



河北珍珠洞石笋微量元素比值记录的过去13万年以来东亚季风降水量变化

田怡苹^{1,2}, 李云霞^{1*}, 饶志国^{1*}, 程海³

1. 湖南师范大学地理科学学院, 洞庭湖流域生态环境变化与固碳增汇湖南省重点实验室, 长沙 410081

2. 忻州师范学院地理系, 忻州 034000

3. 西安交通大学全球环境变化研究院, 西安 710054

* 通讯作者, E-mail: liyx@hunnu.edu.cn(李云霞), raozhg@hunnu.edu.cn(饶志国)

收稿日期: 2025-06-06; 收修改稿日期: 2025-09-16; 接受日期: 2025-10-09; 网络版发表日期: 2025-11-13

国家自然科学基金项目(42371164、42001080、42171156)、湖南省科技创新计划项目(2023RC3130)和湖南省普通高等学校科技创新团队支持计划项目资助

摘要 在轨道时间尺度上, 中国中部石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录与中国北方黄土高原古湿度记录之间, 存在不同的变化模式, 限制了对东亚夏季风变化历史的认识. 基于河北珍珠洞PS1石笋, 采用多种分析手段测试该石笋微量元素含量, 建立了过去130kyr以来高分辨率的石笋微量元素/Ca记录. 结合现代监测研究和来自同一石笋且指示局地降水量的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录的对比分析, 发现PS1石笋Mg/Ca指标能够客观反映区域有效降水变化. 在多千年-轨道时间尺度上, PS1石笋Mg/Ca和 $\delta^{13}\text{C}$ 记录与黄土-古土壤序列相关指标记录显著一致, 均呈现出中国北方夏季风降水量自MIS5e-MIS5c-MIS5a-MIS3阶段逐渐减少, 而后至MIS1阶段逐渐增加. 进一步分析表明, 北半球夏季太阳辐射量和全球冰量是过去130kyr以来中国北方夏季风降水量变化的主要驱动因素. 本研究指出, 来自同一地区(如中国北方)不同载体(如石笋和黄土)但具有相同指示意义的代用指标记录, 可以相互验证.

关键词 石笋微量元素/Ca, $\delta^{13}\text{C}$, 过去130kyr, 中国北方, 夏季风降水量

1 引言

洞穴次生沉积物——石笋, 因其定年精准、时间分辨率高和代用指标丰富等优势, 已成为重建古气候和古环境变化的重要地质载体之一(程海等, 2019). 尤其是稳定氧同位素($\delta^{18}\text{O}$)作为石笋古气候研究中应用最为广泛的代用指标, 其在中国甚至全球古气候研究领域取得了许多瞩目的成就(如Wang等, 2001;

Cheng等, 2016). 然而, 关于东亚季风区石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 的气候指示意义, 尤其是其能否作为东亚夏季风(EASM)强度或降水量变化的指示器, 仍存在争议(如Pausata等, 2011; Tan, 2014; Hu等, 2024). 在不同时间尺度上, 中国东部季风区降水量对夏季风强度的响应具有区域差异性, 而相应石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录具有空间大体一致性, 二者的矛盾在这些争议中尤为突出. 具体而言, 无论是近几十年的器测数据分析结果(Ding等, 2008), 还是末次冰

中文引用格式: 田怡苹, 李云霞, 饶志国, 程海. 2025. 河北珍珠洞石笋微量元素比值记录的过去13万年以来东亚季风降水量变化. 中国科学: 地球科学, 55(12): 4334–4344, doi: 10.1360/N072025-0272

英文引用格式: Tian Y, Li Y, Rao Z, Cheng H. 2025. Evolution of East Asian summer monsoon precipitation amount over the past 130 kyr recorded by stalagmite trace element/Ca records from Zhenzhu Cave, North China. Science China Earth Sciences, 68(12): 4175–4185, <https://doi.org/10.1007/s11430-025-1716-9>

消期以来古降水量重建记录(Rao等, 2016; Zhang等, 2018), 亦或是气候模型模拟结果(Dai等, 2021)均显示, 中国东部季风区的夏季降水量存在显著的空间差异性(如三极型或偶极型分布格局). 然而, 在上述相应时间尺度上, 中国东部季风区的石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录表现出大体一致的空间变化特征(Yang等, 2014; Zhang等, 2018; Liu等, 2020). 此外, 在广义末次间冰期期间(深海氧同位素MIS5e-MIS5c-MIS5a呈阶梯状下降趋势(如Rao等, 2015), 而中国中部和南方石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录在这3个亚阶段未呈现出显著差别(如Wang等, 2008; Cheng等, 2016). 更重要的是, 在轨道时间尺度上, 中国中部石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录表现出显著的~23kyr(1kyr=1000years)周期(Wang等, 2008; Cheng等, 2016), 而中国北方黄土-古土壤序列重建的多数EASM降水量记录则主要呈现~100kyr周期(如Sun等, 2015; Bao R等, 2023). 然而, 上述的研究多基于不同地区的不同沉积载体记录之间的对比, 如中国北方地区黄土记录和长江中游地区石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录的对比. 一方面, 如前所述, 这些地区的降水量对EASM变化的响应存在不同; 另一方面, 不同沉积载体的年代控制精度和指标记录的时间分辨率, 差异明显; 这使得相应的对比具有潜在的不确定性. 尽管中国北方地区降水量已被认为可以作为敏感响应EASM强度变化的指示器(如Liu等, 2015; 陈建徽等, 2016), 但纵观中国石笋古气候研究分布, 相较于中国中部或南方地区(如Wang等, 2001, 2008; Cheng等, 2016), 华北及其以北地区, 能完整覆盖冰期-间冰期时间尺度的石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录还不多见.

基于上述认识, Li等(2019, 2020)对河北珍珠洞(图1a)开展了两年现代监测研究, 并参照其他已报道的研究结果, 尤其是来自黄土高原(CLP)西部且具有大致相同记录机理的黄土成壤碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 记录, 提出该洞石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 指标主要响应于局地降水量变化, 进而可以作为反映EASM降水量变化的可靠指标. 有趣的是, 过去130kyr以来, 基于独立定年的高分辨率的珍珠洞PS1石笋的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ 记录(图2a和2b), 在数千年-轨道时间尺度上, 具有非常明显的相位一致性; 但是其在长期变化趋势上, 又具有显著的不同(图2a和2b). 而周期分析结果表明, PS1的 $\delta^{18}\text{O}$ 记录具有~23kyr的岁差主控周期, 而PS1的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录则具有~100kyr的冰量主控周期. 基于这些结果, Li等(2020)认为该洞石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 更可能记

录了EASM变化的相位, 而不能作为衡量EASM强度变化的绝对指标. 但是, 有研究指出石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录不仅响应于区域气候环境变化, 也受洞穴所在区域的局地及洞内过程(如局部水文、植被和土壤呼吸、碳酸盐的先期沉积等)影响(如Cosford等, 2009; Novello等, 2021), 从而导致其在不同地区和不同时间尺度上具有不同的指示意义. 因此, 为了避免珍珠洞PS1石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录成为孤证, 仍需要利用石笋中更多与季风降水量相关的指标记录, 来对已有研究成果加以验证.

已有大量研究表明, 石笋微量元素/Ca比值(如Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca)具有反映不同时间尺度上水文气候变化的潜力(如Fairchild和Treble, 2009; Zhang等, 2018; Liu等, 2020; Li等, 2025). 在石笋形成过程中, 土壤和表层岩溶带中发生的且与降水有关的一系列物理和化学过程, 均可能影响石笋和滴水中微量元素/Ca比值; 并且这些过程的不同组合还可能导致微量元素/Ca呈现不同的变化模式(如Fairchild和Treble, 2009; Zhang和Li, 2019; Sliwinski等, 2023). 通常认为, 区域水文气候主要通过调控碳酸钙先期沉积(PCP)和/或水-岩相互作用(WRI)过程, 影响石笋微量元素/Ca比值; 且在干旱气候下, PCP和/或WRI作用增强, 导致滴水石笋中微量元素/Ca升高(如Zhang等, 2018; Liu等, 2024; Fu等, 2025; Jia等, 2025; Xue等, 2025). 然而, 中国中部惹迷洞的研究表明, 在湿润气候条件下, 来自于上覆土壤的元素输入增加, 单位时间内WRI效率提高以及引起碳酸盐过饱和的快速基岩溶解, 这些因素会共同导致该洞石笋微量元素/Ca比值的升高(Wang等, 2022). 类似地, 在中国北方开元洞开展的三年滴水监测结果(图1a)显示, 洞穴所在区域的降水量减少会导致源于上覆土壤的元素输入减少和上覆基岩溶解强度减弱, 进而使得该洞滴水Mg和U浓度逐年下降(Cheng等, 2022). 此外, 石笋Mg/Ca记录还可能受白云岩和石灰岩不一致溶解(Chen等, 2025)或PCP与土壤/基岩溶解元素输入的共同作用(Oster等, 2020)的影响, 进而响应区域降水量变化. 因此, 石笋微量元素/Ca比值在重建过去湿度变化历史研究中具有良好潜力和优势. 并且, 对上述影响因素的综合分析, 将有助于进一步厘清石笋微量元素/Ca与区域降水量之间的关系.

因此, 本文以河北珍珠洞编号为平山1号(PS1)的石笋为主要研究对象, 利用多种测试分析手段相互验证, 对其开展高分辨率的微量元素测试分析, 并结合

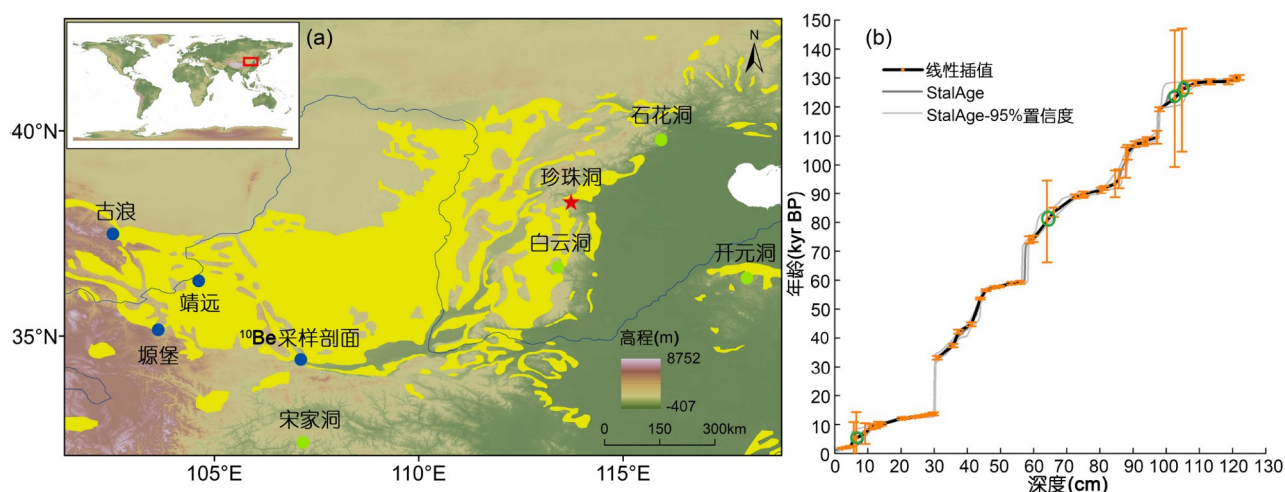


图1 研究点分布图和PS1石笋年龄-深度模型

(a) 红色五角星代表珍珠洞, 绿色圆点分别代表石花洞(Ban等, 2018)、开元洞(Cheng等, 2022)、白云洞(Huang等, 2022)和宋家洞(Zhou等, 2009), 蓝色圆点分别代表古浪/靖远剖面(Sun等, 2015)、塬堡剖面(Chen等, 1997, 1999; Rao等, 2013)和宇宙成因核素 ^{10}Be 的采样剖面(Beck等, 2018), 黄色阴影代表中国黄土分布状况; (b) PS1石笋年龄-深度模型图, 其中四个绿色圆圈代表年代结果误差较大和 ^{232}Th 浓度较高的年代点(该图获授权引自Li等, 2020)

已发表的高精度年代数据, 建立了河北珍珠洞PS1石笋130kyr BP(BP=before present)以来的Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca记录。同时, 基于两年的现代监测结果, 并结合已发表的高分辨率PS1石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录(Li等, 2020)和其他相关的古环境记录, 旨在: (1) 明确PS1石笋中各微量元素/Ca比值变化的气候环境指示意义; (2) 进一步验证PS1石笋微量元素/Ca比值的变化是否支持来自同一石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录的古水文解释; (3) 将所获取的珍珠洞石笋多指标($\delta^{13}\text{C}$ 和微量元素/Ca比值)记录与东亚季风区(其他洞穴和其他沉积载体指标记录)及全球其他记录(包括太阳辐射、全球冰量、海平面变化等)进行对比, 探讨中国北方地区130kyr BP以来古气候变化的动力学机制。

2 研究区域、材料与方法

2.1 珍珠洞和石笋PS1

珍珠洞(38.26°N, 113.73°E, 海拔约974m)位于河北省石家庄市平山县北冶乡境内, 地处黄土高原东部边缘区(图1a)。该洞上覆基岩较薄(~10m), 以上寒武纪下奥陶纪白云岩、灰质白云岩和白云质灰岩为主(Yin等, 2017)。洞穴上覆现代植被为温带落叶阔叶林。洞穴区域主要受温带大陆性季风气候控制, 年平均温度约

8~11°C, 年平均降水量约650~690mm(Li等, 2020)。

珍珠洞洞口较小, 洞长约100m, 内部通道狭窄。为期两年(2012年4月至2014年4月)的监测结果显示, 洞内温度(T_{in})较为稳定($\sim 9 \pm 1^\circ\text{C}$), 接近于洞外年平均温度; 洞内相对湿度(RH_{in})保持在99%~100%。相对恒定的 T_{in} 和 RH_{in} 说明珍珠洞洞内环境相对封闭(Li等, 2019)。PS1石笋采集于洞穴深处, 样品总长约122.3cm, 整体呈规则圆柱形。54个U-Th定年结果显示, PS1石笋发育于130kyr BP以来。但该石笋存在四个沉积间断, 分别出现在约119~109、101~95、74~59和33~14kyr BP。这些间断时段大致对应于MIS5d、MIS5b、MIS4和MIS2(图1b; Li等, 2020)。

2.2 分析方法

本研究采用化学分析和直接扫描两种方法对PS1石笋微量元素进行测试。化学分析方法的步骤如下: 首先, 沿PS1石笋生长轴以4mm间距钻取粉末样品, 单个样品重量约300 μg , 置于预先用2% HNO_3 和去离子水润洗过的离心管中; 随后, 用2% HNO_3 充分溶解粉末样品, 并定容至10mL。待样品完全溶解后, 经0.22 μm 针式过滤器过滤, 以备上机检测。石笋中Ca、Mg、Al和P元素的浓度在中南大学高等研究中心使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Spectro Blue Sop)完成测

试, Ba和Sr元素的浓度则在江西农业大学使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, Thermo Scientific)完成测试. 标准溶液采用国家有色金属及电子材料分析测试中心生产的Ca(GSB 04-1720-2004)、Mg(GSB 04-1735-2004)和多元素混合溶液(GSB 04-1767-2004). 大约每测定20个样品插入一个或一组标准溶液进行校准. 样品分析的平均不确定度小于2%. 最终测试结果以Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca比值的形式表示.

石笋微量元素/Ca比值的扫描测试在西安交通大学同位素实验室完成, 使用激光诱导击穿光谱系统(LIBS, ACCULIBS2500)进行分析. 测试步骤简述如下: (1) 将石笋抛光面朝上水平固定于电动平台的样品架中, 调整仪器摄像头使其聚焦于样品表面; (2) 仪器沿选定的测量路径(尽可能靠近中心生长轴)以0.3mm的空间分辨率击打样品; (3) 在等离子体辐射信号经光纤收集至四通道光谱仪后, 通过MaxLIBS软件获取光谱数据, 并提取Mg/Ca、Sr/Ca和Ba/Ca比值. 选取Ca(II) 373.69nm作为Ca元素内标谱线, Mg(I) 285.21nm、Sr(II) 407.77nm和Ba(II) 493.41nm分别作为对应元素的特征谱线. 最终扫描结果为每点击打20次的平均值. 详细的测试步骤和仪器设置可参照李瀚瑛等(2018).

3 结果

在多千年-轨道时间尺度上, 基于两种方法获得的石笋Mg/Ca、Ba/Ca和Sr/Ca记录之间分别呈现出大体一致的变化趋势(附录文本S1). 在130kyr BP以来, 石笋Mg/Ca呈现出自MIS5e-MIS5c-MIS5a-MIS3逐渐减小, 随后向MIS1增加的趋势(图2c). 相比之下, 石笋Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca的长期变化趋势相对较弱, 但这些元素比值在MIS5、MIS3和MIS1之间的差异仍可以被观察到(图2d~2f). 在百年-多千年时间尺度上, 石笋Mg/Ca、Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca显示出多次不同程度的同步升高, 例如约122.8~120.6、107.6~107.2、104.9~102.1、81.5~77.9和8.4~7.3kyr BP期间(图2). 石笋Sr/Ca则呈现出自MIS5-MIS3-MIS1, 先增加后减少的趋势, 并在约130.3~128.8、120.2~119.3、77.9~73.5、59.2~58.2和13.6~12.9kyr BP期间, 出现显著升高的特征(图2g).

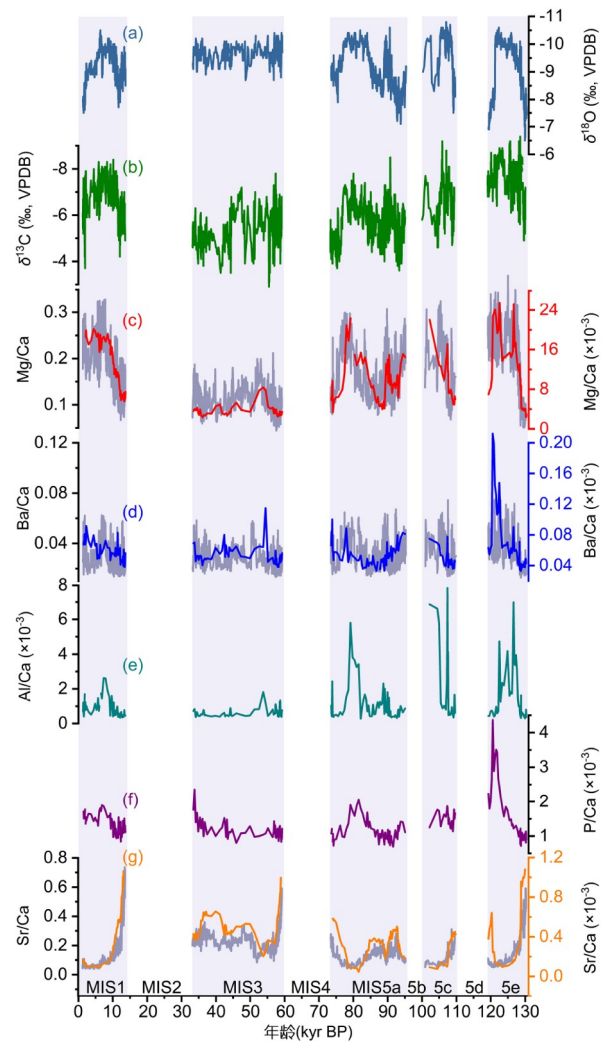


图2 珍珠洞PS1石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、微量元素与Ca比值的时间变化序列

(a) PS1石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 记录(Li等, 2020); (b) PS1石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录(Li等, 2020); (c) 基于LIBS(灰色)和ICP-OES/MS(红色)方法测定的Mg/Ca记录; (d) 基于LIBS(灰色)和ICP-OES/MS(蓝色)方法测定的Ba/Ca记录; (e) 石笋Al/Ca记录; (f) 石笋P/Ca记录; (g) 基于LIBS(灰色)和ICP-OES/MS(橘色)方法测定的Sr/Ca记录. 紫色条柱依次表示MIS1、MIS3、MIS5a、MIS5c和MIS5e

4 讨论

4.1 PS1石笋中微量元素/Ca比值的气候环境意义

为明确PS1石笋中各微量元素/Ca比值所记录的共同信号, 我们对其进行了相关性分析(表1)和主成分分析(附图S1). 主成分分析结果显示, 第一主成分(PC1)解释了总方差的57%, 其中Mg/Ca、Ba/Ca、Al/Ca、P/Ca为正贡献, Sr/Ca为负贡献(附图S1). 根据石笋Sr/Ca

表 1 PS1石笋Mg/Ca、Ba/Ca、P/Ca、Al/Ca、Sr/Ca和 $\delta^{13}\text{C}$ 的相关性分析结果^{a)}

指标记录	Mg/Ca	Ba/Ca	P/Ca	Al/Ca	Sr/Ca	$\delta^{13}\text{C}$
Ba/Ca	0.55 ^{***}	1				
P/Ca	0.54 ^{***}	0.67 ^{***}	1			
Al/Ca	0.49 ^{***}	0.22 ^{***}	0.27 ^{***}	1		
Sr/Ca	-0.66 ^{***}	-0.35 ^{***}	-0.40 ^{***}	-0.42 ^{***}	1	
$\delta^{13}\text{C}$	-0.55 ^{***}	-0.15 [*]	-0.30 ^{***}	-0.22 ^{***}	0.24 ^{***}	1

a) ^{***} $p < 0.001$, ^{**} $p < 0.01$, ^{*} $p < 0.05$

与其他微量元素/Ca比值之间的负相关关系(表1), 以及各元素比值的变化特征(图2c~2g), 我们将这些元素比值分为两组进行讨论. 第一组包括Mg/Ca、Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca, 第二组为Sr/Ca.

通常, 石笋微量元素/Ca比值会受多种因素的影响, 例如元素的不同来源(大气粉尘、上覆土壤和基岩层)(Fairchild和Treble, 2009; Zhou等, 2009)、表层岩溶带的水文过程(如PCP和WRI)(如Fairchild和Treble, 2009; Zhang和Li, 2019; Xue等, 2025)、洞内空气温度(Huang和Fairchild, 2001; Duan等, 2024)以及石笋生长速率(Tan等, 2014; Gao等, 2024)等.

4.1.1 Mg/Ca、Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca

已有研究表明, 在滴水沉积形成碳酸盐的过程中, Mg的分配系数(D_{Mg})会随温度升高而增大(Huang和Fairchild, 2001; Duan等, 2024), 且2~3℃的温度变化理论上可导致方解石中Mg含量产生约15%的变化(Huang和Fairchild, 2001; Warken等, 2019; Wu等, 2023a). 然而, 温度对碳酸盐中Ba、Al和P的分配系数的影响有限(Roberts等, 1998; Day和Henderson, 2013; Tapia等, 2025). 在PS1石笋中, Mg/Ca、Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca总体上呈现一致的变化特征, 表明这些元素比值可能受相似环境因素的控制(图2c~2f). 这也进一步暗示了温度对PS1石笋Mg/Ca的影响可能较小, 或者与控制石笋Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca变化的因素具有同向变化关系. 同时, 珍珠洞现代监测结果显示, 在滴水形成过程中, 温度不是影响滴水Mg/Ca变化的主要因素(附录文本S2和附图S2). 此外, 通过将PS1石笋Mg/Ca与中国北方黄土-古土壤序列中brGDGTs重建的年平均温度记录(Tang等, 2017)进行对比分析, 发现在MIS5至MIS3期间, 石笋Mg/Ca的变化范围约占整个记录变化范围的74%; 而brGDGTs重建的温度记录显示, MIS5

期间的最高温度(~21.9℃)仅比MIS3期间(~19.3℃)高出~2.6℃(附图S3). 综合以上证据, 温度变化无法完全解释PS1石笋中Mg/Ca的变化.

一般认为, 在干旱气候条件下, 土壤根部呼吸作用减弱, 导致土壤和洞内空气 CO_2 浓度降低; 同时, 降水量减少使得渗流水在岩溶系统滞留时间延长. 这些过程会共同促进滴水 CO_2 脱气和PCP, 最终导致石笋微量元素/Ca比值升高和 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏重(如Fairchild和Treble, 2009; Xue等, 2021; Li等, 2025; Jia等, 2025). 然而, PS1石笋Mg/Ca和Ba/Ca与 $\delta^{13}\text{C}$ 之间分别呈现出显著的负相关关系(表1). 这一现象可能与PCP过程对初始滴水过饱和状态的敏感性响应有关(Wang等, 2022). 具体而言, 在湿润气候条件下, 土壤根部呼吸作用增强, 渗流水溶解更多土壤 CO_2 ; 随后, 富含高浓度 CO_2 的渗流水通过对基岩持续且较快的溶蚀, 促进了碳酸盐溶液的过饱和及PCP的发生, 从而提高了Mg/Ca和Ba/Ca比值(Wang等, 2022). 同时, 湿润条件下更多偏负 $\delta^{13}\text{C}$ 的土壤 CO_2 输入, 使得PS1石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 值更加偏负(Li等, 2020). 事实上, 现代监测研究结果显示, 洞内空气 CO_2 浓度具有暖湿季高、冷干季低的季节变化特征(附图S2), 这也进一步支持了上述湿润条件下可能发生PCP作用的现象. 此外, 在湿润气候条件下, 增强的WRI效率使得单位时间内渗流水对基岩的溶蚀量增加, 进而促使基岩中更多的微量元素进入石笋(Wang等, 2022). 而且珍珠洞滴水的现代监测结果也同样显示出, 滴水中微量元素浓度呈现暖湿季较高, 冷干季相对较低的特征(附图S2). 更重要的是, PS1石笋微量元素/Ca比值的变化趋势与微量元素(如 Mg^{2+} 、 Ba^{2+})浓度的相对变化幅度一致(附图S4). 这些证据均表明在暖湿气候条件下, 增强的WRI效率可以通过增加微量元素浓度, 提高石笋Mg/Ca和Ba/Ca比值, 反之亦然.

先前研究表明, 石笋中的Al和P主要来源于碎屑成

分,并在岩溶系统中以矿物颗粒或有机胶体的形式迁移(Fairchild和Treble, 2009; Fortes等, 2012; Sliwinski等, 2023). 当降水量或入渗量增加时,石笋中Al和P浓度以及Al/Ca和P/Ca比值也随之升高(Regattieri等, 2016; Belli等, 2017; Chen等, 2021). 在百年-多千年时间尺度上,尤其是约122.8~120.6和81.5~77.9kyr BP, PS1石笋Al/Ca和P/Ca出现不同程度的脉冲式增加(详情请参阅附录文本S3)(图2e和2f). 同时,自130kyr BP以来,石笋Mg/Ca、Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca整体上显示出相似的变化趋势(图2c~2f). 这些相似性证实了土壤碎屑组分的输入也是影响PS1石笋Mg/Ca和Ba/Ca变化的重要因素. 此外,在约125.9~122.9、80.4和0.5kyr BP期间,PS1石笋中 ^{232}Th 浓度出现异常高值(Li等, 2020),这进一步说明有效降水携带了大量碎屑物质进入石笋中. 珍珠洞PS1石笋中微量元素/Ca比值的变化可能也会受土壤碎屑输入的影响,这一观点也得到了中国北方开元洞现代监测结果(Cheng等, 2022)和北京石花洞石笋古记录研究结果(Ban等, 2018)(图1a)的支持,二者均指出石笋中微量元素含量与土壤元素有紧密联系.

综上所述,在湿润气候条件下,增强的WRI效率、因溶液过饱和引起的PCP作用以及土壤元素输入的增加,共同促进了PS1石笋中Mg/Ca、Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca比值的升高. 考虑到: (1) 由于不同微量元素/Ca比值对区域水文气候变化的响应机制和敏感性存在差异(Regattieri等, 2016; Wu等, 2023b),因此直接利用主成分分析方法将所有微量元素/Ca比值合成,并提取其PC1,可能会掩盖某些指标的信号. (2) LIBS测定的Mg/Ca和Ba/Ca比值具有高度重复性($r=0.64$, $n=3677$, $p<0.001$),且均与基于二者提取的PC1(解释总方差的81.8%)呈现显著正相关关系($r_{\text{Mg/Ca}}=0.90$, $n=3677$, $p<0.001$; $r_{\text{Ba/Ca}}=0.90$, $n=3677$, $p<0.001$). 这些结果说明高分辨率的Mg/Ca记录与用同种方法获得的Ba/Ca记录变化一致. (3) 基于化学分析和LIBS两种方法获得的Mg/Ca记录的相关性显著高于Ba/Ca($r_{\text{Mg/Ca}}=0.73$, $n=3704$, $p<0.001$; $r_{\text{Ba/Ca}}=0.27$, $n=3680$, $p<0.001$),表明在误差范围内,两种方法所测的石笋Mg/Ca记录具有更高的一致性,尤其是在多千年-轨道时间尺度上(图2c). 因此,在下文讨论中主要以PS1石笋Mg/Ca作为反映区域水文气候变化(特别是有效降水)的指标;其比值越高代表有效降水量越多,比值越低代表有效降水量减少.

4.1.2 Sr/Ca

室内模拟实验(Huang和Fairchild, 2001)和石笋古记录结果(Tan等, 2014; Gao等, 2024)表明,随着石笋生长速率的增加, D_{Sr} 和石笋Sr/Ca比值也逐渐升高. 在约130.3~128.8、120.2~119.3、77.9~73.5、59.2~58.2和13.6~12.9kyr BP期间,PS1石笋Sr/Ca和生长速率呈现同步升高(附图S3). 这可能是由于较高的石笋生长速率通过增加方解石晶格中的缺陷和间隙位点,使得离子半径相对较大的 Sr^{2+} 优先占据这些位点(如Pington等, 1992; Bao Y Y等, 2023),从而导致石笋Sr/Ca比值升高.

然而,在MIS3期间(除59.2~58.2kyr BP外),石笋生长速率和Sr/Ca在一定程度上呈现出反向变化特征(附图S3),这可能与外源Sr的输入有关. 来自CLP南部宋家洞和东部白云洞(图1a)的研究表明,具有选择性淋滤特性的大气粉尘活动是控制/调节该洞石笋Sr浓度和Sr/Ca变化的重要因素(Zhou等, 2009; Huang等, 2022). 事实上,珍珠洞位于CLP东部边缘区(图1a),可能也会受到上述外源Sr的影响. 同时,将PS1石笋Sr/Ca与CLP西部古浪和靖远剖面的黄土平均粒径记录(反映风尘颗粒从源区向CLP输送的风能和东亚冬季风强度; Sun等, 2015)进行对比,发现在MIS3(除59.2~58.2kyr BP外)和MIS5-MIS3-MIS1期间,这些记录的变化趋势极其相似(附图S3). 这进一步说明东亚冬季风输送的大气粉尘可能是导致PS1石笋Sr/Ca增加的重要因素. 另外,由于文石和方解石的晶体结构和 D_{Sr} 不同,石笋中文石和方解石交替也可能影响Sr/Ca比值(Wassenburg等, 2016; Chen等, 2021). 然而,PS1石笋的X射线衍射(XRD)矿物分析结果显示,其主要由纯净方解石组成(附图S5),说明文石和方解石交替对石笋Sr/Ca的影响有限. 因此,PS1石笋Sr/Ca的变化可能主要受石笋生长速率和大气粉尘活动的共同影响.

4.2 130kyr BP以来中国北方季风降水量的演变历史

作为反映区域有效降水变化指标的PS1石笋Mg/Ca记录显示,该区有效降水量自MIS5e-MIS5c-MIS5a-MIS3阶段逐渐减少,随后向MIS1阶段逐渐增加(图3a). 而且,PS1石笋Mg/Ca记录的这一长期变化趋势,与来自同一石笋且具有明确季风降水量指示意义的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录具有较好的一致性(图3a和3b). 尤其是在多千年-轨

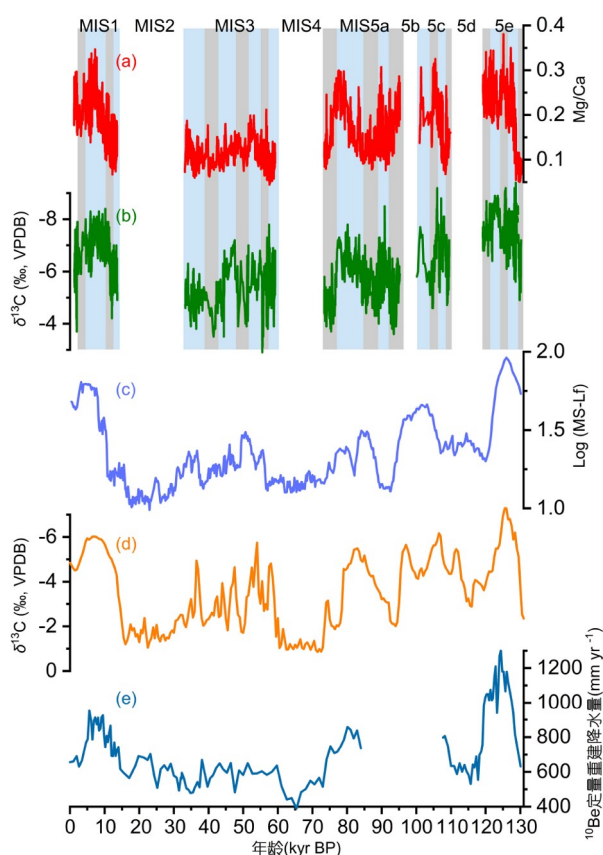


图3 PS1石笋Mg/Ca记录与其他古环境记录对比

(a) PS1石笋Mg/Ca记录(本研究); (b) PS1石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录(Li等, 2020); (c) 塬堡剖面的磁化率记录(Chen等, 1997, 1999); (d) 古浪和靖远剖面的平均无机碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 记录(Sun等, 2015); (e) 基于宇宙成因核素 ^{10}Be 定量重建的降水量记录(Beck等, 2018)。蓝色条柱代表石笋Mg/Ca升高和 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负; 灰色条柱代表石笋Mg/Ca减少和 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正

道时间尺度上, PS1石笋Mg/Ca和 $\delta^{13}\text{C}$ 记录表现出显著的同相位共变的特征。具体而言, 在约128.8~126.6、122.8~120.3、108.7~105.2、102.8~101.2、91.0~88.9、83.3~77.4、59.3~56.9、55.1~50.9、48.4~42.0、36.9~33.5、13.5~12.5和11.4~5.5 kyr BP期间, 石笋Mg/Ca升高和 $\delta^{13}\text{C}$ 偏重; 而在其他时段, 石笋Mg/Ca降低和 $\delta^{13}\text{C}$ 偏负(图3a和3b)。珍珠洞PS1石笋Mg/Ca和 $\delta^{13}\text{C}$ 记录在长期变化趋势和相位上的一致性, 不仅说明珍珠洞区域有效降水主要受控于季风降水量变化, 也进一步证实了二者均可以作为反映中国北方季风降水量变化的敏感指标。

在轨道时间尺度上, 中国北方黄土-古土壤序列中的多种代用指标被用来指示EASM强度或降水量的变

化(Sun等, 2015; Beck等, 2018)。例如, 黄土-古土壤的磁化率记录能反映暖湿条件下成壤作用形成的超顺磁性矿物含量, 进而指示局地降水量与EASM强度, 如CLP西部塬堡剖面的高分辨率磁化率结果(图3c; Chen等, 1997, 1999; Rao等, 2015)。Rao等(2013)基于该剖面总有机质稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$)指标重建的末次冰期夏季降水量记录显示, 从MIS3至MIS2阶段降水逐渐减少, 其在误差范围内与磁化率变化一致, 进一步支持了磁化率作为EASM降水量指标的可信度。此外, 位于CLP西部的古浪和靖远剖面中无机碳酸盐平均 $\delta^{13}\text{C}$ 记录(图3d)对降雨控制的局地植被密度变化响应敏感, 被认为也可以反映EASM降水量变化(Sun等, 2015)。随后, 基于宇宙成因核素 ^{10}Be 在大气中经湿沉降迅速去除的特征, 宝鸡附近黄土样品中的 ^{10}Be 含量被用作定量重建降水量的指标(图3e; Beck等, 2018)。值得注意的是, 这些主要来自CLP西部的高分辨率记录(图1a)显示出相似的长期变化趋势: 从MIS5e-MIS5c-MIS5a-MIS3阶段, EASM降水量逐渐减少, 之后至MIS1阶段又有所增加(图3)。

因此, 自130 kyr BP以来, 珍珠洞PS1石笋的Mg/Ca和 $\delta^{13}\text{C}$ 记录, 与CLP西部其他基于黄土沉积重建的EASM降水量记录, 呈现出一致的长期变化趋势。这一一致性表明, 中国北方季风降水量自MIS5e-MIS5c-MIS5a-MIS3阶段逐渐减少, 之后至MIS1阶段再度增加。

4.3 130 kyr BP以来中国北方季风降水量变化的可能驱动机制

为进一步理解130 kyr BP以来中国北方季风降水量演变的可能驱动机制, 将PS1石笋Mg/Ca记录与北半球夏季太阳辐射量(NHSI; Laskar等, 2004)及全球冰量变化的指标—底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 记录(Lisiecki和Raymo, 2005)进行对比(图4)。结果显示, 三者长期变化趋势一致: 从MIS5e-MIS5c-MIS5a-MIS3阶段, 伴随NHSI逐渐减弱和全球冰量持续增加, Mg/Ca所指示的区域有效降水/EASM降水量逐渐减少, 而后至MIS1阶段, NHSI逐渐增加与全球冰量持续减少, 对应区域有效降水/EASM降水量逐渐增加(图4)。值得注意的是, 在NHSI显著偏低的MIS5d、MIS5b、MIS4和MIS2时期, PS1石笋均出现沉积间断(图4a)。同时, 频谱分析进一步识别出Mg/Ca记录存在~100 kyr的主周期(附图S6), 与同

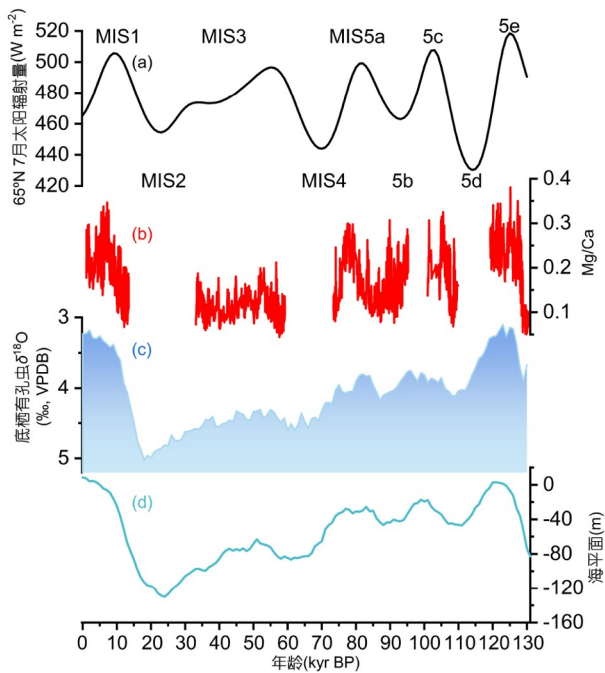


图4 过去130kyr以来PS1石笋Mg/Ca记录与可能驱动因子变化序列的对比

(a) 北半球夏季太阳辐射量(Laskar等, 2004); (b) PS1石笋Mg/Ca记录; (c) 底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 记录(Lisiecki和Raymo, 2005); (d) 海平面记录(Spratt和Lisiecki, 2016)

一石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录(Li等, 2020)及中国北方多数黄土-古土壤序列(Bao R等, 2023)中所识别出的周期一致。上述证据共同表明, 自130kyr BP以来, 中国北方季风降水量变化受NHSI和全球冰量的共同调控。

一方面, 当NHSI增强时, 赤道辐合带和西风急流北移, 海陆热力梯度增大, 有利于热带海洋水汽向中国东部季风区输送, 从而推动季风雨带进一步向中国北方移动(Goldsmith等, 2017; 王权等, 2023); 另一方面, 随着由底栖有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 记录所反映的全球冰盖体积减小, 地表反照率和大气经向温度梯度降低, 并伴随着西风急流北移, 这些过程共同促进了中国北方夏季风降水量增加(如Sun等, 2015; Liu等, 2023)。同时, 上升的海平面通过缩短水汽输送距离, 增加了中国北方夏季风降水量(如Xue等, 2021)。相反, 当NHSI减弱时, EASM强度降低, 导致中国北方季风降水量减少。甚至, 在NHSI显著降低时期, 较弱的EASM不仅造成中国北方季风降水量减少, 还会延长洞穴上覆表层冻土的冻结时间、降低土壤植被覆盖度, 从而抑制渗流水达到过饱和状态, 最终导致PS1石笋发生沉积间断(图

4a和4b; Li等, 2020)。同时, 全球冰量扩张和海平面下降也会进一步减少中国北方季风降水量(如Liu等, 2023)。

5 结论

基于高精度U-Th定年结果, 本研究结合化学分析和LIBS扫描测试技术, 重建了河北珍珠洞PS1石笋130kyr BP以来高分辨率的Mg/Ca、Sr/Ca、Ba/Ca、Al/Ca和P/Ca记录, 并系统评估了其影响因子。结合同一石笋 $\delta^{13}\text{C}$ 记录和CLP西部其他EASM降水量记录, 重点探讨了该时段EASM降水量的演变历史及其可能的驱动机制。

130kyr BP以来, 作为反映区域水文气候(有效降水)变化指标的Mg/Ca记录, 其与 $\delta^{13}\text{C}$ 记录呈现出显著一致的同相位和长期变化趋势, 并得到中国北方黄土-古土壤序列中多个具有明确中国北方季风降水量指示意义的代用指标记录的支持。这些结果共同表明, PS1石笋Mg/Ca和 $\delta^{13}\text{C}$ 记录可以作为中国北方降水量变化的可靠指标, 并揭示了从MIS5e-MIS5c-MIS5a-MIS3阶段中国北方EASM降水量逐渐减少, 而后至MIS1阶段又逐渐增加的演变过程。进一步分析表明, 该变化主要受NHSI和全球冰量的共同调控。本研究说明, 同一地区(如中国北方)不同载体(如石笋和黄土)中具有相同指示意义的代用指标可相互验证、互为补充, 进而有助于提高古气候重建结果的可信度。

致谢 感谢西安交通大学全球环境变化研究院李瀚瑛助理教授、中南大学高等研究中心李兵副研究员和江西农业大学林学院石福习副教授在石笋微量元素测试分析中提供的指导和帮助, 以及兰州大学西部环境教育部重点实验室提供的滴水微量元素测试设备。感谢审稿专家提出的宝贵意见与建议, 他们对本文的改进起到了重要作用。

补充材料 本文的补充材料见网络版(<http://earthcn.sci-china.com>)。补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

参考文献

陈建徽, 饶志国, 刘建宝, 黄伟, Feng S, 董广辉, 胡玉, 许清海, 陈发

- 虎. 2016. 全新世东亚夏季风最强盛期出现在何时?——兼论中国南方石笋氧同位素的古气候意义. *中国科学: 地球科学*, 46: 1494–1504
- 程海, 张海伟, 赵景耀, 李瀚瑛, 宁有丰, Kathayat G. 2019. 中国石笋古气候研究的回顾与展望. *中国科学: 地球科学*, 49: 1565–1589
- 李瀚瑛, 程海, 王健, 田野, 宁有丰. 2018. 激光诱导击穿光谱仪在古气候研究中的应用: 建立石笋微量元素记录. *第四纪研究*, 38: 1549–1551
- 王权, 袁莎悦, 梁怡佳, 赵侃, 邵庆丰, 张振球, 朱军吉, 孔兴功, 汪永进, 蓝江湖, 程海, 夏程尉, 李毅. 2023. 倒数第三次冰期冰量和太阳辐射对中国东部水文气候的影响. *中国科学: 地球科学*, 53: 72–81
- Ban F M, Baker A, Marjo C E, Duan W H, Li X L, Han J X, Coleborn K, Akter R, Tan M, Nagra G. 2018. An optimized chronology for a stalagmite using seasonal trace element cycles from Shihua Cave, Beijing, North China. *Sci Rep*, 8: 4551
- Bao R, Sheng X F, Meng X Q, Li T, Li C L, Shen H, Da J W, Ji J F, Chen J. 2023. 100 k.y. pacing of the East Asian summer monsoon over the past five glacial cycles inferred from land snails. *Geology*, 51: 179–183
- Bao Y Y, Zhang H W, Niu X W, Zhang R, Lu J, Meng B L, Lu J Y, Tan L C, Cai Y J, Cheng H. 2023. Seasonal variations and controlling factors of speleothem multi-proxy in southeastern China: Implications for the reconstruction of precipitation seasonality. *Front Earth Sci*, 11: 1135901
- Beck J W, Zhou W J, Li C, Wu Z K, White L, Xian F, Kong X H, An Z S. 2018. A 550,000-year record of East Asian monsoon rainfall from ^{10}Be in loess. *Science*, 360: 877–881
- Belli R, Borsato A, Frisia S, Drysdale R, Maas R, Greig A. 2017. Investigating the hydrological significance of stalagmite geochemistry (Mg, Sr) using Sr isotope and particulate element records across the Late Glacial-to-Holocene transition. *Geochim Cosmochim Acta*, 199: 247–263
- Chen C J, Huang R, Yuan D X, Zhang J, Cheng H, Ning Y F, Yu T L, Shen C C, Edwards R L, Long X Y, Wang T, Xiao S Y, Wu Y, Liu Z Q, Li T Y, Li J Y. 2021. Karst hydrological changes during the Late-Holocene in Southwestern China. *Quat Sci Rev*, 258: 106865
- Chen F H, Bloemendal J, Wang J M, Li J J, Oldfield F. 1997. High-resolution multi-proxy climate records from Chinese loess: Evidence for rapid climatic changes over the last 75 kyr. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 130: 323–335
- Chen F H, Bloemendal J, Feng Z D, Wang J M, Parker E, Guo Z T. 1999. East Asian monsoon variations during Oxygen Isotope Stage 5: Evidence from the northwestern margin of the Chinese Loess Plateau. *Quat Sci Rev*, 18: 1127–1135
- Chen R S, Xue S Y, Zhang H B, Griffiths M, Zhou Y, Liu X, Zhu Z L, Chen L, Guo W, Wu S T, Cheng H, Huang J H, Zhu Z M, Xie S C. 2025. Using speleothem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations tracking the controls on trace element (Sr-Mg) compositions. *Glob Planet Change*, 252: 104872
- Cheng H, Edwards R L, Sinha A, Spötl C, Yi L, Chen S T, Kelly M, Kathayat G, Wang X F, Li X L, Kong X G, Wang Y J, Ning Y F, Zhang H W. 2016. The Asian monsoon over the past 640,000 years and ice age terminations. *Nature*, 534: 640–646
- Cheng K, Wang Q, Liu S H, Liu Y F, Yang Y, Zhan C, Zhou H Y. 2022. Different response of trace elements in the drip-water of Kaiyuan Cave on Shandong Peninsula (coastal North China) to hydroclimatic changes from 2012 to 2014. *J Hydrol*, 608: 127616
- Cosford J, Qing H R, Matthey D, Eglinton B, Zhang M L. 2009. Climatic and local effects on stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ values at Lianhua Cave, China. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 280: 235–244
- Dai G W, Zhang Z S, Otterå O H, Langebroek P M, Yan Q, Zhang R. 2021. A modeling study of the tripole pattern of East China precipitation over the past 425 ka. *J Geophys Res-Atmos*, 126: e2020JD033513
- Day C C, Henderson G M. 2013. Controls on trace-element partitioning in cave-analogue calcite. *Geochim Cosmochim Acta*, 120: 612–627
- Ding Y H, Wang Z Y, Sun Y. 2008. Inter-decadal variation of the summer precipitation in East China and its association with decreasing Asian summer monsoon. Part I: Observed evidences. *Intl J Climatol*, 28: 1139–1161
- Duan W H, Wu S T, Wang X F, Shen J H, Xiao Z Y, Cui L L, Tan M. 2024. Ma/Ca ratio in stalagmites as a potential palaeo-temperature indicator. *Geophys Res Lett*, 51: e2024GL108498
- Fairchild I J, Treble P C. 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quat Sci Rev*, 28: 449–468
- Fortes F J, Vadillo I, Stoll H, Jiménez-Sánchez M, Moreno A, Laserna J J. 2012. Spatial distribution of paleoclimatic proxies in stalagmite slabs using laser-induced breakdown spectroscopy. *J Anal At Spectrom*, 27: 868–873
- Fu X, Yang Y, Zhao J Y, Li Y D, Chen X M, Ye Z M, Li M Y, Lin J F, Xu Y Z. 2025. Decadal transport of trace elements in a cave system based on 16 years monitoring data: Implications for paleoclimate reconstruction. *Appl Geochem*, 187: 106413
- Gao K, He Y Q, Yang Y, Jiang X Y, Fu X, Kipkorir T M, Qiu W Y, Wang Y. 2024. Hydroclimate variability over the past 4730 years based on multi-proxy stalagmite records from southwest China. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 642: 112167
- Goldsmith Y, Broecker W S, Xu H, Polissar P J, deMenocal P B, Porat N, Lan J H, Cheng P, Zhou W J, An Z S. 2017. Northward extent of East Asian monsoon covaries with intensity on orbital and millennial timescales. *Proc Natl Acad Sci USA*, 114: 1817–1821

- Hu Z Y, Fan H W, Liu Y H, Wu Z P, Hu C Y. 2024. Separation of the Asian summer monsoon and local precipitation from stalagmite oxygen isotope records in Eastern China during the last millennium. *Quat Sci Rev*, 325: 108498
- Huang W, Dong J G, Shao Q F, Duan F C, Wang Y. 2022. Strong coupling of the East Asian summer monsoon and hydroclimate footprints during 53–47 ka. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 597: 111003
- Huang Y M, Fairchild I J. 2001. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 47–62
- Jia W, Yang Y, Cheng H, Li T Y, Zhao J Y, He S N, Liu G X, Liu X, Lei L D, Li M Y, Edwards R L. 2025. Hydroclimate variability in southwest China during Marine Isotope Stage 9: Insights from multi-proxy stalagmite records. *Quat Sci Rev*, 355: 109268
- Laskar J, Robutel P, Joutel F, Gastineau M, Correia A C M, Levrard B. 2004. A long-term numerical solution for the insolation quantities of the Earth. *Astron Astrophys*, 428: 261–285
- Li H Y, Wu Y, Li T Y, Duan R, Wang H B, Cui J H, Chen C J, Jin Y, Xiang Y H, Liu Z Q, Li J Y. 2025. Variation in climate and hydrological conditions in Southwest China during the mid-to-late Holocene, inferred from stalagmite multiple proxies. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 666: 112831
- Li Y X, Zhang S R, Liu X K, Gao Y L, Rao Z G. 2019. Variations of the stable isotopic composition of precipitation and cave drip water at Zhenzhu Cave, North China: A two-year monitoring study. *JCKS*, 81: 123–135
- Li Y X, Rao Z G, Xu Q H, Zhang S R, Liu X K, Wang Z L, Cheng H, Edwards R L, Chen F H. 2020. Inter-relationship and environmental significance of stalagmite $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ records from Zhenzhu Cave, north China, over the last 130 ka. *Earth Planet Sci Lett*, 536: 116149
- Lisiecki L E, Raymo M E. 2005. A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. *Paleoceanography*, 20: 2004PA001071
- Liu D B, Wang Y J, Kong X G, Shao Q F, Li Y. 2024. Enhanced Asian hydroclimate instability during early MIS 6.5. *Quat Sci Rev*, 325: 108482
- Liu J B, Chen J H, Zhang X J, Li Y, Rao Z G, Chen F H. 2015. Holocene East Asian summer monsoon records in northern China and their inconsistency with Chinese stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ records. *Earth-Sci Rev*, 148: 194–208
- Liu X K, Liu J B, Shen C C, Yang Y, Chen J H, Chen S Q, Wang X F, Wu C C, Chen F H. 2020. Inconsistency between records of $\delta^{18}\text{O}$ and trace element ratios from stalagmites: Evidence for increasing mid-late Holocene moisture in arid central Asia. *Holocene*, 30: 369–379
- Liu X X, Wu J, Vandenberghe J, Chang H, Shi Z G, Guo F, Song Y G, Cheng P, Kang S G, Lan J H, Ding Y D, Fan H M, Liu Y M, Zhang H, Sun Y B. 2023. Co-evolution of orbital-to-millennial East Asian monsoon and westerlies variability over the past 150 ka. *Quat Sci Rev*, 317: 108281
- Novello V F, William da Cruz F, Vuille M, Pereira Silveira Campos J L, Strikis N M, Apaéstegui J, Moquet J S, Azevedo V, Ampuero A, Utida G, Wang X F, Paula-Santos G M, Jaqueto P, Ruiz Pessenda L C, Breecker D O, Karmann I. 2021. Investigating $\delta^{13}\text{C}$ values in stalagmites from tropical South America for the last two millennia. *Quat Sci Rev*, 255: 106822
- Oster J L, Weisman I E, Sharp W D. 2020. Multi-proxy stalagmite records from northern California reveal dynamic patterns of regional hydroclimate over the last glacial cycle. *Quat Sci Rev*, 241: 106411
- Pausata F S R, Battisti D S, Nisancioglu K H, Bitz C M. 2011. Chinese stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ controlled by changes in the Indian monsoon during a simulated Heinrich event. *Nat Geosci*, 4: 474–480
- Pingitore N E, Lytle F W, Davies B M, Eastman M P, Eller P G, Larson E M. 1992. Mode of incorporation of Sr^{2+} in calcite: Determination by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 56: 1531–1538
- Rao Z G, Chen F H, Cheng H, Liu W G, Wang G A, Lai Z P, Bloemendal J. 2013. High-resolution summer precipitation variations in the western Chinese Loess Plateau during the last glacial. *Sci Rep*, 3: 2785
- Rao Z G, Liu X K, Hua H, Gao Y L, Chen F H. 2015. Evolving history of the East Asian summer monsoon intensity during the MIS5: Inconsistent records from Chinese stalagmites and loess deposits. *Environ Earth Sci*, 73: 3937–3950
- Rao Z G, Li Y X, Zhang J W, Jia G D, Chen F H. 2016. Investigating the long-term palaeoclimatic controls on the δD and $\delta^{18}\text{O}$ of precipitation during the Holocene in the Indian and East Asian monsoonal regions. *Earth-Sci Rev*, 159: 292–305
- Regattieri E, Zanchetta G, Drysdale R N, Isola I, Woodhead J D, Hellstrom J C, Giaccio B, Greig A, Baneschi I, Dotsika E. 2016. Environmental variability between the penultimate deglaciation and the mid Eemian: Insights from Tana che Urla (central Italy) speleothem trace element record. *Quat Sci Rev*, 152: 80–92
- Roberts M S, Smart P L, Baker A. 1998. Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth Planet Sci Lett*, 154: 237–246
- Sliwinski J T, Kost O, Endres L, Iglesias M, Haghipour N, González-Lemos S, Stoll H M. 2023. Exploring soluble and colloiddally transported trace elements in stalagmites: The strontium-yttrium connection. *Geochim Cosmochim Acta*, 343: 64–83

- Spratt R M, Lisiecki L E. 2016. A Late Pleistocene sea level stack. *Clim Past*, 12: 1079–1092
- Sun Y B, Kutzbach J, An Z S, Clemens S, Liu Z Y, Liu W G, Liu X D, Shi Z G, Zheng W P, Liang L J, Yan Y, Li Y. 2015. Astronomical and glacial forcing of East Asian summer monsoon variability. *Quat Sci Rev*, 115: 132–142
- Tan L C, Shen C C, Cai Y J, Lo L, Cheng H, An Z S. 2014. Trace-element variations in an annually layered stalagmite as recorders of climatic changes and anthropogenic pollution in Central China. *Quat Res*, 81: 181–188
- Tan M. 2014. Circulation effect: Response of precipitation $\delta^{18}\text{O}$ to the ENSO cycle in monsoon regions of China. *Clim Dyn*, 42: 1067–1077
- Tang C Y, Yang H, Pancost R D, Griffiths M L, Xiao G Q, Dang X Y, Xie S C. 2017. Tropical and high latitude forcing of enhanced megadroughts in Northern China during the last four terminations. *Earth Planet Sci Lett*, 479: 98–107
- Tapia N, Endres L, Jaggi M, Stoll H. 2025. Accelerated phosphorous leaching during abrupt climate transitions in a temperate Atlantic ecosystem in Northwest Spain recorded by stalagmite P/Ca variations. *EGUsphere*, doi: 10.5194/egusphere-2025-1000
- Wang T L, Li D, Cheng X, Lan J H, Edwards R L, Cheng H, Liu X X, Xue G, Xu H, Ma L, Zang J J, Wang Y Q, Gao Y L, Sinha A, Tan L C. 2022. Hydroclimatic changes in south-central China during the 4.2 ka event and their potential impacts on the development of Neolithic culture. *Quat Res*, 109: 39–52
- Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, An Z S, Wu J Y, Shen C C, Dorale J A. 2001. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, 294: 2345–2348
- Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, Kong X G, Shao X H, Chen S T, Wu J Y, Jiang X Y, Wang X F, An Z S. 2008. Millennial- and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years. *Nature*, 451: 1090–1093
- Warken S F, Scholz D, Spötl C, Jochum K P, Pajón J M, Bahr A, Mangini A. 2019. Caribbean hydroclimate and vegetation history across the last glacial period. *Quat Sci Rev*, 218: 75–90
- Wassenburg J A, Scholz D, Jochum K P, Cheng H, Oster J, Immenhauser A, Richter D K, Häger T, Jamieson R A, Baldini J U L, Hoffmann D, Breitenbach S F M. 2016. Determination of aragonite trace element distribution coefficients from speleothem calcite-aragonite transitions. *Geochim Cosmochim Acta*, 190: 347–367
- Wu Y, Li T Y, Li J Y, Cheng H, Ning Y F, Shen C C, Yang Y, Zhao J Y, Chen C J, Liang M Q, Xiao S Y, Qiu H Y, Xu Y Z, Huang Y Y, Yu T L, Edwards R L. 2023a. Variations in Asian summer monsoon and hydroclimate during Heinrich stadials 4 revealed by stalagmite stable isotopes and trace elements. *Quat Sci Rev*, 299: 107869
- Wu Y, Warken S, Frank N, Mielke A, Chen C J, Li J Y, Li T Y. 2023b. Northern hemisphere summer insolation and ice volume driven variations in hydrological environment in Southwest China. *Geophys Res Lett*, 50: e2023GL105664
- Xue G, Cai Y J, Lu Y B, Ma L, Cheng X, Liu C C, Yan H, Sun Y B, Li D, Wei Y Y, Huang S Y, He M, Cheng H, Edwards R L. 2021. Speleothem-based hydroclimate reconstructions during the penultimate deglaciation in Northern China. *Paleoceanog Paleoclimatol*, 36: e2020PA004072
- Xue S Y, Zhang H B, Griffiths M L, He C F, Liu Y T, Huang J H, Cheng H, Guo W, Wu S T, Zhou J Z, Ning Y F, Chen L, Wang C F, Zhu Z M, Xie S C. 2025. A high-resolution multiproxy speleothem record of Eastern China hydroclimate variation during last glacial maximum. *Quat Sci Rev*, 350: 109152
- Yang X L, Liu J B, Liang F Y, Yuan D X, Yang Y, Lu Y B, Chen F H. 2014. Holocene stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ records in the East Asian monsoon region and their correlation with those in the Indian monsoon region. *Holocene*, 24: 1657–1664
- Yin J J, Li H C, Rao Z G, Shen C C, Mii H S, Pillutla R K, Hu H M, Li Y X, Feng X H. 2017. Variations of monsoonal rain and vegetation during the past millennium in Tianguai Mountain, North China reflected by stalagmite $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ records from Zhenzhu Cave. *Quat Int*, 447: 89–101
- Zhang H B, Griffiths M L, Chiang J C H, Kong W W, Wu S T, Atwood A, Huang J H, Cheng H, Ning Y F, Xie S C. 2018. East Asian hydroclimate modulated by the position of the westerlies during Termination I. *Science*, 362: 580–583
- Zhang J, Li T Y. 2019. Seasonal and interannual variations of hydrochemical characteristics and stable isotopic compositions of drip waters in Furong Cave, southwest China based on 12 years' monitoring. *J Hydrol*, 572: 40–50
- Zhou H Y, Feng Y X, Zhao J X, Shen C C, You C F, Lin Y. 2009. 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*, 268: 233–247

(责任编辑: 刘晓东)