趋势与Mg/Ca相反。这两个元素比值在111.5 ka BP之前的平均值明显高于之后的平均值。不过,它们在111.5 ka BP之前也显示了显著的变化,在115.6~117 ka BP之间表现为显著的低值。Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca这3个元素比值的变化似乎显示了与 $\delta^{18}\text{O}$ 指示的区域气候环境变化之间良好的对应关系:在 $\delta^{18}\text{O}$ 高值阶段(MIS 5d)Mg/Ca表现为相对低值、而Sr/Ca与Ba/Ca则表现为相对高值;在 $\delta^{18}\text{O}$ 低值阶段(MIS 5c)则相反, Mg/Ca表现为相对高值, Sr/Ca与Ba/Ca表现为相对低值。

无机碳酸盐中的微量元素含量一般受到多种因素影响。对于在平衡条件下沉积的碳酸盐,其最主要的影响因素有两个:形成碳酸盐沉积的溶液中的元素浓度和固体碳酸盐与溶液之间元素的分配系数,但分配系数和溶液中元素浓度都可能受到多种控制机制的作用,而且一些实验研究的结果并不一致。例如对于Sr, Kinsman和Holland^[18]的开放系统模拟实验结果显示Sr的分配系数随着温度的上升而线性下降,从16℃的1.17 ± 0.04到80℃的0.88 ± 0.03。但

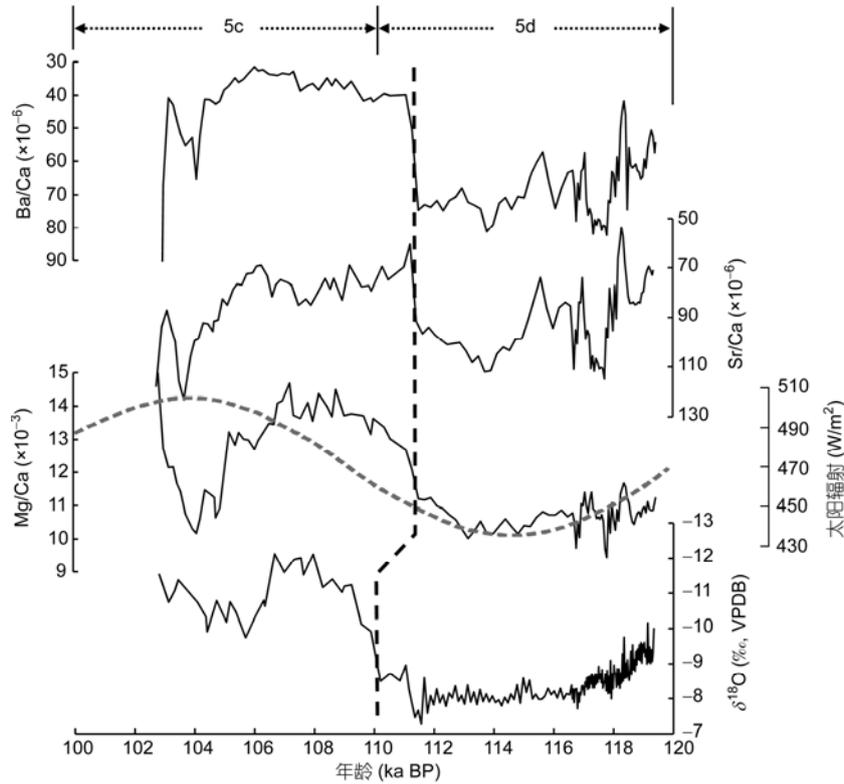


图1 石笋SZ2的Mg/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca变化及与 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的对比

叠加在Mg/Ca曲线上的灰虚线是25°N的夏季(JJA)太阳辐射. MIS 5d和5c的划分依据东亚季风区内石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化

Katz 等人^[19]在研究封闭系统中方解石置换文石时发现方解石中Sr的分配系数只受到温度变化的轻微影响. Lorens^[20]的实验研究中采用了稳定的pH以保证在碳酸盐沉积时维持稳定的饱和状态和沉积速率. 结果发现 Sr^{2+} 的分配系数随着方解石沉积速率的增加而增加, 其分配系数 λ 与方解石沉积速率 R 之间的关系式为

$$\log \lambda_{\text{sr}} = 0.249 \times \log R - 1.57. \quad (1)$$

但Mucci和Morse^[21]的实验结果却显示方解石的沉积速率对方解石中 SrCO_3 的含量没有显著影响. 不过对于Mg, Katz^[22]和Mucci^[23]的实验研究结果均显示Mg的分配系数受到温度影响, 两者呈现显著的正相关关系. 虽然他们得到的同一温度下的Mg的分配系数(方解石和溶液之间)并不相同, 但这可能与他们实验条件和环境的差异有关. 此外, 在给定的温度下, 方解石沉积速率的变化似乎并不会对Mg的分配系数造成显著影响^[21,23]. 除了温度和沉积速率外, 碳酸盐沉积时环境溶液的 CO_2 分压(p_{CO_2})也被认为是影响Mg的分配系数和Mg含量的一个重要因素^[24], p_{CO_2}

的上升会导致Mg的分配系数和Mg含量的下降. 由于文石和方解石的这些元素的分配系数存在显著差异^[25], 如果出现矿物相的变化, 也将会对这些微量元素含量造成重要影响.

2.1 通过分配系数的影响

由于SZ2由方解石组成, 并没有观察到文石矿物的存在, 矿物相的变化对微量元素的影响这一因素可以排除. 虽然SZ2的生长速率存在显著变化^[17], 但也不会显著影响Mg的含量^[21,23]. 通过分配系数影响Mg含量最可能的因素是温度. 这也与Mg/Ca在相对寒冷干旱的MIS 5d较低, 在相对温暖湿润的MIS 5c较高(图1)的结果一致. 虽然在不同气候阶段大气 p_{CO_2} 有变化^[26], 气候冷暖干湿变化也会造成岩溶洞穴地下水和洞穴空气 p_{CO_2} 的变化, 但温暖湿润的气候下大气、地下水和洞穴空气的 p_{CO_2} 都会上升, 将会抑制Mg进入方解石^[24]. 这与SZ2中Mg随气候变化的趋势相反(图1). 对于Sr, 虽然Kinsman和Holland^[18]及Lorens^[20]的实验研究结果显示温度和生长速率可

能通过影响分配系数影响 SZ2 的 Sr 含量,而且也与 SZ2 的 Sr 含量随气候和生长速率^[17]的变化相吻合,但如上所述,相关实验结果还没有统一的结论.温度和方解石沉积速率是否会影响 Ba 的分配系数至今还少有探讨.因此,温度和生长速率是否会通过影响分配系数进而影响 SZ2 的 Sr 和 Ba 的含量还有待更深入的研究.

2.2 通过溶液微量元素含量的影响

对于溶液中微量元素的含量,以往的研究表明来源、地下水运移过程(包括流路和滞留时间)和先期碳酸盐沉积(prior calcite precipitation, PCP)的变化都是可能的影响因素^[7,11-13]. Fairchild 等人^[27]根据对法国南部 Clamouse 洞和意大利东北部 Ernesto 洞滴水洞内积水进行的研究,将相关因素总结为 4 种机制:(1) 围岩中方解石和白云石的差异溶解;(2) 沿岩溶地下水流路的 PCP;(3) 白云石的非均一溶解;和(4) 石灰岩溶解时 Mg 和 Sr 相对于 Ca 的优先淋滤.岩溶地下水流路和滞留时间的变化,或者说水-岩相互作用对微量元素的影响^[28-31]在本质上与 Fairchild 等人^[27]的解释机制(1),(3)和(4)一致,反映的都是微量元素来源之一——洞穴围岩的相对贡献变化对微量元素含量的影响.不过,除了围岩,地表土壤和大气粉尘贡献的变化也是造成来源相对变化和影响岩溶地下水微量元素含量变化的重要因素之一.尤其是一些大气粉尘富含碳酸盐,这些粉尘活动作为一个变化的来源,成为岩溶洞穴沉积中某些微量元素和同位素组成变化的重要原因之一^[11,32].

在 Fairchild 等人^[27]提出的 4 种机制中,除了方解石和白云石的差异溶解之外,其他的机制似乎都不会造成 Mg/Ca 与 Sr/Ca 和 Ba/Ca 的反向变化(图 1).而梭子洞的围岩中没有白云岩.相对干寒的气候环境下,(1) 降水减少可能导致地下水在围岩中滞留时间延长和更多的 Mg 和 Sr 相对于 Ca 的优先淋滤^[28];(2) 同时 PCP 的增加也会导致 Mg/Ca, Sr/Ca 和 Ba/Ca 上升.虽然这与 Sr/Ca 和 Ba/Ca 变化趋势(图 1)一致,但与 Mg/Ca 的变化趋势相反;也与 Zhou 等人^[11]发现的相对干寒时期围岩 Sr 相对贡献减少的结果相反.因此,这 3 项元素指标受地下水滞留时间的影响应该有限;虽然不能排除 PCP 对 Sr/Ca 和 Ba/Ca 的影响,但它应该不是控制 Mg/Ca 相对变化的主要因素;否则 Mg/Ca 在 MIS 5d 时期应该是增加而不是降低(图 1).

亚洲大气粉尘富含碳酸盐,而这些碳酸盐又富含 Sr^[33].在相对干寒时期大气粉尘活动的加强将导致石笋中 Sr 含量的上升.这些得到了早期对该地区另外一支石笋 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 分析结果的支持^[11],也与这一地区中更新世以来大气粉尘活动就很强烈^[15,16]的现象吻合.

在岩溶洞穴沉积中 Ba/Ca(或者 Ba 含量)往往展现出与 Sr/Ca 高度一致的变化趋势^[13],暗示它们可能受到共同的控制机制.因此,通过来源影响 SZ2 的 Ba/Ca 变化的主要因素可能主要也是 PCP 和大气粉尘活动.这也与在研究地点观察到的石笋中 Ba 的主要提供者是地表土壤^[11]的事实一致.

虽然在研究地点和其他一些洞穴观测中发现地表土壤也是洞穴水和石笋 Mg 的最主要提供者^[11,34],但像 PCP 的影响一样,大气粉尘对 SZ2 的 Mg 的影响在 Mg/Ca 的变化趋势上(图 1)没有表现.一个可能的解释是温度通过分配系数对 Mg 含量的控制作用非常显著,掩盖了 PCP 和大气粉尘变化的影响.

2.3 元素与氧同位素的不同步变化

从图 1 可以看到,在从 MIS 5d 向 MIS 5c 转换的时期, SZ2 的 3 个元素指标开始突变都发生在 111 ka BP 左右, $\delta^{18}\text{O}$ 虽然在对应的时间有轻微下降,但大幅度下降的开始时间在 ~110 ka BP,比元素开始突变的时间晚约 1 ka.实际上,元素指标在突变之前,在 113~114 ka BP 之间已经开始显示出升高(Mg/Ca)或下降(Sr/Ca 和 Ba/Ca)的趋势.对比这些元素指标、 $\delta^{18}\text{O}$ 和北半球夏季辐射的变化似乎可以看到(图 1),元素指标与北半球夏季辐射变化的步调更为一致,而 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化则显示了一定的滞后性.虽然 SZ2 的测年点比较少而且误差比较大^[17],会影响到这些不同的指标与北半球夏季辐射的关系;但这一问题不会造成 $\delta^{18}\text{O}$ 的突变滞后于其他指标,因为图 1 所示的所有这些指标来自于同一支石笋样品.

在最近对东亚季风区岩溶洞穴沉积 $\delta^{18}\text{O}$ 的气候环境意义提出的一些新的解读中, Clemens 等人^[35]指出这些 $\delta^{18}\text{O}$ 指标在岁差周期上落后于北半球夏季辐射 2.9 ± 0.3 ka,可能反映了夏季风和冬季温度两者的综合影响.因此,图 1 所示的 3 个元素指标与 $\delta^{18}\text{O}$ 的相位差可能反映了我们认为温度主要控制 SZ2 的 Mg/Ca 变化的解释是合理的;另外,在该地区洞穴内的 PCP、洞穴外大气粉尘活动等控制 Sr/Ca 和 Ba/Ca

的机制与温度变化关系密切。受夏季风和冬季温度两者控制的 $\delta^{18}\text{O}$ 落后于夏季辐射变化是造成图1所示相位差的主要原因。不过, Clemens等人^[35]的解释是否符合真实情况还有待今后更多的观测证据和化石石笋研究结果的支持。

3 结论

通过对采自川东北诺水河地区梭子洞的石笋SZ2的Mg, Sr, Ba等微量元素地球化学指标进行的分析, 发现SZ2的Mg/Ca, Sr/Ca和Ba/Ca等元素比值均显示了显著的千年尺度变化, 并与气候环境之间有良好的对应关系: 在相对寒冷干旱的MIS 5d时期Mg/Ca表现为相对低值, 而Sr/Ca和Ba/Ca表现为相对高值; 在相对温暖湿润的MIS 5c时期Mg/Ca表现

为相对高值, Sr/Ca和Ba/Ca表现为相对低值。根据从分配系数和地下水微量元素含量两个角度进行的分析, SZ2的Mg/Ca变化可能主要受到温度变化的控制, 而Sr/Ca和Ba/Ca的变化可能主要受到地表土壤和当地大气粉尘活动与洞穴内的先期碳酸盐沉积(PCP)的影响。Sr/Ca和Ba/Ca是否受到温度和石笋生长速率等因素的影响则有待以后对相关机制的更深入研究。在从MIS 5d向MIS 5c转换的时期, SZ2的Mg/Ca, Sr/Ca和Ba/Ca等元素比值均领先于 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化, 可能反映了: (1) 控制Sr/Ca和Ba/Ca的粉尘活动等机制与温度变化密切相关; (2) 受夏季风和冬季温度两者共同控制的 $\delta^{18}\text{O}$ 变化落后于受太阳辐射控制的温度变化^[35]。不过, Clemens等人^[35]的观点是否成立还有待更多研究工作的证实。

致谢 感谢中国科学院广州地球化学研究所的刘颖高级工程师和邓文锋博士在微量元素分析中给予的帮助。

参考文献

- 1 刘敬华, 张平中, 程海, 等. 黄土高原西缘在AD 1875~2003期间石笋氧同位素记录的季风降水变化与海气系统的联系. 科学通报, 2008, 53: 2801-2808
- 2 杨勋林, 张平中, 陈发虎, 等. 近50a来青藏高原东部高海拔洞穴现代石笋同位素组成及其含义. 科学通报, 2007, 52: 698-706
- 3 谭明, 秦小光, 沈凇梅, 等. 中国洞穴碳酸盐双重光性显微旋回及其意义. 科学通报, 1999, 44: 646-648
- 4 马志邦, 李红春, 夏明, 等. 距今3ka来京东地区的古温度变化: 石笋Mg/Sr记录. 科学通报, 2002, 47: 1829-1834
- 5 况润元, 汪永进, 张向华, 等. 石笋铀同位素组成对土壤环境变化的指示. 科学通报, 2002, 47: 1022-1026
- 6 Hu C Y, Huang J H, Fang N Q, et al. Adsorbed silica in stalagmite carbonate and its relationship to past rainfall. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 2285-2292
- 7 Li H-C, Ku T-L, You C-F, et al. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and Sr/Ca in speleothems for paleoclimate reconstruction in Central China between 70 and 280 kyr ago. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 3933-3947
- 8 Johnson K R, Hu C, Belshaw N S, et al. Seasonal trace element and stable isotope variations in a Chinese speleothem: The potential for high resolution paleomonsoon reconstruction. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 244: 394-407
- 9 Zhou H Y, Chi B Q, Lawrence M, et al. High resolution and precisely dated record of weathering and hydrological dynamics recorded by manganese and rare earth elements in a stalagmite from central China. *Quat Res*, 2008, 69: 438-446
- 10 Zhou H Y, Wang Q, Zhao J X, et al. Rare earth elements and yttrium in a stalagmite from Central China and potential paleoclimatic implications. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2008, 270: 128-138
- 11 Zhou H Y, Feng Y X, Zhao J X, et al. Deglacial variations of Sr and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio recorded by a stalagmite from Central China and their association with past climate and environment. *Chem Geol*, 2009, 268: 233-247
- 12 Oster J L, Montañez I P, Guilderson T P, et al. Modeling speleothem $\delta^{13}\text{C}$ variability in a central Sierra Nevada cave using ^{14}C and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 5228-5232
- 13 Fairchild I J, Pauline C T. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quat Sci Rev*, 2009, 28: 449-469
- 14 四川省地质矿产局. 四川省区域地质志. 北京: 地质出版社, 1991
- 15 雷祥义, 岳乐平, 王建琪, 等. 秦岭凤州黄土磁学特征及其古气候意义. 科学通报, 1998, 43: 1537-1540
- 16 方小敏, 李吉均, der Voo R V. 西秦岭黄土的形成时代及与物源区关系探讨. 科学通报, 1999, 44: 779-782
- 17 Zhou H Y, Zhao J X, Zhang P Z, et al. Decoupling of stalagmite-derived Asian summer monsoon records from North Atlantic temperature change during marine oxygen isotope stage 5d. *Quat Res*, 2008, 70: 315-321
- 18 Kinsman D J J, Holland H D. The co-precipitation of cations with CaCO_3 - IV. The co-precipitation of Sr^{2+} with aragonite between 16 and 96°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1969, 33: 1-17

- 19 Katz A, Sass E, Starinsky A, et al. Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: An experimental study at 40–98°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 1972, 36: 481–496
- 20 Lorens R B. Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, 45: 553–561
- 21 Mucci A, Morse J W. The incorporation of Mg²⁺ and Sr²⁺ into calcite overgrowths: Influences of growth rate and solution composition. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 217–233
- 22 Katz A. The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25–90°C and one atmosphere. *Geochim Cosmochim Acta*, 1973, 37: 1563–1586
- 23 Mucci A. Influence of temperature on the composition of magnesium calcite overgrowths precipitated from sea water. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 1977–1984
- 24 Burton E A, Walter L M. The effect of p_{CO_2} and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and MgCl₂-CaCl₂ solution. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 777–785
- 25 Veizer, J. Chemical diagenesis of carbonates: Theory and application of trace element technique. In: Arthur M A, ed. *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*. SEPM Short Course, 1983, 10: 1–100
- 26 Petit J R, Jouzel J, Raynaud D, et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 1999, 399: 429–436
- 27 Fairchild I J, Borsato A, Tooth A F, et al. Controls on trace element (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: Implications for speleothem climatic records. *Chem Geol*, 2000, 166: 255–269
- 28 Banner J L, Musgrove M, Asmerom Y, et al. High-resolution temporal record of Holocene ground-water chemistry: Tracing links between climate and hydrology. *Geology*, 1996, 24: 1049–1052
- 29 Treble P C, Shelley J M G, Chappell J. Comparison of high-resolution subannual records of trace elements in a modern (1911–1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 216: 141–153
- 30 Musgrove M, Banner J L. Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards Aquifer, central Texas. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 68: 1007–1020
- 31 Verheyden S, Keppens E, Fairchild I J, et al. Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: Implications for paleoclimate reconstructions. *Chem Geol*, 2000, 169: 131–144
- 32 Goede A, McCulloch M, McDermott F, et al. Aeolian contribution to strontium and strontium isotope variations in a Tasmanian speleothem. *Chem Geol*, 1998, 149: 37–50
- 33 Jahn B M, Gallet S, Han J M. Geochemistry of the Xining, Xifeng and Jixian sections, Loess Plateau of China: Eolian dust provenance and paleosol evolution during the last 140 ka. *Chem Geol*, 2001, 178: 71–94
- 34 周运超, 王世杰. 贵州凉风洞洞穴滴水水文水化学过程分析. *第四纪研究*, 2005, 25: 208–215
- 35 Clemens S C, Prell W L, Sun Y. Orbital-scale timing and mechanisms driving Late Pleistocene Indo-Asian summer monsoons: Reinterpreting cave speleothem $\delta^{18}\text{O}$. *Paleoceanography*, 2010, 25: PA4207, doi:10.1029/2010PA001926