

石笋流体包裹体温度重建方法的现代过程评估

梁泽源, 张海伟*, 田野, 张瑞, 宗保云, 宁有丰, 贾雪雪, 程海*

西安交通大学全球环境变化研究院, 西安 710054

* 联系人, E-mail: zhanghaiwei@xjtu.edu.cn; cheng021@xjtu.edu.cn

2024-07-05 收稿, 2024-09-18 修回, 2024-11-12 接受, 2024-11-21 网络版发表

国家自然科学基金(42261144753, 42488201, 41972186)和西安交通大学青年拔尖人才项目资助

摘要 当前流体包裹体提取测试技术在石笋研究中应用较少, 利用石笋流体包裹体重建的温度记录仍需更多的其他记录和现代过程进行交叉验证. 基于最新的石笋包裹体水同位素分析技术, 本研究结合近现代石笋包裹体水同位素测试结果与洞穴现代过程监测, 评估了该温度重建方法的可靠性以及现有温度计算公式的可靠性. 利用监测的洞穴滴水 and 现生碳酸钙的同位素结果计算的洞穴温度月际变化与仪器监测结果相吻合, 验证了当前的温度计算公式适用于研究地区洞穴温度的重建, 并初步建立了神农宫地区的温度计算经验公式. 使用西安交通大学同位素实验室的石笋包裹体水真空提取装置与水同位素分析仪Picarro L2140-i连接组成的测试系统, 分析了四支近现代石笋的包裹体水氢、氧同位素(δD 、 $\delta^{18}O$)组成, 并利用初步建立的温度公式计算了近现代洞穴内部的绝对温度. 本研究为未来利用石笋包裹体水同位素测试分析技术和方法重建过去长时间尺度的亚洲季风区绝对温度变化历史提供了重要的技术和理论支撑.

关键词 氧同位素, 氢同位素, 波长扫描光腔衰荡光谱技术(WS-CRDS), 大气降水线, 绝对温度

工业革命以来的全球快速变暖引起了社会和学界的广泛关注, 温度作为古气候记录的重要指标, 高精度的温度记录重建更是古气候研究中的重要内容之一^[1~3]. 在东亚, 研究者通常采用如树木年轮、冰芯、湖泊沉积物等地质载体的代用指标^[4~8], 来重建过去的温度变化. 虽然这些代用指标提供了宝贵的温度变化信息, 但高精度高分辨率的绝对温度变化记录仍较少. 另外, 由于不同指标可能受到生长或沉积季节偏向性的影响, 导致这些温度记录可能记录的主要是季节性信号, 可能无法忠实反映年平均温度的变化. 目前, 亚洲季风区已发表了一些不同时段和不同变化趋势的温度重建记录^[9~11], 多见于泥炭、海洋沉积等地质载体. 全新世古温度重建记录和温度模拟结果存在截然不同的变化趋势, 这一争议被称为“全新世温度谜题”^[12~14]. 海洋和陆地温度重建记录的集成结果显示全球气温在

全新世大暖期(距今约9~7 ka)后持续降低直至工业革命以来的全球变暖; 而气候模型的模拟结果表明全新世以来全球年平均温度持续增加. 有研究认为, 引起重建记录和模拟结果差异的一个重要原因可能是部分重建指标受到了季节性偏向的影响^[15,16]. 洞穴监测研究表明, 对于密闭性较好的洞穴来说, 洞内温度基本等同于当地年平均温度, 如果用洞穴石笋包裹体进行古温度重建, 可以很好地避免温度季节性偏向的影响^[17,18]. 同时, 由于洞穴石笋具有分布广泛、时间跨度长、测年精度高、保存信息丰富完整等优点^[19,20], 应用洞穴石笋流体包裹体进行古温度重建, 并结合其他水文气候指标综合研究区域的水热变化具有很好的前景. 为了更加系统地开展洞穴石笋包裹体温度重建工作, 利用洞穴现代过程监测和近现代石笋进行石笋包裹体水温度重建方法的校准和验证具有重要的理论和实际

引用格式: 梁泽源, 张海伟, 田野, 等. 石笋流体包裹体温度重建方法的现代过程评估. 科学通报, 2025, 70: 275–287

Liang Z Y, Zhang H W, Tian Y, et al. Evaluation of modern processes in the method of temperature reconstruction using stalagmite fluid inclusions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 275–287, doi: 10.1360/TB-2024-0726

意义。

石笋包裹体形成于碳酸盐晶体的结构缺陷, 储存着洞穴原始信息的气体和液体在包裹体形成时被一并包裹了进去。在包裹体形成后, 这些液体和气体受到外界环境的影响较少。包裹体中的水继承于洞外大气降水影响下的洞穴滴水, 当石笋碳酸钙形成时, 滴水-碳酸钙氧同位素发生平衡分馏, 分馏系数与洞穴温度有关, 温度控制最终包裹体水与包裹其的碳酸钙氧同位素比值^[21]。已有研究表明文石石笋中的包裹体水含量很少, 这可能与文石具有较致密的放射状晶簇结构有关。方解石中的包裹体水在不同石笋中变化较大, 但整体较文石中的更多, 目前石笋包裹体水同位素的研究工作主要集中在方解石石笋中^[18,22-27]。因此, 通过分别测量包裹体水和石笋方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 利用水-方解石平衡分馏方程便可以计算包裹体形成时的洞穴温度^[28,29], 即可推算出洞外的平均温度, 进而重建研究地区的温度变化历史^[30-33]。考虑到不同研究洞穴中水-方解石平衡分馏过程影响因素较为复杂、包裹体水形成后可能与周边方解石发生部分氧同位素交换, 导致包裹体水与方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值可能受到一定影响^[34], 有学者提出使用包裹体水的 δD 进行温度重建。石笋碳酸钙中不含氢元素, 相比包裹体水 $\delta^{18}\text{O}$ 值可能受后期交换影响, 包裹体水中的 δD 不会发生改变, 能够准确地储存洞穴滴水的 δD 信息。然而, 这一方法需要利用当地大气降水线, 根据包裹体水的 δD 值先获得 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 而后再进行温度重建。不同气候背景下, 当地大气降水线可能有变化, 因此, 两种方法各具有优缺点, 需要更多的洞穴监测和长尺度记录进行交叉检验。

石笋包裹体测试方法方面, 取得了长足的发展。如Schwarcz等人^[35]、Harmon等人^[36]以及Norman和Sawkins^[37]在Bigeleisen等人^[38]和Friedman^[39]的研究基础上开展了石笋包裹体水同位素的测试。Dennis等人^[40]首先引入了包裹体水氢、氧同位素混合测试方法。Arienzo等人^[24]开创性地使用波长扫描光腔衰荡光谱技术(wavelength scanned cavity ringdown spectroscopy, WS-CRDS)技术进行石笋包裹体水同位素测试, 并设计了石笋包裹体水提取装置, 将其与使用WS-CRDS技术进行工作的水同位素分析仪Picarro L2130-I(Picarro, Inc., Santa Clara, CA, 美国)连接组成包裹体水测试系统。Affolter等人^[22]设计了连续稳定水汽流的包裹体水提取装置, 并和Picarro L1102-i相连组成包裹体水测试

系统。西安交通大学Tian人^[41]建立的石笋包裹体水 δD 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试系统在Arienzo等人^[24]的基础上进行了改进, 使用了更加先进的水同位素分析仪Picarro L2140-i, 并使用以气缸作为驱动的真空破碎研磨器, 同时还改进了测试流程。Uemura等人^[42]的研究表明, 天然石笋在加热到105℃的条件下, 其包裹体水的 $\delta^{18}\text{O}$ 有0.7‰的变化, 而氢同位素的组成保持稳定, 并且在加热条件下同碳酸钙反应的包裹体水仅占包裹体水总量的约2%。因此, 尽管加热条件下包裹体水的氧同位素变化并不是很大, 利用更为稳定的氢同位素进行温度重建可以避免氧同位素交换的可能影响。

随着测试技术的成熟, 利用石笋包裹体重建过去的温度变化的工作也逐渐开展起来。在欧美地区, Johnston等人^[25]使用来自意大利阿尔卑斯山石笋, 重建了末次间冰期(Last Interglacial, LIG)的温度。Affolter等人^[18]对欧洲中部的石笋流体包裹体水同位素进行了分析, 重建了一条温度变化曲线。Wilcox等人^[43]重建了上一次间冰期阿尔卑斯山的温度变化。Warken等人^[44]研究了波多黎各洞穴中石笋的液体包裹体中氧和氢同位素的变化, 发现末次冰盛期的温度比现代低2~3℃。Wortham等人^[45]研究了来自McLean's Cave石笋液体包裹体的氧和氢同位素组成, 以重建该地区在最后一次冰消期的有效水分变化。亚洲, Fernandez等人^[46]提出了一种校正方法以解决预热蒸发导致的分馏, 并且发现利用该方法重建的婆罗洲晚全新世温度与利用晶体显微温度学方法重建的近代温度值吻合度较高。Tian等人^[47]对西亚国家阿曼Qunf洞进行石笋包裹体水同位素测量并结合指标记录以及气候模型模拟分析发现, 水汽源的变化可能影响石笋流体包裹体(fluid inclusion, fi)水中的氢、氧同位素($\delta\text{D}_{\text{fi}}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{fi}}$)以及流体包裹体碳酸盐氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_{\text{c}}$ 的相关关系。对于当前中国地区其他石笋指标重建温度的研究, Du等人^[48]利用中国东南福建省仙云洞石笋团簇同位素进行了温度重建, 重建结果与实测温度基本一致。

本研究利用中国江西省神农宫溶洞近现代石笋包裹体水同位素进行温度重建, 结合洞穴监测工作进行交叉检验, 以验证石笋包裹体水温度重建方法和温度计算公式在中国洞穴石笋中的适用性。这将为利用亚洲石笋包裹体进行长尺度温度重建, 解答“全新世温度谜题”、冰期-间冰期及冰消期的温度变化幅度等重要科学问题提供坚实的理论基础。

1 研究区域与研究样品概况

1.1 研究区域

万年县, 地处江西省东北中部, 上饶市中部西侧, 乐安河下游, 鄱阳湖东南。介于北纬 $28^{\circ}30' \sim 28^{\circ}54'$, 东经 $116^{\circ}47' \sim 117^{\circ}15'$ 之间。神农宫($117^{\circ}15'N$, $28^{\circ}42'E$, 图1)位于江西省上饶市万年县、距万年县城23 km, 距景德镇76 km, 海拔383 m。根据前人的研究^[49,50]: 该洞穴发育于石炭系舟山组-黄龙组的碳酸盐岩地层中, 上覆厚层碳酸盐岩顶板, 顶板厚度20~80 m, 平均厚度50 m。该洞穴地处长江下游鄱阳湖东南岸, 属于丘陵地区, 地势沿东南向西北倾斜。2016~2021年神农宫洞底监测点的年平均温度 $18.9^{\circ}C$, 直线距离神农宫约44 km的贵溪气象站2016~2021年的5年平均温度为 $19.1^{\circ}C$; 当地大气降水线方程^[50]为:

$$\delta D = 8.2\delta^{18}O + 13.34. \quad (1)$$

神农宫溶洞系统已探明部分平面图如图1(改编自Zhang等人^[49]和Tian等人^[50])所示, 该洞穴系统全长超过7000 m, 其中主洞探明5000余米, 支洞2000 m, 神农河(地下河)贯穿其间。洞穴平均高度8 m, 最宽处40多米, 从洞口沿着137 m长的狭窄人工隧道向下进入洞中的开阔空间, 落差达到96 m。

1.2 样品概况

研究采用神农宫洞穴内正在生长的近现碳酸盐沉积样品(图2): SNN2、SNN3、SNN4、SNN5。玻片碳酸盐沉积样品和洞穴滴水样品的编号及采样时间均在结果附表中展示。近现代石笋、洞穴监测滴水 and 玻片碳酸钙沉积的采样点均在距离洞穴原始洞口约200 m处的仙人椅景观附近(图1)。

2 研究方法

2.1 测试方法

(i) 铀钍定年。全部测年工作在西安交通大学全球环境变化研究院同位素实验室完成。用直径0.3 mm的牙钻分别在SNN2、SNN3、SNN4、SNN5的次生碳酸盐剖面上平行于生长层钻取铀系年代样品, 每个约为30 mg。化学分离和纯化方法参照Lawrence Edwards等人^[51], 分析仪器为多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS), 分析方法参照Cheng等人^[19]的研究。

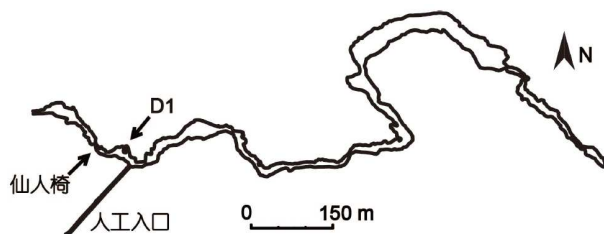


图1 神农宫洞穴平面图及洞穴监测点位置: 仙人椅(XRY)和D1监测点

Figure 1 Plan view of Shennong Cave with monitoring sites: Xianrenyi (XRY) and D1

(ii) 碳氧稳定同位素测试。首先将近现代石笋包裹体样品破碎测试后的粉末进行充分研磨, 在研磨样品中取样约15 μg 进行碳氧稳定同位素测试; 对于洞穴监测玻片上沉积的碳酸盐样品, 用手术刀片刮取粉末, 充分研磨后进行碳氧稳定同位素测试。全部测试工作在西安交通大学同位素实验室完成, 测试仪器为连接有碳酸盐自动进样装置(Kiel Carbonate Device)Delta V气体同位素比值质谱仪。测试过程中, 每20个样品插入1个标准样品TTB1以检测仪器的稳定性, 结果显示 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 的测试误差 $<0.1\text{‰}$ (2σ , VPDB)。

(iii) 水同位素测试。洞穴滴水和现代石笋包裹体水样品的氢、氧同位素测试在西安交通大学同位素实验室利用 Picarro L2140-i水同位素分析仪完成。石笋包裹体水氢、氧同位素测试方法参照Tian等人^[50]的研究, 并用标准样品LAB1($\delta^{18}O = -2.24\text{‰}$, $\delta D = -15.62\text{‰}$)、LAB2($\delta^{18}O = -11.65\text{‰}$, $\delta D = -78.76\text{‰}$)、LAB3($\delta^{18}O = -17.9\text{‰}$, $\delta D = -136.45\text{‰}$)、LAB5($\delta^{18}O = -7.57\text{‰}$, $\delta D = -57.46\text{‰}$)进行校准, 结果显示 $\delta^{18}O$ 和 δD 的测试误差 $<0.1\text{‰}$ (2σ , VSMOW)。切取神农宫近现代石笋样品顶部样品, 均分为约1 g样块进行4次测量。将样品放入温度为 $110^{\circ}C$ 的机械破碎装置, 在真空条件下保持2 min后破碎, 利用干燥氮气将水汽吹入Picarro仪器进行测量。每次进行样品测试前, 需要先通过注射口注射不同浓度的标准水建立校正方程, 测试所选取的标准水的 δD 与 $\delta^{18}O$ 值需与待测石笋包裹体水的 δD 、 $\delta^{18}O$ 值接近。本研究标准水选取西安交通大学同位素实验室标准水XJISO-2进行对比测试。

(iv) 温度、湿度监测。神农宫洞内温度测量在D1处放置美国Onset HOB0温湿度记录仪(温度误差为 $\pm 0.21^{\circ}C$)进行监测。相对湿度的监测数据包括每个月进入洞穴时利用手持式温湿度表(芬兰维萨拉HM70)的单

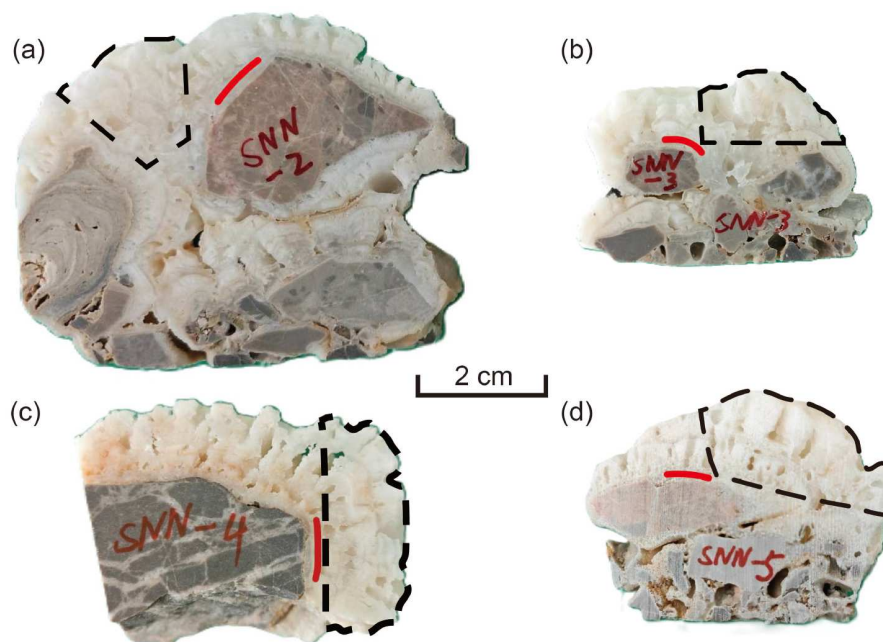


图 2 神农宫近现代石笋样品. (a) SNN2; (b) SNN3; (c) SNN4; (d) SNN5. 红色线条为测年采样区域, 黑色虚线框为流体包裹体采样区域

Figure 2 Modern secondary carbonate samples from Shennong Cave. (a) SNN2; (b) SNN3; (c) SNN4; (d) SNN5. Red areas indicate dating samples, black dashed boxes indicate fluid inclusion samples

次测量结果和HOBO温湿度记录仪的连续监测结果.

2.2 温度重建方法

石笋包裹体水同位素重建温度的方法当前主要有2种: 氢同位素温度法和氧同位素温度法^[52].

(1) 氢同位素法. Johnston等人^[25]的氢同位素法温度重建过程是将包裹体水的 δD_{H} 测试结果代入当地大气降水方程(式(1)), 计算获得包裹体形成时的洞穴滴水的 $\delta^{18}O_d$ 值. 随后计算洞穴水-方解石平衡分馏系数 $\alpha_{\text{calcite-water}}$:

$$\alpha_{\text{calcite-water}} = (1000 + \delta^{18}O_c) / (1000 + \delta^{18}O_d). \quad (2)$$

这里需要注意的是, 包裹体方解石 $\delta^{18}O_c$ 测试结果单位为VPDB, 而由包裹体水 δD_{H} 和 $\delta^{18}O_d$ 的测试结果单位为VSMOW. 在计算分馏系数时, 需将二者的单位统一. 本研究采用将VSMOW转为另一种单位, 换算方程^[25,53]如下:

$$\delta^{18}O_d(\text{VPDB}) = 0.97002 \times \delta^{18}O_d(\text{VSMOW}) - 29.98. \quad (3)$$

随后将分馏系数代入水-方解石氧同位素平衡分馏方程, 从而计算出洞穴温度.

1969年, O'Neil等人^[28]通过实验测试建立了无机碳酸钙氧同位素与温度关系的平衡方程:

$$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = 2.78 \times 10^6 / T^2 - 3.39. \quad (4)$$

Tremaine等人^[54]于2011年根据佛罗里达州的Hollow Ridge洞穴及所在区域的特异性数据, 提出了一个适用于该洞穴的温度计算方程. Johnston等人^[30]在这一基础上利用更广泛的现代监测数据, 特别是将较低温度状态下, 水与方解石发生平衡分馏的过程加入了计算, 让重建公式不仅适用于炎热的佛罗里达州, 而有了更广的适用性:

$$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = 17.66 \times (1000 / T) - 30.16. \quad (5)$$

Daëron等人^[55]通过对美国内华达州Devils洞和意大利Corchia洞穴中的Laghetto Basso小湖泊的研究, 建立了一个新的 $\delta^{18}O$ 分馏平衡线性关系式:

$$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = 17.57 \times (1000 / T) - 29.13. \quad (6)$$

(2) 氧同位素法. 氧同位素法计算温度时, 利用石笋流体包裹体水 $\delta^{18}O_d$ 和方解石 $\delta^{18}O_c$ 获得平衡分馏系数, 再代入水-方解石氧同位素平衡分馏方程进行温度重建. 与氢同位素法相比, 此方法减少了将包裹体水 δD_{H} 换算成 $\delta^{18}O_d$ 的步骤.

本文分别利用不同的水-方解石平衡分馏方程, 即式(4)~(6), 进行温度计算, 并对其结果进行对比分析和讨论. 对于包裹体水温度重建结果的误差处理如下:

(1) 忽略包裹体方解石 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 的仪器测量误差, 直接使用包裹体样品破碎测试后的粉末进行充分研磨后的3次子样品测量结果的平均值; (2) 分别利用包裹体水2次重复样品 δD 测试结果的平均值和标准差, 代入当地大气降水线方程, 获得滴水 $\delta^{18}\text{O}_\text{d}$ 的平均值和标准差, 再代入水-方解石平衡分馏方程, 从而计算出温度的平均值以及标准差。对于现生方解石的温度重建结果的误差处理如下: (1) 忽略玻璃片上方解石 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 的仪器测量误差, 直接使用刮削下来的玻璃片方解石粉末进行充分研磨后的3次子样品测量结果的平均值; (2) 研究利用每月监测的3次(上月末/月初、月中和月末或下月初)洞穴滴水 $\delta^{18}\text{O}_\text{d}$ 的平均值和标准差与玻璃片方解石 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 结果代入水-方解石平衡分馏方程, 从而计算出每一个月份温度的平均值及标准差。

3 结果和讨论

3.1 近现代石笋中流体包裹体的形态

利用光学显微镜对石笋SNN2的500 μm 厚的切片进行了平面偏光观察(图3), 发现神农宫近现代方解石主要为细长的柱状方解石晶体(图3(a), (b)), 方解石晶体内并未发现残存文石簇, 表明其为原生方解石。可见不同区域分布了长度从约20~100 μm 的包裹体。根据Lopez-Elorza等人^[56]的研究结果, 其中绝大多数包裹体为尖刺型原生包裹体: 既能观察到较小的尖刺型包裹体密集分布的区域(图3(c)), 也存在大型细长型和桶型包裹体分布稀疏的区域(图3(d))。在更高倍数镜头下: 能够清晰地看到原生晶间包裹体尖刺型和原生晶内包裹体梨形(图3(e), (f)中黄色箭头所指)。

3.2 神农宫洞穴监测结果与温度重建

根据监测结果, 滴水 $\delta^{18}\text{O}$ 和沉积物 $\delta^{18}\text{O}$ 主要受控于大气降水, 而温度是影响氧同位素从滴水到沉积物的分馏过程的主要因素。2022年6月~2023年12月神农宫洞穴监测结果显示(图4), 仙人椅(XRY)处滴水氧同位素($\delta^{18}\text{O}_\text{d}$)变化范围为-6.76‰~-6.38‰, 平均值为-6.60‰; 滴水氢同位素(δD_d)的变化范围为-39.17~-36.57‰, 平均值为-38.07‰。从长期变化趋势来看, 神农宫滴水 δD_d 和 $\delta^{18}\text{O}_\text{d}$ 的时间序列整体呈现变负的趋势。根据Tian等人^[50]对2016~2021年神农宫洞穴滴水监测的研究, 洞穴D1处的滴水氧、氢同位素值长期变化趋势在年际尺度上与Niño-3.4指数一致, 表明神农宫滴

水同位素变化受控于厄尔尼诺-南方涛动(El Niño Southern Oscillation, ENSO)的控制, 即拉尼娜(La Niña)年滴水同位素偏负, 厄尔尼诺(El Niño)年滴水同位素偏正。然而, 单从连续两年的数据来看, 这一规律并不如长期变化显著, 例如2018年为厄尔尼诺年, D1滴水同位素持续偏负。有研究通过对上海2012~2017年降水同位素进行分析, 发现同样的现象, 认为这可能是由于在同一个事件类型期间, 降水水汽来源稳定且单一, 伴随着降水的持续进行, 导致厄尔尼诺年份降水 $\delta^{18}\text{O}$ 仍持续偏负^[57]。2022年为拉尼娜(La Niña)年, 2023年为厄尔尼诺年, 由拉尼娜转向厄尔尼诺年份仙人椅处滴水同位素仍表现出持续偏负的现象可能与在神农宫的之前监测结果以及上海降水同位素的发现类似。

XRY处为洞穴天然洞口附近。在2022年10月~2023年10月期间, XRY监测的连续序列显示出温度从2022年10月~2023年2月持续降温, 在2023年2~3月时期达到最低温度, 3月后又持续升温至8月, 而后便维持较高且稳定的温度。HOBO温湿度记录仪在2022年12月~2023年1月期间由于仪器问题导致数据缺失, 其余时段监测的湿度数据基本为100%。而维萨拉HM70单次测量结果则有显著的湿度变化, HOBO数据可能由于设备位置和仪器表面水珠覆盖等因素影响了湿度的测量, 需要更长时间尺度的持续监测结果来进一步分析两种监测结果差异的原因。后续分析主要采用维萨拉HM70测量的相对湿度数据(图4(e))。

仙人椅(XRY)滴水点放置的玻璃片上沉积的碳酸钙(玻片沉积)的 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 变化范围为-7.19‰~-6.27‰, 平均值为-6.56‰; 其变化趋势与滴水 $\delta^{18}\text{O}_\text{d}$ 并不一致(图4), 可能与沉积物形成过程中受到洞穴温度变化影响有关。利用式(4), 代入洞穴滴水 $\delta^{18}\text{O}_\text{d}$, 计算出在标准大气压下 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 的理论值, 与实际监测点沉积的 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 实际值进行对比(图4)。结果显示, 理论值与实际监测值的序列相似度较高并存在显著偏正约0.4‰的系统误差, 这一误差可能是由于洞穴海拔较高, 当地气压与低于标准大气压产生的。

洞穴相对湿度变化在一定程度上能够反映洞穴通风作用: 当通风作用较强时, 空气流动使得洞穴湿度较低, 反之则湿度较高。相对湿度较低时(图4中灰色阴影)沉积方解石 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 理论值与实际值差异增大, 这说明此时段内洞穴通风作用增强, 对沉积方解石 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 的分馏可能产生了一定影响, 使 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 值较理论值偏正。对2022年6月~2023年12月连续监测的玻片沉积 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 序列

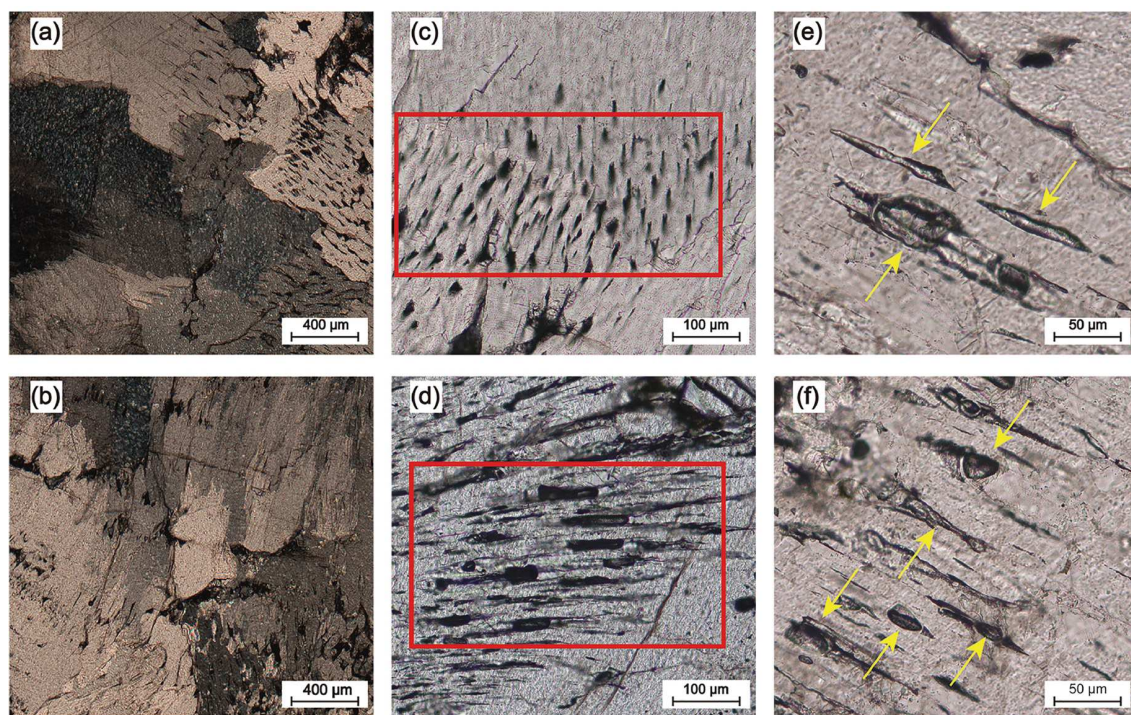


图3 神农宫近现代石笋光学显微图像。(a, b) 方解石石笋SNN2薄片的正交偏光结果: 主要为原生方解石晶体; (c, d) 流体包裹体成片分布的区域; (e, f) 石笋流体包裹体显微照片。红色方框表示包裹体在区域内成片分布, 黄色箭头指示了视野中典型的梨形和尖刺型原生流体包裹体

Figure 3 Optical microscopic images of modern stalagmites from Shennong Cave. (a, b) Show elongated columnar primary calcite crystals; (c, d) areas with fluid inclusion clusters; (e, f) micrographs of fluid inclusions. Red boxes indicate areas with widespread inclusions, yellow arrow points to typical pear-shaped and spiky fluid inclusions

与相对湿度和温度序列进行相关性分析, 结果发现温度与 $\delta^{18}\text{O}_c$ 之间的相关性更为显著(Pearson相关系数 $r=-0.75$, $P=0.002$), 而湿度与 $\delta^{18}\text{O}_c$ 的相关性相对较弱(Pearson相关系数 $r=0.60$, $P=0.02$)。2023年9月至12月理论与实际差异持续增大时, 这种变化趋势并没有在相对湿度数据上体现出来, 而是与温度变化趋势更为接近。从单点结果来看, 差异最大的时段并不是相对湿度最小的时期。因此, 我们认为尽管在洞穴湿度较低时期, 通风作用可能有一定影响, 但滴水 $\delta^{18}\text{O}_d$ 到 $\delta^{18}\text{O}_c$ 的变化还是主要受控于洞穴温度变化, 可以利用这一过程进行温度重建。由于目前监测时间还较短, 未来将利用更长尺度的监测结果进行深入研究。

根据Johnston等人^[25,30]以及Daëron等人^[55]公式的温度重建方法, 利用玻片收集的次生碳酸钙月际沉积 $\delta^{18}\text{O}_c$ 和在玻片沉积时间段内取样的滴水 δD_d 、 $\delta^{18}\text{O}_d$ 值, 通过氢、氧两种方法重建的温度见图5: 温度重建结果与气温监测结果显示出很好的相关性, 同时也和连续监测的每日温度变化趋势一致。2022年12月1日~2023年12月1日, 仪器连续监测的温度均值为20.49℃; 利用

式(5)进行的计算结果显示: 氢同位素法重建年均温度为 $20.47\pm0.19^\circ\text{C}$ (年均温度误差为月均温误差的总体标准差), 重建温度在误差范围内与全年连续监测数据一致; 氧同位素法重建温度同时段均值 $19.03\pm0.35^\circ\text{C}$ (图5(a))。利用式(6)进行的计算结果显示, 温度重建序列与气温监测结果也具有一致的变化趋势, 但是绝对值偏差较大。氢同位素法重建的年均温度为 $24.06\pm0.13^\circ\text{C}$, 氧同位素法重建的年均温度为 $22.41\pm0.36^\circ\text{C}$, 均与监测结果差异较大(图5(b))。对比Johnston等人^[25,30]和Daëron等人^[55]两种方程的重建结果可以发现, 式(5)相比式(6)更适合神农宫洞穴的温度重建。

在前人的石笋包裹体水温度重建研究中, 较多研究选择利用当地大气降水线方程(氢同位素法)进行古温度的重建^[18,25,43,58], 其原因有: (1) 大气降水到形成洞穴滴水过程中, 水中氧同位素在从降水到滴水的过程中变化比氢同位素更大^[59]; (2) 洞穴滴水氢、氧同位素拟合的方程主要反映的是洞穴环境中的局部因素, 而大气降水线则能代表研究区域的降水同位素和气候变化, 从而提供更代表研究区域的温度重建^[18,25,58]。

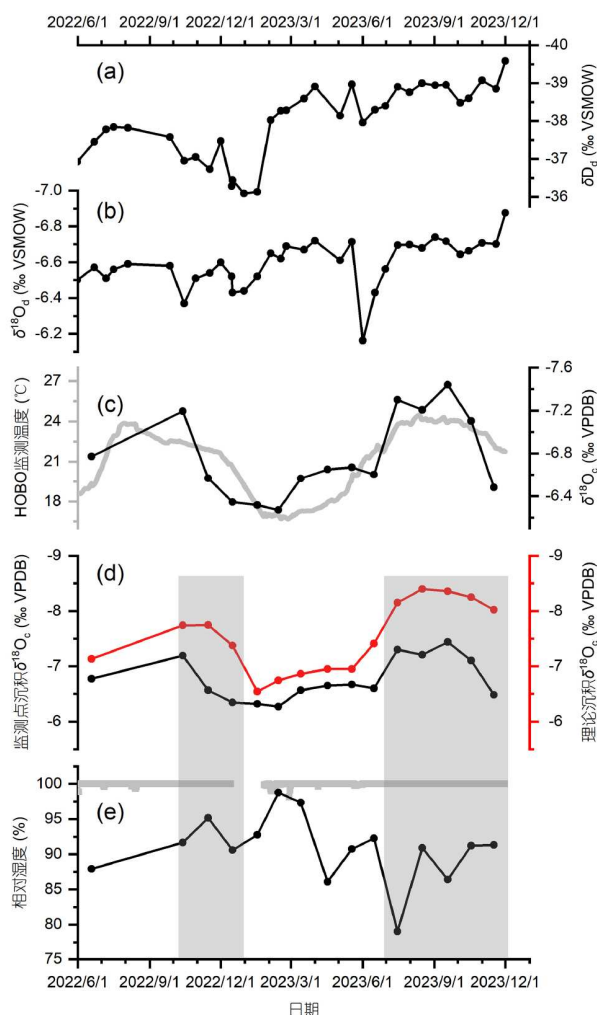


图 4 神农宫洞穴监测的滴水水和现代碳酸钙同位素变化及利用式(4)重建的 $\delta^{18}\text{O}_c$ 结果。(a, b) 神农宫洞穴滴水 δD_d 和 $\delta^{18}\text{O}_d$; (c) 滴水点玻片沉积 $\delta^{18}\text{O}_c$ (黑色)以及HOBO温度监测结果(灰色); (d) 利用式(4)重建的碳酸钙沉积 $\delta^{18}\text{O}_c$ 理论值(红色)与沉积监测序列(黑色)对比; (e) 洞内相对湿度HOBO连续监测结果(灰色)和维萨拉HM70月度监测相对湿度(黑色)

Figure 4 Stable isotope variations of drip water and modern calcium carbonate in Shennong Cave, and $\delta^{18}\text{O}_c$ reconstruction using Equation (4). (a, b) δD_d and $\delta^{18}\text{O}_d$ of drip water in Shennong Cave; (c) $\delta^{18}\text{O}_c$ of calcium deposited on glass slides(black) and HOBO temperature monitoring (gray); (d) comparison of theoretical $\delta^{18}\text{O}_c$ values (red) from Eq. (4) and observed values (black); (e) continuous relative humidity monitoring with HOBO (gray) and monthly Vaisala HM70 data (black)

Affolter等人^[18]研究中的石笋包裹体水同位素分布斜率与当地大气降水线一致。因此, 建议使用大气降水线进行重建。Johnston等人^[25]研究中Cesare Battisti(CB)洞穴石笋包裹体水同位素的分布斜率则不显著异于0, 且虽然斜率与大气降水线的斜率不一致, 但其分布仍在

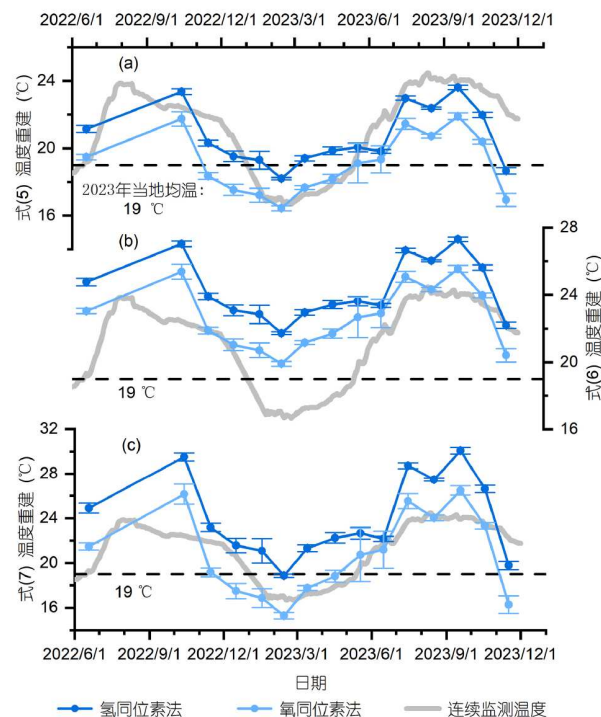


图 5 神农宫洞穴不同公式的氢同位素法(蓝)、氧同位素法(浅蓝)温度重建结果与HOBO持续监测温度(灰)对比。(a) 式(5)温度重建; (b) 式(6)温度重建; (c) 式(7)温度重建

Figure 5 Comparison of temperature reconstructions using hydrogen isotopes (blue), oxygen isotopes (light blue), and HOBO monitoring (gray) in Shennong Cave. (a) Temperature reconstruction using Eq. (5); (b) temperature reconstruction using Eq. (6); (c) temperature reconstruction using Eq. (7)

研究地区Paganella的当地大气降水线附近, 所以建议使用大气降水线进行重建。计算发现神农宫近现代石笋包裹体水同位素的分布斜率不显著异于0, 与Johnston等人^[25]的结果一致。将近现代包裹体水同位素与洞穴滴水一并同2016~2021年神农宫洞外大气降水同位素结果进行对比(图6), 可以发现无论是滴水同位素还是包裹体水同位素的分布均在当地的大气降水同位素分布范围内。综上, 我们认为由于洞穴滴水值可能受到混合作用影响, 使洞穴滴水值和流体包裹体水同位素的分布没有显著的大气降水线性变化特征; 或者由于包裹体水同位素数据较少, 不能表现出显著的大气降水线特征。但是水同位素仍较集中地分布于大气降水线中值附近, 与洞穴滴水接近, 说明神农宫石笋流体包裹体储存的水同位素值能够忠实记录多年际大气降水或洞穴滴水的同位素值。而且, 大气降水线数据量多于洞穴滴水, 其能够更好地拟合当地大气降水的同

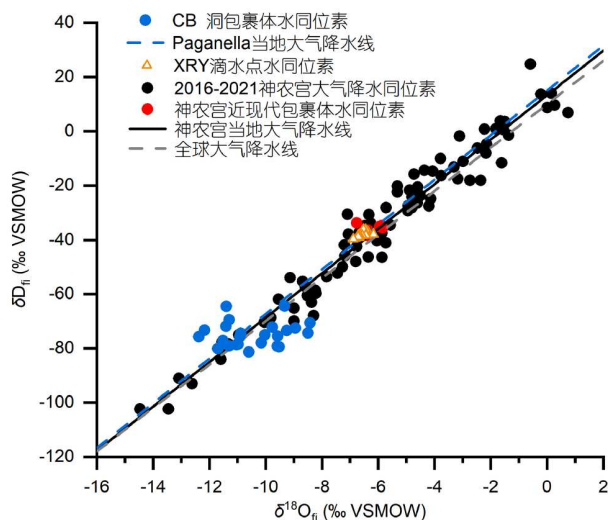


图6 不同的大气降水线方程与洞穴滴水、石笋流体包裹体水同位素分布的对比。Johnston等人^[25]研究的CB洞石笋流体包裹体水同位素(蓝色点)、研究区域Paganella当地大气降水线(蓝色虚线); 神农宫2016~2021年当地大气降水同位素(黑色点)与当地大气降水线(黑色直线); 神农宫XRY滴水点2022~2023年滴水同位素(橙色三角), 与神农宫近现代石笋包裹体水同位素(红色点); 全球大气降水线(灰色虚线)

Figure 6 Comparison of different meteoric water line equations with isotopic distributions of cave drip water and speleothem fluid inclusions. Isotopic data of speleothem fluid inclusions from CB Cave (blue dots), local meteoric water line for the Paganella region (blue dashed line); isotopes from local precipitation at Shennong Cave from 2016 to 2021 (black dots) and the local meteoric water line (black solid line); isotopes from drip water at the XRY in Shennong Cave from 2022 to 2023 (orange triangles), and isotopes from modern fluid inclusions (red dots); global meteoric water line (gray dashed line)

位素关系。因此, 本研究采取与前人一致的方案, 利用研究地区当地大气降水线方程来重建多年际的平均温度。

本文后续重点讨论利用氢同位素法以及大气降水线进行的温度重建研究, 及其应用于神农宫古温度重建的可靠性。利用大气降水线, 将氢同位素代入公式计算的氧同位素序列比滴水氧同位素的实际值偏正, 因此, 氢同位素法重建的温度始终高于氧同位素法重建的温度。但是, 在氢同位素法中利用式(5)重建所得的年均温与神农宫洞穴监测年均温度更加接近。

虽然Johnston等人^[25,30]的方程重建的年均温度与监测结果一致, 但考虑到该方程是基于欧洲和美洲的洞穴同位素监测数据而建立的, 本文将在其基础上利用神农宫数据尝试建立更适合东亚地区季风气候下洞穴石笋的温度重建方程。因此, 根据神农宫洞穴滴水氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_d$ 、连续监测温度的月均值以及滴水点沉积

$\delta^{18}\text{O}_c$, 在式(5)的形式基础上进行拟合, 得到了新的温度计算公式:

$$1000 \ln \alpha_{\text{calcite-water}} = 9.9 \times (1000 / T) - 3.58. \quad (7)$$

利用式(7)得到的氢同位素法重建年均温为 $23.54 \pm 0.26^\circ\text{C}$, 氧同位素法重建年均温为 $20.32 \pm 0.62^\circ\text{C}$ (图5(c)), 氧同位素法重建结果与监测温度一致的现象是由于重建所用数据与用于拟合的数据一致导致的, 随着监测数据不断积累, 未来将利用较多的数据用于方程拟合, 并进一步利用未参与拟合的监测数据进行验证和温度重建。由于目前参与方程拟合的原始监测数据只有15个月, 当前的温度计算式(7)可能并不足以反映温度-方解石沉积氧同位素之间的多年际关系, 未来将持续对洞穴滴水进行监测, 通过更长时间、更多点位的监测数据在式(7)基础上进一步拟合, 建立神农宫乃至中国东南区域更具代表性的洞穴温度计算经验公式。

可以肯定的是, 利用不同的经验公式和计算方法, 可以较高程度地还原当地或洞穴监测的年均温: 利用式(5)计算碳酸钙沉积的年均氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_c$ (忽略测量误差)与滴水氢同位素 δD_d 或氧同位素 $\delta^{18}\text{O}_d$ 均值(误差为12个月数据的标准偏差), 氢同位素法计算的年均温结果为 $20.64 \pm 0.47^\circ\text{C}$; 氧同位素法计算的年均温结果为 $18.99 \pm 0.52^\circ\text{C}$, 年均同位素的值平滑了温度之外的因素造成的分馏对温度重建结果的影响。由于古温度的重建普遍为多年际的温度均值重建, 因此, 温度之外的因素对氢同位素法重建多年际均温的影响可能更低。

3.3 神农宫近现代石笋包裹体温度重建

U系年代结果显示, SNN2、SNN3、SNN4、SNN5的年代分别为: 7 ± 80 、 221 ± 79 、 135 ± 421 和 364 ± 327 a BP(表1)。受到较高含量的初始钍的影响, 4支石笋的铀系年代结果误差均较大。4支石笋在被采集时上方均有滴水, 顶部具有新鲜的现代沉积, 应该均为正在生长的近现代石笋, 这与4支石笋的铀系年代误差范围内也吻合, SNN5的底部相对偏老, 整体来看四支石笋均为过去300年以来的近现代石笋。SNN2的测年结果误差最小, 相对准确, 相比之下可以更好地进行现代温度测试和重建。流体包裹体水的氧同位素(记为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{fi}}$)测试结果范围在 $-6.76\text{‰} \sim -5.83\text{‰}$ 之间, 平均值为 -6.26‰ ; 流体包裹体水氢同位素(记为 $\delta\text{D}_{\text{fi}}$)的测试结果在 $-38.37 \sim -33.68\text{‰}$ 之间, 平均值为 -36.11‰ 。石笋包裹体样品的碳酸钙氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{c-fi}}$)测试结果范围

在-7.19‰~-6.27‰之间, 平均值为-6.58‰.

当采用氧同位素法进行现代温度重建时, 发现夏季的温度重建结果偏低(图5(a)), 可能是受季节性的影响. 主要表现为, 利用式(5)计算时, 沉积方解石 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 偏正0.1‰, 温度重建结果降低0.5℃. 因此, 在湿度较低的季节, 沉积方解石 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 值偏正, 导致重建温度较监测值偏低较多(图5(a)). 但对于年均温重建来说, 式(5)通过氧同位素法重建的年均温在误差范围内与当地年均温一致, 这一发现对于神农宫地区温度重建方法选择有所启示, 仍需要进一步结合多年监测数据继续研究. 需要注意的是, 不同时期当地大气降水线也可能有所变化, 并对氢、氧同位素的关系产生一定影响. 由于缺乏神农宫当地古大气降水线的研究, 本文选择现代监测得到的当地大气降水线方程进行氢同位素法下的近现代温度重建.

在温度记录方面, 年代相近的石笋重建的温度结果也较为接近, 并且两种方法重建的年轻石笋(SNN2和SNN4)温度均高于年代较老的石笋(SNN3和SNN5)重建结果(表2). 从铀系年代绝对值来看(尽管其误差较大), SNN3和SNN5从小冰期生长至今, 其重建温度偏低. 而SNN2和SNN4处于工业革命以来时段, 其温度偏高, 可能反映了随着人类发展进入工业化时代, 全球平均温度逐步上升的同时, 研究区温度变化也逐步升高. 神农宫近现代温度重建结果分布均在现代洞穴监测的温度季节变化范围内, 2个年轻时段结果比2个较老时段结果的温度最大差异约4℃, 利用历史文献重建的中国中东部温度变化约2℃^[60], 神农宫包裹体水重建结果

变幅更大. 考虑到这四个现代沉积样品生长轴不规则、测年误差较大, 目前的结果还不足以进行精细的小冰期和现代暖期温度绝对值对比. 未来将继续在神农宫以及东亚其他洞穴内寻找更高质量的近现代石笋样品(生长速率快、水汽含量高)进行温度重建的校准验证.

4 结论

本研究利用2022年6月~2023年12月期间现代次生碳酸盐沉积与洞穴滴水的同位素监测结果, 结合大气降水线和水-方解石平衡分馏方程分别计算了期间的月均温度变化; 并对四支正在生长的近现代石笋进行了包裹体水同位素测试, 结合石笋氧同位素测试结果, 并运用相同的温度重建方法进行了温度计算, 温度重建结果在误差范围内与当地现代年均温一致, 验证了石笋流体包裹体测试分析技术和温度重建方法的可靠性. 研究发现神农宫洞穴现生碳酸钙沉积 $\delta^{18}\text{O}_\text{c}$ 值在监测时段内出现明显的波动, 具有显著的季节变化特征, 洞穴滴水呈现长期偏负的变化趋势. 利用现代碳酸钙沉积氧同位素与洞穴滴水氢同位素计算的洞穴温度变化与洞穴温度监测结果一致, 验证了利用本文所选公式(1、2、3和5)重建研究区域乃至亚洲季风区的年际、多年际温度变化的可行性. 研究表明使用Johnston等人^[25,30]的温度计算经验公式(式(5))的氢同位素法当前更适用于中国江西神农宫洞的温度重建, 这为亚洲季风区的石笋流体包裹体古温度重建研究提供了重要的技术支撑和理论参考. 另外, 本研究还利用洞穴监

表 1 SNN样品U系测年结果

Table 1 U-series dating results of SNN

样品编号	²³⁸ U(ppb)	²³² Th(ppt)	²³⁰ Th/ ²³² Th(原子比×10 ⁻⁶)	²³⁰ Th/ ²³⁸ U(活度)	$\delta^{234}\text{U}_{\text{初始值}}$ (校正值)	²³⁰ Th age(a BP)(校正值)
SNN2	356.1±0.9	1824±37	8±1	0.0024±0.0003	402±3	7±80
SNN3	338.2±0.5	1729±35	17±1	0.0051±0.0003	413±2	221±79
SNN4	266.2±0.6	7579±153	6±0	0.0102±0.0004	400±3	135±421
SNN5	269.4±0.8	5961±121	9±0	0.0115±0.0004	402±4	364±327

表 2 神农宫现代石笋包裹体水同位素和温度重建结果

Table 2 Water isotopes in Shennong Cave stalagmites for temperature reconstruction

样品编号	年代(a BP)	氧同位素法(℃)	误差(℃)	氢同位素法(℃)	误差(℃)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{c-ff}}$ (VSMOW ‰)	$\delta\text{D}_{\text{ff}}$ (VSMOW ‰)
SNN2	7±80	17.95	1.61	20.90	0.33	-5.96	-34.205
SNN3	221±79	16.23	0.70	19.30	1.33	-6.39	-37.215
SNN4	135±421	19.69	1.95	22.06	0.68	-5.885	-35.31
SNN5	364±327	16.33	0.78	18.58	0.80	-6.44	-37.725

测数据初步建立了神农宫洞穴的温度计算经验公式, 未来将结合更多的洞穴监测和包裹体水同位素数据建立更适合亚洲季风区石笋包裹体水温度重建的经验公式.

致谢 感谢江西省上饶市万年县神农源国家风景名胜区对本研究的支持. 感谢编辑和两位审稿人的宝贵意见和建议.

参考文献

- 1 Marcott S A, Shakun J D, Clark P U, et al. A reconstruction of regional and global temperature for the past 11,300 years. *Science*, 2013, 339: 1198–1201
- 2 Emile-Geay J, McKay N P, Kaufman D S, et al. A global multiproxy database for temperature reconstructions of the Common Era. *Sci Data*, 2017, 4: 170088
- 3 Ahmed M, Anchukaitis K J, Asrat A, et al. Continental-scale temperature variability during the past two millennia. *Nat Geosci*, 2013, 6: 339–346
- 4 Briffa K R, Osborn T J, Schweingruber F H. Large-scale temperature inferences from tree rings: A review. *Glob Planet Change*, 2004, 40: 11–26
- 5 Jouzel J, Alley R B, Cuffey K M, et al. Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores. *J Geophys Res*, 1997, 102: 26471–26487
- 6 Powers L A, Werne J P, Johnson T C, et al. Crenarchaeotal membrane lipids in lake sediments: A new paleotemperature proxy for continental paleoclimate reconstruction? *Geology*, 2004, 32: 613
- 7 Wilson R, Anchukaitis K, Briffa K R, et al. Last millennium northern hemisphere summer temperatures from tree rings: Part I: The long term context. *Quat Sci Rev*, 2016, 134: 1–18
- 8 Chang J, Zhang E, Wang L, et al. A quantitative temperature reconstruction of the ‘Little Ice Age’ in southern China. *Holocene*, 2020, 30: 709–720
- 9 Hu J, Zhou H, Peng P, et al. Reconstruction of a paleotemperature record from 0.3–3.7 ka for subtropical South China using lacustrine branched GDGTs from Huguangyan Maar. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2015, 435: 167–176
- 10 Wang M, Zheng Z, Man M, et al. Branched GDGT-based paleotemperature reconstruction of the last 30,000 years in humid monsoon region of Southeast China. *Chem Geol*, 2017, 463: 94–102
- 11 Kajita H, Kawahata H, Wang K, et al. Extraordinary cold episodes during the mid-Holocene in the Yangtze delta: Interruption of the earliest rice cultivating civilization. *Quat Sci Rev*, 2018, 201: 418–428
- 12 Liu Z, Zhu J, Rosenthal Y, et al. The Holocene temperature conundrum. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: E3501–E3505
- 13 Bova S, Rosenthal Y, Liu Z, et al. Seasonal origin of the thermal maxima at the Holocene and the last interglacial. *Nature*, 2021, 589: 548–553
- 14 Marsicek J, Shuman B N, Bartlein P J, et al. Reconciling divergent trends and millennial variations in Holocene temperatures. *Nature*, 2018, 554: 92–96
- 15 Hernández A, Martín-Puertas C, Moffa-Sánchez P, et al. Modes of climate variability: Synthesis and review of proxy-based reconstructions through the Holocene. *Earth-Sci Rev*, 2020, 209: 103286
- 16 Zhang C, Zhao C, Yu S Y, et al. Seasonal imprint of Holocene temperature reconstruction on the Tibetan Plateau. *Earth-Sci Rev*, 2022, 226: 103927
- 17 Domínguez-Villar D, Fairchild I J, Baker A, et al. Reconstruction of cave air temperature based on surface atmosphere temperature and vegetation changes: Implications for speleothem palaeoclimate records. *Earth Planet Sci Lett*, 2013, 369–370: 158–168
- 18 Affolter S, Häuselmann A, Fleitmann D, et al. Central Europe temperature constrained by speleothem fluid inclusion water isotopes over the past 14,000 years. *Sci Adv*, 2019, 5: eaav3809
- 19 Cheng H, Edwards R L, Hoff J, et al. The half-lives of uranium-234 and thorium-230. *Chem Geol*, 2000, 169: 17–33
- 20 Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, et al. A high-resolution absolute-dated late pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science*, 2001, 294: 2345–2348
- 21 Hendy C H. The isotopic geochemistry of speleothems—I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochim Cosmochim Acta*, 1971, 35: 801–824
- 22 Affolter S, Fleitmann D, Leuenberger M. New online method for water isotope analysis of speleothem fluid inclusions using laser absorption spectroscopy (WS-CRDS). *Clim Past*, 2014, 10: 1291–1304
- 23 Affolter S, Häuselmann A D, Fleitmann D, et al. Triple isotope (δD , $\delta^{17}O$, $\delta^{18}O$) study on precipitation, drip water and speleothem fluid inclusions for a Western Central European cave (NW Switzerland). *Quat Sci Rev*, 2015, 127: 73–89
- 24 Arienzo M M, Swart P K, Vonhof H B. Measurement of $\delta^{18}O$ and δ^2H values of fluid inclusion water in speleothems using cavity ring-down spectroscopy compared with isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Comm Mass Spectrom*, 2013, 27: 2616–2624
- 25 Johnston V E, Borsato A, Frisia S, et al. Evidence of thermophilisation and elevation-dependent warming during the Last Interglacial in the Italian

- Alps. *Sci Rep*, 2018, 8: 2680
- 26 Matthews A, Affek H P, Ayalon A, et al. Eastern Mediterranean climate change deduced from the Soreq Cave fluid inclusion stable isotopes and carbonate clumped isotopes record of the last 160 ka. *Quat Sci Rev*, 2021, 272: 107223
- 27 Zhang Y, Zhang S, Huang B, et al. Fluid inclusion, isotopic, and elemental geochemistry studies of cave-filling calcite in the lower-middle ordovician yingshan formation of Tahe Oilfield, NW China: Implication for karstification in non-exposed limestone. *Front Earth Sci*, 2022, 10: 842386
- 28 O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J Chem Phys*, 1969, 51: 5547–5558
- 29 Kim S T, O'Neil J R. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 3461–3475
- 30 Johnston V E, Borsato A, Spötl C, et al. Stable isotopes in caves over altitudinal gradients: Fractionation behaviour and inferences for speleothem sensitivity to climate change. *Clim Past*, 2013, 9: 99–118
- 31 Labuhn I, Genty D, Vonhof H, et al. A high-resolution fluid inclusion $\delta^{18}\text{O}$ record from a stalagmite in SW France: Modern calibration and comparison with multiple proxies. *Quat Sci Rev*, 2015, 110: 152–165
- 32 Baker J L, Lachniet M S, Chervyatsova O, et al. Holocene warming in western continental Eurasia driven by glacial retreat and greenhouse forcing. *Nat Geosci*, 2017, 10: 430–435
- 33 Millo C, Strikis N M, Vonhof H B, et al. Last glacial and Holocene stable isotope record of fossil dripwater from subtropical Brazil based on analysis of fluid inclusions in stalagmites. *Chem Geol*, 2017, 468: 84–96
- 34 Demény A, Czuppon G, Kern Z, et al. Recrystallization-induced oxygen isotope changes in inclusion-hosted water of speleothems – Paleoclimatological implications. *Quat Int*, 2016, 415: 25–32
- 35 Schwarcz H P, Harmon R S, Thompson P, et al. Stable isotope studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance. *Geochim Cosmochim Acta*, 1976, 40: 657–665
- 36 Harmon R S, Schwarcz H P, Ford D C. Stable isotope geochemistry of speleothems and cave waters from the flint Ridge-Mammoth Cave System, Kentucky: Implications for terrestrial climate change during the period 230,000 to 100,000 years B.P. *J Geol*, 1978, 86: 373–384
- 37 Norman D I, Sawkins F J. Analysis of volatiles in fluid inclusions by mass spectrometry. *Chem Geol*, 1987, 61: 1–10
- 38 Bigeleisen J, Perlman M L, Prosser H C. Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. *Anal Chem*, 1952, 24: 1356–1357
- 39 Friedman I. Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochim Cosmochim Acta*, 1953, 4: 89–103
- 40 Dennis P F, Rowe P J, Atkinson T C. The recovery and isotopic measurement of water from fluid inclusions in speleothems. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 871–884
- 41 Tian Y, Zhang H, Zong B, et al. Measurement of oxygen and hydrogen isotopic ratios of speleothem fluid inclusion water using Picarro. *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 3626–3634
- 42 Uemura R, Kina Y, Shen C C, et al. Experimental evaluation of oxygen isotopic exchange between inclusion water and host calcite in speleothems. *Clim Past*, 2020, 16: 17–27
- 43 Wilcox P S, Honiat C, Trüssel M, et al. Exceptional warmth and climate instability occurred in the European Alps during the Last Interglacial period. *Commun Earth Environ*, 2020, 1: 57
- 44 Warken S F, Weißbach T, Kluge T, et al. Last glacial millennial-scale hydro-climate and temperature changes in Puerto Rico constrained by speleothem fluid inclusion $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values. *Clim Past*, 2022, 18: 167–181
- 45 Wortham B E, Montañez I P, Swart P K, et al. Variability in effective moisture inferred from inclusion fluid $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values in a central Sierra Nevada stalagmite (CA). *Quat Sci Rev*, 2022, 279: 107399
- 46 Fernandez A, Løland M H, Maccali J, et al. Characterization and correction of evaporative artifacts in speleothem fluid inclusion isotope analyses as applied to a stalagmite from Borneo. *Geochem Geophys Geosyst*, 2023, 24: e2023GC010857
- 47 Tian Y, Fleitmann D, Zhang Q, et al. Holocene climate change in southern Oman deciphered by speleothem records and climate model simulations. *Nat Commun*, 2023, 14: 4718
- 48 Du Y H, Li M F, Lei G L, et al. Clumped isotope characteristics and temperature reconstruction of carbonate in modern speleothems of Xianyun cave in Fujian (in Chinese). *Quat Sci*, 2023, 43: 1343–1353 [杜垚华, 李苗发, 雷国良, 等. 福建仙云洞现代次生碳酸盐团簇同位素特征与温度重建. 第四纪研究, 2023, 43: 1343–1353]
- 49 Zhang H Q, Cai Y J, Zhang H W, et al. Seasonal temperature changes in Shennonggong and Xianglong caves and their potential impact on oxygen isotope composition of stalagmite carbonate (in Chinese). *Carso Sin*, 2014, 33: 363–372 [张鹤崎, 蔡演军, 张海伟, 等. 神农宫和祥龙洞洞温季节变化特征及其对石笋氧同位素组成的可能影响. 中国岩溶, 2014, 33: 363–372]
- 50 Tian Y, Zhang H, Zhang R, et al. Seasonal and inter-annual variations of stable isotopic characteristics of rainfall and cave water in Shennong Cave, Southeast China, and its paleoclimatic implication. *Front Earth Sci*, 2021, 9: 794762
- 51 Lawrence Edwards R, Chen J H, Wasserburg G J. ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics and the precise measurement of time over the past 500,000

- p>years.
- Earth Planet Sci Lett*
- , 1987, 81: 175–192
- 52 Cheng H, Zhang H W, Zhao J Y, et al. Chinese stalagmite paleoclimate researches: A review and perspective. *Sci China Earth Sci*, 2019, 62: 1489–1513 [程海, 张海伟, 赵景耀, 等. 中国石笋古气候研究的回顾与展望. *中国科学: 地球科学*, 2019, 49: 1565–1589]
 - 53 Coplen T B, Kendall C, Hopple J. Comparison of stable isotope reference samples. *Nature*, 1983, 302: 236–238
 - 54 Tremaine D M, Froelich P N, Wang Y. Speleothem calcite formed in situ: Modern calibration of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ paleoclimate proxies in a continuously-monitored natural cave system. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 4929–4950
 - 55 Daëron M, Drysdale R N, Peral M, et al. Most Earth-surface calcites precipitate out of isotopic equilibrium. *Nat Commun*, 2019, 10: 429
 - 56 Lopez-Elorza M, Muñoz-García M B, González-Acebrón L, et al. Fluid-inclusion petrography in calcite stalagmites: Implications for entrapment processes. *J Sediment Res*, 2021, 91: 1206–1226
 - 57 Dong X F, Yang H W, Zhang L, et al. Effects of ENSO events on hydrogen and oxygen isotopes in precipitation in Shanghai (in Chinese). *Environ Sci*, 2017, 38: 4991–5003 [董小芳, 杨华伟, 张峦, 等. ENSO事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响. *环境科学*, 2017, 38: 4991–5003]
 - 58 Demény A, Rinyu L, Kern Z, et al. Paleotemperature reconstructions using speleothem fluid inclusion analyses from Hungary. *Chem Geol*, 2021, 563: 120051
 - 59 Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 1964, 16: 436–468
 - 60 Zheng J Y, Liu Y, Wu M W, et al. Evidences and regional differences on multi-scales in Medieval Climate Anomaly over China (in Chinese). *Acta Geogr Sin*, 2019, 74: 1281–1291 [郑景云, 刘洋, 吴茂伟, 等. 中国中世纪气候异常期温度的多尺度变化特征及区域差异. *地理学报*, 2019, 74: 1281–1291]

Summary for “石笋流体包裹体温度重建方法的现代过程评估”

Evaluation of modern processes in the method of temperature reconstruction using stalagmite fluid inclusions

Zeyuan Liang, Haiwei Zhang*, Ye Tian, Rui Zhang, Baoyun Zong, Youfeng Ning, Xuexue Jia & Hai Cheng*

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

* Corresponding authors, E-mail: zhanghaiwei@xjtu.edu.cn; cheng021@xjtu.edu.cn

Temperature is a key indicator in paleoclimate records, and high-precision reconstructions of past temperatures are central to paleoclimate research. In East Asia, scientists often rely on geological proxies such as tree rings, ice cores, and lake sediments to study historical temperature changes. However, high-resolution absolute temperature records remain limited, and many reconstructions may be affected by seasonal biases related to growth or deposition processes. Cave monitoring studies have shown that cave temperatures closely align with local annual averages, making stalagmite fluid inclusions a promising tool for reconstructing past temperatures with reduced seasonal biases. By integrating hydrological and climatic proxies such as hydrogen and oxygen isotopes, carbon isotopes, and trace elements, stalagmite fluid inclusions offer significant potential for detailed studies of regional hydrothermal variations. To improve temperature reconstruction from fluid inclusions, it is essential to calibrate and validate methods using cave monitoring data and recently active stalagmites.

This study conducted isotopic analysis of fluid inclusions in modern stalagmites from Shennong Cave (117°15'N, 28°42'E) in southeastern Jiangxi Province, China, to reconstruct temperature. We validated these findings using cave monitoring data collected from June 2022 to December 2023, aiming to confirm the methods and equations used for fluid inclusion temperature reconstruction in Chinese caves. Four actively growing calcite stalagmites (SNN2, SNN3, SNN4, and SNN5) were collected from Shennong Cave. Each stalagmite displayed dripping water and fresh deposits at the top during sampling, confirming active growth and alignment with the uranium-series dating results. The δD and $\delta^{18}O$ values of fluid inclusions were analyzed using a system developed by Tian et al. (2020) at Xi'an Jiaotong University, equipped with a Picarro L2140-i water isotope analyzer and a vacuum crushing device.

Monitoring data revealed a long-term decline in $\delta^{18}O$ values of drip water, influenced by the El Niño-Southern Oscillation, whereas $\delta^{18}O$ values in carbonate deposits on glass slides fluctuated seasonally. Our findings showed that during the dry season, when cave humidity was low, the actual $\delta^{18}O$ values in the carbonate deposits exceeded the theoretical values, suggesting that increased ventilation during this period affected $\delta^{18}O$ fractionation. Correlation analysis indicated that temperature was more strongly correlated with $\delta^{18}O$ in carbonate deposits than humidity, highlighting temperature as the primary factor regulating variations in carbonate oxygen isotopes. By integrating previous fluid inclusion and isotopic studies of atmospheric precipitation and cave drip water in the Shennong Cave region, we found that isotopes in fluid inclusions and drip water were primarily aligned with the local meteoric water line. Therefore, we used a local meteoric water line equation for the temperature reconstruction. By combining isotopic values from drip water and $\delta^{18}O$ in carbonate deposits with the local meteoric water line, we reconstructed intermonthly temperature variations within the cave. The reconstructed temperatures closely matched the monitored monthly averages, thereby validating the methods and equations proposed by Johnston et al. (2018). We applied this approach to reconstruct temperatures from four recent stalagmites in the Shennong Cave. The reconstructed annual mean temperatures fell within the range of seasonal variations observed in modern cave temperatures, with a 4°C difference between the Little Ice Age and post-industrial periods. This variation is consistent with the historical reconstruction of eastern China, although it has a slightly broader range. Preliminary cave monitoring data also enabled us to establish an empirical temperature calculation formula specific to Shennong Cave. Further research will incorporate additional cave monitoring and fluid inclusion isotopic data to refine this formula for broader application across the Asian monsoon region. This study provides critical technical and theoretical support for paleotemperature reconstruction using stalagmite fluid inclusions throughout the Asian monsoon region.

oxygen isotopes, hydrogen isotopes, wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS), meteoric water line, absolute temperature

doi: [10.1360/TB-2024-0726](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0726)