科学通报 2008 年 第 53 卷 第 17 期: 2077 ~ 2084
论 文
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

中国东部表土总有机质碳同位素和长链正构烷烃碳同位素对比研究及其意义

饶志国[①②③], 贾国东[①*], 朱照宇[②], 吴翼[②], 张家武[③]

① 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;
② 中国科学院广州地球化学研究所边缘海地质重点实验室, 广州 510640;
③ 兰州大学资源环境学院西部环境教育部重点实验室, 兰州 730000;
* 联系人, E-mail: jiagd@gig.ac.cn

2008-01-12 收稿, 2008-05-12 接收
中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号: KZCX3-SW-152)、国家自然科学基金重点项目(批准号: 40331009)、中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(批准号: OGL-200604)和国家创新研究群体科学基金(批准号: 40721061)资助

摘要 中国东部较高空间分辨率表土总有机质(TOC)碳同位素, 以及从中抽提的来自陆生高等植物的具有明显奇偶优势的长链正构烷烃碳同位素, 具有一致的空间变化趋势和显著的正相关关系. 两者都在北纬 31°~40°之间较为偏正, 而在该区域以北和以南都较为偏负, 这一结果与中国东部表土植硅体碳同位素研究结果是一致的, 共同指示了中国东部地区北纬 31°~40°之间区域的水热组合条件较适合 C_4 植物的生长. 来自华北同一研究地点相同植被类型(草地)下的 12 个表土, 其总有机质碳同位素和长链正构烷烃碳同位素变化幅度都很小, 两者之间的差异也很稳定. 这些研究结果说明, 在中国东部地区, 表土 TOC 碳同位素和长链正构烷烃碳同位素可以同等有效的作为上覆植被中 C_3/C_4 植物比例的指示器. 同时, 中国东部表土两类碳同位素的对比表明, –22‰和–32‰可以作为纯 C_4 和纯 C_3 植被下表土长链正构烷烃碳同位素组成的端元值(C_{27}, C_{29}, C_{31} 加权平均值)而应用于估计历史时期 C_4 植物的相对生物量贡献.

关键词
表土
C_3/C_4 植物
总有机质
正构烷烃
碳同位素

过去全球变化研究的一个重要方面是陆地生态系统对全球变化的响应研究, 包括利用不同光合作用方式的植物相对生物量贡献变化的研究. 陆生高等植物主要使用两种光合作用方式来合成自身的有机质, 分别为 C_3 和 C_4 光合作用方式. 整体而言, C_3 植物包括所有乔木、大部分的灌木和草本, 其碳同位素组成较为偏负; C_4 植物主要为草本和灌木, 其碳同位素组成较为偏正[1,2].

目前, 在不同的时间尺度上, 在世界范围内, 关于过去 C_3/C_4 植物相对丰度变化的驱动机制还存在较大争论. 例如, 晚中新世以来, 印度次大陆的发生于约 7~5 Ma之间的显著 C_4 植物扩张, 首先被认为是对亚洲季风开始或者一次显著加强的响应[3,4], 随后又被归因于大气 CO_2 浓度的显著下降[5,6], 最新报道的数据表明区域的水文变化, 尤其是区域的干旱化可能是其发生的重要原因[7]. 在冰期/间冰期尺度上, 低纬度地区末次冰期 C_4 植物的扩张, 包括低纬非洲和低纬美洲的 C_4 植物扩张, 首先也被认为是大气 CO_2 浓度变化导致的[8,9], 随后又被认为是降水和大气 CO_2 浓度的联合效应导致的[10], 最新的研究结果更多的将其解释为对气候因素变化的响应[11,12].

对过去 C_3/C_4 植物相对丰度变化驱动机制的深入研究, 一方面迫切要求更多的对现代 C_4 植物的了解, 尤其是大空间尺度的现代 C_4 植物对初级生产力贡献比例变化规律的了解. 然而, 直到目前, 国内此方面的研究仅有先前报道的一些表土植硅体碳同位素研究结果[13], 国际上也仅有北美大平原[14]和澳大利亚[15]利用表土总有机质(TOC)碳同位素对 C_4 植物相

对生物量贡献进行了研究. 另一方面, 需要发展更多的技术方法来对此问题进行研究. 理论上讲, 无论表土还是沉积物中, TOC并非全部来自上覆的陆生高等植物, 微生物活动等也能贡献部分有机质. 其他来源有机质的影响, 无论在利用表土TOC碳同位素反演来源植被中C_3/C_4 植物比例, 还是利用沉积物TOC碳同位素重建历史时期C_3/C_4 相对丰度变化时都值得考虑. 为了在有机质来源复杂的沉积物中进行地质历史时期C_3/C_4 相对丰度变化研究, 长链正构烷烃碳同位素方法近年来被广泛的应用于黄土/古土壤序列[16]、湖泊[8,11]和海洋沉积物[7,12,17]研究当中, 因为先前的研究结果表明具有明显奇偶优势的长链正构烷烃主要来自陆生高等植物叶片表皮蜡[18,19]. 然而, 截至目前, 世界范围内, 并没有对现代植物长链正构烷烃碳同位素组成进行大规模调查, 对少数植物种的研究结果[20,21]表明其长链正构烷烃碳同位素组成与整个植物叶片组织碳同位素组成之间的差异具有较大的变化幅度. 那么, 长链正构烷烃碳同位素组成是否的确是指示来源植被中C_3/C_4 植物相对丰度变化的一个良好代用指标, 应该如何利用从沉积物中获得的长链正构烷烃碳同位素数据来估算历史时期C_4 植物相对生物量贡献的比例, 值得进一步深入研究. 我们从中国东部地区采集众多的表土样品, 进行TOC碳同位素和长链正构烷烃碳同位素分析, 并和以前报道的研究结果进行对比, 对此问题进行一些初步的探讨.

1 材料与方法

本项研究所用样品均来自中国东部地区, 34 个采样点分布于中国东部从海南到黑龙江的 11 个省(图 1), 纬度跨度约为北纬 18°~50°. 整个研究区域的气候以雨热同季的季风气候为特征, 年平均温度分布在 0~26℃, 年平均降水分布在约 500~2500 mm, 两者都由低纬向高纬递减. 植被函括了从海南南部的热带雨林到东北的温带针叶-落叶阔叶混交林类型. 所有采样点都尽量避免强烈的人类活动, 分布于非耕种地和非人工林地的自然植被状态下. 除少数样品外, 绝大部分的样品都采自玄武岩和其他母岩风化壳的最顶层, 尽可能的避免了强烈的地下水活动和因沉积、堆积带来的外源有机质, 采样深度约为 2~4 cm. 每个采样点从不同的植被类型下或者不同的地貌部位采集 1~4 个样品. 为了得知同一地点相同植被类型

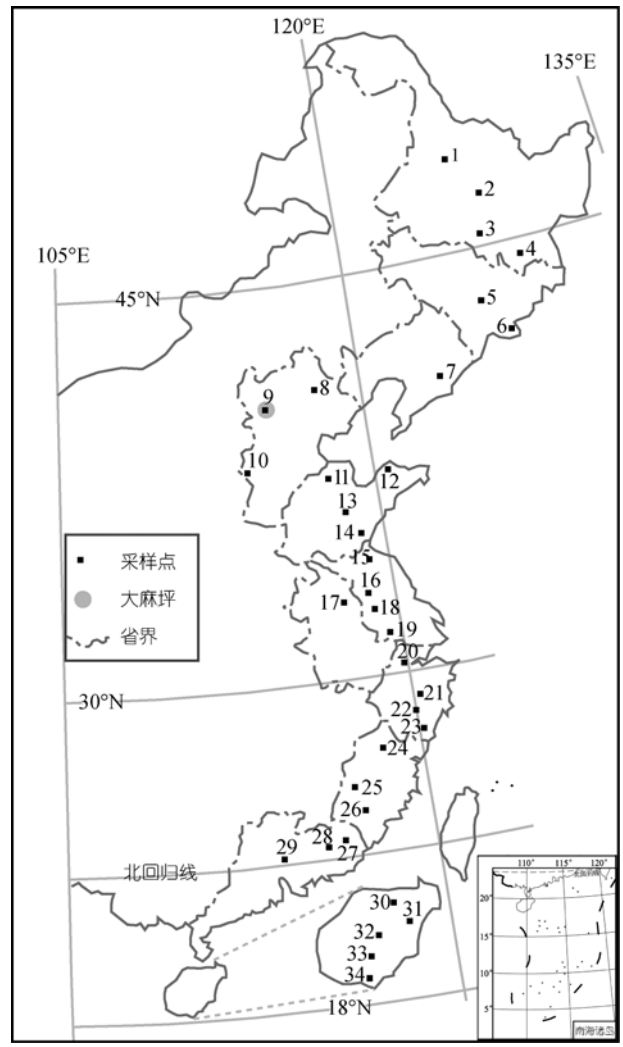


图 1 采样点位置示意图

下表土 TOC 碳同位素和长链正构烷烃碳同位素变化特征, 我们从华北万全县大麻坪(114.5°E, 40.9°N)相同植被类型(草地)下随机采集了 12 个表土样品, 整个野外工作共采集表土样品 100 个. 野外用 GPS 记录了每个样品所处的经纬度和海拔, 整个采样工作于 2005 年 9~11 月间完成.

所有样品在实验室内先去除砂、砾和明显可见的根系、植物残体等, 并研磨至 80 目备用. 取约 0.5 g 样品装入渗水陶瓷坩埚, 用体积比 5%的稀盐酸浸泡 12 h 以上, 并放入 80℃的恒温水浴锅内 0.5~1 h, 使样品中的碳酸盐充分溶解, 然后用蒸馏水洗 6 次以上, 去除其中残余的盐酸; 洗酸后的样品在 105℃烘箱中烘干 2 h 以上. 烘干的样品用锡舟密封后, 送元素(CE Flash 1112)-质谱(Finnigan Delta Plus xl)联用仪进行

总有机质碳同位素测量. 所有样品均测量 2 次, 并穿插对标准物质进行了测量, 所有样品测量结果的重现性较好, 对样品和标准物质重复测量结果的统计分析表明实验整体误差小于 0.2‰. 取两次测量数据的均值作为样品的最终结果, 代表样品的土壤总有机质碳同位素 $\delta^{13}C_{TOC}$(相对于 PDB 标准).

取研磨后的样品约 10 g装入用洗液洗净的试管, 用二氯甲烷超声抽提 3 次, 每次抽提时间约 10 min. 抽提液用旋转蒸发仪浓缩后, 用硅胶柱层析法分离出烷烃. 前处理中所使用的玻璃器具都用洗液洗净, 所用溶液都事先进行过蒸馏纯化. 抽提分离后的烷烃在经GC (HP 6890)分析之后, 送GC (HP 6890)-IRMS (GV Instruments IsoPrime)联用仪进行碳同位素组成测量. 实验中使用的石英毛细管柱为HP-5 MS (30 m×0.32 mm×0.25 μm), 升温程序为始温 80℃, 恒温 2 min, 10℃/min升温至 220℃, 恒温 2 min, 再以 3 ℃/min升温至终温 290℃, 终温恒温 15 min. 载气为氦气, 进样量 1~2 μL. 每天对标准物质(Indiana STD)进行测量以检测仪器的性能, 对每个样品都进行了重复测量. 对标准物质测量结果和样品重复测量结果的统计分析表明, 实验的整体误差小于 0.4‰. 取重复测量的结果的均值作为最终的结果, 并按照通用的方法[17]对主峰长链正构烷烃(C_{27}, C_{29}和C_{31})碳同位素组成进行了加权平均, 以代表长链正构烷烃整体的碳同位素组成(mean $\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$), 计算公式如下:

$$\text{mean}\delta^{13}C_{n-\text{alkanes}} = (\delta^{13}C_{27}\times RA_{27} + \delta^{13}C_{29}\times RA_{29} + \delta^{13}C_{31}\times RA_{31})/(RA_{27}+RA_{29}+RA_{31}),$$

其中, RA_{27}, RA_{29}, RA_{31}分别为 C_{27}, C_{29}, C_{31}正构烷烃峰面积所代表的相对丰度. 以上分析测试均在中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室完成.

2 结果与讨论

大部分样品的正构烷烃的碳数分布在C_{14}~C_{35} 之间, 表现为以短链C_{17}, C_{19} 为主峰和以长链C_{27}, C_{29}, C_{31} 为主峰的双峰型分布, 但短链正构烷烃的相对丰度要显著低于长链部分, 表明样品中的烷烃主要以长链部分的为主(图 2). 短链部分的正构烷烃没有明显的奇偶优势, 而长链部分的正构烷烃具有明显的奇偶优势, 所有样品的长链正构烷烃碳优势指数CPI(carbon preference index)值分布在约 3~13 之间, 均值为 6.6. CPI值的计算参照Ratnayake等人[17]和Cranwell等人[22]的方法, 公式如下(RA_i代表正构烷烃C_i的相对丰度):

$$\text{CPI} = 0.5\times\left[\frac{(RA_{23}+RA_{25}+RA_{27}+RA_{29}+RA_{31}+RA_{33})}{(RA_{24}+RA_{26}+RA_{28}+RA_{30}+RA_{32}+RA_{34})} + \frac{(RA_{23}+RA_{25}+RA_{27}+RA_{29}+RA_{31}+RA_{33})}{(RA_{22}+RA_{24}+RA_{26}+RA_{28}+RA_{30}+RA_{32})}\right].$$

研究表明, 低等生物来源的正构烷烃碳数主要分布在C_{15}~C_{20} 之间, 主要为以C_{17} 或者C_{19} 为主峰的单峰型分布, 且无明显的奇偶优势[23]. 陆生高等植物产生大量的C_{27}, C_{29}, C_{31} 等长链正构烷烃, 且具有明显的奇偶优势, 其碳优势指数CPI值一般大于 5[18,24]. 我们的正构烷烃碳数分布特征表明样品中的正构烷烃由来自于低等生物和陆生高等植物两部分组成, 且主要是来自于陆生高等植物.

实验获得的 C_{27}正构烷烃的碳同位素 $\delta^{13}C_{27}$分布在−34.8‰~−21.9‰之间, 变化幅度约为 12.9‰, 均值

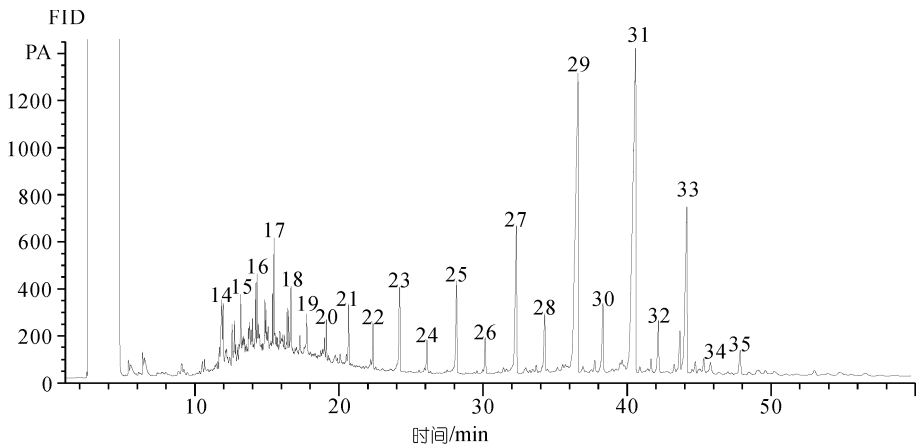


图 2 典型样品色谱图

为–29.7‰; 相应的, $\delta^{13}C_{29}$分布在–36.1‰ ~ –25.3‰之间, 变化幅度约为 10.8‰, 均值为–31.7‰; 而$\delta^{13}C_{31}$分布在–36.7‰ ~ –22.9‰之间, 变化幅度约为 13.8‰, 均值为–31.7‰(图 3). 与此同时, 三者的加权均值 mean $\delta^{13}C_{n\text{-alkanes}}$变化于–35.4‰ ~ –24.7‰之间, 变化幅度约为–10.7‰, 均值为–31.2‰. 有研究表明, C_3, C_4 植物产生的长链正构烷烃的碳同位素分别分布在–32‰ ~ –39‰和–18‰ ~ –25‰之间[20], 可见我们表土样品中长链正构烷烃的碳同位素都落在植物长链正构烷烃碳同位素组成的范围之内. 与此同时, 来自相同样品的土壤总有机质碳同位素$\delta^{13}C_{TOC}$分布在–28.2‰ ~ –15.9‰之间, 变化幅度约为 12.3‰, 均值为–23.1‰.

将中国东部表土长链正构烷烃和TOC碳同位素进行对比, 可知两者之间具有显著的正相关关系(r = 0.82, n = 88). 两者之间的绝对差值分布在 3.5‰~13.2‰之间, 均值为 8.1‰(图 4), 其中绝大多数(80 个)分布在 6‰~12‰之间, 约占总数的 91%. Rieley等人[21]的研究结果表明, 现代植物叶蜡长链正构烷烃的碳同位素组成相对整个植物组织偏负约 6‰~8‰; 且长链正构烷烃相对于整个叶片组织的碳同位素偏负程度, 在不同光合作用类型植物中是不同的, 对C_3植物而言平均偏负约 7.7‰, 而C_4植物平均偏负约 9.9‰. Collister等人[20]报道的不同光合作用类型的植物, 其正构烷烃的碳同位素组成相对于整个叶片组织的偏负, 在 1.6‰至 13.8‰之间; 平均而言, C_4植物的偏负为 9.9‰, C_3植物为 5.9‰. 可见, 我们的表土TOC碳同位素和长链正构烷烃碳同位素之间的差别并未超出先前所报道的现代植物变化范围. 而植物碳同位素组成不但受遗传因素(C_3, C_4光合作用类型)的控制, 同样也被环境因素所影响[25,26], 且植物碳同位素组成对环境因素变化的响应明显具有种间差异[27,28]. 这些必然使得来自分布空间广阔的不同植被类型下的具有众多植物种属混合来源特征的表土, 其长链正构烷烃碳同位素组成与TOC碳同位素组成的数值关系(如绝对差值)要比现代植物本身复杂得多. 从这个意义上看, 我们的TOC碳同位素和长链正构烷烃碳同位素之间的差异是合理和可以接受的. 来自河北万全县大麻坪村相同草地植被类型下随机采集的 12 个表土, 其TOC碳同位素分布在–25.1‰ ~ –26.3‰之间, 变化幅度仅为 1.2‰; 同时, 其长链正构烷烃碳同位素分布在–32.5‰ ~ –34.2‰之间, 变化幅度也仅有 1.7‰. 两者之间的差值分布在 7.1‰~8.4‰, 变化幅度为 1.3‰(图 5). 可见, 在植物种属构成差别不大的同一地点相同植被类型下, 表土TOC和长链正构烷烃碳同位素变化都相当的稳定, 两者之间的差别也相对的集中.

中国东部表土TOC和长链正构烷烃碳同位素随纬度的空间变化趋势如图 6(a)和(b)所示, 可见两者在北纬 40°以北的高纬度地区都整体偏负, 而在北纬 31°~40°之间的中纬度地区整体较为偏正. 虽然在低纬度地区, 两者的变化幅度都比较大, 但是整体而言, 都较中纬度地区更为偏负. 与此同时, 来自中国东部的 18 个表土植硅体碳同位素[13], 同样在北纬 30°~40°之间的华北和华东地区更为偏正(图 6(c)). 虽然由于

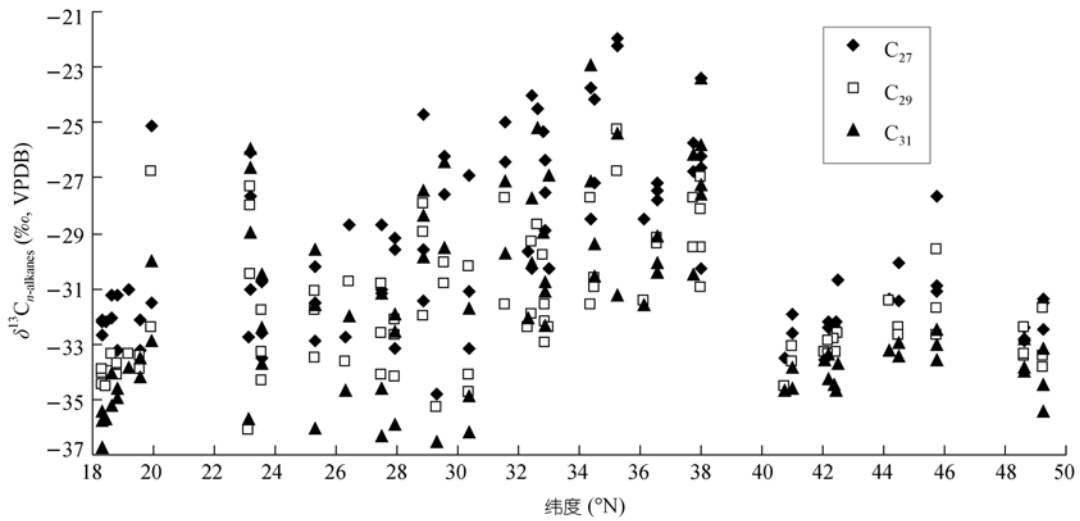


图 3 中国东部表土 C_{27}, C_{29}, C_{31} 正构烷烃碳同位素空间变化特征

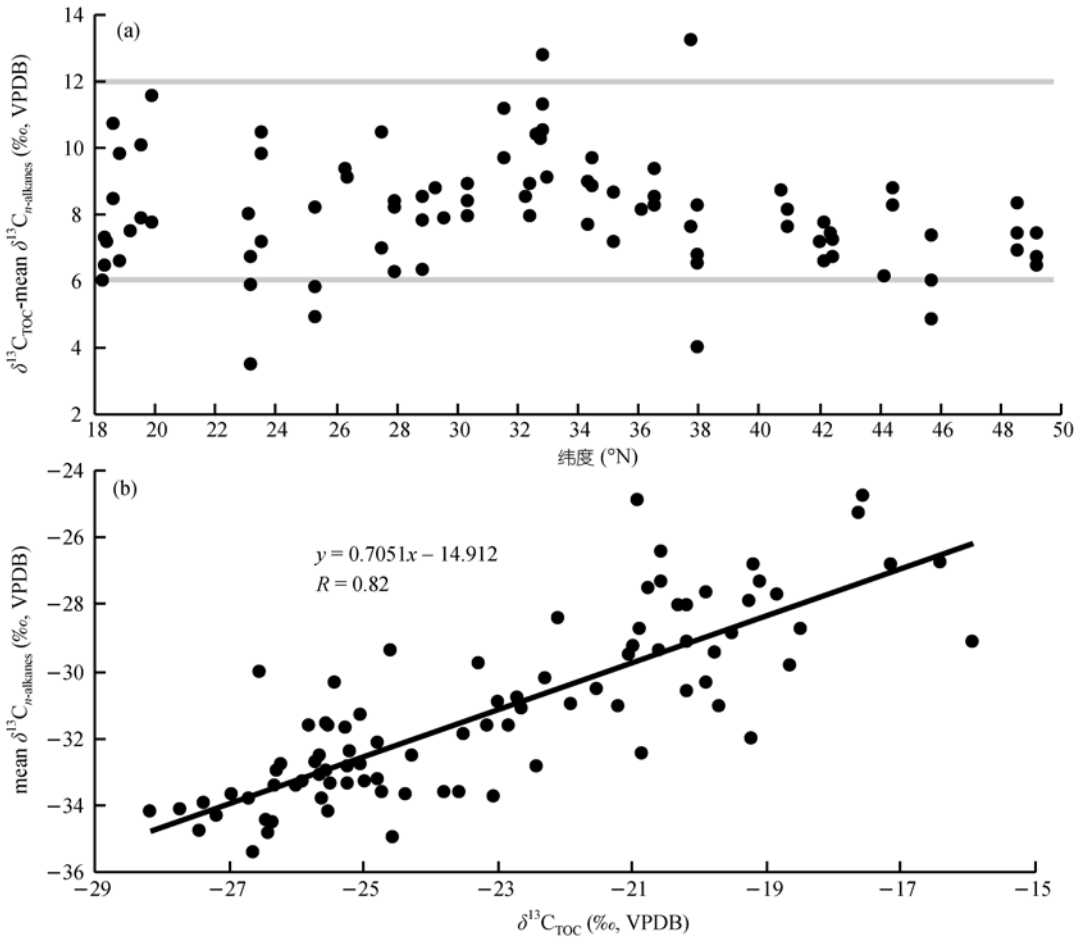


图 4　中国东部表土 TOC 和烷烃碳同位素对比图

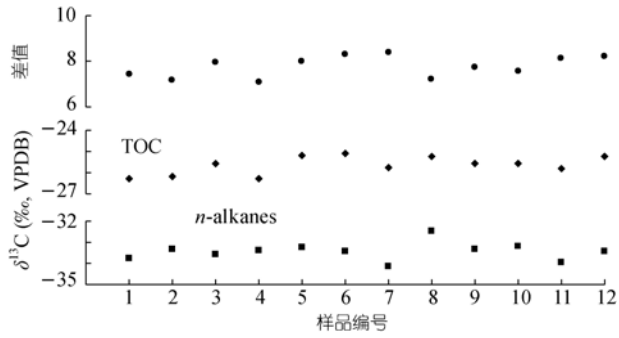


图 5　同一地点相同植被下 12 个表土 TOC 和烷烃碳同位素对比图

空间分辨率的关系，我们的结果和先前报道的中国东部表土植硅体碳同位素结果没有办法进行详细的对比，但是和表土植硅体碳同位素所表现的空间变化规律明显是一致的.

中国东部地区来自不同植被类型下的表土TOC碳同位素和长链正构烷烃碳同位素之间具有显著的正相关关系，两者之间的差值分布在与现代植物一致的范围内；同时来自同一地点相同植被类型下的表土，其TOC和长链正构烷烃碳同位素组成都非常稳定，两者之间的差值也很集中. 这说明中国东部地区，表土TOC碳同位素和长链正构烷烃碳同位素应该记录了相同的信息，两者很可能都记录了来源植被中C_3/C_4 植物相对生物量的贡献比例. 中国东部表土TOC碳同位素、长链正构烷烃碳同位素和植硅体碳同位素之间一致的变化趋势更进一步说明，三者的确都记录了同样的信息——来源植被中C_3/C_4 植物相对生物量的贡献比例. 我们的结果说明，尽管高等植物来源的长链正构烷烃，其碳同位素组成相对于整个叶片组织具有较大的变化幅度(1.6‰ ~ 13.8‰)，且这种变化幅度在不同的光合作用途径植物或者不同种类植物之间是变化的[20,21]，并且很可能随着环境条件的改变而有所变化，但是在具有多种植物混合来源特征的表土中，它仍然可以作为来源植被中

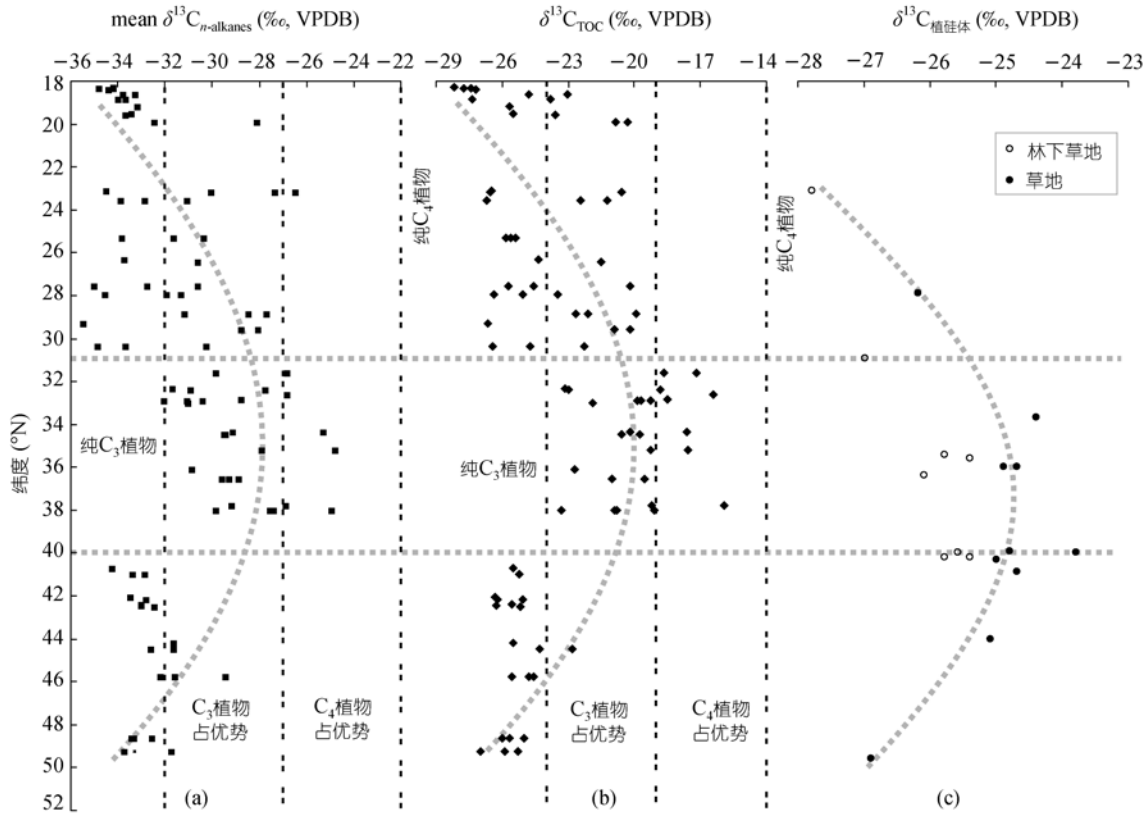


图 6 长链正构烷烃(a)、中国东部表土 TOC(b)、植硅体碳同位素(c)空间变化特征

C_3/C_4 植物相对生物量贡献的指示器. 我们的结果也暗示在有机质来源复杂的沉积物中, 情况很可能也是如此. 中国东部表土三类碳同位素之间相同的变化趋势还说明, 在中国东部地区, C_4 植物对初级生产力贡献的比例首先随着纬度的增加而增加, 然后随着纬度的增加而减少, C_4 植物对初级生产力贡献比例最高的区域出现在北纬 31°~40°之间的中纬度地区. 众所周知, C_4 植物偏好高温、干旱和低大气CO_2浓度的环境[1,2], 在中国东部地区, 北纬 31°~40°之间中纬度地区的温度较高和比较干旱的水热组合条件是最适合C_4 植物生长的, 该区域以北很可能由于温度过低而不适合C_4 植物生长, 而该区域以南很可能由于过多的降水而不适合C_4 植物生长. Sage等人[29]对全球现代C_4 植物种属分布的分析表明, 北纬 60°以北, 南纬 45°以南, 基本上很少有C_4 植物存在, 其对初级生产力的贡献当然更加可以忽略不计, 这从另外一个侧面证明了我们研究区域获得的现代C_4 植物相对生物量贡献结果是比较准确的, 即较高纬度地区C_4 植物相对生物量贡献的确比较小.

对现代C_3 和C_4 植物的调查表明, C_3 植物的碳同位素分布在–20‰ ~ –34‰之间, 均值约为–27‰, 而C_4 植物的碳同位素分布在–9‰ ~ –19‰之间, 均值约为–13‰[1,2]. 对从沉积物中获得的TOC碳同位素而言, 以C_3 和C_4 植物的平均碳同位素组成–27‰和–13‰作为两端元值来估计C_4 植物的相对生物量贡献, 即使不考虑其他来源有机质的影响, 也是不太合适的. 一方面无论C_3 还是C_4 植物, 其碳同位素组成会随着环境条件的改变而改变, 而且这种对环境条件的响应在不同的植物种中是不同的, 甚至可能是反向的[25~28]; 另一方面, 植物体在死亡埋藏后的地质过程中, 其碳同位素组成也会有一定程度的变化[30]. 顾兆炎等人[31]在利用中国黄土/古土壤序列的TOC碳同位素估算历史时期C_4 植物相对生物量贡献时, 参照美国大平原和澳大利亚表土TOC碳同位素研究结果[14,15], 将–24‰和–14‰作为纯C_3 和纯C_4 植被下土壤TOC碳同位素组成的两端元值, 这一方法不但综合考虑了上述两个方面的影响, 且简单易行. 若利用此方法和我们获得的中国东部表土TOC碳同

位素数据来估算中国东部地区 C_4 植物相对生物量贡献，可发现中国东部地区北纬 31°~40°之间的中纬度地区，C_4 植物稳定存在，部分植物群落以 C_4 植物占优势；该区域以北几乎都为纯 C_3 植物，而该区域以南为纯 C_3 植物或者 C_3 植物占优势的 C_3/C_4 混合植被．对相同样品获得的长链正构烷烃碳同位素而言，若以–32‰和–22‰作为纯 C_3 和纯 C_4 植被下表土的长链正构烷烃平均碳同位素组成端元值，可以获得基本相同的 C_4 植物相对生物量贡献估算结果(图 6)．这一结果说明，在利用沉积物中获得的长链正构烷烃碳同位素组成数据估算历史时期 C_4 植物相对生物量贡献时，可以考虑使用–32‰和–22‰作为两端元值，而将–27‰作为 C_3, C_4 植物占优势的一个分界线．

3 结论

中国东部较高空间分辨率的表土 TOC 碳同位素和陆生高等植物来源的长链正构烷烃碳同位素之间具有显著的正相关关系，两者之间的绝对差值分布集中在 6‰~12‰之间，这与先前报道的对现代植物的研究结果是吻合的．同时，来自中国东部同一地点相同植被类型下的 12 个表土 TOC 和长链正构烷烃碳同位素变化幅度都比较小，两者之间的差值也比较稳定．而这两类碳同位素数据和先前报道的来自同一研究区域的低空间分辨率表土植硅体碳同位素具有相同的空间变化趋势，三者都在北纬 31°~40°之间的中纬度地区较为偏正．我们获得的数据和对数据的分析说明:

(ⅰ) 表土 TOC 碳同位素和陆生高等植物来源的长链正构烷烃碳同位素同等有效的记录了来源植被中 C_3/C_4 植物的相对生物量贡献，中国东部北纬 31°~40°之间中纬度区域的水热组合条件比较适合 C_4 植物生长．

(ⅱ) 若以–24‰和–14‰作为纯 C_3 和纯 C_4 植被下土壤 TOC 碳同位素组成的两端元值而用于估算古植被中 C_3/C_4 植物的相对生物量贡献，对陆生高等植物来源的长链正构烷烃而言，则可以采用–32‰和–22‰作为两端元值，这为从不同地质载体中获得的这两类碳同位素数据的对比提供了一个基本的判别依据．

致谢 中国科学院广州地球化学研究所成矿动力学实验室韩江伟博士协助进行了野外采样和分析测量，中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室贾望鲁副研究员对实验进行了指导和仪器维护，审稿人提出了建设性的意见，在此一并致谢．

参考文献

1 Deines P. The isotopic composition if reduced organic carbon. In: Fritz P, Fontes J C. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Volume 1, The Terrestrial Environment, A. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980. 339—345

2 Farquhar G D, Ehleringer J R, Hubick K T. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. Ann Rev Plant Physiol Mol Biol, 1989, 40: 503—537[doi]

3 Quade J, Cerling T E, Bowman J R. Development of Asian monsoon revealed by marked ecological shift during the latest Miocene in northern Pakistan. Nature, 1989, 342: 163—166[doi]

4 Quade J, Cerling T E. Expansion of C_4 grasses in the Late Miocene of northern Pakistan: Evidence from stable isotopes in paleosols. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 1995, 115: 91—116[doi]

5 Cerling T E, Harris J M, MacFadden B J, et al. Global vegetation change through the Miocene/Pliocene boundary. Nature, 1997, 389: 153—158[doi]

6 Cerling T E, Wang Y, Quade J. Expansion of C_4 ecosystems as an indicator of global ecological change in the late Miocene. Nature, 1993, 361: 344—345[doi]

7 Huang Y S, Clemens S C, Liu W G, et al. Large-scale hydrological change drove the late Miocene C_4 plant expansion in the Himalayan foreland and Arabian Penninsula. Geology, 2007, 36: 531—534[doi]

8 Street-Perrott F A, Huang Y S, Perrot R A, et al. Impact of lower atmospheric carbon dioxide on tropical mountain ecosystems. Science, 1997, 278: 1422—1426[doi]

9 Jolly D, Haxeltine A. Effect of low glacial atmospheric CO_2 on tropical African montane vegetation. Science, 1997, 276: 786—788[doi]

10 Mora G, Pratt L M. Carbon isotopic evidence from paleosols for mixed C_3/C_4 vegetation in the Bogota Basin, Colombia. Quat Sci Rev, 2002, 21: 985—995[doi]

11 Huang Y, Street-Perrott F A, Metcalfe S E, et al. Climate change as the dominant control on glacial-interglacial variation in C_3 and C_4 plant abundance. Science, 2001, 293: 1647—1651[doi]

12 Hughen K A, Eglinton T I, Xu L, et al. Abrupt tropical vegetation response to rapid climate changes. Science, 2004, 304: 1955—1959[doi]

13 王永吉, 吕厚远, 王国安, 等. C_3, C_4 植物和现代土壤中硅酸体碳同位素分析. 科学通报, 2000, 45(9): 978—982

14 Tieszen L L, Reed B C, Bliss L B, et al. NDVI, C_3 and C_4 production and distributions in Great Plains grassland land cover classes. Ecol Appl, 1997, 7(1): 59—78

15 Bird M I, Pousai P. Variations of delta ^{13}C in the surface soil organic carbon pool. Glob Biogeochem Cycle, 1997, 11(3): 313—322[doi]

16 Zhang Z H, Zhao M X, Lu H Y, et al. Lower temperature as the main cause of C_4 plant declines during the glacial periods on the Chinese Loess Plateau. Earth Planet Sci Lett, 2003, 214 (3-4): 467—481[doi]

17 Ratnayake N P, Suzuki N, Okada M, et al. The variations of stable carbon isotope ratio of land plant-derived *n*-alkanes in deep-sea sediments from the Bering Sea and the North Pacific Ocean during the last 250, 000 years. Chem Geol, 2006, 228(4): 197—208[doi]

18 Eglinton G, Hamilton R J. Leaf epicuticular waxes. Science, 1967, 156: 1322—1334[doi]

19 Freeman K H, Hayes J M, Trendel J M, et al. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. Nature, 1990, 343: 254—256[doi]

20 Collister J W, Rieley G, Stern B, et al. Compound-specific $\delta^{13}C$ analysis of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolism. Org Geochem, 1994, 21(6-7): 619—627[doi]

21 Rieley G, Collister J W, Stern B, et al. Gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry of leaf wax *n*-alkanes from plants of differing carbon dioxide metabolisms. Rapid Commun Mass Spectrom, 1993, 7(6): 488—491[doi]

22 Cranwell P A. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. Org Geochem, 1984, 7(1): 25—37[doi]

23 Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributiors to lacustrine sediments. Org Geochem, 1987, 11(6): 513—527[doi]

24 Rieley G, Collier R J, Jones D M, et al. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, UK——I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. Org Geochem, 1991, 17(6): 901—912[doi]

25 王国安, 韩家懋, 刘东生. 中国北方黄土区 C_3 草本植物同位素组成研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2003, 33(6): 550—556

26 王国安, 韩家懋, 周力平, 等. 中国北方黄土区 C_4 植物稳定碳同位素组成的研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35(12): 1174—1179

27 王国安, 韩家懋. 中国西北 C_3 植物的同位素组成与年降雨量关系初探. 地质科学, 2001, 36(4): 494—499

28 王国安, 韩家懋, 周力平. 中国北方 C_3 植物土同位素组成与年均温关系. 中国地质, 2002, 29(1): 55—57

29 Sage R F, Wedin D A, Li M R. The biogeography of C_4 photosynthesis: Patterns and controlling factors. In: Sage R F, Monson R K, eds. C_4 Plant Biology. San Diego: Academic Press, 1999. 313—373

30 Melillo J M. Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: Plant litter to soil organic matter. Plant Soil, 1989, 115: 189—198[doi]

31 顾兆炎, 刘强, 许冰, 等. 气候变化对黄土高原末次盛冰期以来的 C_3/C_4 植物相对丰度的控制. 科学通报, 2003, 48(13): 1458—1464