

doi:10.3799/dqkx.2014.042

石笋碳酸盐假性热释光：古环境的新指标

廖金¹, 胡超涌^{1*}, 李成展¹, 张格格¹, 高金荣¹, 黄俊华²

1. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北武汉 430074

摘要: 海相碳酸盐热释光灵敏地响应冰期—间冰期地球气候变化, 是一个新的古海洋代用指标, 但是否适用于陆地沉积物, 尚缺少研究. 通过测定湖北清江穿心洞石笋(CX-1)碳酸盐热释光和氧同位素组成, 探讨石笋热释光的发光机制, 开发热释光作为陆地古环境的替代指标, 发现空气环境中检测的石笋碳酸盐热释光主要是发光有机质氧化产生的化学发光, 为假性热释光. 石笋中发光有机质来源于土壤中有机的降解, 其含量与太阳辐射调控的土壤温度有关; 热释光曲线与其对应的氧同位素曲线变化趋势相似. 因而, 石笋碳酸盐假性热释光是反映过去环境变化的一个新指标.

关键词: 石笋; 热释光; 发光有机质; 氧同位素; 太阳辐射; 气候变化; 沉积物.

中图分类号: P532

文章编号: 1000-2383(2014)04-0443-08

收稿日期: 2013-07-14

Spurious Thermoluminescence from Stalagmite: A New Paleoenvironmental Proxy

Liao Jin¹, Hu Chaoyong^{1*}, Li Chengzhan¹, Zhang Gege¹, Gao Jinrong¹, Huang Junhua²

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: Thermoluminescence from marine carbonate is found to be sensitively responding to the earth climate change of glacial-interglacial stage, which implies a novel proxy for paleoceanography. Yet it is to be confirmed by studies as to whether it is suitable for the terrestrial sediments. In this study, thermoluminescence and oxygen isotopic composition have been carried out on stalagmite CX-1 from Chuanxin cave, Qingjiang valley, Hubei Province, China, to determine the physical links between the climate and thermoluminescence intensity. It is found that thermoluminescence glow in air environment is mainly contributed by chemiluminescence derived from oxidation of the organic matter from stalagmite carbonates. Therefore, thermoluminescence is closely related to organic matter content of stalagmite derived from the degradation of organic matter in soil and the degradation rate is related to soil temperature controlled by the insolation. The variations of TL (total luminescence intensity) and $\delta^{18}\text{O}$ show similar features which can reasonably be associated with climate change. Therefore, stalagmite thermoluminescence can act as a new proxy for terrestrial paleoenvironment.

Key words: stalagmite; thermoluminescence; luminescent organic matter; oxygen isotope; solar insolation; climate change; sediments.

热释光是指深陷阱中的电子由于热激活而释放到导带, 从而发生复合发光的现象. 早期的热释光研究主要关注其在年代学上的应用, 即辐射引起的热释光强度及其与年龄的对应关系等(Wintle, 1978; Wintle and Huntley, 1980; Debenham, 1983; Debenham and Aitken, 1984; Engin and Güven, 1997; 王文远等, 2000; Fattahi and Stokes, 2003).

而一些非辐射引起的加热发光, 如机械摩擦发光(Johnson, 1960; Christodoulides and Fremlin, 1971)、碳酸盐的分解发光(Roque *et al.*, 2001)、化学发光(Christodoulides and Fremlin, 1971; Roque *et al.*, 2001)等, 则被认为是假性释光, 是热释光定年中需要避免并设法消除的.

20世纪80年代以来, 碳酸盐热释光用于古环

基金项目: 国家重点基础研究发展计划“973”项目(No.2011CB808800); 国家自然科学基金项目(Nos.41072262, 41030103, 41130207).

作者简介: 廖金(1990—), 男, 研究生, 第四纪与全球变化专业. E-mail: liaojin_earth@163.com

* 通讯作者: 胡超涌, E-mail: chyhu@cug.edu.cn

境的研究开始得到重视。Castagnoli *et al.* (1988a, 1988b) 首次对取自 Ionian Sea 的富含孔虫壳体的岩心样品进行热释光研究, 发现热释光强度变化与太阳活动具有相似的震荡周期, 具有反映古环境变化的潜力; 国内学者 (刘海生等, 2009; 刘宪光和方念乔, 2010) 对海洋沉积物中浮游有孔虫的天然热释光研究发现, 热释光值与深海氧同位素具有相似的变化模式, 验证了热释光指示古气候变化的可行性。目前, 热释光作为古环境指标的研究主要是海洋沉积物, 而陆地碳酸盐的热释光研究尚处于探索阶段, 对环境变化是否也有指示作用尚不清楚。

洞穴次生碳酸盐沉积 (石笋, 石钟乳, 流石等) 广泛分布于岩溶环境中, 是陆地古气候研究中最为重要的地质档案之一 (Wang *et al.*, 2001, 2005, 2008; Yuan *et al.*, 2004; Fairchild *et al.*, 2006)。与冰心、海洋沉积物、黄土等古气候记录相比, 石笋在精确定年等方面具有明显的优势, 特别适合高分辨率古气候记录的重建 (Wang *et al.*, 2001; Cheng *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2013)。目前, 石笋古气候的替代指标包括氧碳同位素 (黄俊华等, 2000; Spötl *et al.*, 2002; McDermott, 2004; Mangini *et al.*, 2005; 吴秀平等, 2013)、微量元素 (Huang and Fairchild, 2001; McDonald *et al.*, 2004; Johnson *et al.*, 2006)、年层厚度 (Brook *et al.*, 1999; Tan *et al.*, 2003, 2006)、荧光强度 (Baker *et al.*, 1996, 1998, 1999) 等, 而石笋热释光用于古环境重建研究尚未见报道。

本研究中, 笔者以湖北清江穿心洞 CX-1 石笋为研究载体, 测定石笋碳酸盐热释光强度及其变化特征, 探讨石笋碳酸盐热释光发光机制, 结合石笋碳酸盐氧同位素组成, 评价热释光作为一个石笋古气候代用指标的可行性。

1 材料与方法

1.1 石笋

本研究所用的石笋采自穿心洞。穿心洞位于湖北省长阳土家族自治县鱼峡口镇的清江半峡北岸 (30°27′00″N, 110°23′16″E; 290 m) (图 1a)。此地区的气候主要受冬/夏季风控制, 在夏季, 受暖湿的夏季风控制, 平均气温达到 28 °C, 雨量充沛, 七月份雨量最大, 每月雨量达到 270 mm。冬季受干冷的冬季风控制, 平均气温低于 10 °C, 每月雨量少于 50 mm (Hu *et al.*, 2008)。

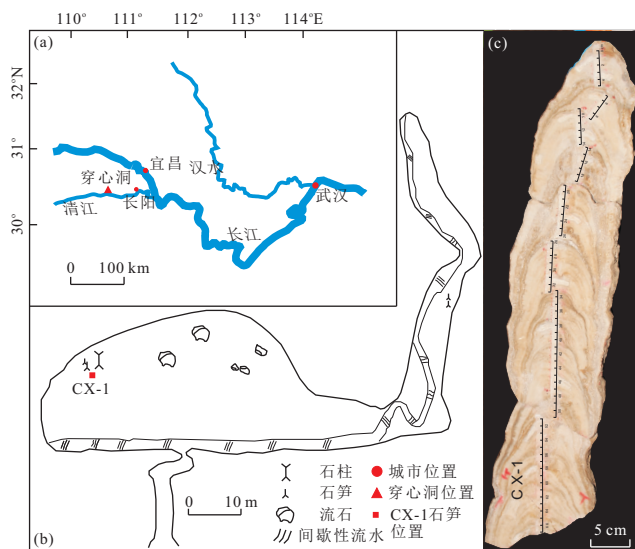


图 1 穿心洞所在位置示意 (a)、洞穴平面图 (b) 和 CX-1 石笋沿生长轴纵切面照片 (c) (图 1c 中刻度线表示沿石笋生长中心的氧同位素和热释光采样轨迹)

Fig.1 Location of Chuanxin cave (a), a plan view of its cave system (b) and a photograph of the complete CX-1 stalagmite (c)

穿心洞发育于奥陶系地层, 洞口距清江河面约 30 m, 高约 5 m, 宽约 4 m, 上覆岩层为厚约 20 m 的灰岩; 进入溶洞, 先为长约 10 m 的向下倾斜廊形通道, 而后经直径为 1 m 的狭口与下层水平溶洞相通, 水平溶洞长度约 150 m, 为厅廊组合型洞穴 (图 1b), 洞内可见石笋、石钟乳、石柱等次生沉积物。

CX-1 石笋 (图 1c) 于 1997 年 7 月采自穿心洞西北角。石笋呈不规则圆柱形, 长 68 cm, 直径约 15 cm。沿石笋的生长轴对半切开石笋, 可见色泽不一的生长纹层。本研究中, 笔者从顶部开始, 依次向下采样, 并标记最顶部为 0 cm (图 1c)。

1.2 石笋热释光测定

热释光测定的实验样品是按照间距 1 cm 采样, 采样范围为 2 mm, 实际测样 67 份。采样过程按照如下步骤进行采集: (1) 用小刀将石笋表面长期受光影响的部分去除; (2) 用高压气体除尘器将其表面清除干净; (3) 采样时, 为了避免摩擦生热过高对热释光的影响, 采用片刀刮取核心未受光影响的样品; (4) 将所采样品轻轻研磨、过筛, 选取大于 260 目的样品进行上机测试。整个过程在室温和非避光条件下采集和研磨。

热释光测量在中国地质大学 (武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室完成, 使用的仪器是北京防化研究院生产的 RGD-3B 型热释光剂量仪 (QB24

型滤光片,日本滨松 CR-105 型光电倍增管)及联机分析软件.实验仪器条件为:开门温度为 50 ℃,关门温度为 400 ℃,升温速率为 5 ℃/s,仪器灵敏度调节为 7.44;具体的分析步骤为:准确称取 10.0 mg 的石笋碳酸盐粉末样品,转移至热释光剂量仪加热盘中并均匀平铺于盘内;加热升温,获得 50~400 ℃ 之间的热释光发光曲线;利用随机携带的 TLPS 热释光数据处理软件,读取石笋热释光的发光强度和发光总量;其中,发光强度是发光曲线中的峰值强度(位于~350 ℃处),即发射的光电子经光电倍增管转换成光电流,再经电流-频率转换器变成的脉冲信号,故单位为脉冲(imp);而热释光发光总量是光电倍增管检测到的 50~400 ℃ 间热释光发光强度面积积分,并经过仪器自动校正,换算成热释光测定中常见的辐射量,以毫戈瑞(mGy)表示.整个分析过程使用本实验室质量控制样品 Pgy-03-1 监控,分析精度(标准偏差)小于 10%.

1.3 氧同位素分析

稳定同位素测定的实验样品是按照间距 5 mm 采样,采样范围为 2 mm,实际分析样品 139 个.具体的采样步骤是:(1)用微钻将石笋表面部分去除;(2)用高压气体除尘器将其表面清除干净;(3)用手持式微钻钻取粉末样品,并采集到 1.5 mL 的离心管中.氧同位素分析在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室进行,分析仪器为带有 Gasbench 前处理装置的 MAT-253 气体同位素质谱仪,结果用 δ 表示,相对于 VPDB(vienna pee dee bel-lemnite)标准样品, $\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = [(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{样品}}) \div (^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{标准}}) - 1] \times 1000$,分析精度优于 0.1‰.

2 结果

2.1 石笋热释光发光特征

为了考察石笋热释光的发光性质,笔者分别研究了石笋碳酸盐在空气、高纯 CO_2 和 N_2 (99.999%) 氛围中的热释光发光特征(图 2).当温度在 200 ℃ 以下时,3 种环境下石笋碳酸盐热释光发光强度均微弱;200 ℃ 以后,发光强度逐渐升高.空气中的峰值温度约为 350 ℃,而在 N_2 、 CO_2 环境中,峰值温度会向高温方向略微移动.石笋热释光曲线峰值单一,未见前人报道的碳酸盐 180 ℃ (Engin *et al.*, 1999)、280 ℃ (Debenham, 1983; Engin and Güven, 1997; Baietto *et al.*, 2000)、330 ℃ (Tatumi *et al.*, 1993; Engin *et al.*, 1999) 等明显的特征峰.

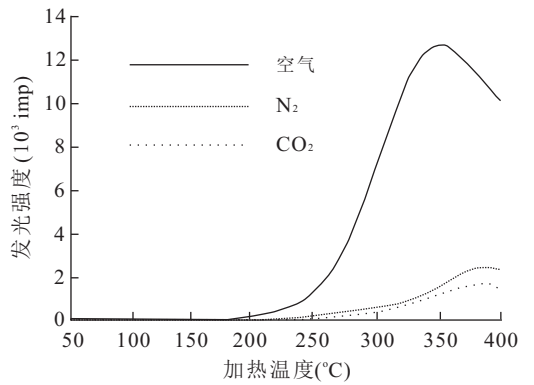


图 2 在不同测试环境中石笋碳酸盐热释光发光曲线
Fig.2 The thermoluminescence glow curves of stalagmite carbonate under various test environments

2.2 穿心洞石笋热释光强度

穿心洞 CX-1 石笋热释光发光总量和发光强度变化如图 3.该石笋热释光发光总量在 0.982~4.226 mGy 之间波动,平均值为 2.062 mGy.热释光发光总量变化可分为 4 个阶段,在 I 阶段(68.0~48.9 cm),热释光发光总量总体处于高值阶段,平均值为 2.675 mGy,大多数石笋样品的热释光发光总量较为稳定,但在个别层位存在异常高值;在 II 阶段(48.9~24.9 cm),发光总量先快速下降,之后处于稳定震荡阶段,且震荡幅度较大,均值为 1.835 mGy;在 III 阶段(24.9~15.9 cm),其处于平稳上升阶段,波动很小,均值为 1.959 mGy;在 IV 阶段(15.9~0 cm),发光总量基本在 1.724 mGy 附近上下波动,且波动幅度较小.与发光总量相似,~350 ℃ 处的发光强度也存在明显的阶段性变化特征;I 阶段,发光强度平均值为 11 053 imp,总体处于高值;II 阶段,其均值为 6 285 imp,先处于快速下降阶段,之后稳定震荡并且变化幅度较大;在 III 阶段表现出缓慢上升趋势,其均值为 7 075 imp;而在 IV 阶段,发光强度又处于缓慢下降并趋于平稳,其均值为 6 448 imp.无论是发光总量,还是发光强度,在 66.9 cm、56.9 cm、48.9 cm、41.9 cm 和 15.9 cm 等处(图 3 阴影区域),都出现数个较为明显的峰.

2.3 石笋氧同位素组成

CX-1 石笋氧同位素组成在 $-6.70\text{‰} \sim -9.69\text{‰}$ (VPDB,下同)之间波动,平均值为 -7.81‰ .在 I 阶段,氧同位素处于最偏负阶段,其值相对稳定,均值为 -8.11‰ ,有几个异常偏正值;II 阶段,氧同位素开始逐渐偏正,均值为 -7.61‰ ,波动较大;III 阶段,氧同位素呈抛物线轨迹变化,先偏负,再偏正,均值为 -7.94‰ ,整体呈偏负趋势;在 IV 阶段,氧同位素缓慢

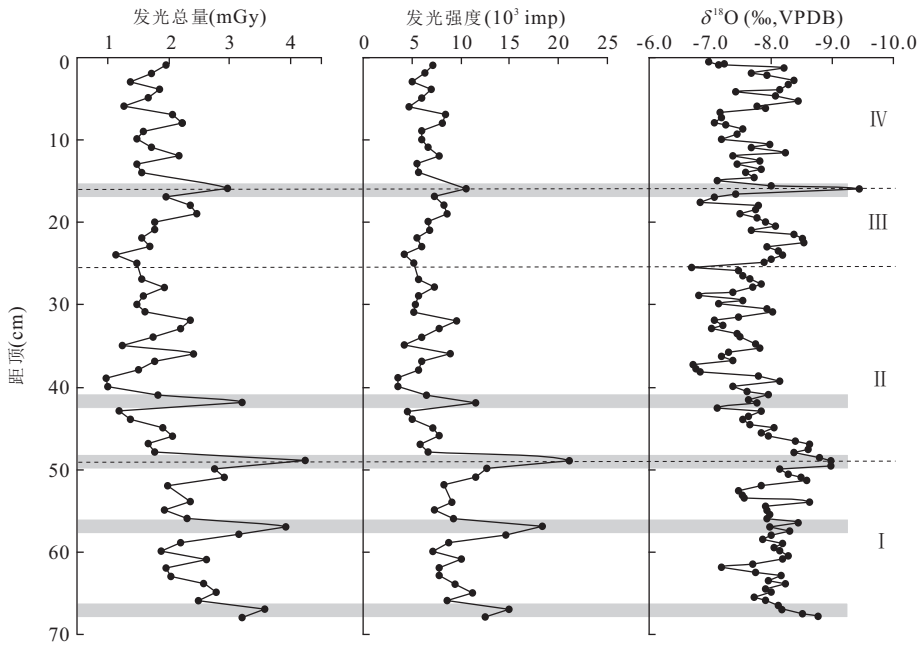


图 3 CX-1 石笋的热释光强度(发光总量、发光强度)与 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线对比

Fig.3 Variation of TL intensity(total luminescence intensity, luminescence intensity) and $\delta^{18}\text{O}$ from stalagmite CX-1

偏正,均值为 -7.66% ,呈锯齿状来回波动.石笋碳酸盐氧同位素在 66.9 cm、56.9 cm、48.9 cm、41.9 cm 和 15.9 cm 等位置上也出现明显的偏负,与热释光发光总量和发光强度相对应.

3 讨论

3.1 石笋碳酸盐热释光的信息源

热释光是经过辐射的无机或有机结晶矿物在热激发下,内部能量以光的方式释放的一种现象(Vass and Govindjee, 1996).热释光通常与测试所处的环境无关,即无论是在空气中,还是在缺氧的 CO_2 和 N_2 环境中,均能发光.而假性发光由晶体受机械摩擦、碳酸盐矿物热分解和有机物高温氧化等作用引起,与测试环境密切相关.当使用 N_2 和 CO_2 作为热释光测量的载气时,由于测试是在缺氧氛围中进行的,因而由有机物高温氧化导致的化学发光受到抑制.与 N_2 不同, CO_2 不但提供了一个缺氧的环境,而且对碳酸盐的热分解起了抑制作用,因而不但可以清除有机物化学发光,而且对碳酸盐矿物的分解发光也能有效地抑制.

热释光发光曲线(图 2)明显地展示了石笋热释光的信号源.首先,在 N_2 、 CO_2 发光曲线中未见 180°C (Engin *et al.*, 1999)、 280°C (Debenham, 1983; Engin and Güven, 1997; Baietto *et al.*, 2000)

等常见的热释光的特征峰,而 330°C (Tatumi *et al.*, 1993; Engin *et al.*, 1999), 350°C (Debenham, 1983) 等特征峰也特别弱,说明辐射和晶格缺陷导致的热释光在石笋碳酸盐中不占主导地位.在空气中测量时,在 350°C 出现一个峰形对称的特征峰,但在 N_2 和 CO_2 环境下发光衰减,峰形改变,指示其为假性热释光,应该是发光有机物高温氧化引起的化学发光所致.在 N_2 和 CO_2 环境下的热释光峰形相似,发光强度存在细小的差别,说明碳酸盐矿物的热分解发光的确存在,但强度较低.基于以上观察,笔者推测石笋碳酸盐热释光主要是假性发光,信号源于有机物氧化的化学发光、机械摩擦发光和碳酸盐矿物热分解发光.

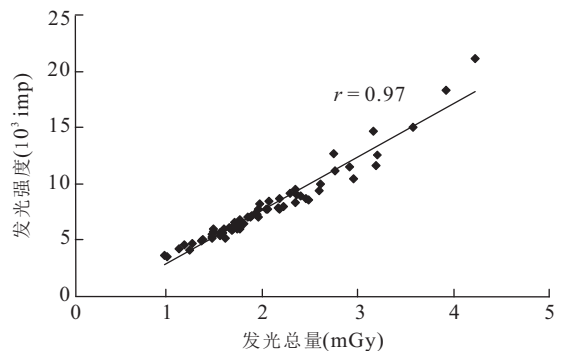


图 4 发光总量与发光强度之间相关性

Fig.4 Correlation between the total luminescence intensity and luminescence intensity in stalagmite CX-1

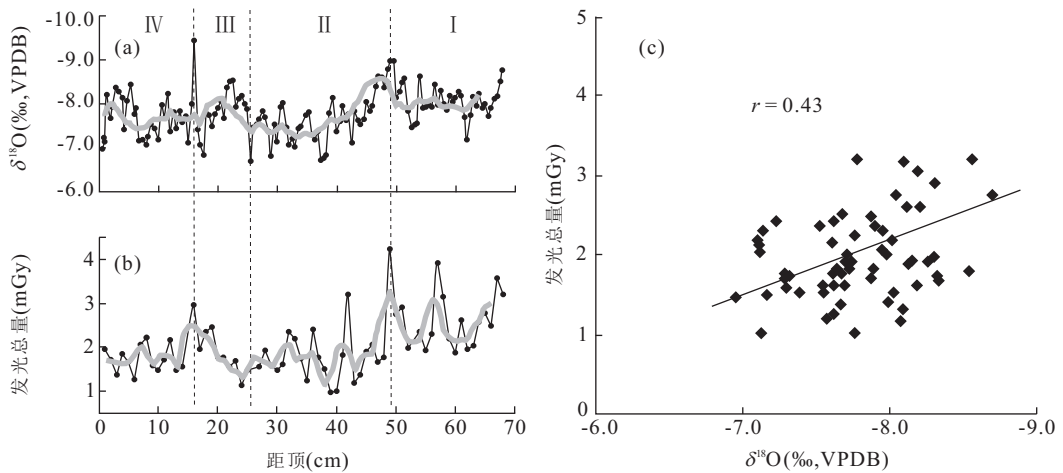


图5 CX-1石笋的热释光发光总量与 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线对比

Fig.5 The comparison of total luminescence intensity to $\delta^{18}\text{O}$ from CX-1 stalagmite

a.灰色粗线为10点滑动平均;b.灰色粗线为5点滑动平均;c.热释光发光总量与 $\delta^{18}\text{O}$ 相关性图

为了了解有机物化学发光在石笋热释光及其变化中所处的地位,笔者考察了CX-1石笋样品在空气中的350℃的发光强度与50~400℃间热释光发光总量的关系(图4),发现两者呈现显著的正相关性($r=0.97, p<0.01$),说明石笋假性热释光主要来源于一种发光物质。由于~350℃发光强度主要由有机物化学发光贡献,而50~400℃发光总量则是各种发光(辐射发光、化学发光、摩擦发光和碳酸盐分解发光)的总和,因而两者的线性相关至少说明有机物的化学发光是石笋热释光变化的主导因素,而其他类型的热释光贡献较小,所以,笔者认为石笋碳酸盐热释光是由发光有机质氧化产生的化学发光引起的,为假性热释光,热释光强度高,发光有机质含量也高,反之亦然。

3.2 石笋热释光:古环境的新指标

过去10多年,石笋中有机质的来源、赋存形式的研究较多,其对气候变化的响应也较为清楚。Shopov *et al.* (2000)通过对美国南爱荷华州Coldwater Cave、南达科他州Jewel Cave的石笋荧光研究,发现荧光的发光物质来自碳酸盐中的腐殖质酸(富里酸和胡敏酸),而腐殖质酸又来自洞穴上覆土壤中有机质的降解(Baker *et al.*, 1996, 1998, 1999),降解速率与土壤温度呈指数增长关系,土壤温度又与当时的太阳辐射量有关,太阳辐射量越大,温度越高,土壤有机质的降解速度越快,生成的腐殖质酸浓度高,在岩溶水的携带下,进入石笋碳酸盐的有机质也就越多(Shopov *et al.*, 1994)。因而,石笋碳酸盐中有机质反映太阳辐射引起的环境变化。

在东亚季风地区,石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 与太阳辐射密切相

关,也与太阳辐射引起的东亚季风强度、降水和温度有关,是指示太阳辐射引起环境变化的重要指标。Wang *et al.* (2008)对湖北神农架石笋的研究指出,在过去224 ka中氧同位素与太阳辐射变化同步,指示了东亚夏季风的演化。Zhang *et al.* (2008)通过对万象洞石笋 $\delta^{18}\text{O}$ 研究,揭示了过去1810年以来亚洲季风强度变化与太阳活动、中国历史文明演化的关系,以及全球变暖情况下区域气候的变化。Cosford *et al.* (2008)通过对湖南莲花洞石笋 $\delta^{18}\text{O}$,并结合湖北和尚洞HS-4石笋,贵州董哥洞的D4、DA石笋的 $\delta^{18}\text{O}$ 的研究,认为 $\delta^{18}\text{O}$ 主要受太阳辐射和内部气候机制控制。

既然石笋碳酸盐热释光指示的是发光有机质含量的高低,而发光有机质含量又与太阳辐射导致的环境变化有关,那么石笋热释光在长尺度上就应该与 $\delta^{18}\text{O}$ 有一致的变化。为此,笔者比较了CX-1石笋热释光与氧同位素之间的变化关系(图5),考虑到部分热释光样品与 $\delta^{18}\text{O}$ 样品采集点不一样,笔者将每厘米间隔中所有 $\delta^{18}\text{O}$ 值和发光总量进行平均比较,发现二者具有较好的相关性($r=0.43; p<0.01$)。滑动平均处理后(灰色粗线),二者变化趋势更加相似,即当氧同位素偏正时热释光值降低,而氧同位素偏负时热释光值升高,两者存在紧密的负相关。因而,热释光是一个能灵敏指示环境变化的新指标。

4 结论

通过湖北清江穿心洞石笋CX-1碳酸盐热释光

发光特征、机制及其变化研究,笔者得到如下认识:

(1)空气环境中,洞穴石笋热释光的特征峰位于 350 °C 附近,主要是由石笋碳酸盐中有机质氧化产生化学发光所致,碳酸盐的热分解发光和机械发光影响较小,在严格控制分析条件下,可以忽略;(2)石笋碳酸盐假性热释光发光机制与荧光作用相似,均由发光有机质引起,因而其本质上可以反映发光有机质含量的高低.由于石笋发光有机质含量与太阳辐射引起的环境变化有关,因而石笋碳酸盐假性热释光可以作为研究古环境的新指标;(3)与同位素分析相比,热释光测定具有灵敏度高、结果准确、流程快捷、成本低廉和可以大批量测试等优势,是古环境研究中理想的代用指标,在石笋古气候研究中具有广阔应用前景.

References

Baker, A., Barnes, W. L., Smart, P. L., 1996. Speleothem Luminescence Intensity and Spectral Characteristics: Signal Calibration and a Record of Palaeovegetation Change. *Chemical Geology*, 130(1-2): 65-76. doi: 10.1016/0009-2541(96)00003-4

Baker, A., Caseldine, C. J., Gilmour, M. A., et al., 1999. Stalagmite Luminescence and Peat Humification Records of Palaeomoisture for the Last 2500 Years. *Earth and Planetary Science Letters*, 165(1): 157-162. doi: 10.1016/S0012-821X(98)00258-1

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. *Geology*, 26(10): 903-906. doi: 10.1130/0091-7613(1998)026<0903:HRROSH>2.3.CO;2

Baïetto, V., Villeneuve, G., Guibert, P., et al., 2000. EPR and TL Correlation in Some Powered Greek White Marble. *Applied Radiation and Isotopes*, 52(2): 229-235. doi: 10.1016/S0969-8043(99)00120-7

Brook, G. A., Rafter, M. A., Railsback, L. B., et al., 1999. A High-Resolution Proxy Record of Rainfall and ENSO since AD 1550 from Layering in Stalagmites from Cave, Madagascar. *The Holocene*, 9(6): 695-705. doi: 10.1191/095968399677907790

Castagnoli, G. C., Bonino, G., Provenzale, A., 1988a. On the Thermoluminescence Profile of an Ionian Sea Sediment: Evidence of 137, 118, 12.1 and 10.8 y Cycles in the Last Two Millennia. *II Nuovo Cimento C*, 11(1): 1-12. doi: 10.1007/BF02507892

Castagnoli, G. C., Bonino, G., Provenzale, A., 1988b. The

Thermoluminescence Profile of a Recent Sea Sediment Core and Solar Variability. *Solar Physics*, 117(1): 187-197. doi: 10.1007/BF00148582

Cheng, H., Fleitmann, D., Edwards, R. L., et al., 2009. Timing and Structure of the 8.2 kyr B.P. Event Inferred from $\delta^{18}\text{O}$ Records of Stalagmite from China, Oman, and Brazil. *Geology*, 37(11): 1007-1010. doi: 10.1130/G30126A.1

Christodoulides, C., Fremlin, J. H., 1971. Thermoluminescence of Biological Materials. *Nature*, 232: 257-258. doi: 10.1038/232257a0

Cosford, J., Qing, H. R., Eglington, B., et al., 2008. East Asian Monsoon Variability since the Mid-Holocene Recorded in a High-Resolution, Absolute-Dated Aragonite Speleothem from Eastern China. *Earth and Planetary Science Letters*, 275(3-4): 296-307. doi: 10.1016/j.epsl.2008.08.018

Debenham, N. C., 1983. Reliability of Thermoluminescence Dating of Stalagmitic Calcite. *Nature*, 304: 154-156. doi: 10.1038/304154a0

Debenham, N. C., Aitken, M. J., 1984. Thermoluminescence Dating of Stalagmitic Calcite. *Archaeometry*, 26(2): 155-170. doi: 10.1111/j.1475-4754.1984.tb00330.x

Engin, B., Güven, O., 1997. Thermoluminescence Dating of Denizli Travertines from the Southwestern Part of Turkey. *Applied Radiation and Isotopes*, 48(9): 1257-1264. doi: 10.1016/S0969-8043(97)00114-0

Engin, B., Güven, O., Köksal, F., 1999. Thermoluminescence and Electron Spin Resonance Properties of Some Travertines from Turkey. *Applied Radiation and Isotopes*, 51(6): 729-746. doi: 10.1016/S0969-8043(99)00091-3

Fairchild, I. J., Smith, C. L., Baker, A., et al., 2006. Modification and Preservation of Environmental Signals in Speleothems. *Earth-Science Reviews*, 75(1-4): 105-153. doi: 10.1016/j.earscirev.2005.08.003

Fattahi, M., Stokes, S., 2003. Dating Volcanic and Related Sediments by Luminescence Methods: A Review. *Earth-Science Reviews*, 62(3-4): 229-264. doi: 10.1016/S0012-8252(02)00159-9

Hu, C. Y., Henderson, G. M., Huang, J. H., et al., 2008. Quantification of Holocene Asian Monsoon Rainfall from Spatially Separated Cave Records. *Earth and Planetary Science Letters*, 266(3-4): 221-232. doi: 10.1016/j.epsl.2007.10.015

Huang, J. H., Hu, C. Y., Zhou, Q. F., 2000. High-Resolution Carbon and Oxygen Isotope Records from Stalagmite and Palaeoclimate in Heshangdong Cave, Qingjiang, Hubei Province. *Earth Science—Journal of China Uni-*

- versity of Geosciences, 25(5): 505—509 (in Chinese with English abstract).
- Huang, Y. M., Fairchild, I. J., 2001. Partitioning of Sr^{2+} and Mg^{2+} into Calcite under Karst-Analogue Experimental Conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(1): 47—62. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00513-5
- Johnson, K. R., Hu, C. Y., Belshaw, N. S., et al., 2006. Seasonal Trace-Element and Stable-Isotope Variations in a Chinese Speleothem: The Potential for High-Resolution Paleomonsoon Reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters*, 244(1—2): 394—407. doi: 10.1016/j.epsl.2006.01.064
- Johnson, N. M., 1960. Thermoluminescence in Biogenic Calcium Carbonate. *Journal of Sedimentary Petrology*, 30(2): 305—313. doi: 10.1306/74D70A29-2B21-11D7-8648000102C1865D
- Liu, H. S., Hou, S. L., Fang, N. Q., et al., 2009. The Exploration of the Thermoluminescence Genesis of Deep-Sea Sedimentary Biological Carbonate Rocks. *Progress in Nature Science*, 19(9): 986—993 (in Chinese).
- Liu, X. G., Fang, N. Q., 2010. Thermoluminescence Anomaly of a Pelagic Core and Its Relation to Paleoclimate Change. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 30(4): 165—169 (in Chinese with English abstract).
- Liu, Y. H., Henderson, G. M., Hu, C. Y., et al., 2013. Links between the East Asian Monsoon and North Atlantic Climate during the 8200 Year Event. *Nature Geoscience*, 6(2): 117—120. doi: 10.1038/ngeo1708
- Mangini, A., Spötl, C., Verdes, P., 2005. Reconstruction of Temperature in the Central Alps during the Past 2000 yr from a $\delta^{18}\text{O}$ Stalagmite Record. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(3—4): 741—751. doi: 10.1016/j.epsl.2005.05.010
- McDermott, F., 2004. Palaeo-Climature Reconstruction from Stable Isotope Variations in Speleothems: A Review. *Quaternary Science Reviews*, 23(7—8): 901—918. doi: 10.1016/j.quascirev.2003.06.021
- McDonald, J., Drysdale, R., Hill, D., 2004. The 2002—2003 El Niño Recorded in Australian Cave Drip Waters: Implications for Reconstructing Rainfall Histories Using Stalagmites. *Geophysical Research Letters*, 31(22): 1—4. doi: 10.1029/2004GL020859
- Roque, C., Guibert, P., Vartanian, E., et al., 2001. Thermoluminescence—Dating of Calcite: Study of Heated Limestone Fragments from Upper Paleolithic Layers at Combe Saunière, Dordogne, France. *Quaternary Science Reviews*, 20(5—9): 935—938. doi: 10.1016/S0277-3791(00)00049-4
- Shopov, Y., Stoykova, D., Tsankov, L., et al., 2000. Verification of the Cause of Glaciations and Sea Level Changes Using the Records of Calcite Speleothems. *International Journal of Speleology*, 29(1): 71—75. doi: 10.5038/1827-806X.29.1.3
- Shopov, Y. Y., Ford, D. C., Schwarcz, H. P., 1994. Luminescent Microbanding in Speleothems: High-Resolution Chronology and Paleoclimate. *Geology*, 22(5): 407—410. doi: 10.1130/0091-7613(1994)022<0407:LMISHR>2.3.CO;2
- Spötl, C., Mangini, A., Frank, N., et al., 2002. Start of the Last Interglacial Period at 135 ka: Evidence from a High Alpine Speleothem. *Geology*, 30(9): 815—818. doi: 10.1130/0091-7613(2002)030<0815: SOTLIP>2.0.CO;2
- Tan, M., Baker, A., Genty, D., et al., 2006. Applications of Stalagmite Laminae to Paleoclimate Reconstructions: Comparison with Dendrochronology/Climatology. *Quaternary Science Reviews*, 25(17—18): 2103—2117. doi: 10.1016/j.quascirev.2006.01.034
- 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. *Geophysical Research Letters*, 30(12): 1617—1620. doi: 10.1029/2003GL017352
- Tatumi, S. H., Nagatomo, T., Matsuoka, M., et al., 1993. Thermoluminescence and ESR in an Aragonite Speleothem. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 26(9): 1482—1486. doi: 10.1088/0022-3727/26/9/022
- Vass, I., Govindjee, 1996. Thermoluminescence from the Photosynthetic Apparatus. *Photosynthesis Research*, 48(1—2): 117—126. doi: 10.1007/BF00041002
- Wang, W. Y., Liu, J. Q., Pan, M., et al., 2000. Reconstruction of the High Resolution Timescale in the Weinan Loess Section of the Late Quaternary. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 25(1): 98—102 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., et al., 2001. A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science*, 294: 2345—2348. doi: 10.1126/science.1064618
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., et al., 2005. The Holocene Asian Monsoon: Links to Solar Changes and North Atlantic Climate. *Science*, 308: 854—857. doi: 10.1126/science.1106296
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., et al., 2008. Millennial- and Orbital-Scale Changes in the East Asian Monsoon over the Past 224000 Years. *Nature*, 451: 1090—

1093.doi:10.1038/nature06692

- Wintle, A. G., 1978. A Thermoluminescence Dating Studying of Some Quaternary Calcite: Potential and Problems. *Canadian Journal of Earth Science*, 15(12): 1977—1986. doi:10.1139/e78-208
- Wintle, A. G., Huntley, D. J., 1980. Thermoluminescence Dating of Ocean Sediments. *Canadian Journal of Earth Science*, 17(3): 348—360. doi:10.1139/e80-034
- Wu, X. P., Wu, J. K., Hou, D. J., et al., 2013. Characteristics and Variability of Heinrich-2 Event by Stalagmite Oxygen Isotopic Composition in the Western Loess Plateau. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 38(3): 471—481 (in Chinese with English abstract).
- Yuan, D. X., Cheng, H., Edwards, R. L., et al., 2004. Timing, Duration, and Transitions of the Last Interglacial Asian Monsoon. *Science*, 304: 575—578. doi: 10.1126/science.1091220
- Zhang, P. Z., Cheng, H., Edwards, R. L., et al., 2008. A Test of

Climate, Sun, and Culture Relationships from an 1810-Year Chinese Cave Record. *Science*, 322: 940—942. doi: 10.1126/science.1163965

附中文参考文献

- 黄俊华, 胡超涌, 周群峰, 2000. 湖北清江和尚洞石笋的高分辨率碳氧同位素及古气候研究. *地球科学——中国地质大学学报*, 25(5): 505—509.
- 刘海生, 侯胜利, 方念乔, 等, 2009. 深海沉积生物碳酸盐岩天然热释光成因初探. *自然科学进展*, 19(9): 986—993.
- 刘宪光, 方念乔, 2010. 远洋沉积岩心天然热释光剖面的异常特征与古气候变化的关系. *海洋地质与第四纪地质*, 30(4): 165—169.
- 王文远, 刘嘉麒, 潘懋, 等, 2000. 末次间冰期以来渭南黄土剖面高分辨率古气候标尺. *地球科学——中国地质大学学报*, 25(1): 98—102.
- 吴秀平, 吴锦奎, 侯典炯, 等, 2013. 黄土高原西部石笋记录的 H2 事件特征. *地球科学——中国地质大学学报*, 38(3): 471—481.