



晚中新世C₄植被扩张与大气二氧化碳分压的关系

汪 镇, 田 军

The Late Miocene C₄ vegetation expansion and its relation with the partial pressure of carbon dioxide in atmospheric

WANG Zhen and TIAN Jun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2021032401>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

渤海湾西岸晚更新世以来的沉积环境演化及碳埋藏评价

Environmental evolution and carbon burial assessment of the west coast of Bohai Bay since Late Pleistocene

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 194

南黄海中部隆起晚新近纪—第四纪沉积序列的地层划分与沉积演化

Stratigraphic classification and sedimentary evolution of the late Neogene to Quaternary sequence on the Central Uplift of the South Yellow Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 25

珠江口内伶仃洋晚第四纪黏土矿物组成特征及对源区气候变化的指示

Late Quaternary clay minerals in the inner Lingdingyang of the Pearl River Estuary, southern China: Implications for paleoclimate changes at the provenance

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 202

江苏中部海岸晚第四纪沉积物的粒度与磁化率特征及其古环境意义

Characteristics of grain size and magnetic susceptibility of the Late Quaternary sediments from core 07SR01 in the middle Jiangsu coast and their paleoenvironmental significances

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 210

构造-沉积耦合过程的数值模拟：以南海北部阳江凹陷为例

Numerical modeling of the coupling between strike-slip faulting and sedimentation: A case from the Yangjiang Sag of northern South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 139

海洋环境中甲烷好氧氧化过程的研究进展

A review on microbial aerobic methane oxidation in marine environment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 67



关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2021032401

晚中新世 C₄ 植被扩张与大气二氧化碳分压的关系

汪镇, 田军

同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

摘要:大量陆地与海洋的地质记录证实了晚中新世 C₄ 植被发生全球异步扩张, 最早在 10 Ma 左右开始于非洲东部与西北部, 随后 8~6 Ma 左右大范围传播至南亚、南非、北美等地区, 最终 C₄ 植被于上新世发生再次扩张, 基本形成现今的生态格局。对于晚中新世 C₄ 植被扩张的解释至今仍存在疑惑, 主要围绕气候变化与 CO₂ 展开争论。最新的大气二氧化碳分压 ($p\text{CO}_2$) 重建记录显示, 大气 CO₂ 浓度在晚中新世时期处于下降的趋势。综合考虑晚中新世 C₄ 植被的扩张区域, 地质记录重建的大气 CO₂ 浓度与数值模拟实验中形成 C₄ 植被扩张所需的大气 CO₂ 浓度在数值上相吻合, 突出了大气 CO₂ 浓度变化对晚中新世 C₄ 植被扩张的作用。由于现有的大气 CO₂ 浓度重建记录的分辨率较低, 不管是在趋势上还是数值上, 其可靠性都有待商榷, 未来应该专注于晚中新世可靠的高分辨率大气 CO₂ 浓度记录的重建, 这是解开晚中新世大气 CO₂ 与 C₄ 植被扩张关系的关键, 对研究未来气候变化具有指导意义。

关键词: C₄ 植被扩张; 大气 $p\text{CO}_2$; 季节性气候; 数值模拟; 晚中新世

中图分类号: P532

文献标识码: A

The Late Miocene C₄ vegetation expansion and its relation with the partial pressure of carbon dioxide in atmospheric

WANG Zhen, TIAN Jun

State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: A large number of terrestrial and marine geological records has confirmed the global asynchronous expansion of C₄ vegetation in Late Miocene, which started in the eastern and northwestern Africa as early as 10 Ma, and then spread to South Asia, South Africa, North America and other areas in a wide range around 8~6 Ma. Finally, the C₄ vegetation expanded again in Pliocene, and the present ecological pattern is basically formed. However, the mechanism of the C₄ vegetation expansion in Late Miocene still remains unclear, with the major debate concentrating on climate and CO₂ changes. The recent atmospheric partial pressure pattern of carbon dioxide ($p\text{CO}_2$) reconstructed shows a downward trend of the atmospheric CO₂ concentration during Late Miocene. Considering the late Miocene C₄ vegetation expansion areas, the proxy-derived atmospheric $p\text{CO}_2$ is consistent with that needed for the C₄ vegetation expansion in a numerical simulation experiment, which highlights the role of the atmospheric $p\text{CO}_2$ in the Late Miocene C₄ vegetation expansion. The low time resolution of the existed proxy-derived atmospheric $p\text{CO}_2$ records determines their low reliability on both the long-term trend and the absolute values. The next step should focus on the reconstruction of the reliable high-resolution record of the atmospheric $p\text{CO}_2$ for Late Miocene, the key to unlock the relationship between the atmospheric $p\text{CO}_2$ and the C₄ vegetation expansion in Late Miocene, which has guiding significance for the study of future climate change.

Key words: C₄ vegetation expansion; atmospheric $p\text{CO}_2$; seasonal climate; numerical simulation; Late Miocene

晚中新世(约 11~5.3 Ma)是新生代变冷以来值得关注的一个时期, 地球气候系统发生了一系列重大的变化, 包括晚中新世大洋碳位移(Late Miocene Ocean Carbon Shift, LMOCS)事件^[1-9]、C₄ 植被扩张事件^[10-12]等。在海洋系统, 全球底层海水溶解无机碳

的碳同位素在 7.7~6.6 Ma 发生了振幅约 1‰ 的显著负偏, 即 LMOCS 事件^[1,3]。由于表层海水有着相似的负偏记录^[9,13], 涉及到整个海洋碳库的变化, 因此, LMOCS 事件与陆地输入有紧密的联系, 表现为陆地有机碳库对海洋无机碳库碳同位素的影响, 而

资助项目:国家自然科学基金重点项目“探索晚新生代太平洋中深层经向翻转流与气候演变冰期旋回的关系”(42030403), “晚中新世大洋碳位移事件的成因机制及其古环境效应”(41776051)

作者简介:汪镇(1997—), 男, 硕士研究生, 海洋科学专业, E-mail: 1931663@tongji.edu.cn

通讯作者:田军(1974—), 男, 教授, 从事古海洋学与古环境变化研究, E-mail: tianjun@tongji.edu.cn

收稿日期:2021-03-24; **改回日期:**2021-07-12. 周立君编辑

导致这种现象的原因可能是陆地 C₄ 植被的大规模扩张^[2,14]。C₄ 植被的大规模扩张是晚中新世重要的气候事件, 土壤碳酸盐、叶蜡正构烷烃等的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[15-24] 变化证明, 8~6 Ma 陆地生态系统中碳同位素偏重的 C₄ 植物占据主导地位, 由此也引发了一系列的气候效应^[25-26]。基于 C₄ 植物生长的适宜环境条件^[27] 进行考虑, 扩张的主要原因通常有两种: 一是气候变化^[28] 包括季节性气候增强以及引发的火灾, 二是大气 CO₂ 浓度的下降^[12]。但早期的大气 $p\text{CO}_2$ 重建结果^[29] 和相关水文变化^[30] 的研究却直接否认了大气 CO₂ 的影响, 而强调季节性气候在 C₄ 植被扩张中的重要作用。但是最近的大气 $p\text{CO}_2$ 重建记录^[31-32] 却显示, 在晚中新世特别是 LMOCS 时期, 大气 CO₂ 浓度处于下降的趋势, 同时依据 C₄ 植被在晚中新世的地理扩张范围而得到的数值模拟实验结果也显示, 满足 C₄ 植被在晚中新世扩张所需的大气 CO₂ 浓度与地质记录重建的大气 CO₂ 浓度在数值上^[33] 相吻合, 一定程度上为大气 CO₂ 浓度变化引起 C₄ 植被扩张的假说提供了证据支持(如图 1 所示)。

本文将首先介绍大气 $p\text{CO}_2$ 的重建方法以及在晚中新世时期的研究现状, 然后具体阐述晚中新世 C₄ 植被扩张事件及其影响, 最后探讨 C₄ 植被扩张与大气 $p\text{CO}_2$ 的关系及相关争议。

1 晚中新世的大气 $p\text{CO}_2$ 记录

1.1 重建大气 $p\text{CO}_2$ 的方法

目前重建大气 $p\text{CO}_2$ 的方法有很多, 冰芯气泡中可以直接捕获最近几十万年的大气 CO₂ 记录, 而在更长的时间尺度上, 通常利用古植物叶片的气孔指数^[34-36]、古土壤碳酸盐的碳同位素^[37-39]、浮游藻类生物标志物的碳同位素^[29,40-42] 以及浮游有孔虫壳体的硼同位素^[32,43-45] 等方法来实现地质历史时期大气 $p\text{CO}_2$ 的重建(表 1)。

植物主要通过叶片气孔与大气进行 CO₂、水蒸气等成分的交换。防止水分流失以及最大限度吸收 CO₂ 是植物生长的有利条件, 高大气 $p\text{CO}_2$ 下会使植物减少气孔打开来保持水分, 而更低的 CO₂ 浓度则允许气孔增加以维持碳的同化速率, 因此气孔的形成一定程度上受到 CO₂ 浓度的控制^[35]。气孔密度(SD)是单位面积叶片上气孔的数量, 能够反映叶片气孔形成时的大气 $p\text{CO}_2$ 情况, 由于 SD 不仅与气孔数量有关, 与表皮细胞的生长面积也有联系,

受到温度、湿度、光照等外部条件的控制, 因此引入气孔指数(SI)对表皮细胞面积规范化处理来消除其他因素的影响^[35], 突出 CO₂ 的作用。根据现有的植物属种(如银杏)归纳出 SI 与 CO₂ 浓度的经验关系^[36], 将此关系推广到亲缘的古植物属种以重建古大气 $p\text{CO}_2$ (表 1)。

土壤碳酸盐是在土壤风化成土过程中形成的次生碳酸盐, 多形成于年降雨量较低的干旱到半干旱地区。当处于降水增多的土壤生物生长时期, 原生碳酸盐受到土壤生物呼吸释放的 CO₂ 影响而发生溶解, 释放的钙离子随着水分不断向下渗透, 当蒸发作用大于降水作用时发生碳酸钙的再沉淀, 形成次生碳酸盐^[39]。土壤碳酸盐的碳同位素组成直接取决于土壤中的 CO₂, 而土壤中的 CO₂ 主要是大气 CO₂ 与土壤生物呼吸产生 CO₂ 的混合物, 因此利用 Cerling^[37] 提出的扩散反应模型可以推导出大气 $p\text{CO}_2$ 的计算公式(表 1)。

浮游藻类的生物标志物主要指长链烯酮, 烯酮碳同位素重建古大气 $p\text{CO}_2$ 的方法依赖于光合作用的碳同位素分馏与被动扩散模型^[40]。大气 CO₂ 溶解于海水并被藻类生物利用进行光合作用, 发生碳同位素的分馏, 分馏值(ϵ_p)可以通过溶解 CO₂ 和生成有机物的碳同位素直接计算, 而影响 ϵ_p 的控制因素有溶解 CO₂ 浓度、细胞生长速率、细胞体积与表面积比值等^[46]。被动扩散模型可以用来解释 ϵ_p 与影响因素之间的关系, CO₂ 由于细胞内外浓度的梯度差进入或流出细胞, 到达细胞内的叶绿体进行光合作用形成有机碳, 这两个过程分别称为碳的运输和碳的固定, 利用过程中的分馏关系以及藻类的相关生长参数, 可以总结出 ϵ_p 与溶解 CO₂ 浓度间的计算公式^[40], 根据亨利定律^[43] 进一步重建大气 $p\text{CO}_2$ (表 1)。

浮游有孔虫壳体的硼同位素重建古大气 $p\text{CO}_2$ 是基于海水中硼酸根($\text{B}(\text{OH})_4^-$)与硼酸($\text{B}(\text{OH})_3$)转化过程中的硼同位素分馏。 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的平衡转化存在明显的同位素分馏现象, $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 富集相对轻的 ^{10}B , 而 $\text{B}(\text{OH})_3$ 以重的 ^{11}B 为主。通过硼酸体系的反应方程与分馏系数、海水总硼的硼同位素组成, 可以推算出海水 pH 值与 $\delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$ 值的计算关系^[43]。浮游有孔虫壳体 $\delta^{11}\text{B}_{\text{CaCO}_3}$ 值通常与海水 $\delta^{11}\text{B}(\text{OH})_4^-$ 值密切相关, 主要受到生命效应、分析仪器的影响^[44], 存在一定的经验关系。因此利用浮游有孔虫壳体的硼同位素能有效反演海水 pH 值, 并结合碳酸盐系统的第二个参数^[43] 以达到重建大气 $p\text{CO}_2$ 的目的(表 1)。

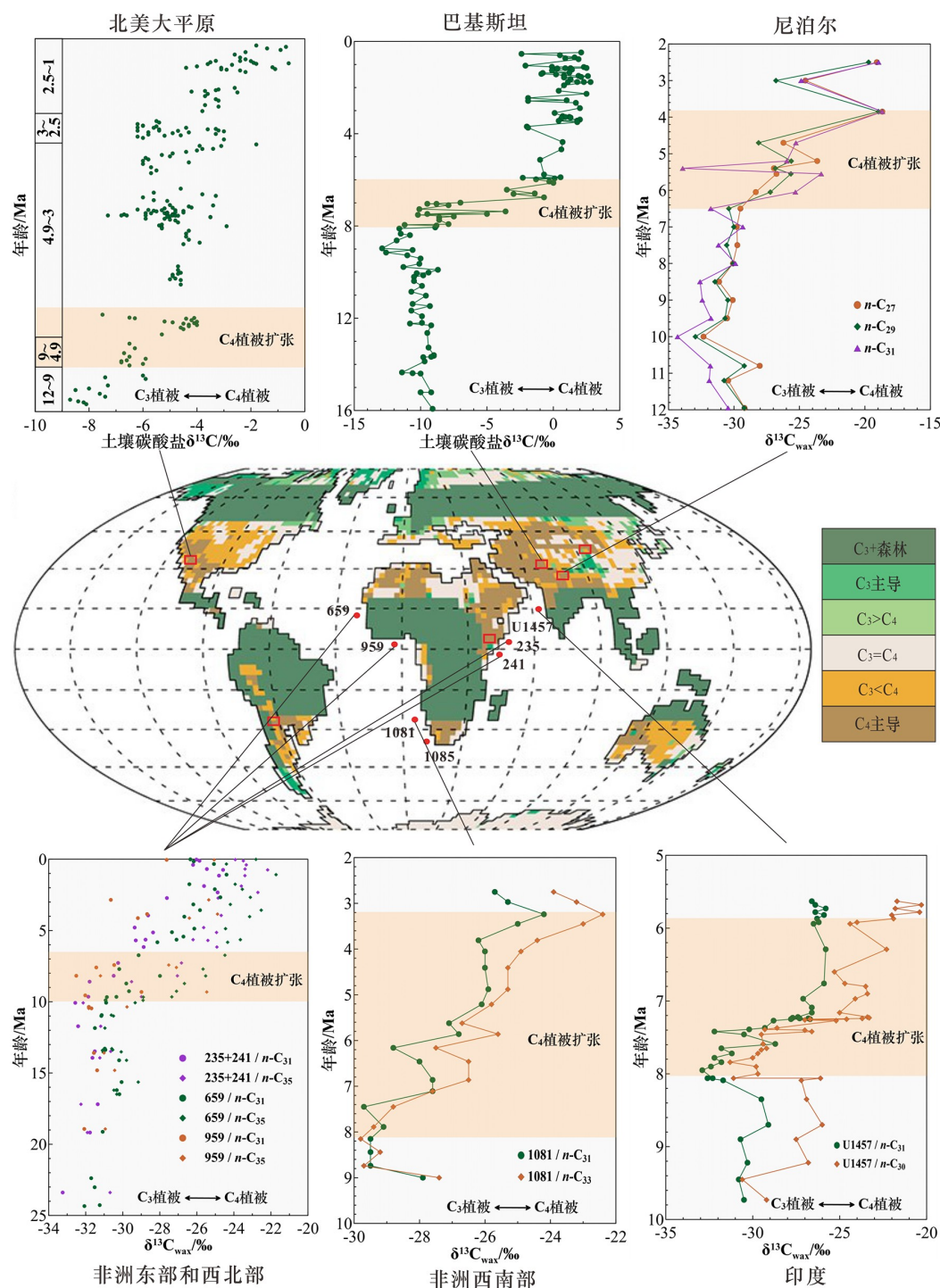


图 1 实验模拟与地质记录揭示的晚中新世 C_4 植被扩张范围

中间地理图为实验模拟^[33]的 400×10^{-6} 大气 pCO_2 条件下的 C_3/C_4 植被全球分布; 上、下图, 地质记录^[15-24](土壤碳酸盐、叶蜡正构烷烃等的 $\delta^{13}C$ 值) 显示的晚中新世 C_4 植被扩张范围, 主要包括: 非洲东部和西北部^[18,22](赤道东大西洋 659、959 站, 赤道西印度洋 241、235 站)、非洲南部和西南部^[20-21](南大西洋 1081、1085 站)、印度西南部^[24](阿拉伯海 U1457 站)、尼泊尔^[23]、巴基斯坦^[16]、北美大平原^[19]、阿根廷西北部^[15]、中国西北部^[17]。

Fig.1 The reconstructed Late Miocene C_4 vegetation expansion areas based on numerical simulations and geological records

Middle, the geographical map shows the global distribution of C_3/C_4 vegetation under 400×10^{-6} atmospheric pCO_2 in the experimental simulation. Upper and lower, the geological records^[15-24]($\delta^{13}C$ values of soil carbonate, leaf paraffin, etc.) indicate that the C_4 vegetation expansion areas in the Late Miocene mainly include the east and northwest of Africa^[18,22](eastern equatorial Atlantic site 659, 959, the equatorial western Indian Ocean site 241, 235), the south and southwest of Africa^[20-21](South Atlantic site 1081, 1085), the southwest of India^[24](Arabian sea site U1457), Nepal^[23], Pakistan^[16], The Great Plains^[19], the northwest of Argentina^[15], and the northwest of China^[17].

表 1 古大气 $p\text{CO}_2$ 的重建方法
Table 1 Methods for reconstruction of ancient atmospheric $p\text{CO}_2$

方法	相关公式	说明	参考文献
古植物叶片的气孔指数	$[\text{CO}_2] = 155.77(\text{SI})^2 - 2897.8(\text{SI}) + 13773$	实验培养的银杏气孔指数SI与CO ₂ 浓度的经验关系	Retallack, et al ^[36]
古土壤碳酸盐的碳同位素	$[\text{CO}_2]_{\text{atm}} = S(z) \frac{\delta^{13}\text{C}_s - 1.0044\delta^{13}\text{C}_t - 4.4}{\delta^{13}\text{C}_a - \delta^{13}\text{C}_s}$	$S(z)$ 是深度为 z 的土壤生物呼吸产生的 CO ₂ 浓度, $\delta^{13}\text{C}_s$ 、 $\delta^{13}\text{C}_t$ 、 $\delta^{13}\text{C}_a$ 分别是土壤总 CO ₂ 、土壤生物呼吸产生 CO ₂ 、大气 CO ₂ 的碳同位素组成	Cerling, et al ^[37]
浮游藻类生物标志物的碳同位素	$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = \frac{b}{\varepsilon_f - \varepsilon_p}$	ε_p 为总碳同位素分馏值, b 为所有影响总碳同位素分馏的生理作用值, ε_f 为碳固定过程的分馏系数	Jasper, et al ^[40]
浮游有孔虫壳体的硼同位素	$\text{pH} = \text{pK}_B^* - \lg\left(-\frac{\delta^{11}\text{B}_T - \delta^{11}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^-}}{\delta^{11}\text{B}_T - \alpha_B \times \delta^{11}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^-} - (\alpha_B - 1) \times 1000}\right)$	K_B^* 、 α_B 是硼酸反应的电离常数与分馏系数, $\delta^{11}\text{B}_T$ 是海水总硼的硼同位素组成, $\delta^{11}\text{B}_{\text{B}(\text{OH})_4^-}$ 是海水硼酸根的硼同位素组成; 求 $[\text{CO}_2]$ 还需结合碳酸盐体系第二个参数	Zeebe, et al ^[43]

重建大气 $p\text{CO}_2$ 的每种方法都存在一定的局限性。由于化石植物的表皮细胞壁模糊不清, 古植物叶片方法在统计气孔指数时存在困难, 另外树叶的阴叶和阳叶又具有不同的气孔指数^[47], 同时气孔指数对高浓度大气 CO₂ 的响应极其不敏感^[48], 因此化石保存程度、阴阳叶混杂、高浓度大气 CO₂ 都会使重建结果造成偏差。古土壤碳酸盐容易受到成岩作用的改造, 在样品选取时需要注意识别并避免成岩作用较强的次生碳酸盐。另外对于参数 $S(z)$ 尚未有可靠的测量或计算方法, 这种不确定性对结果会产生很大的差异^[39]。浮游藻类的烯酮方法依赖于被动扩散模型^[49], 但是并非所有产烯酮藻类都符合, 同时参数 b 值^[50] 即总碳同位素分馏的生理作用值具有不确定性, 这也一直是该方法需要攻克的重要难题。有孔虫硼同位素方法在计算海水 pH 值时有化学原理与公式的支撑^[51], 具有可靠性, 但是进一步求解大气 $p\text{CO}_2$ 还要结合碳酸盐体系的第二个参数^[43], 需要进行必要的假设与推算, 因此会使重建结果产生误差。由于大气 $p\text{CO}_2$ 的重建方法仍处于探索性阶段, 并且 CO₂ 在地质记录上存在大量的空白, 因此无论哪种方法取得的 $p\text{CO}_2$ 结果都具有建设性意义。

1.2 晚中新世大气 $p\text{CO}_2$ 的研究现状

前人对古大气 $p\text{CO}_2$ 的研究主要聚焦于地质历史时期大气 CO₂ 的长期变化趋势上。Ekart 等^[38] 汇编了已有的古土壤碳酸盐的碳同位素数据集, 估计出 400 Ma 以来的大气 $p\text{CO}_2$ 演化历史; Retallack^[36] 则依据现代银杏亲缘属种的叶片化石, 提供了 300 Ma 以来的 CO₂ 重建记录, 这些都为地球气候系统长期变化的研究提供了数据基础。在更短的时间跨度上, Beerling 和 Royer^[52] 汇总了新生代 65 Ma 以

来不同方法重建的大气 CO₂ 记录, 发现了大气 CO₂ 与底层海水温度基本保持一致的变化趋势。更高分辨率的大气 CO₂ 记录主要集中于中中新世^[44,53] 和上新世以来的时期^[54-55], 尚未有学者针对晚中新世时期系统性建立高精度的大气 $p\text{CO}_2$ 记录, 尽管已有的记录均为一些零星或低分辨率的数据, 但是也具有一定的参考价值。

图 2 总结了晚中新世时期的大气 $p\text{CO}_2$ 数据, 主要为古植物叶片、古土壤碳酸盐、浮游藻类以及浮游有孔虫方法的重建结果^[29,31,32,52,56-57]。浮游藻类方法的重建数据相对较多, 最早 Pagani^[29] 的烯酮记录显示, 晚中新世大气 CO₂ 浓度维持在 $(250 \sim 320) \times 10^{-6}$, 变化波动较小, 且早在渐新世末, 大气 CO₂ 浓度就已经下降到工业革命前的低水平, 进入中新世后一直处于上升的状态, 不支持大气 CO₂ 浓度下降导致 C₄ 植被扩张的观点。但是最近 Mejia^[31] 的烯酮记录却表明, 大气 CO₂ 浓度从 11 Ma 的约 454×10^{-6} 下降至 6 Ma 的约 250×10^{-6} , 其他重建结果例如 Sosdian^[32] 的浮游有孔虫方法, 也支持在晚中新世尤其是 LMOCS 时期, 大气 CO₂ 浓度存在下降的趋势。另外, Holbourn^[13] 利用浮游有孔虫与底栖有孔虫的碳同位素差异来反映大气 CO₂ 的变化, 也体现出 7.5~7 Ma 的降低趋势。综合所有重建方法的结果, 晚中新世时期的大气 CO₂ 浓度为 $(200 \sim 400) \times 10^{-6}$, 并且整体呈现出缓慢的下降趋势, 而在进入上新世之前有所上升。从长时间尺度的碳循环来看, 岩浆的脱气作用与大陆硅酸盐化学风化作用整体上调控着大气 CO₂ 的浓度。Raymo 和 Ruddiman^[58] 提出著名的“构造抬升——风化”假说, 认为青藏高原的隆升使得更多的岩石暴露到地表并发生碎裂, 增加与大气的接触面积, 促使大陆硅酸盐风化加强, 消耗大气 CO₂。在晚中新世时期, 相关的地质

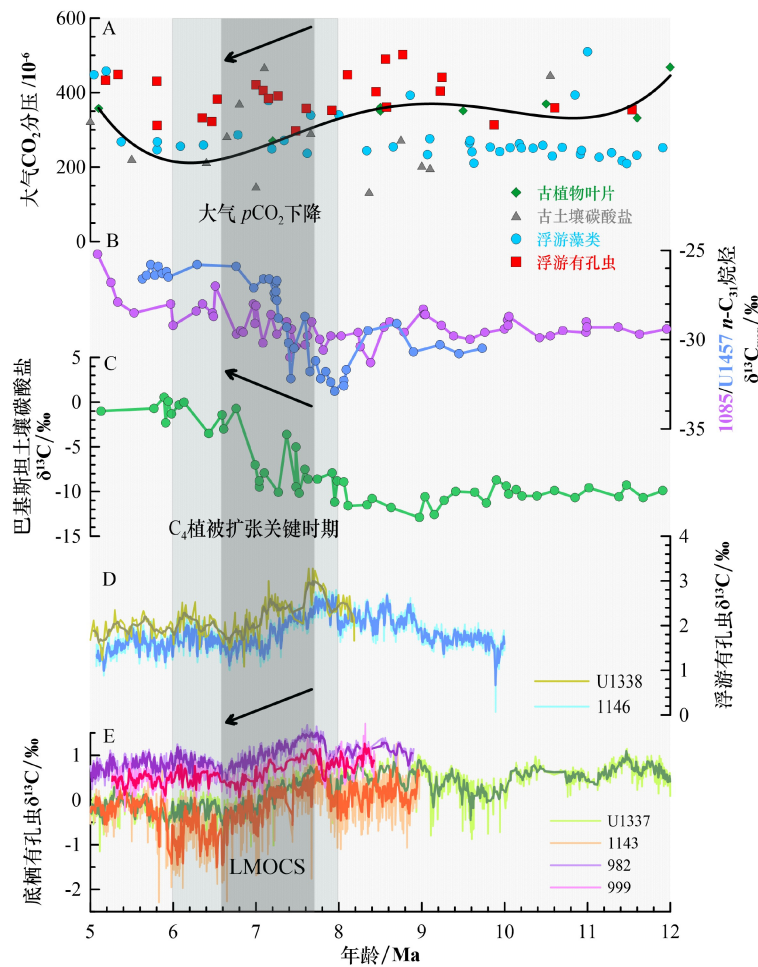


图2 大气 $p\text{CO}_2$ 、 C_4 植被扩张和晚中新世大洋碳位移事件

A.不同指标重建的大气 $p\text{CO}_2$ ^[29,31,32,52,56-57],包括古植物叶片^[52,56-57]、古土壤碳酸盐^[52,56-57]、浮游藻类^[29,31,52,56-57]、浮游有孔虫^[31-32,56-57]; B, C.不同指标指示的 C_4 植被扩张事件^[16,20,24]; 南大西洋1085站、阿拉伯海U1457站叶蜡正构烷烃^[20,24]、巴基斯坦土壤碳酸盐^[16]的 $\delta^{13}\text{C}$ 值; D, E.浮游^[9,13]与底栖有孔虫^[2,4,7-8] $\delta^{13}\text{C}$ 值记录的LMOCS事件: 赤道东太平洋U1338站^[9]、南海1146站^[13]、赤道东太平洋U1337站^[8]、南海1143站^[7]、北大西洋982站^[4]、加勒比海999站^[2]。图中浅色柱为 C_4 植被扩张关键时期(8~6 Ma), 深色柱为LMOCS事件(7.7~6.6 Ma), A中曲线为四次多项式拟合趋势, D, E中浅色、深色曲线分别为原始数据、5点滑动平均后数据。

Fig.2 Atmospheric $p\text{CO}_2$ and C_4 vegetation expansion and the LMOCS(Late Miocene Ocean Carbon Shift)

A. Atmospheric $p\text{CO}_2$ reconstructed by different proxies^[29,31-32,52,56-57], including leaves of the ancient plants^[52,56-57], paleosol carbonates^[52,56-57], planktonic algae^[29,31,52,56-57], and planktonic foraminifera^[31-32,56-57]; B, C. C_4 vegetation expansion indicated by different indices^[16,20,24]; $\delta^{13}\text{C}$ values of leaf paraffins^[20,24] from South Atlantic site 1085, Arabian Sea site U1457, and soil carbonates^[16] in Pakistan. D, E. LMOCS recorded by planktonic^[9,13] and benthic foraminifera^[2,4,7-8] $\delta^{13}\text{C}$ values: eastern equatorial Pacific site U1338^[9], South China Sea site 1146^[13], eastern equatorial Pacific site U1337^[8], South China Sea site 1143^[7], North Atlantic site 982^[4], and Caribbean Sea site 999^[2]. In the figure, the light colored column represents the critical period of the C_4 vegetation expansion(8~6 Ma), and the dark colored column represents the LMOCS(7.7~6.6 Ma). The curve in A represents the Quaternary polynomial fitting trend, and the light and dark curves in D and E are the original data and the 5-point moving average data respectively.

记录表明喜马拉雅和青藏高原地区发生了一次大规模隆起^[59], 因此该时期大气 CO_2 浓度的下降可能与这次构造运动有一定的联系, 风化作用增强, 更多的大气 CO_2 进入到陆地碳库。同时, 该时期的海洋生物勃发事件^[3]也促使了大气 $p\text{CO}_2$ 的降低, 通过增强的生物泵作用将 CO_2 封存至深海碳库, 在晚中新世全球变冷的背景条件下, 海洋加强的溶解泵作用也对大气 CO_2 浓度的降低起到了重要的作

用。由于该时期大气 $p\text{CO}_2$ 重建记录的分辨率较低, 不同方法获得的结果也有一定的差异, 因此不排除大气 $p\text{CO}_2$ 存在上升的可能, 需要后续的相关研究进行补充, 从而更精确地识别大气 $p\text{CO}_2$ 的变化。

2 晚中新世 C_4 植被扩张的生态系统格局

如图3所示, 植物在全球碳循环系统中扮演着

重要的角色, 通过光合作用、呼吸作用与大气发生直接的碳交换, 然后利用海气作用包括溶解泵、生物泵和碳酸盐泵来间接影响海水的碳同位素组成, 另外还可以经过土壤实现陆地碳库对海洋碳库的碳输入。追踪地质历史时期陆地植物群落的组成, 即 C₃/C₄ 植被的演变, 除了直接鉴别植物化石种属, 主要还是依据 C₃ 与 C₄ 植物的碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$)差异。C₃ 植物的碳同位素值范围很广, 从-35‰到-20‰, 平均约-27‰; C₄ 植物有着更窄的碳同位素范围, 从-14‰到-10‰, 平均约-12‰, 明显大于 C₃ 植物^[61]。地质记录中通常利用草食性哺乳动物牙化石^[12]、土壤碳酸盐^[10]、植物叶蜡^[62]等的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化, 间接分辨出陆地 C₃ 与 C₄ 植物的相对比例。

光合作用的原始途径, 即 C₃ 光合作用早在 2800 Ma 前的高大气 CO₂ 浓度下就已形成^[63], C₄ 光合作用则是为了适应地质历史时期气候环境的演变, 而从 C₃ 光合作用中进化而来。在 32 Ma 左右发现隶属于 C₄ 植物谱系的虎尾草亚科记录^[64], 证实了渐新世时期 C₄ 植物已经开始出现。大多学者都认为这种 C₄ 光合作用的进化是对大气 CO₂ 浓度下降的响应^[65]。大气 $p\text{CO}_2$ 重建记录显示^[41], 始新世时期的大气 CO₂ 浓度为 $(1000 \sim 1500) \times 10^{-6}$, 而进入渐新世, 大气 CO₂ 浓度在 32~25 Ma 期间突然下降至 500×10^{-6} 以下, 刚好与 C₄ 植物出现的时间相吻合, 同时相关的模拟实验结果也证实, 该时期大气 CO₂ 浓度下降对 C₄ 光合作用的进化产生了重要影

响^[64]。但直到晚中新世时期, C₄ 植被才开始出现第一次大规模的扩张。

C₄ 植被在晚中新世时期的扩张范围主要覆盖非洲、南亚以及北美地区。Cerling^[12] 收集了亚洲、非洲、北美洲和南美洲等区域哺乳动物牙化石的碳稳定同位素记录, 发现 8~6 Ma 期间出现明显的偏重现象, 意味着晚中新世时期的陆地植物有着更高的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 预示 C₄ 植被发生大规模扩张。C₄ 植被的扩张并不是全球同步开始的, 最早发生于非洲的低纬度地区。Uno^[18] 对东非地区晚中新世至上新世牙化石的碳同位素数据进行统计分析, 发现大部分草食动物的饮食习性在 9.9 Ma 时已经偏向于 C₄ 植物; Polissar^[22] 发现非洲东部与西北部的深海沉积物中, 植物叶蜡正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 在 10 Ma 左右出现显著的正偏, 表明 C₄ 植被的覆盖率在非洲地区开始增加。而在非洲的南部与西南部, C₄ 植被则在 8 Ma 左右相继增加^[20-21]。随后 C₄ 植被在中纬度的南亚地区出现大规模扩张, 使之也成为晚中新世 C₄ 植被扩张的主要区域之一。Freeman^[66] 提取了尼泊尔和巴基斯坦晚中新世时期古土壤中的植物叶蜡, 发现其正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 在 8~6 Ma 出现显著正偏; Behrensmeyer^[16] 发现巴基斯坦中北部土壤碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 在 8~5 Ma 明显增高; Neupane^[23] 对尼泊尔地区河流沉积进行研究, 发现其中植物叶蜡正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 在 8.5 Ma 左右也开始逐渐变化; Feakins^[24] 在印度西部的深海沉积物中, 发现植物叶蜡正构烷烃的

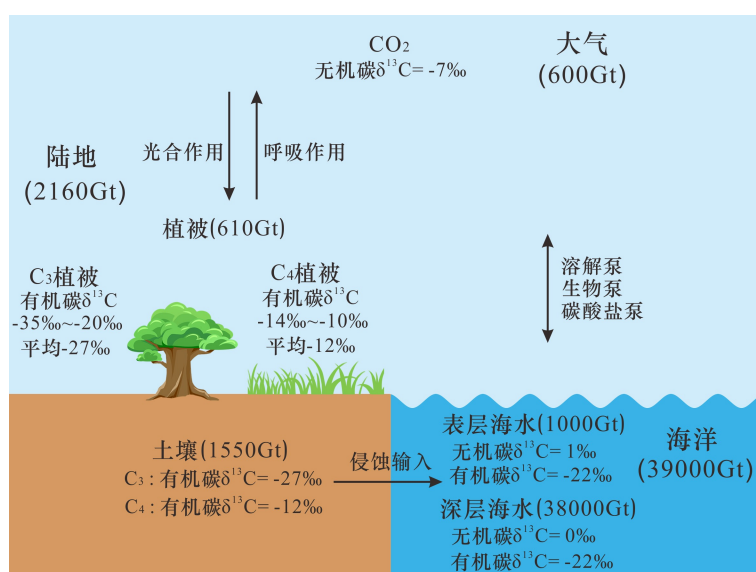


图 3 C₃/C₄ 植被参与的全局碳循环过程^[60]

Gt 为十亿吨。

Fig.3 Global carbon cycle processes involving C₃/C₄ vegetation^[60]

Gt is a billion tons.

$\delta^{13}\text{C}$ 在 7.4~7.2 Ma 大幅度变化。这些记录都指示南亚地区的 C_4 植被可能在 8~6 Ma 开始大规模扩张。在同一纬度上北美洲的大平原区域,古土壤的 $\delta^{13}\text{C}$ 记录显示, C_4 植被从晚中新世至早更新世呈现阶段性扩张^[19]。而在东亚、南美洲、澳大利亚等地区, C_4 植被的扩张相对滞后^[15,67-68],发生于早上新世时期,对应 C_4 植被第二次大规模扩张的时间,基本形成现今的 C_3/C_4 植被分布的生态系统格局。

晚中新世 C_4 植被的扩张对全球气候产生了重要的影响。开阔的草原取代茂密的森林,最直接的影响便是地面反照率的增强与蒸腾作用的减弱,促使气候变得干冷^[25],可能与该时期的全球气候变冷^[26]有关。另外,植被类型的演变使得整个生物圈的群落结构发生重大的变化,马科动物的分异度在晚中新世达到鼎盛,发生大规模灭绝,马的牙齿由低冠齿演化为高冠齿,体型也由小变大、由低变高^[69];由于草类特有的植物硅酸体的硅更易溶于水, C_4 植被的繁盛促进了大陆分化向海洋输送硅的能力,使海洋硅藻得以迅速发展,成为现在常见的浮游植物之一,这些都体现了 C_4 植被的扩张所引起的生物圈内部的协同进化^[25]。更重要的是 C_4 植被扩张对全球碳循环过程的深远影响,草原土壤的有机质含量相对于森林更高,并且更加容易侵蚀,晚中新世陆地向海洋和河流输入的有机碳增加^[70],同时 C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值明显大于 C_3 植物,陆地扣留了更重的碳同位素组分,轻组分输送到海洋碳库,因此, C_4 植被扩张可能是触发 LMOCS 事件的原因之一。

3 晚中新世 C_4 植被扩张与大气 $p\text{CO}_2$ 的关系

3.1 CO_2 与 C_4 植物生长

陆地生态环境中的光合作用主要有三类固碳方式: C_3 途径 (Calvin 循环)、 C_4 途径 (Hatch-Slack 循环) 和 CAM 途径 (固碳方式与 C_4 途径相似,但时间与空间不同)。 C_3 植物在光合作用中仅以 Calvin 循环的方式固碳, CO_2 进入叶肉细胞,与叶绿体中的受体 1,5-二磷酸核酮糖 (RuBP) 结合,在羧化酶的催化下形成最初的产物三碳化合物 3-磷酸甘油酸 (PGA),再经过一系列还原反应最终生成有机物和新的 RuBP。而 C_4 植物除了 Calvin 循环外还有其他固碳途径,通过碳浓缩机制实现对大气 CO_2 的充分利用,如图 4 所示。 CO_2 进入叶肉细胞首先与磷酸烯醇式丙酮酸 (PEP) 受体结合,羧化酶催化下

固定为四碳化合物草酰乙酸 (OAA),进一步还原为苹果酸 (MAL),然后转移到维管束鞘细胞中通过脱羧酶作用释放 CO_2 和产生丙酮酸 (PVA),PVA 返回叶肉细胞中循环利用,而释放的 CO_2 在鞘细胞的叶绿体中进行 Calvin 循环生成有机物^[27],相对于 C_3 植物叶肉细胞中低浓度的 CO_2 , C_4 植物维管束鞘细胞中 CO_2 浓度始终维持在一个较高的水平。

总之, C_4 植物并不是直接将 CO_2 转化为有机物,而是通过改善 CO_2 的供应方式来辅助固碳和还原,即在 Calvin 循环之前先利用叶肉细胞来富集和储存 CO_2 并输送至维管束鞘细胞^[71],同时 PEP 羧化酶 (PEPC) 对 CO_2 的活性远远强于 RuBP 羧化酶 (RuBisCO)^[72],因此相较于 C_3 植物, C_4 植物对 CO_2 的亲合力更大,能够在更低浓度的 CO_2 环境下生存。此外,由于这种碳浓缩机制会使得维管束鞘细胞中的 CO_2 浓度长期处于较高的水平^[27],高 CO_2/O_2 比率减少 RuBisCO 引起的副反应即氧化反应,抑制了光呼吸作用的能量和水分消耗^[73],有利于光合产物的积累,同时降低了 C_4 植物对外界 CO_2 吸收的依赖,从而允许叶片减少气孔的打开,避免了水分的丢失,更能适应干旱的环境。这种光合作用上存在的差异导致两者的生活环境有所不同^[74], C_3 植物通常适宜生活在温度较低和气候潮湿的环境,例如温带草原和高海拔地区,主要为乔木、灌木植物;而 C_4 植物在高温、干旱、强光和低 CO_2 浓度等环境下占据优势,生活在热带、亚热带草原和半干旱地区,主要是草本植物。

温度、水等环境要素在植物生长过程中固然扮演着重要的角色,而 CO_2 作为光合作用的必要条件,在调控 C_3/C_4 植被的竞争关系时起到了关键性作用,影响到植被群落的全球分布。因此基于 C_3/C_4 植被生长的光合作用原理,晚中新世的 C_4 植被扩张事件可能与大气 CO_2 存在着紧密的联系。

3.2 晚中新世 C_4 植被扩张假说及争议

晚中新世 C_4 植被扩张的原因一直以来都饱受争议,主流的观点也是建立在适宜 C_4 植物生长环境条件的基础上,包括气候变化与大气 CO_2 浓度变化。

3.2.1 气候变化假说

与气候变化相关的假说主要考虑季节性气候对 C_4 植物生长的影响^[28]。原理上,季节性降雨增强有利于 C_4 植物生长,季节性干旱增强有可能消除 C_3 植物^[28],因而营造出有利于 C_4 植被竞争的环境优势;除了季节性气候带来的干旱与降雨的直接影响外,火灾效应也对 C_4 植被扩张起到重要的作用^[75],

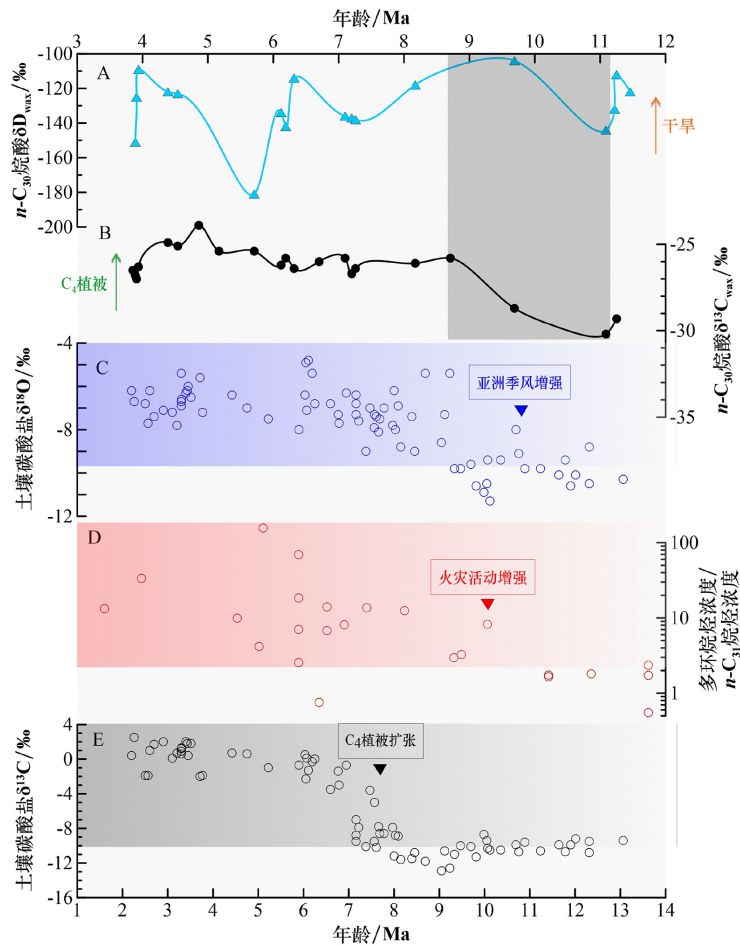


图5 降雨量、季风强度、火灾强度、 C_3/C_4 植被比例的替代性指标

A, B. 亚丁湾 231 站植物叶蜡 $n-C_{30}$ 烷酸的 δD 与 $\delta^{13}C$ 值^[30,79]; C. 巴基斯坦土壤碳酸盐 $\delta^{18}O$ 值^[80]; D. 巴基斯坦古土壤多环烷烃浓度/ $n-C_{31}$ 烷烃浓度^[76]; E. 巴基斯坦土壤碳酸盐 $\delta^{13}C$ 值^[80]。A, B 中阴影部分解释了非洲东北部地区季节性干旱引起 C_4 植被扩张, C, D, E 揭示了亚洲季风、火灾活动与 C_4 植被扩张的关系。

Fig.5 Proxies of rainfall, monsoon intensity, fire intensity, and C_3/C_4 vegetation ratio

A, B. δD and $\delta^{13}C$ of $n-C_{30}$ alkanoic acid from plant leaf wax in the Gulf of Aden site 231^[30,79]; C. $\delta^{18}O$ of soil carbonate in Pakistan^[80]; D. Polycyclic alkane concentration / $n-C_{31}$ alkane concentration in paleosol of Pakistan^[76]; E. $\delta^{13}C$ values of soil carbonate in Pakistan^[80]. In A and B, the shadowed part explains the C_4 vegetation expansion caused by seasonal drought in Northeast Africa. C, D and E highlight the relationship among the Asian monsoon, the fire activity and the C_4 vegetation expansion.

应, 同样强调了火灾在 C_4 植被扩张过程中的重要作用。

但是, 季节性气候增强以及引起的火灾都是区域性的气候现象, 而 C_4 植被扩张是全球事件^[12], 尽管存在异步性, 部分地区仍没有发现水文循环与碳循环的一致变化或者相关的火灾记录, 因此气候变化驱动晚中新世 C_4 植被扩张的观点受到质疑。Polissar^[22] 在非洲东部与西北部地区发现, 降雨量的替代性指标植物叶蜡正构烷烃的 δD 在 C_4 植被扩张期间基本没有发生变化, 且风尘通量记录显示大陆干旱化加剧发生于 C_4 植被快速扩张之后。类似的, Feakins^[24] 在印度河扇东部的研究也没有发现植物叶蜡正构烷烃 δD 的明显偏移。然而, 目前重建

的晚中新世植物叶蜡正构烷烃 δD 的记录^[22,24,30] 分辨率都较低, 未来的工作可以通过提高分辨率来探索晚中新世水文气候变化。同时, 由于降水同位素探测水文气候变化的敏感性因气候机制和地区而异, 不同区域水文气候替代性指标指示的气候变化可能不同, 例如降水量、水汽来源等^[81], 需要联合使用其他指标来测试与检验。另外, 火灾与 C_4 植被扩张的因果关系也受限于火灾记录的分辨率^[21,76] 以及年龄框架的精准性^[82], 需要进一步的实验与研究以确认两者的先后顺序。

3.2.2 大气 CO_2 浓度变化假说

该假说强调大气 CO_2 浓度降低会突出 C_4 植物的竞争优势, 有利于 C_4 植被扩张。 C_4 植物的碳浓

缩机制会使细胞内维持较高浓度的 CO₂, 抑制了光呼吸作用的消耗^[73], 同时减少对外界 CO₂ 浓度的依赖, 在低大气 CO₂ 浓度下能正常且高效地进行光合作用, 而 C₃ 植物受限于外界 CO₂ 浓度, 光合作用的效率会明显降低, 光呼吸作用加强, 因此缺少足够的有机物供给而死亡, 逐渐被 C₄ 植物取代, 早在渐新世初期, 重建记录^[41]与实验模拟结果^[64]就已经证实大气 CO₂ 浓度的下降促使了 C₄ 植物的进化。

考虑到 C₄ 植被扩张的全球性, 及与全球碳收支平衡的紧密关联^[11], 大气 pCO₂ 在 C₄ 植被扩张过程中的作用受到越来越多的重视。Cerling^[11-12]发现, C₄ 植被是在全球范围内扩张的, 认为可能与大气 CO₂ 浓度的下降有关, 并依据随大气 CO₂ 浓度和温度变化的 C₃/C₄ 植被量子产率模型^[83], 用不同纬度的温度下 CO₂ 阈值的差异来解释 C₄ 植被在全球扩张的异步性。Polissar^[22]的研究表明, C₄ 植被的扩张与全球表层海水温度的降低在时间上有很好的对应关系, 而全球平均海温的持续下降、高纬度地区的降温作用增强, 与大气 CO₂ 浓度的下降在高纬度海区的反馈一致, 因此也强调了大气 CO₂ 浓度下降与 C₄ 植被扩张的紧密联系。同时, C₄ 植物生长的土壤相较于 C₃ 植物更厚, 能储存更多的 CO₂, 这种正反馈作用会降低大气 CO₂ 浓度而加快 C₄ 植被的扩张进程^[82]。

气候模拟实验^[33]也为这一观点提供支持。Zhou^[33]利用中中新世条件下的全耦合气候模型, 模拟了各种气候驱动因素, 包括 CO₂、温度、水和光照在全球范围内对 C₃/C₄ 植被竞争优势的控制。实验结果表明, 当大气 pCO₂ 处于 600×10⁻⁶ 时, C₄ 植被在全球几乎都不占据优势, 主要是水限制了 C₄ 植被的分布; 而当 pCO₂ 处于 400×10⁻⁶ 时, 非洲东北部和亚洲中南部的生态系统出现明显的 C₄ 植被主导, 与记录中晚中新世 C₄ 植被扩张的区域较为一致; 当 pCO₂ 最终降低至 270×10⁻⁶ 时, C₄ 植被在北美洲、澳大利亚地区出现大面积覆盖, 超过记录中晚中新世的覆盖范围, 近似于上新世的扩张范围^[84]。最新的大气 pCO₂ 重建记录^[31-32]显示, 晚中新世时期特别是 8~6 Ma 期间, 大气 pCO₂ 处于下降的趋势, 非常适宜 C₄ 植被的生长与扩张, 并且重建数值在 (200~400)×10⁻⁶ 的水平, 与数值模拟实验中晚中新世 C₄ 植被扩张区域的大气 CO₂ 浓度^[33]一致, 因此大气 CO₂ 浓度无疑是驱动晚中新世 C₃/C₄ 植被更替的关键气候因素。

对于大气 CO₂ 浓度下降引起 C₄ 植被扩张的观点, 目前最不明确的就是尚未有准确可靠的高分辨

率大气 pCO₂ 重建记录。早期的重建记录就不支持这一看法, 比如 Pagani^[29] 的大气 pCO₂ 重建结果显示, 早在渐新世末, 大气 CO₂ 浓度就已经下降到工业革命前的低水平, 与 C₄ 植被扩张的时间相差 15 Ma 左右, 不支持 CO₂ 驱动 C₄ 植被扩张。最新的重建结果^[31-32] 尽管在趋势和数值上都支持这一观点, 但是分辨率相对较低, 并且如前文所述, 不同方法在重建大气 pCO₂ 时都存在差异与局限, 因此有待于后续研究补充更加单一可靠的高分辨率记录。

4 结论与展望

陆地与海洋的地质记录显示晚中新世 C₄ 植被扩张的主要区域包括非洲、南亚、北美地区, 扩张的关键时间为 8~6 Ma, 由此也引发了一系列的气候效应, 例如晚中新世变冷事件、生物圈的协同进化、LMOCS 事件等, 体现出 C₄ 植被扩张对全球气候系统的影响。而晚中新世 C₄ 植被扩张的原因至今仍存在疑惑, 主要在气候变化与大气 CO₂ 浓度变化中产生争论, 又或许全球性的大气 CO₂ 浓度下降以及区域性的气候变化都起到了重要的作用, 受限于重建指标的分辨率与可靠性, 这一问题尚无明确的定论。

在最新大气 pCO₂ 重建记录与气候模拟实验的支持下, CO₂ 的作用开始被重视起来。大气 pCO₂ 重建记录呈现晚中新世大气 CO₂ 浓度处于下降的趋势, 有利于 C₄ 植被的生长与扩张; 并且考虑到晚中新世 C₄ 植被的扩张区域, 地质记录重建的大气 CO₂ 浓度与数值模拟实验中形成 C₄ 植被扩张所需的大气 CO₂ 浓度在数值上相吻合。由于不同方法在重建大气 pCO₂ 时都存在一定的差异与局限, 因此为了进一步探究晚中新世 C₄ 植被扩张与大气 pCO₂ 的关系, 该时期使用单一方法重建的更高分辨率大气 pCO₂ 记录是必不可少的参考依据, 有待后续研究补充。

参考文献 (References)

- [1] Haq B U, Worsley T R, Burckle L H, et al. Late Miocene marine carbon-isotopic shift and synchronicity of some phytoplanktonic biostratigraphic events [J]. *Geology*, 1980, 8 (9): 427-431.
- [2] Bickert T, Haug G H, Tiedemann R. Late Neogene benthic stable isotope record of Ocean Drilling Program Site 999: implications for Caribbean paleoceanography, organic carbon burial, and the Messinian Salinity Crisis [J]. *Paleoceanography*, 2004, 19 (1): PA1023.
- [3] Diester-Haass L, Billups K, Emeis K C. Late Miocene carbon isotope

- records and marine biological productivity: Was there a (dusty) link? [J]. *Paleoceanography*, 2006, 21 (4): PA4216.
- [4] Hodell D A, Venz-Curtis K A. Late neogene history of deepwater ventilation in the Southern Ocean [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7 (9): Q09001.
- [5] Drury A J, John C M, Shevenell A E. Evaluating climatic response to external radiative forcing during the late Miocene to early Pliocene: New perspectives from eastern equatorial Pacific (IODP U1338) and North Atlantic (ODP 982) locations [J]. *Paleoceanography*, 2016, 31 (1): 167-184.
- [6] Drury A J, Westerhold T, Frederichs T, et al. Late Miocene climate and time scale reconciliation: Accurate orbital calibration from a deep-sea perspective [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 475: 254-266.
- [7] Tian J, Ma X L, Zhou J H, et al. Subsidence of the northern South China Sea and formation of the Bashi Strait in the latest Miocene: Paleoceanographic evidences from 9-Myr high resolution benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ records [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2017, 466: 382-391.
- [8] Tian J, Ma X L, Zhou J H, et al. Paleoceanography of the east equatorial Pacific over the past 16 Myr and Pacific-Atlantic comparison: High resolution benthic foraminiferal $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ records at IODP Site U1337 [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 499: 185-196.
- [9] Drury A J, Lee G P, Gray W R, et al. Deciphering the state of the late miocene to early pliocene equatorial pacific [J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2018, 33 (3): 246-263.
- [10] Quade J, Cerling T E, Bowman J R. Development of Asian monsoon revealed by marked ecological shift during the latest Miocene in northern Pakistan [J]. *Nature*, 1989, 342 (6246): 163-166.
- [11] Cerling T E, Wang Y, Quade J. Expansion of C_4 ecosystems as an indicator of global ecological change in the late Miocene [J]. *Nature*, 1993, 361 (6410): 344-345.
- [12] Cerling T E, Harris J M, Macfadden B J, et al. Global vegetation change through the Miocene/Pliocene boundary [J]. *Nature*, 1997, 389 (6647): 153-158.
- [13] Holbourn A E, Kuhnt W, Clemens S C, et al. Late Miocene climate cooling and intensification of southeast Asian winter monsoon [J]. *Nature Communications*, 2018, 9 (1): 1584.
- [14] Kump L R, Arthur M A. Interpreting carbon-isotope excursions: Carbonates and organic matter [J]. *Chemical Geology*, 1999, 161 (1-3): 181-198.
- [15] Latorre C, Quade J, McIntosh W C. The expansion of C_4 grasses and global change in the late Miocene: Stable isotope evidence from the Americas [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1997, 146 (1-2): 83-96.
- [16] Behrensmeyer A K, Quade J, Cerling T E, et al. The structure and rate of late Miocene expansion of C_4 plants: Evidence from lateral variation in stable isotopes in paleosols of the Siwalik Group, northern Pakistan [J]. *GSA Bulletin*, 2007, 119 (11-12): 1486-1505.
- [17] Passey B H, Ayliffe L K, Kaakinen A, et al. Strengthened East Asian summer monsoons during a period of high-latitude warmth? Isotopic evidence from Mio-Pliocene fossil mammals and soil carbonates from northern China [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2009, 277 (3-4): 443-452.
- [18] Uno K T, Cerling T E, Harris J M, et al. Late Miocene to Pliocene carbon isotope record of differential diet change among East African herbivores [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108 (16): 6509-6514.
- [19] Fox D L, Honey J G, Martin R A, et al. Pedogenic carbonate stable isotope record of environmental change during the Neogene in the southern Great Plains, southwest Kansas, USA: Carbon isotopes and the evolution of C_4 -dominated grasslands [J]. *GSA Bulletin*, 2012, 124 (3-4): 444-462.
- [20] Dupont L M, Rommerskirchen F, Mollenhauer G, et al. Miocene to Pliocene changes in South African hydrology and vegetation in relation to the expansion of C_4 plants [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 375: 408-417.
- [21] Hoetzel S, Dupont L, Schefuß E, et al. The role of fire in miocene to pliocene C_4 grassland and ecosystem evolution [J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6 (12): 1027-1030.
- [22] Polissar P J, Rose C, Uno K T, et al. Synchronous rise of African C_4 ecosystems 10 million years ago in the absence of aridification [J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12 (8): 657-660.
- [23] Neupane P C, Gani M R, Gani N D, et al. Neogene vegetation shift in the Nepalese Siwalik, Himalayas: A compound-specific isotopic study of lipid biomarkers [J]. *The Depositional Record*, 2020, 6 (1): 192-202.
- [24] Feakins S J, Liddy H M, Tauxe L, et al. Miocene C_4 grassland expansion as recorded by the indus fan [J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2020, 35 (6): e2020PA003856.
- [25] Retallack G J. Cenozoic expansion of grasslands and climatic cooling [J]. *The Journal of Geology*, 2001, 109 (4): 407-426.
- [26] Herbert T D, Lawrence K T, Tzanova A, et al. Late Miocene global cooling and the rise of modern ecosystems [J]. *Nature Geoscience*, 2016, 9 (11): 843-847.
- [27] Sage R F, Sage T L, Kocacinar F. Photorespiration and the evolution of C_4 photosynthesis [J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2012, 63: 19-47.
- [28] Osborne C P. Atmosphere, ecology and evolution: what drove the Miocene expansion of C_4 grasslands? [J]. *Journal of Ecology*, 2008, 96 (1): 35-45.
- [29] Pagani M, Freeman K H, Arthur M A. Late miocene atmospheric CO_2 concentrations and the expansion of C_4 grasses [J]. *Science*, 1999, 285 (5429): 876-879.
- [30] Feakins S J. Pollen-corrected leaf wax D/H reconstructions of northeast African hydrological changes during the late Miocene [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2013, 374: 62-71.
- [31] Mejía L M, Méndez-Vicente A, Abrevaya L, et al. A diatom record of CO_2 decline since the late Miocene [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2017, 479: 18-33.
- [32] Sosdian S M, Greenop R, Hain M P, et al. Constraining the evolution of Neogene ocean carbonate chemistry using the boron isotope pH

- proxy [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 498: 362-376.
- [33] Zhou H R, Helliker B R, Huber M, et al. C₄ photosynthesis and climate through the lens of optimality [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115 (47): 12057-12062.
- [34] Kürschner W M, Van Der Burgh J, Visscher H, et al. Oak leaves as biosensors of late Neogene and early Pleistocene paleoatmospheric CO₂ concentrations [J]. *Marine Micropaleontology*, 1996, 27 (1-4): 299-312.
- [35] Royer D L. Stomatal density and stomatal index as indicators of paleoatmospheric CO₂ concentration [J]. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 2001, 114 (1-2): 1-28.
- [36] Retallack G J. A 300-million-year record of atmospheric carbon dioxide from fossil plant cuticles [J]. *Nature*, 2001, 411 (6835): 287-290.
- [37] Cerling T E. Carbon dioxide in the atmosphere; evidence from cenozoic and mesozoic paleosols [J]. *American Journal of Science*, 1991, 291 (4): 377-400.
- [38] Ekart D D, Cerling T E, Montañez I P, et al. A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate; Implications for paleoatmospheric carbon dioxide [J]. *American Journal of Science*, 1999, 299 (10): 805-827.
- [39] Da J W, Zhang Y G, Wang H T, et al. An Early Pleistocene atmospheric CO₂ record based on pedogenic carbonate from the Chinese loess deposits [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 426: 69-75.
- [40] Jasper J P, Hayes J M. A carbon isotope record of CO₂ levels during the late Quaternary [J]. *Nature*, 1990, 347 (6292): 462-464.
- [41] Pagani M, Zachos J C, Freeman K H, et al. Marked decline in atmospheric carbon dioxide concentrations during the Paleogene [J]. *Science*, 2005, 309 (5734): 600-603.
- [42] Zhang Y G, Pagani M, Liu Z H, et al. A 40-million-year history of atmospheric CO₂ [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2013, 371 (2001): 20130096.
- [43] Zeebe R E, Wolf-Gladrow D. CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes [M]. Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2001.
- [44] Foster G L, Lear C H, Rae J W B. The evolution of pCO₂, ice volume and climate during the middle Miocene [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 341-344: 243-254.
- [45] Foster G L. Seawater pH, pCO₂ and [CO₃²⁻] variations in the Caribbean Sea over the last 130 kyr: A boron isotope and B/Ca study of planktic foraminifera [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 271 (1-4): 254-266.
- [46] Rau G H, Takahashi T, Des Marais D J, et al. The relationship between $\delta^{13}\text{C}$ of organic matter and [CO₂(aq)] in ocean surface water: Data from a JGOFS site in the northeast Atlantic Ocean and a model [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56 (3): 1413-1419.
- [47] Sun B N, Dilcher D L, Beerling D J, et al. Variation in *Ginkgo biloba* L. leaf characters across a climatic gradient in China [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2003, 100 (12): 7141-7146.
- [48] Beerling D J, Royer D L. Fossil plants as indicators of the phanerozoic global carbon cycle [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2002, 30: 527-556.
- [49] Pagani M. The alkenone-CO₂ proxy and ancient atmospheric carbon dioxide [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2002, 360 (1793): 609-632.
- [50] Laws E A, Popp B N, Bidigare R R, et al. Controls on the molecular distribution and carbon isotopic composition of alkenones in certain haptophyte algae [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2001, 2 (1): 1006.
- [51] Hemming N G, Hanson G N. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56 (1): 537-543.
- [52] Beerling D J, Royer D L. Convergent cenozoic CO₂ history [J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4 (7): 418-420.
- [53] Greenop R, Foster G L, Wilson P A, et al. Middle Miocene climate instability associated with high-amplitude CO₂ variability [J]. *Paleoceanography*, 2014, 29 (9): 845-853.
- [54] Seki O, Foster G L, Schmidt D N, et al. Alkenone and boron-based Pliocene pCO₂ records [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 292 (1-2): 201-211.
- [55] Bartoli G, Hönisch B, Zeebe R E. Atmospheric CO₂ decline during the Pliocene intensification of Northern Hemisphere glaciations [J]. *Paleoceanography*, 2011, 26 (4): PA4213.
- [56] Foster G L, Royer D L, Lunt D J. Future climate forcing potentially without precedent in the last 420 million years [J]. *Nature Communications*, 2017, 8 (1): 14845.
- [57] Cui Y, Schubert B A, Jahren A H. A 23 m.y. record of low atmospheric CO₂ [J]. *Geology*, 2020, 48 (9): 888-892.
- [58] Raymo M E, Ruddiman W F. Tectonic forcing of late Cenozoic climate [J]. *Nature*, 1992, 359 (6391): 117-122.
- [59] Harrison T M, Copeland P, Hall S A, et al. Isotopic preservation of Himalayan/Tibetan uplift, denudation, and climatic histories of two molasse deposits [J]. *The Journal of Geology*, 1993, 101 (2): 157-175.
- [60] Ruddiman W F. *Earth's Climate: Past and Future* [M]. New York: W.H. Freeman & Sons, 2001.
- [61] O'Leary M H. Carbon isotopes in photosynthesis: Fractionation techniques may reveal new aspects of carbon dynamics in plants [J]. *BioScience*, 1988, 38 (5): 328-336.
- [62] Sage R F. Environmental and evolutionary preconditions for the origin and diversification of the C₄ photosynthetic Syndrome [J]. *Plant Biology*, 2001, 3 (3): 202-213.
- [63] Edwards E J, Osborne C P, Strömberg C A E, et al. The origins of C₄ grasslands: integrating evolutionary and ecosystem science [J]. *Science*, 2010, 328 (5978): 587-591.
- [64] Christin P A, Besnard G, Samaritani E, et al. Oligocene CO₂ decline promoted C₄ photosynthesis in grasses [J]. *Current Biology*, 2008, 18 (1): 37-43.
- [65] Ehleringer J R, Sage R F, Flanagan L B, et al. Climate change and the evolution of C₄ photosynthesis [J]. *Trends in Ecology & Evolution*, 1991, 6 (3): 95-99.

- [66] Freeman K H, Colarusso L A. Molecular and isotopic records of C₄ grassland expansion in the late miocene [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (9): 1439-1454.
- [67] An Z S, Huang Y S, Liu W G, et al. Multiple expansions of C₄ plant biomass in East Asia since 7 Ma coupled with strengthened monsoon circulation [J]. *Geology*, 2005, 33 (9): 705-708.
- [68] Andrae J W, Mcinerney F A, Polissar P J, et al. Initial expansion of C₄ vegetation in Australia during the late pliocene [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45 (10): 4831-4840.
- [69] Jia G D, Peng P, Zhao Q H, et al. Changes in terrestrial ecosystem since 30 Ma in East Asia: Stable isotope evidence from black carbon in the South China Sea [J]. *Geology*, 2003, 31 (12): 1093-1096.
- [70] France-Lanord C, Derry L A. Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from himalayan erosion [J]. *Nature*, 1997, 390 (6655): 65-67.
- [71] Dengler N G, Nelson T. Leaf structure and development in C₄ plants[M]//Sage R F, Monson R K. C₄ Plant Biology. Newbury Park, CA: Elsevier Inc., 1999, 4: 133-172.
- [72] Kanai R, Edwards G E. The biochemistry of C₄ photosynthesis[M]//Sage R F, Monson R K. C₄ Plant Biology. Newbury Park, CA: Elsevier Inc., 1999, 49: 87.
- [73] Hatch M D. C₄ photosynthesis: a unique blend of modified biochemistry, anatomy and ultrastructure [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Bioenergetics*, 1987, 895 (2): 81-106.
- [74] Sage R F, Wedin D A, LI M. The biogeography of C₄ photosynthesis: patterns and controlling factors[M]//Sage R F, Monson R K. C₄ Plant Biology. Newbury Park, CA: Elsevier Inc., 1999, 10: 313-376.
- [75] Keeley J E, Rundel P W. Fire and the Miocene expansion of C₄ grasslands [J]. *Ecology Letters*, 2005, 8 (7): 683-690.
- [76] Karp A T, Behrensmeier A K, Freeman K H. Grassland fire ecology has roots in the late Miocene [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115 (48): 12130-12135.
- [77] Bond W J, Keeley J E. Fire as a global 'herbivore': the ecology and evolution of flammable ecosystems [J]. *Trends in Ecology & Evolution*, 2005, 20 (7): 387-394.
- [78] Bond W J, Woodward F I, Midgley G F. The global distribution of ecosystems in a world without fire [J]. *New Phytologist*, 2005, 165 (2): 525-538.
- [79] Feakins S J, Levin N E, Liddy H M, et al. Northeast African vegetation change over 12 m. y. [J]. *Geology*, 2013, 41 (3): 295-298.
- [80] Quade J, Cerling T E. Expansion of C₄ grasses in the Late Miocene of Northern Pakistan: evidence from stable isotopes in paleosols [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1995, 115 (1-4): 91-116.
- [81] Dansgaard W. Stable isotopes in precipitation [J]. *Tellus*, 1964, 16 (4): 436-468.
- [82] Tauxe L, Feakins S J. A reassessment of the chronostratigraphy of late miocene C₃-C₄ transitions [J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2020, 35 (7): e2020PA003857.
- [83] Ehleringer J R, Cerling T E, Helliker B R. C₄ photosynthesis, atmospheric CO₂ and climate [J]. *Oecologia*, 1997, 112 (3): 285-299.
- [84] Lu J Y, Algeo T J, Zhuang G S, et al. The Early Pliocene global expansion of C₄ grasslands: A new organic carbon-isotopic dataset from the north China plain [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2020, 538: 109454.