

珠江流域 20 世纪环境变化的叶蜡正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 沉积记录

许慎栋^①, 张杰^②, 王先绪^①, 贾国东^{①③*}

① 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;

② 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100;

③ 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

* 通讯作者, E-mail: jiagd@gig.ac.cn

收稿日期: 2015-07-15; 接受日期: 2015-09-11; 网络版发表日期: 2016-01-28

国家自然科学基金项目(批准号: 41061160498)资助

摘要 分析了珠江口外两个短沉积柱状样的叶蜡正构烷烃单体稳定碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$), 讨论了它在揭示年代际尺度上流域环境变化的能力. 长链正构烷烃主峰为 C_{29} 或 C_{31} , 且表现出明显的奇数碳优势, 说明这些烷烃主要来自维管束植物的叶蜡. 所有的沉积样品中, C_{29} 和 C_{31} 正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 -28.8‰ ~ -31.2‰ 变化, 这与珠江流域以 C_3 植物为主的陆地生态系统相吻合. 两个沉积柱的 $\delta^{13}\text{C}$ 时间变化序列是相似的. 从 20 世纪初期到 70 年代末这段时间都呈现出一个持续减小的趋势. 但在随后的大约 15 年时间里, $\delta^{13}\text{C}$ 值趋势反转, 开始不断增大. 在校正了大气 CO_2 浓度上升和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 下降所带来的影响后, $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 记录基本上仍保留了上述变化规律, 但在 80 年代 $\delta^{13}\text{C}$ 值的上升趋势表现得更加明显. 通过与实测资料比较, 我们认为, 1980 年之前 $\delta^{13}\text{C}$ 校正值的轻微减小趋势应该和珠江流域降水量的增加有关, 之后的 $\delta^{13}\text{C}$ 值上升则很可能是受干旱气候条件以及人为森林砍伐的影响. 因此, 我们的结果表明, 埋藏于珠江口外沉积物中的叶蜡正构烷烃可以很好地反映该流域在过去一个世纪里的气候变化和人类活动情况.

关键词 叶蜡正构烷烃, 单体化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 环境变化, 珠江口

1 引言

河口地区是连接陆地和海洋的过渡带, 陆源颗粒物正是通过这一过渡带被源源不断输送入海. 相对于在远海的扩散和沉积, 陆源物质在近岸海区堆积迅速(Wright, 1977), 能很好地保留流域气候变化

的高分辨率沉积记录. 此外, 近岸海区沉积物中来自于一些流域面积较大河流的物质具有记录陆地较大空间尺度气候变化的潜力, 而这种大尺度的环境变化从泥炭和湖泊等小流域范围的内陆沉积物中是难以获得的(Bianchi和Allison, 2009). 然而, 现代浅海

中文引用格式: 许慎栋, 张杰, 王先绪, 贾国东. 2016. 珠江流域 20 世纪环境变化的叶蜡正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 沉积记录. 中国科学: 地球科学, 46: 184-190, doi: 10.1360/07SCES-2015-0115

英文引用格式: Xu S D, Zhang J, Wang X X, Jia G D. 2016. Catchment environmental change over the 20th Century recorded by sedimentary leaf wax *n*-alkane $\delta^{13}\text{C}$ off the Pearl River estuary. Sci China Earth Sci, doi: 10.1007/s11430-015-5206-3

内陆架的泥质沉积物会由于海流的多变性,特别是受由暴风和急流引起的波浪的影响而容易受到侵蚀和搬运(Bianchi和Allison, 2009). 而陆源有机质则会由于沉积颗粒再悬浮和沉积后生改造等作用发生一定程度的降解. 此外,陆源有机质在被沉积埋藏之前,可在土壤中滞留达千年之久(Eglinton等, 1997; Drenzek等, 2007). 因此,尽管受河流主导的沿海沉积物可以用于重建陆地生态系统和反演气候变化,但这种沉积物在记录的准确性和较高时间分辨率上的潜力需要进一步工作来予以检验.

从流量和悬浮物输送通量来看,流入中国南海的珠江是世界25大河流之一(Wu等, 2012). 其流域范围达45万平方公里,主要出海口之一为呈喇叭状的伶仃洋(图1). 来自珠江的绝大多数沉积物在河口内或者沿岸地区附近堆积(Liu等, 2009). 本研究中,我们在珠江口外采集了两个沉积柱状样,测定了其中陆源叶蜡正构烷烃的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$). 叶蜡正构烷烃源自维管束植物,它们的长链($\text{C}_{23}\sim\text{C}_{33}$)同系物具有明显的奇数碳优势特征(Eglinton和Hamilton, 1967; Rieley等, 1991). 沉积物中的叶蜡正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值被广泛用来推测长时间尺度(数千至数百万年)上的陆地植被动态及相关的气候变化(Hu等, 2003; Zhang等, 2010; Jia等, 2012). 而对于短时间尺度,比如过去百年来说,需要考虑沉积物在最终埋藏之前的滞留时间是否会影响 $\delta^{13}\text{C}$ 值反映气候变化的精度. 本文通过分析沉积柱正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值发现,它们确实能够反映过去百年间珠江流域气候环境变化的情况. 由此说明,在这一近岸环境中沉积的叶蜡烷烃从其产生到最终埋藏期间的滞留时间可能是不太显著的.

2 材料和方法

2.1 研究区域

整个珠江流域的大部分地区处在亚热带季风性气候区. 每年10月到次年3月气候干燥凉爽,4月到9月高温多雨. 该流域的常年平均气温为14~22°C,年平均降水量为1470 mm(Dai等, 2008). 流域主要植被组成为农业作物(如水稻、甘蔗和玉米)和亚热带常绿阔叶林和针叶林,在下游冲积平原和上游盆地有少量草本植物(Sun等, 1999; Yu等, 2010).

2009年8月,“东方红2号”考察船在沿西北-东南

走向的珠江口外近岸泥质区采集了一些沉积柱状样. 本文选取了其中两个短沉积柱A9和A6进行研究(图1). 样品的采集过程和这两个柱状样的 ^{210}Pb 测年结果已经报道(Jia等, 2013),有关情况列于表1.

2.2 实验

沉积物样品冻干后依次用甲醇,二氯甲烷/甲醇(1:1, v/v),二氯甲烷各抽提两次. 抽提物合并后在旋转蒸发器中浓缩. 浓缩后的总抽提物用硅胶柱色谱法分离族组分,其中用正己烷淋洗出烃类组分. 对烃类组分再用尿素络合法进一步纯化出正构烷烃以备进行 $\delta^{13}\text{C}$ 分析. 正构烷烃碳数经由气相色谱分析与混合正构烷烃标样进行比较而确定.

正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值由气相色谱-同位素比值质谱法测定,仪器由HP 6890气相色谱仪通过GC-C III接口与Delta Plus XL同位素质谱仪连接而成. 以 CO_2 作为参考气体,VPDB为参考标准. 整个实验过程中,以Indiana University提供的已知同位素组成的正构烷烃混合物($\text{C}_{14}\sim\text{C}_{32}$)作为标准,来检测仪器的稳定性和测试的准确性. 每个样品至少测试两次,重复性在0.3‰以内.

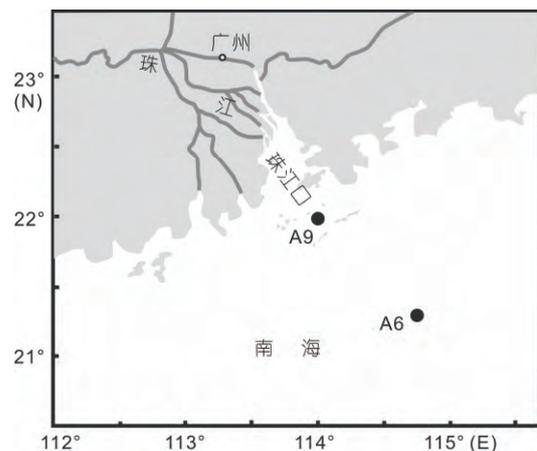


图1 沉积柱A9和A6的位置

表1 沉积柱岩芯简况及 ^{210}Pb 检测结果

| 站位 | A6 | A9 |
|--|----------|----------|
| 纬度 | 21°16'N | 22°00'N |
| 经度 | 114°44'E | 114°00'E |
| 水深(m) | 89 | 33 |
| 柱长(cm) | 30 | 50 |
| 堆积速率($\text{g cm}^{-2} \text{a}^{-1}$) | 0.33 | 0.48 |

3 结果

沉积样品中的正构烷烃以 C_{29} 和 C_{31} 最为丰富. A9 和 A6 柱状样的平均碳优势指数 (CPI_{26-32}) 分别为 2.19(1.31~2.96) 和 1.89(1.53~2.69), 显示出奇偶优势特征. C_{29} 正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($\delta^{13}\text{C}_{29}$) 在 A9 和 A6 柱状样中均为 -30.4‰ , 而 C_{31} 正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($\delta^{13}\text{C}_{31}$) 在 A9 中为 -29.6‰ , 在 A6 中为 -29.7‰ , 二者也极为相近. 从 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 的变化规律(图 2(a)和(b))可以发现, 从 20 世纪初到 20 世纪 70 年代末期, $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 值呈减小趋势, 且 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 的年减少速率从 1920~1970 年间的 -0.007‰ ~ -0.009‰ 增大到 20 世纪 70 年代的

-0.038‰ ~ -0.099‰ . 在之后的 15 年时间里, $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 变化趋势倒转, 变为增加, 但在最近的 10 年里这个增加趋势逐渐停止, 或者重新开始减少. 除此之外, 两个柱子的 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 值始终低于 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 值, 两者之间的差值 ($\Delta\delta_{31-29}$) 在 1980 年以前是随着时间而趋于减小的.

4 讨论

4.1 流域植被生态系统以 C_3 植物为主

两个柱状样的分析结果显示, 长链正构烷烃的奇数碳优势十分明显, 说明其来源主要是陆源高等

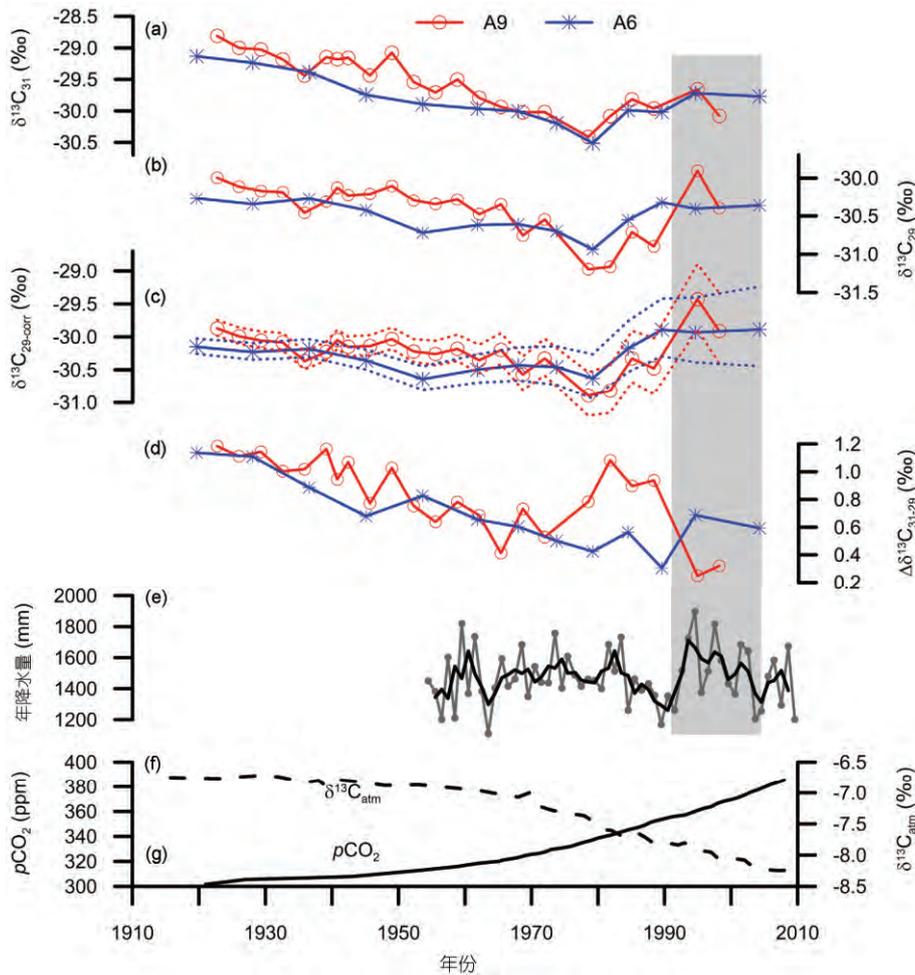


图 2 A9 和 A6 柱状样的 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ (a), $\delta^{13}\text{C}_{29}$ (b), $\delta^{13}\text{C}_{29-corr}$ (c), $\Delta\delta_{31-29}$ (d) 时间序列的变化曲线及其与珠江流域降水量(e)、大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值($\delta^{13}\text{C}_{atm}$)(f)以及大气 CO_2 分压 $p\text{CO}_2$ (g) 之间的比较

1980 年以后的数据从(<http://cdiac.ornl.gov/trends/co2/iso-sio/iso-sio.htm>)处获得, 1978 年以前的 $\delta^{13}\text{C}_{atm}$ 数据来自 Francey 等(1999). 在计算 $\delta^{13}\text{C}_{29-corr}$ 时(式(1)), 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 随大气中每单位 CO_2 增加而发生的变化被设定在 $(0.014 \pm 0.007)\text{‰ ppm}^{-1}$, 降水量数据引自 Wu 等(2012)

维管束植物的叶片 (Eglinton 和 Hamilton, 1967; Pearson 和 Eglinton, 2000). 由于所研究的沉积柱状样靠近珠江口, 而珠江每年有 8000 万吨陆源颗粒物通过珠江口输入南海 (Zhang 等, 1999), 所以珠江流域的植被应该是沉积物中叶蜡烷烃的主要来源, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值应该可以反映该流域的生态环境特点.

C_3 植物来源的叶蜡烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常在 -28‰ ~ -39‰ , 平均值为 -34‰ (Collister 等, 1994; Chikaraishi 和 Naraoka, 2003), 而 C_4 植物来源的叶蜡烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常为 -18‰ ~ -25‰ , 平均值为 -19‰ (Collister 等, 1994; Chikaraishi 和 Naraoka, 2003). 本研究样品中, C_{29} 和 C_{31} 正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值十分接近 C_3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 这表明珠江流域植被是以 C_3 植物为主的生态系统. 这一结果与该地区以亚热带常绿阔叶林为主的植被分布类型以及一些土壤有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 分析结果一致 (Chen 和 Jia, 2009; Yu 等, 2010; Zhang 等, 2014).

4.2 大气 CO_2 影响校正

降水量、大气 CO_2 , C_4 和 C_3 植物的相对贡献等因素都会导致植被系统 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化 (Castaneda 等, 2007; Farquhar 等, 1982; Meyers, 2003). 其中, 大气 CO_2 应该是首先考虑的因素, 因为大气 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$) 是高等植物光合作用生产的有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 的基础 (例如, Jia 等, 2012). 自 17 世纪工业革命以来, 由于化石燃料的燃烧和土地开垦等人类活动的影响 (Druffel 和 Benavides, 1986), 大量亏损 ^{13}C 的 CO_2 被排放到大气中, 造成了 $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 值大约降低了 2‰ , 这种现象被称为休斯效应. 1970 年以前 $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 的年降低速率一直保持在约 -0.006‰ 的较低缓水平上, 但从 1970 年开始, $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 的年降低速率突然增加到大约 -0.03‰ (图 2(f)). 本研究 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 记录中, 1980 年以前所表现出的持续降低趋势与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 的变化样式相似, 暗示休斯效应可能是本工作中 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 变化的主要因素. 虽然如此, $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 记录还显示, 其降低速率在 20 世纪 80 年代以前是始终高于 $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 变化速率的. 另外, 大气中 CO_2 含量增加的效应也应考虑在内 (图 2(g)). 对 C_3 植物而言, 其叶片常常通过缩小比叶面积和气孔导度以应对大气 CO_2 的增加, 这就会导致胞间 CO_2 浓度 (C_i) 的降低 (Ainsworth 和 Long, 2005; Beerling 和 Woodward, 1995). 当 C_i 降低时, 叶片内部 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 会随光合作用的消耗而持续

升高, 最终造成叶蜡脂和大气 CO_2 之间的表观分馏效应减弱 (Farquhar 等, 1989). 这一 CO_2 增加的同位素效应与上述的休斯效应相反, 在一定程度上会抵消因休斯效应导致的 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 的减少. 然而, 目前对 CO_2 含量增加对同位素分馏影响的了解还十分有限. 一些研究表明, 树木 $\delta^{13}\text{C}$ 随每单位 CO_2 变化而变化 ($\Delta\delta$) 的大致范围在 0.007‰ ~ 0.02‰ ppm^{-1} (Feng 和 Epstein, 1995; Kürschner, 1996; Treydte 等, 2001).

本文中我们用 1850 年的数据, 即 CO_2 浓度为 285 ppm, $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 值为 -6.4‰ 作为参考数据, 对 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 值进行了校正, 校正公式如下:

$$\delta^{13}\text{C}_{29\text{-corr}} = \delta^{13}\text{C}_{29} - (\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} + 6.4) - \Delta\delta \times (\text{CO}_2 - 285),$$

式中, $\Delta\delta$ 设定为 $(0.014 \pm 0.007)\text{‰}$ ppm^{-1} . 在公式中代入历史记载的 CO_2 浓度值和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 值, 便可以算出经过大气 CO_2 浓度和同位素校正的 $\delta^{13}\text{C}_{29\text{-corr}}$ 的值 (图 2(c)). 如图所示, 校正曲线中 1980 年以前仍旧存在一个非常微弱的减小趋势, 不过, 随后的增加趋势却变得越发明显. 由此可见, CO_2 浓度值和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 值并不能完全解释叶蜡正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化曲线, 其他因素, 比如生态环境因素应该是其变化的重要原因.

应该指出的是, 以上的校正方法是基于珠江流域为纯 C_3 植物生态系统的假设. 尽管这个假设比较接近实际情况, 但毕竟不是真实情况的反映. 有趣的是, 在 20 世纪 20~70 年代, $\Delta\delta_{31-29}$ 值也呈现的是一个明显的递减趋势, 而这一指标应该很大程度上消除了 CO_2 浓度和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 的影响, 所以这一变化样式也很可能和生态系统变化有关, 我们将在下文对此进行详述.

4.3 $\delta^{13}\text{C}$ 记录所反映的流域生态环境变化

我们首先假设, C_3 生态系统内的植被动态或者流域植被中 C_3/C_4 比值的变化可能是导致 $\Delta\delta_{31-29}$ 变化的原因. 有研究数据表明, 东亚地区 C_3 植物 $\Delta\delta_{31-29}$ 值的范围从热带和亚热带南部的 -0.9‰ 变化到亚热带北部的 $+0.2\text{‰}$ (Jia 等, 2015), 这个值明显低于本研究中 $\Delta\delta_{31-29}$ 变化范围 (0.2‰ ~ 1.2‰). 这表明, 单纯的 C_3 生态系统变化并不是 $\Delta\delta_{31-29}$ 变化的主导因素. 另外有研究发现, C_{29} 正构烷烃更多地来源于 C_3 乔木和灌木, 而 C_{31} 正构烷烃则更多地来源于 C_4 草本植物 (Wang 等, 2013). 所以, 在 C_3/C_4 混合生态系统中, $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 值应该略高于 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 值 (Wang 等, 2013; Jia 等, 2015). 据此,

在 20 世纪 20~70 年代, $\Delta\delta_{31-29}$ 值的下降很可能与珠江流域 C_4 植物的减少有关. 然而, 本研究中 $\Delta\delta_{31-29}$ 值的变化范围仅大约 1‰, 远低于 C_3/C_4 比值发生显著变化而导致 3‰~4‰ 的 $\Delta\delta_{31-29}$ 变化范围 (Wang 等 2013; Jia 等, 2015), 故这期间 C_4 植物明显减少也不太可能, 同时也再次表明该流域是一个以 C_3 植物为主的生态系统, 尽管不是纯的 C_3 生态系统. 既然 C_3 系统种群变化或者 C_3/C_4 比例变化都难以合理解释本文观察到的 $\Delta\delta_{31-29}$ 变化, 我们进而推测, 20 世纪 20~70 年代 $\Delta\delta_{31-29}$ 的持续降低可能和这期间区域气候变化, 尤其是气候变湿和降水增加有关, 因为在热带亚热带气候区, 湿润的环境更利于 C_3 植物的生长. 而且, 20 世纪 20~70 年代间的逐渐变湿气候也可以是 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 随时间逐渐变负的一个合理的原因, 因为 C_3 植物 $\delta^{13}\text{C}$ 值和降水量之间存在明显的负相关关系 (Diefendorf 等, 2010; Kohn, 2010). 事实上, 已有观测数据表明, 1950~1980 年期间, 珠江流域的降水量确实是略有增加的 (图 2(e)) (Wu 等, 2012). 不仅如此, 20 世纪 80 年代中期至 90 年代中期, $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 趋势的反转增加也正好对应于该地区的严重干旱气候条件 (Wu 等, 2012; 图 2(e) 中灰色区域). 在亚热带地区干旱的气候条件下, C_4 草本植物会体现出竞争优势, C_3 植物则会调整它们的气孔导度来减弱对 ^{13}C 的分馏, 两者均会导致 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 的增加.

尽管降水量变化可以解释本文中柱状样 $\delta^{13}\text{C}_{29}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{31}$ 记录, 包括 1980 年前后 $\delta^{13}\text{C}$ 变化趋势的反转, 但植被变化记录和降水量观测记录在时间上的吻合或多或少有些意外, 因为植被的转变往往略微滞后于气候变化 (Bertrand 等, 2011). 实际上, 1980 年后 $\delta^{13}\text{C}$ 变化趋势的转变并不与降水记录完全一致, 前者持续变重至 2000 年代, 而后者在 1990 年左右达到低谷后反弹. 对此, 我们认为人类活动的影响是一个值得考虑的因素. 自 20 世纪 80 年代早期以来, 和中国其他地区一样, 珠江流域的农业和工业得到了快速发展, 森林砍伐和土壤流失加剧 (Wu 等, 2012). 森林砍伐会导致 C_3 植物被 C_4 草类或农作物所取代 (Townsend 等, 2002), 因此可能是导致柱状样所记录的 $\delta^{13}\text{C}$ 在 1980 年后持续增加趋势的另一个重要原因.

我们的研究表明, 珠江口沉积物中的叶蜡正构烷烃同位素很好地反映了该流域在过去一个世纪里的区域气候变化和人类活动. 这是一个有趣的结果,

因为一般来说, 在植物叶蜡正构烷烃通过河口进入海洋环境之前, 他们在土壤中会有一个明显的滞留时间. 例如, 从放射性碳同位素 (^{14}C) 分析发现, 海洋表层沉积物中叶蜡正构烷烃的年龄可达数百至数千年 (Eglinton 等, 1997; Smittenberg 等, 2004). 然而, 最近也有 ^{14}C 同位素研究显示, 热带地区河流可以快速输出流域内的年轻陆源生态系统初级产物 (Martin 等, 2013). 尽管本次研究没有 ^{14}C 数据, 我们认为珠江口近岸沉积物中的叶蜡正构烷烃从开始产出到最终埋藏的时间可能不会太长. 换句话说, 埋藏的叶蜡正构烷烃是“新鲜”的, 即使会存在年龄较老的部分, 它们较低的含量也不足以影响叶蜡烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 成为一个有效的短时间尺度环境指标. 然而, 这只是个初步结论, 还需要后期 ^{14}C 同位素等研究证据的支持. 另外, 我们的研究结果并不意味着南海外陆架、大陆坡和深海沉积物中的叶蜡烷烃与同沉积的物质存在相似的历史和年龄, 因为陆源沉积物从近海扩散, 以致搬运到远海环境会经历一系列复杂的过程.

5 结论

本研究表明, 珠江口外叶蜡正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 记录很好地反映了珠江流域在过去一个世纪里的气候和环境变化. 1980 年之前 $\delta^{13}\text{C}$ 减少的趋势比较好地反映了大气休斯效应和降水量增加的趋势, 1980 年之后的记录也能反映当时干燥的气候特点和日益加剧的人类活动影响. 本文中, 柱状样叶蜡烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 记录能够反映上述年代际尺度流域环境变化的能力表明, 埋藏在南海北部沿海内陆架的叶蜡正构烷烃是比较“新鲜”的, 可以作为有效的短时间尺度环境指标.

致谢 2009 年夏天海上航次考察首席科学家蔡平河、翟惟东二位教授和考察中帮助采样的“东方红 2 号”全体船员以及评审人的宝贵建议, 在此一并致谢.

参考文献

- Ainsworth E A, Long S P. 2005. What have we learned from 15 years of free-air CO_2 enrichment (FACE)? A meta-analytic review of the responses of photosynthesis, canopy properties and plant production to rising CO_2 . *New Phytol*, 165: 351–371
- Beerling D J, Woodward F I. 1995. Leaf stable carbon-isotope

- composition records increased water-use efficiency of C_3 plants in response to atmospheric CO_2 enrichment. *Funct Ecol*, 9: 394–401
- Bertrand R, Lenoir J, Piedallu C, Riofrio-Dillon G, de Ruffray P, Vidal C, Pierrat J C, Gegout J C. 2011. Changes in plant community composition lag behind climate warming in lowland forests. *Nature*, 479: 517–520
- Bianchi T S, Allison M A. 2009. Large-river delta-front estuaries as natural “recorders” of global environmental change. *Proc Natl Acad Sci USA*, 106: 8085–8092
- Castaneda I S, Werne J P, Johnson T C. 2007. Wet and arid phases in the southeast African tropics since the Last Glacial Maximum. *Geology*, 35: 823–826
- Chikaraishi Y, Naraoka H. 2003. Compound-specific δD - $\delta^{13}C$ analyses of *n*-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochem*, 63: 361–371
- Chen F J, Jia G D. 2009. Spatial and seasonal variations in $\delta^{13}C$ and $\delta^{15}N$ of particulate organic matter in a dam-controlled subtropical river. *River Res Appl*, 25: 1169–1176
- Collister J W, Rieley G, Stern B, Eglinton G, Fry B. 1994. Compound-specific $\delta^{13}C$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon-dioxide metabolisms. *Org Geochem*, 21: 619–627
- Dai S B, Yang S L, Cai A M. 2008. Impacts of dams on the sediment flux of the Pearl River, southern China. *Catena*, 76: 36–43
- Diefendorf A F, Mueller K E, Wing S L, Koch P L, Freeman K H. 2010. Global patterns in leaf ^{13}C discrimination and implications for studies of past and future climate. *Proc Natl Acad Sci USA*, 107: 5738–5743
- Drenzek N J, Montlucon D B, Yunker M B, Macdonald R W, Eglinton T I. 2007. Constraints on the origin of sedimentary organic carbon in the Beaufort Sea from coupled molecular ^{13}C and ^{14}C measurements. *Mar Chem*, 103: 146–162
- Druffel E R M, Benavides L M. 1986. Input of excess CO_2 to the surface ocean based on $^{13}C/^{12}C$ ratios in a banded Jamaican Sclerosponge. *Nature*, 321: 58–61
- Eglinton G, Hamilton R J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156: 1322
- Eglinton T I, Benitez-Nelson B C, Pearson A, McNichol A P, Bauer J E, Druffel E R M. 1997. Variability in radiocarbon ages of individual organic compounds from marine sediments. *Science*, 277: 796–799
- Farquhar G D, O'Leary M H, Berry J A. 1982. On the relationship between carbon isotope discrimination and the inter-cellular carbon-dioxide concentration in leaves. *Aust J Plant Physiol*, 9: 121–137
- Farquhar G D, Ehleringer J R, Hubick K T. 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Ann Rev Plant Physiol*, 40: 503–37
- Feng X H, Epstein S. 1995. Carbon isotopes of trees from arid environments and implications for reconstructing atmospheric CO_2 concentration. *Geochim Cosmochim Acta*, 59: 2599–2608
- Francey R J, Allison C E, Etheridge D M, Trudinger C M, Enting I G, Leuenberger M, Langenfelds R L, Michel E, Steele L P. 1999. A 1000-year high precision record of $\delta^{13}C$ in atmospheric CO_2 . *Tellus Ser B-Chem Phys Meteorol*, 51: 170–193
- Hu J, Peng P, Fang D, Jia G, Jian Z, Wang P. 2003. No aridity in Sunda Land during the Last Glaciation: Evidence from molecular-isotopic stratigraphy of long-chain *n*-alkanes. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 201: 269–281
- Jia G, Xu S, Chen W, Lei F, Bai Y, Huh C A. 2013. 100-year ecosystem history elucidated from inner shelf sediments off the Pearl River estuary, China. *Mar Chem*, 151: 47–55
- Jia G, Li Z, Peng P, Zhou L. 2012. Aeolian *n*-alkane isotopic evidence from North Pacific for a Late Miocene decline of C_4 plant in the arid Asian interior. *Earth Planet Sci Lett*, 321: 32–40
- Jia G D, Bai Y, Yang X Q, Xie L, Wei G, Ouyang T, Chu G, Liu Z, Peng P. 2015. Biogeochemical evidence of Holocene East Asian summer and winter monsoon variability from a tropical maar lake in southern China. *Quat Sci Rev*, 111: 51–61
- Kohn F J. 2010. Carbon isotope compositions of terrestrial C_3 plants as indicators of (paleo) ecology and (paleo) climate. *Proc Natl Acad Sci USA*, 107: 19691–19695
- Kürschner W M. 1996. Leaf stomata as biosensors of paleoatmospheric CO_2 levels. Dissertation. Netherlands: University of Utrecht
- Liu J P, Xue Z, Ross K, Wang H J, Yang Z S, Li A C, Gao S. 2009. Fate of sediments delivered to the sea by Asian large rivers: Long-distance transport and formation of remote alongshore clinothems. *Sediment Record*, 7: 4–9
- Martin E E, Ingalls A E, Richey J E, Keil R G, Santos G M, Truxal L T, Alin S R, Druffel E R M. 2013. Age of riverine carbon suggests rapid export of terrestrial primary production in tropics. *Geophys Res Lett*, 40: 5687–5691
- Meyers P A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Org Geochem*, 34: 261–289
- Pearson A, Eglinton T I. 2000. The origin of *n*-alkanes in Santa Monica Basin surface sediment: A model based on compound-specific $\Delta^{14}C$ and $\delta^{13}C$ data. *Org Geochem*, 31: 1103–1116
- Rieley G, Collier R J, Jones D M, Eglinton G, Eakin P A, Fallick A E. 1991. Sources of sedimentary lipids deduced from stable carbon isotope analyses of individual compounds. *Nature*, 352: 425–427
- Smittenberg R H, Hopmans E C, Schouten S, Hayes J M, Eglinton T I, Damsté J S S. 2004. Compound-specific radiocarbon dating of the varved Holocene sedimentary record of Saanich Inlet, Canada. *Paleoceanogr*, 19: PA2012, doi: 10.1029/2003PA000927

- Sun X J, Li X, Beug H J. 1999. Pollen distribution in hemiplegic surface sediments of the South China Sea and its relation to modern vegetation distribution. *Mar Geol*, 156: 211–226
- Townsend A R, Asner G P, White J W C, Tans P P. 2002. Land use effects on atmospheric ^{13}C imply a sizable terrestrial CO_2 sink in tropical latitudes. *Geophys Res Lett*, 29: 1426, doi: 10.1029/2001GL013454
- Treydte K, Schleser G H, Schweingruber F H, Winiger M. 2001. The climatic significance of $\delta^{13}\text{C}$ in subalpine spruces (Lötschental, Swiss Alps). *Tellus Ser B-Chem Phys Meteorol*, 53: 593–611
- Wang Y M V, Larsen T, Leduc G, Andersen N, Blanz T, Schneider R R. 2013. What does leaf wax delta D from a mixed C_3/C_4 vegetation region tell us? *Geochim Cosmochim Acta*, 111: 128–139
- Wright L D. 1977. Sediment transport and deposition at river mouths-synthesis. *Geol Soc Am Bull*, 88: 857–868
- Wu C S, Yang S L, Lei Y P. 2012. Quantifying the anthropogenic and climatic impacts on water discharge and sediment load in the Pearl River (Zhujiang), China (1954-2009). *J Hydrol*, 452: 190–204
- Yu F, Zong Y, Lloyd J M, Huang G Q, Leng M J, Kendrick C, Lamb A L, Yim W W S. 2010. Bulk organic $\delta^{13}\text{C}$ and C/N as indicators for sediment sources in the Pearl River delta and estuary, southern China. *Estuar Coast Shelf Sci*, 87: 618–630
- Zhang J, Yu H, Jia G D, Chen F J, Liu Z X. 2010. Terrestrial *n*-alkane signatures in the middle Okinawa Trough during the post-glacial transgression: Control by sea level and paleovegetation confounded by offshore transport. *Geo-Mar Lett*, 30:143–150
- Zhang J, Yu Z G, Wang J T, Ren J L, Chen H T, Xiong H, Dong L X, Xu W Y. 1999. The subtropical Zhujiang (Pearl River) Estuary: Nutrient, trace species and their relationship to photosynthesis. *Estuar Coast Shelf Sci*, 49: 385–400
- Zhang Y L, Kaiser K, Li L, Zhang D N, Ran Y, Benner R. 2014. Sources, distributions, and early diagenesis of sedimentary organic matter in the Pearl River region of the South China Sea. *Mar Chem*, 158: 39–48