中国科学: 地球科学 2016 年 第 46 卷 第 2 期: 141 ~ 155
SCIENTIA SINICA Terrae earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文 生物有机指标在气候和环境变化研究中的应用进展专题

中国酸碱度不同湖泊四醚脂类分布影响因素及对湖泊古环境重建的启示

党心悦[①②], 薛建涛[①], 杨欢[①②*], 谢树成[①②]

① 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074;
② 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074
* 通讯作者, E-mail: yhsailing@163.com

收稿日期: 2015-07-29; 接受日期: 2015-10-26; 网络版发表日期: 2016-01-28
中央高校基本科研业务费专项资金项目(编号: CUGL150812)、国家自然科学基金项目(批准号: 41330103)和高等学校学科创新引智计划项目(编号: B08030)资助

摘要 湖泊沉积物中甘油二烷基甘油四醚化合物(GDGTs)在记录陆地古气候方面有着重要作用. 然而, 这些化合物, 尤其是细菌支链 GDGTs(bGDGTs)异构体(5-, 6-甲基 bGDGTs)在中国不同酸碱性湖泊中的分布及其影响因素仍未可知. 本文通过对碱酸度不同的湖泊进行对比, 并结合其他环境变量, 调查了 GDGTs 各类化合物在中国中东部湖泊系统和西南酸性青海中的分布特征及其影响因素. 结果表明, 湖水含氧量能够影响湖泊古菌群落结构, 从而影响古菌 iGDGTs 的分布. GDGT-0/crenarchaeol 比值随着含氧量降低而增高, 表明厌氧的产甲烷古菌或混杂型泉古菌(MCG)与奇古菌相对含量受控于湖水含氧量. 含氧量较低的湖泊奇古菌贡献 GDGTs 化合物比例较小, 四醚指数 TEX_{86} 不能用来重建表层湖水温度. 与土壤不同的是, 湖水 pH 并不会影响古菌 iGDGTs 和细菌 bGDGTs 的相对含量, 但在单一湖泊, 如腾冲青海中, 古菌与细菌的相对含量($R_{i/b}$)与水深相关. 虽然这些湖泊中细菌 bGDGTs 的甲基化指数(MBT′)与年均大气温度(MAT)和 pH(或年均降雨量)相关, 环化指数(CBT)仅与 pH 相关, 但基于 5-甲基 bGDGTs 的 MBT'_{5ME} 与 MAT 的关系并不明显, 反而是表征 6-甲基 bGDGTs 甲基化程度的 MBT'_{6ME} 与 MAT 更相关. 与全球土壤相似, 湖泊中 5-, 6-甲基 bGDGTs 的相对含量也主要受 pH 影响. 因此, 6-甲基 bGDGTs 的相对含量(IR)或 CBT′可以作为潜在的湖泊 pH 计. 但在较小 pH 梯度下, IR 和 CBT′两个指标可能受其他环境因子, 如温度等的影响.

关键词 GDGTs, 湖泊, 6-甲基bGDGTs, pH, IR

中文引用格式: 党心悦, 薛建涛, 杨欢, 谢树成. 2016. 中国酸碱度不同湖泊四醚脂类分布影响因素及对湖泊古环境重建的启示. 中国科学: 地球科学, 46: 141–155, doi: 10.1360/N072015-00297
英文引用格式: Dang X Y, Xue J T, Yang H, Xie S C. 2016. Environmental impacts on the distribution of microbial tetraether lipids in Chinese lakes with contrasting pH: Implications for lacustrine paleoenvironmental reconstructions. Sci China Earth Sci, doi: 10.1007/s11430-015-5234-z

© 2016《中国科学》杂志社

1 引言

与海洋相比, 湖泊的沉积速率更快, 湖泊沉积物可以灵敏地将气候变化信息记录下来, 从而为高分辨率的古气候重建提供基础(Castañeda和Schouten, 2011). 同时, 一些湖泊底部湖水保持永久性或季节性缺氧环境, 使有机质得到更好的保存, 湖泊沉积物因而成为开展有机地球化学研究的理想载体. 目前已有许多关于湖泊有机地化的研究(侯居峙, 2010; Zhang等, 2013, 2014), 并且通过不同地区的湖泊钻孔所重建的连续的、高分辨率的古气候变化, 为我们提供了丰富的可进行全球古气候对比的材料(Brigham-Grette等, 2007; Fritz等, 2007; Hodell等, 2008; Litt等, 2009; Fawcett等, 2011; Woltering等, 2011). 然而, 由于湖泊的各种参数, 如物理(大小规模、深度、盆地地貌和流域所在地的特殊性等)、化学(温度、盐度、pH、含氧量、氧化还原电位ORP和电导率等)等空间差异性极大(Castañeda和Schouten, 2011), 使得研究湖泊系统时需要建立适用于湖泊的环境代用指标, 或探究已有指标的适用性及指标所响应的环境因子.

近年来, 甘油二烷基甘油四醚化合物(GDGTs, 结构见图1)得到越来越多的关注. 该类化合物分布广泛, 在土壤(Xie等, 2015), 泥炭(周浩达等, 2011), 河流(Wu等, 2013, 2014; Wang等, 2015), 海洋(Hu等, 2012; Zhou等, 2014; Dong等, 2015), 湖泊(Wang等, 2012, 2013, 2014)中均有报道. 古菌是GDGTs主要来源之一, 其合成的GDGTs具有类异戊二烯结构(iGDGTs, 结构见图1). 大部分古菌类群都可合成iGDGTs, 其中crenarchaeol被认为是奇古菌Thaumarchaeota的标志物(Sinninghe Damsté等, 2002; Schouten等, 2008a, 2008b; Pitcher等, 2011), 而GDGT-0的来源则比较广泛, 如一些极端嗜热的泉古菌及广古菌(Huber等, 1995)、生活于常温条件下的奇古菌(Sinninghe Damsté等, 2002; Pitcher等, 2011)、产甲烷古菌(Koga等, 1993, 1998; Bauersachs等, 2015)和厌氧甲烷氧化菌ANME(Pancost等, 2001). 基于iGDGTs建立的指标四醚指数TEX_{86}与海洋(Schouten等, 2002; Kim等, 2008)、湖泊(Powers等, 2004, 2010; Blaga等, 2009)表层温度线性相关, 并且已经成功应用于湖泊沉积环境(Powers等, 2005; Tierney等, 2008, 2010a; Woltering等, 2011). 但是TEX_{86}的影响因素也有很多, 除了陆源输入中古菌GDGTs的贡献可能影响TEX_{86}外(Weijers等, 2006), 甲烷厌氧氧化区域(AOM)由于

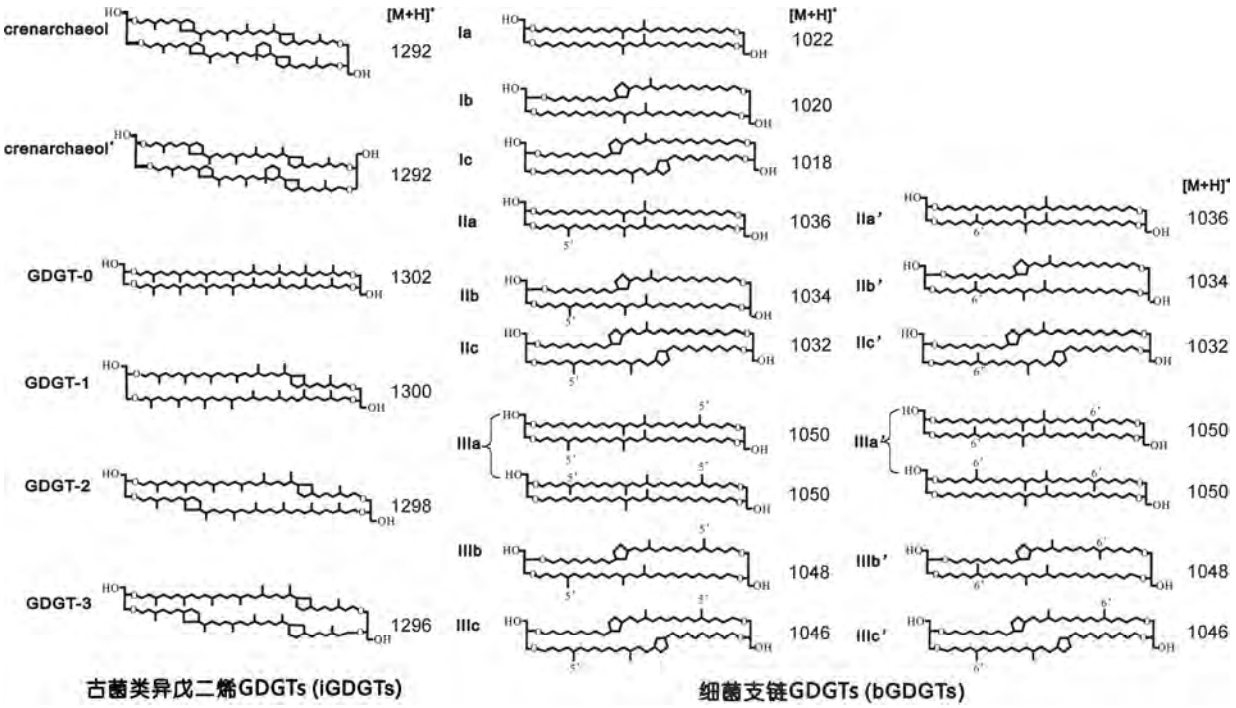

图 1 中国湖泊表层沉积物中 GDGTs 的结构及其对应的质子化分子质核比

ANME的贡献也会使得TEX_{86}值明显偏离其记录的水柱温度值(Zhang等, 2011). 非AOM区沉积物中产甲烷古菌在产生GDGT-0的同时还会贡献少量的GDGT-1~3, 从而影响TEX_{86}所重建的温度值(Bauersachs等, 2015). 因而, TEX_{86}并不是对所有湖泊都适用, 需要对具体湖泊进行深入的现代过程研究.

此外, 细菌也会产生结构相似的另一系列GDGTs, 即支链GDGTs(bGDGTs, 结构见图1)(Sinninghe Damsté等, 2000). 虽然目前环境体中其来源还没有完全确定, 但多数研究认为它们其中一个来源可能是某些厌氧异养的酸杆菌(Weijers等, 2009, 2010; Sinninghe Damsté等, 2011). Weijers等(2007)发现全球土壤中bGDGTs的甲基化指数(MBT)与年均大气温度MAT及土壤pH有关, 而环化指数(CBT)仅与土壤pH有关, 因此建立了MBT/CBT(或MBT′/CBT; Peterse等, 2012)指标用于MAT和pH的重建. 该指标也很快地用于湖泊环境的研究中(Blaga等, 2009; Tierney和Russell, 2009; Tierney等, 2010c; Bechtel等, 2010; Zink等, 2010; Sun等, 2011; Loomis等, 2012), 但是也存在一些问题, 如bGDGTs产生的季节性差异、陆源输入与湖泊原生bGDGTs的混源问题、湖泊间区域性差异明显等, 说明应用MBT′/CBT指标到湖泊时需要具体湖泊具体对待. 同时, 由于湖泊环境的复杂性, 一些其他环境因子对指标的影响也急需查明(Xie和Yin, 2014).

随着色谱技术的发展, Zech等(2012)发现了含六个甲基的bGDGTs(*m*/*z* 1050)有一个后馏出的异构体. 而De Jonge等(2013)首次应用硅胶柱分离并鉴定了II, III系列中每个化合物后洗脱出的异构体, 表明这些异构体在ω/α6位上带有甲基, 而非以前认为的ω/α5位(结构见图1). 紧接着, De Jonge等(2014a)通过研究湖泊、河流、土壤中5-, 6-甲基bGDGTs的相对变化发现水体中的bGDGTs主要是自生的. 随后De Jonge等(2014b)在对全球表层土壤的研究中发现, 6-甲基bGDGTs的相对含量与pH密切相关, 并指出MBT′/CBT指标在干旱、碱性地区有较大误差可能是由于主要受pH影响的6-甲基bGDGTs的加入造成的, 同时发现MBT'_{5ME}与温度的关系比传统的MBT′更好, 另外提出了用于更好地重建pH的指标, 即CBT′. 同样, Yang等(2015)在神农架土壤中也发现主要是pH在控制6-甲基bGDGTs在整个细菌bGDGTs中的比例. 最近, Weber等(2015)发现瑞士湖中除了已知的5-, 6-甲基bGDGTs还存在一个新的六个甲基的异构体, 并通过$\delta^{13}C$的测定认为它们是湖泊自生产物. 然而, 除此之外, 湖泊中bGDGTs异构体的其他有关研究还鲜有报道. 为了调查湖泊中各种环境因子对GDGTs分布, 尤其是对bGDGTs异构体的影响, 本文选取了中国一些碱性湖泊与典型酸性湖泊云南腾冲青海作对比, 并结合其他环境变量, 拟揭示酸碱条件下古菌和细菌GDGTs对环境因子响应的差异, 为这些湖泊中的古环境重建提供基础.

2 材料及方法

2.1 采样信息

本文沿长江中下游及东部沿海地区采集了一系列湖泊中心表层沉积物(图2), 分别为洪湖、梁子湖、龙感湖、武昌湖、菜子湖、巢湖、石臼湖、长荡湖、阳澄湖、高邮湖、洪泽湖、骆马湖、微山湖、独山湖、东平湖、衡水湖和白洋淀(表1). 这些湖泊水体均为碱性(pH均在8.5左右变动), 但跨越不同纬度(29°53.8′~38°55.6′N), 有着天然的年均大气温度梯度. 同时, 在上述湖泊对应的年均大气温度梯度范围之内选取了一个酸性的湖泊作对比, 即云南腾冲青海(25°7.9′N, 98°34.4′E; 图2), 并根据湖水深度的不同, 共采集8个样品.

采样使用彼得森MY-051抓斗式湖泊底泥采样器, 每一个采样点取三次底泥, 每次仅取表层3 cm的沉积物, 并混合作为一个样品. 样品采集后用500℃温度下烧过的锡箔纸包好, 低温保存并迅速运回实验室. 所有样品均–20℃冷藏保存直到实验萃取.

2.2 环境变量

各个湖泊的年均大气温度、年均降雨量数据来自中国气象科学数据共享服务网(http: //cdc.cma.gov.cn/). pH为湖水的实测值, 使用的pH计精度为0.01, 其中腾冲青海的样品除了测定湖水pH之外, 并现场测量了每个沉积物的pH, 所有pH均为测量3次的平均值. 湖水氧化还原电位ORP、含氧量和电导率均由多参数数字化分析仪(HQ30d)测量得到, 每个参数均测三次取平均值作为最终值. 湖水深度由采样时使用的彼得森MY-051采样器上的示数直接得到.

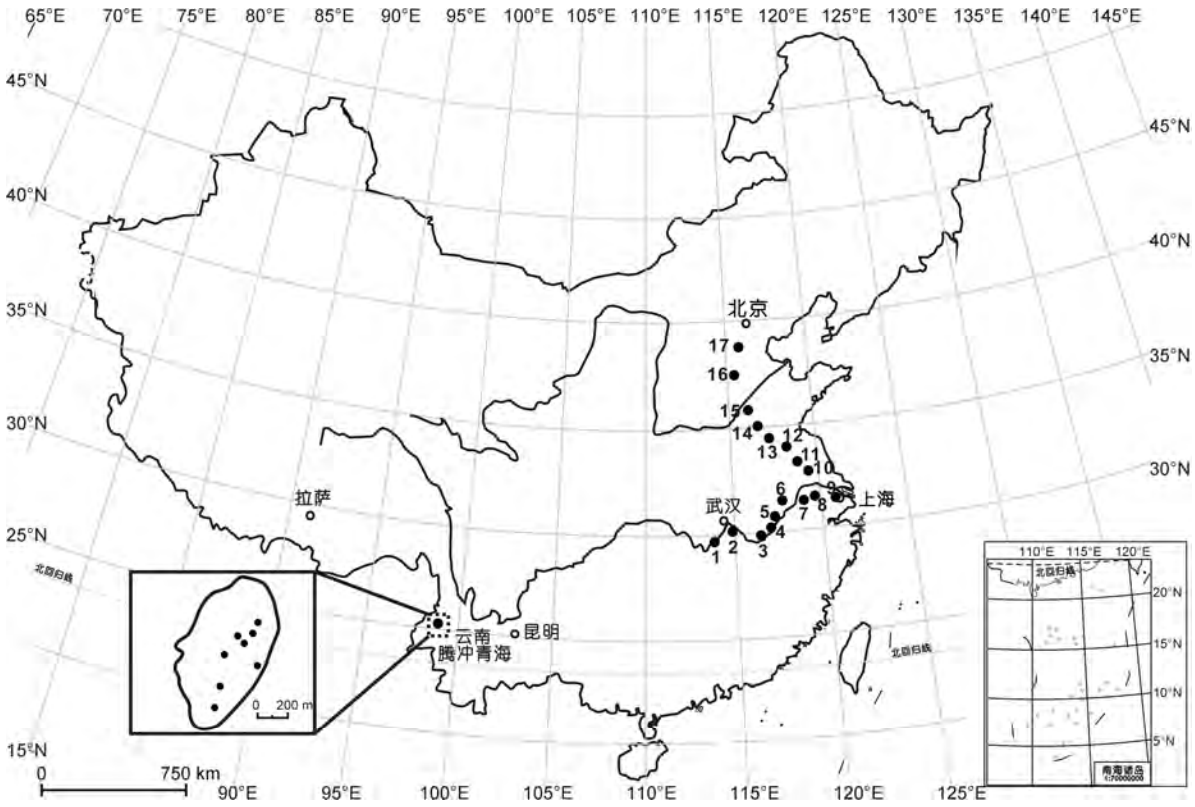

图 2　采样区域概况

黑色圆点为采样点

2.3　脂类提取

样品冷冻干燥之后, 研磨至60目. 取5~10 g样品, 用30 mL二氯甲烷和甲醇的混合液(9∶1, v/v)充分混合震荡, 并在超声振荡器中超声30 min, 离心后收集上层清液. 将以上步骤重复5次, 每次得到的上层清液合并在一起, 用旋转蒸发仪浓缩至1~2 mL, 转移至小瓶中并用氮气吹干. 在总提取脂类中加入3 mL浓度为1 mol/L的氢氧化钾甲醇溶液(其中溶剂为甲醇和水的混合溶液; 95∶5, v/v), 并在80℃的温度下密封加热2 h, 随后用正己烷萃取至少6次, 每次2 mL, 合并得到中性组分. 浓缩后通过硅胶柱分别用正己烷、甲醇将中性组分分为非极性、极性组分(Yang等, 2014a). 将含有GDGTs的极性组分浓缩至1~2 mL, 并通过0.45 μm的PTFE滤膜除去颗粒物质, 后用氮气吹干, –20℃冷藏保存直到液相色谱-质谱仪(LC-MS/MS)分析检测.

2.4　GDGTs 检测及指标计算

样品使用Agilent 1200 HPLC, 6460A三重四级杆质谱仪(LC-MS/MS)进行检测. 上述极性组分采用Yang等(2015)的测试方法, 即溶解于300 μL的正己烷: 乙酸乙酯(84∶16, v/v)的混合溶液中, 从中吸取10 μL注射进仪器分析. GDGTs的分离通过两根连接的硅胶柱(150 mm×2.1 mm, 1.9 μm, Thermo Finnigan; USA)实现, 并使柱温保持在40℃. 由于乙酸乙酯比一般常用的异丙醇极性略低, 有利于5-, 6-甲基bGDGTs的分离, 因此使用乙酸乙酯作为流动相之一. 整个液相色谱分离过程的洗脱梯度为: 0~5 min, 维持84%的正己烷(A): 16%的乙酸乙酯(B); 5~65 min的过程中A/B由84/16逐渐变为82/18; 随后21 min内变为100%的乙酸乙酯, 维持4 min用于冲洗柱子; 最后变回84/16的A/B并维持30 min. 整个过程中, 液相流速始终保持在0.2 mL min^{-1}. GDGTs离子化在大气压化学离子源(APCI)中进行, APCI/MS条件为雾化器压力60 psi, 雾化温度400℃, 干燥气(N_2), 流速6 L min^{-1}, 温度200℃, 毛细管电压3500 V, 电晕电流5 μA (~3200V), 并采用单离子扫描模式(SIM), 扫描质核

表 1 采样信息及环境变量 [a)]

序号	样品编号	采样地	坐标	水深 (m)	pH	氧化还原电位 (mV)	含氧量 (mg L^{-1})	电导率 (μs cm^{-1})	年均大气温度 (℃)	年均降雨量 (mm)
1	HH-1	洪湖	29°53.8′N 113°25.2′E	2.8	8.7	220.4	8.9	330.0	16.6	1174.0
2	LZH-1	梁子湖	30°13.8′N 114°37.0′E	3.0	8.7	214.8	8.8	201.5	17.0	1330.0
3	LGH-1	龙感湖	29°54.5′N 116°06.3′E	3.2	8.6	199.0	8.7	252.0	17.2	1383.7
4	WCH-1	武昌湖	30°16.0′N 116°41.3′E	3.5	8.3	193.8	8.7	117.4	16.8	1407.9
5	CZH-2	菜子湖	–	3.3	8.6	204.1	8.9	166.5	15.9	1251.9
6	CH-1	巢湖	31°35.7′N 117°44.3′E	4.2	8.7	167.1	8.8	288.0	16.0	1098.9
7	SJH-1	石臼湖	31°29.9′N 118°56.3′E	3.3	8.8	204.0	8.9	216.2	15.7	1046.0
8	CDH-1	长荡湖	31°37.5′N 119°34.2′E	1.4	8.3	169.4	10.0	459.0	15.3	1078.1
9	YCH-1	阳澄湖	31°26.3′N 120°47.6′E	1.9	8.4	198.4	8.7	681.0	16.0	1100.0
10	GYH-3	高邮湖	32°48.5′N 119°20.9′E	2.0	8.7	189.1	9.7	441.0	14.8	1000.0
11	HZH-2	洪泽湖	33°18.9′N 118°45.9′E	2.5	8.4	215.2	9.2	446.0	14.0	1000.0
12	LMH-2	骆马湖	34°04.0′N 118°09.5′E	3.2	8.5	242.4	9.3	481.0	13.8	937.6
13	WSH-2	微山湖	34°38.4′N 117°16.8′E	1.9	8.2	202.1	9.0	1256.0	14.2	823.7
14	DSH-3	独山湖	35°04.9′N 116°44.3′E	2.4	8.6	196.7	7.8	1324.0	13.7	–
15	DPH-2	东平湖	35°57.8′N 116°11.9′E	3.2	8.8	223.6	9.4	744.0	13.3	681.2
16	HSH-2	衡水湖	37°38.5′N 115°37.8′E	4.7	8.6	168.9	9.2	1184.0	12.7	510.3
17	BYD-3	白洋淀	38°55.6′N 115°59.4′E	2.2	8.2	227.3	8.9	899.0	12.8	528.6
	tc-1	腾冲青海	25°07.9′N 98°34.4′E	0.8	6.6	237.0	7.1	12.0	14.7	1425.0
	tc-2	腾冲青海	25°07.9′N 98°34.4′E	1.0	6.6	258.1	7.3	11.9	14.7	1425.0
	tc-3	腾冲青海	25°07.9′N 98°34.4′E	1.4	6.6 (6.3)	221.6	7.5	11.8	14.7	1425.0
	tc-4	腾冲青海	25°07.8′N 98°34.4′E	2.0	6.6 (6.5)	233.9	7.6	11.8	14.7	1425.0
	tc-5	腾冲青海	25°07.8′N 98°34.3′E	4.4	6.7 (6.3)	224.7	7.6	11.8	14.7	1425.0
	tc-6	腾冲青海	25°07.7′N 98°34.3′E	5.1	6.6 (6.2)	248.7	7.5	11.9	14.7	1425.0
	tc-7	腾冲青海	25°07.7′N 98°34.3′E	6.1	6.7 (6.3)	229.1	7.7	11.8	14.7	1425.0
	tc-8	腾冲青海	25°07.8′N 98°34.4′E	3.0	6.8 (6.4)	165.1	8.2	11.8	14.7	1425.0

a) 水深代表采样点距表层水的深度; 青海pH表示为: 湖水pH(沉积物pH); "–"表示数据不可得

比(*m*/*z*)为1302, 1300, 1298, 1296, 1292, 1050, 1048, 1046, 1036, 1034, 1032, 1022, 1020和1018.

环化指数(CBT)和甲基化指数(MBT或MBT′)(Weijers等, 2007; Peterse等, 2012)分别通过以下公式计算得到

$$\mathrm{CBT}=-\log[(\mathrm{Ib}+\mathrm{IIb}+\mathrm{IIb}')/(\mathrm{Ia}+\mathrm{IIa}+\mathrm{IIa}')], \quad (1)$$

$$\mathrm{MBT}=(\mathrm{Ia}+\mathrm{Ib}+\mathrm{Ic})/(\mathrm{Ia}+\mathrm{Ib}+\mathrm{Ic}+\mathrm{IIa}+\mathrm{IIa}'+\mathrm{IIb}+\mathrm{IIb}'+\mathrm{IIc}+\mathrm{IIc}'+\mathrm{IIIa}+\mathrm{IIIa}'+\mathrm{IIIb}+\mathrm{IIIb}'+\mathrm{IIIc}+\mathrm{IIIc}'), \quad (2)$$

$$\mathrm{MBT}'=(\mathrm{Ia}+\mathrm{Ib}+\mathrm{Ic})/(\mathrm{Ia}+\mathrm{Ib}+\mathrm{Ic}+\mathrm{IIa}+\mathrm{IIa}'+\mathrm{IIb}+\mathrm{IIb}'+\mathrm{IIc}+\mathrm{IIc}'+\mathrm{IIIa}+\mathrm{IIIa}'), \quad (3)$$

基于5-甲基bGDGTs的$\mathrm{CBT}_{5\mathrm{ME}}$和$\mathrm{MBT}'_{5\mathrm{ME}}$(De Jonge等, 2014b)由以下公式计算:

$$\mathrm{CBT}_{5\mathrm{ME}}=-\log[(\mathrm{Ib}+\mathrm{IIb})/(\mathrm{Ia}+\mathrm{IIa})], \quad (4)$$

$$\mathrm{MBT}'_{5\mathrm{ME}}=(\mathrm{Ia}+\mathrm{Ib}+\mathrm{Ic})/(\mathrm{Ia}+\mathrm{Ib}+\mathrm{Ic}+\mathrm{IIa}+\mathrm{IIb}+\mathrm{IIc}+\mathrm{IIIa}). \quad (5)$$

相似地, 基于6-甲基bGDGTs的CBT_{6ME}和MBT'_{6ME}(De Jonge等, 2014b)计算公式为

$$CBT_{6ME}=-\log[(Ib+IIb')/(Ia+IIa')], \quad (6)$$

$$MBT'_{6ME}=(Ia+Ib+Ic)/(Ia+Ib+Ic+IIa'+IIb'+IIc'+IIIa'). \quad (7)$$

用于反映干旱化的指标$R_{i/b}$(Xie等, 2012)计算公式如下:

$$R_{i/b}=\Sigma iGDGTs/\Sigma bGDGTs. \quad (8)$$

另外, 异构体相对比例$IR_{x'}$用于表示6-甲基bGDGTs的相对含量(De Jonge等, 2014a), 其计算公式为

$$IR_{x'}=x'/(x'+x), \quad (9)$$

式中, x表示IIIa, IIa, IIIb, IIb, IIIc或IIc的含量, x'代表IIIa′, IIa′, IIIb′, IIb′, IIIc′或IIc′的含量.

3 结果与讨论

3.1 GDGTs 在酸性碱性湖泊中的分布特征

本研究所有湖泊样品中均检测到较为丰富的GDGTs(图3, 网络版附表1(http://earth.scichina.com)). 整体来说, 细菌bGDGTs的总含量均高于古菌*i*GDGTs, 且不随湖泊酸碱性的变化而发生明显的改变, 古菌iGDGTs占总GDGTs含量的平均比例为22.9%, 细菌bGDGTs占77.1%. 古菌iGDGTs中普遍以GDGT-0占优势(图3(a), (b)), 大多数样品GDGT-0甚至可达古菌iGDGTs含量的90%以上. 然而, 有个别湖泊例外, 如洪泽湖和高邮湖, GDGT-0仅占古菌iGDGTs的39.5%和47.1%, 而crenarchaeol则占41.1%和36.3%. 由于这两个湖泊pH较之其他碱性湖泊并没有出现明显的改变, 因而这种差异可能与湖水的酸碱性无关.

细菌bGDGTs的分布则随着湖水pH不同而有明显的差别(图3(c), (d)). 酸性湖泊中, 主要以不含环的化合物为主, 尤其是Ia, 平均可占总细菌bGDGTs总量的48.8%, 而含环的化合物相对含量却普遍少很多, 有的甚至低于检测限; 碱性湖泊中, 含环的化合物相对含量有所提升, 主要以Ia, Ib, IIa和6-甲基bGDGTs IIa′为主. 值得注意的是, 相对于酸性湖泊, 碱性湖泊中6-甲基bGDGTs的相对含量明显升高. 而Weber等(2015)检测到的湖泊新异构体, 在本文样品中并没有检测到, 这可能是因为那种异构体是灰岩地区湖泊的特殊产物, 而本文湖泊流域内均没有灰岩.

3.2 含氧量对古菌 GDGTs 分布的影响

湖泊中古菌GDGTs分布的差异主要体现在

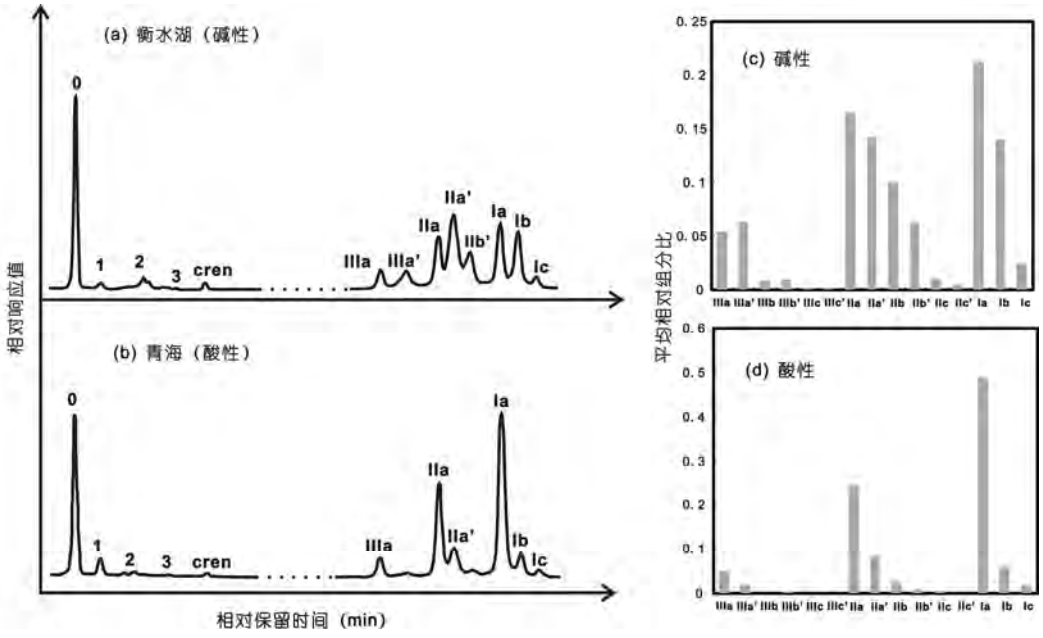

图 3 选取的碱性湖泊(衡水湖, pH=8.6; (a))和酸性湖泊(腾冲青海, pH 6.6; (b))基峰色谱图及所有碱性湖泊(c)和腾冲青海湖(d)bGDGTs 平均组分比含量对比图

GDGT-0和crenarchaeol相对含量的变化上, 且与湖水pH的变化没有明显的关系, 因而这种分布的变化应该是受其他环境因子影响的结果. 如前所述, GDGT-0的来源较多, 但在陆相水生环境中, 厌氧的产甲烷古菌是其主要生物源(Koga等, 1993, 1998; Blaga等, 2009; Bechtel等, 2010); 而crenarchaeol一般认为是奇古菌的生物标志化合物, 代表着有氧代谢(Sinninghe Damsté等, 2002; Schouten等, 2008a, 2008b; Pitcher等, 2011). 如果GDGT-0相对含量较多, 可能说明湖泊中厌氧的古菌占主导, 产甲烷古菌的生长环境(如湖泊沉积物等)整体较为缺氧; 反之则说明湖泊中仍存在相当含量的好氧古菌, 且湖水的含氧状况较为良好能够支持较大生物量的奇古菌生存. 这表明湖泊含氧量可能是控制古菌iGDGTs分布的一个潜在的重要因素.

随着含氧量的变化, GDGT-0和crenarchaeol的含量均有明显改变: GDGT-0的含量由0.001变为2.1 μg g^{-1}, crenarchaeol的含量则在0.001~0.04 μg g^{-1}变动. GDGT-0的含量与湖水含氧量呈显著的负相关关系(R^2=0.73, P<0.01), 说明GDGT-0的含量可能对湖泊含氧情况有很好的指示作用. 然而, 主要来自于好氧奇古菌的crenarchaeol其含量却同样随着含氧量的增高而降低(R^2=0.71, P<0.01). 这可能由于湖水含氧量低时, 富营养化的水体中微生物厌氧氨化作用增强, 释放出更多的NH_4^+, 而产crenarchaeol的奇古菌主要是通过氧化NH_4^+的自养方式生存(Leininger等, 2006; Zhang等, 2010), 因而含氧量低的湖泊中crenarchaeol的含量反而高.

本文数据显示, 在各个环境因子中(pH, MAT, 水深, 氧化还原电位, 含氧量和电导率), 仅有含氧量对GDGT-0/crenarchaeol存在有规律的影响. 但由于洪湖这个异常点的存在, 使得含氧量与GDGT-0/crenarchaeol比值之间的相关系数并不高, 如果去掉该异常点, 两者的相关性变得相对显著(图4(a); R^2=0.40, P<0.01). 洪湖的异常之处在于: 除此之外的其他湖泊中, GDGT-0/crenarchaeol比值均在0.96~55.1变化, 而洪湖却高达235.3, 如果说这样的高值是由于洪湖的极端缺氧导致的, 但是对比洪湖与其他湖泊, 其含氧量并不是很低(洪湖: 8.9 mg L^{-1}, 其他湖泊: 7.1~10.0 mg L^{-1}). 对于这种异常, 可能的原因有: (1) 野外测量的含氧量是瞬时的, 而沉积物中提取的iGDGTs是一个长期积累的结果, 可能洪湖在更多的时候是比较缺氧的; (2) 也可能由于测量的是偏表层的湖水, 而在深部、甚至沉积物中存在大量的厌氧古菌; (3) 或者因为洪湖中的古菌群落结构可能并不是以产甲烷古菌为主导, 而是由其他生物源作为GDGT-0的主要贡献者. GDGT-0的来源除了上文所提及的几种古菌之外, 还有研究发现在东非Challa湖的深层水中存在大量的未培养的泉古菌group 1.2及混杂型泉古菌类群(MCG), 可能是GDGT-0的主要来源(Buckles等, 2013). 因此洪湖的古菌群落可能由泉古菌group 1.2或MCG占优势而非产甲烷古菌, 并贡献了大量的GDGT-0, 这样异常的群落结构导致了洪湖的离散.

同时, 长荡湖同样也有类似的情况, 其含氧量为10.0 mg L^{-1}, 但却含有含量相对较高的GDGT-0, 其GDGT-0/crenarchaeol比值达到51.5, 长荡湖的古菌

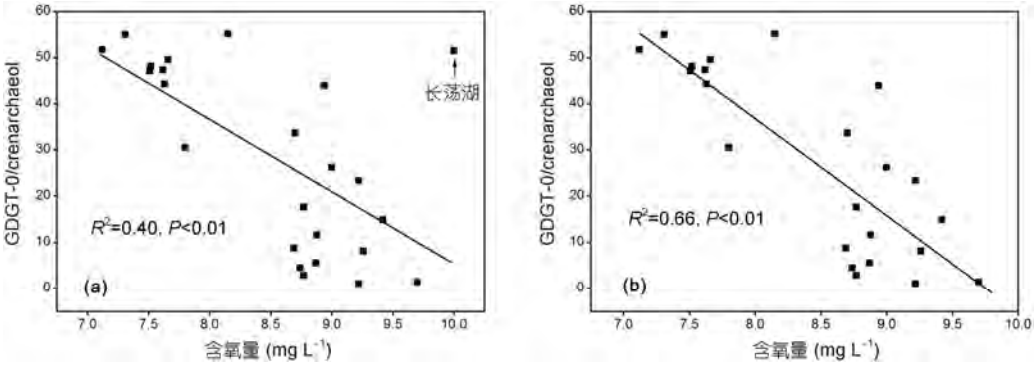

图 4　GDGT-0/crenarchaeol 与湖水含氧量散点图

(a) 去掉洪湖的结果; (b) 去掉洪湖和长荡湖的结果

DNA数据(未发表数据)显示其中MCG可占古菌基因拷贝数的33.6%, 而产甲烷古菌仅占18.1%, 进一步证明了长荡湖中高含量的GDGT-0可能不全来自于产甲烷菌, 因此有别于在其他湖泊中观察到的含氧量与GDGT-0/crenarchaeol比值呈显著负相关的情况. 如果上述关系中再剔除长荡湖, 含氧量与GDGT-0/crenarchaeol之间的相关系数可明显提升到0.66(图4(b)). 由于所测定的含氧量来自于湖泊水体, 且所研究的湖泊水深都较浅(<6 m), 这表明这些湖泊水体尽管含氧量有差别, 但基本是富氧的水体, 产甲烷古菌等厌氧类群不能生活在水体中, 主要的GDGT-0仍然来自于相对厌氧的湖泊沉积物中. 水体中的氧气含量会影响表层沉积物中的氧气含量, 从而对厌氧古菌类群的比例调控起着关键性的作用.

上述结果表明, 湖水含氧量会影响湖泊古菌的群落结构, 从而影响古菌GDGTs的分布. 由于产甲烷古菌不仅产生GDGT-0, 也会贡献少量的GDGT-1~3 (Koga等, 1993, 1998; Bauersachs等, 2015), 从而会影响TEX_{86}的计算, 导致用该指标重建出不可信的温度值. 事实上, 除了某些湖泊(高邮湖等)可能由过多的陆源输入带入了相对较多的GDGT-3和crenarchaeol′(Sinninghe Damsté等, 2012), 从而得到了偏大的TEX_{86}值之外, 在一些GDGT-0/crenarchaeol较大的湖泊(青海、阳澄湖和石臼湖等)中得到的TEX_{86}值确实偏小, 所以也重建出了比实际明显偏低的温度值. 因此, 湖水含氧量的变化还会对TEX_{86}在湖泊中的应用有一定的影响.

3.3 湖水深度对湖泊 GDGTs 分布的影响

青海湖GDGTs研究结果表明, 沉积物中crenarchaeol相对含量变化明显受控于水深, 可以作为湖水深度的指示计(Wang等, 2014). 然而, 本文数据显示, 不论是crenarchaeol的绝对含量还是相对含量, 均与湖水深度不相关(R^2=0.04, P=0.37; R^2=0.00, P=0.96). 这可能是由于本文涉及到的湖泊均属浅水湖, 湖水深度变化不大, 对crenarchaeol含量的影响不显著导致的.

值得注意的是, 腾冲青海中的$R_{i/b}$与水深有很好的正相关关系(图5; R^2=0.80, P<0.01). 前人研究发现, 土壤古菌iGDGTs和细菌bGDGTs的相对含量与土壤pH有着密切的关系(Weijers等, 2006; Yang等, 2012),

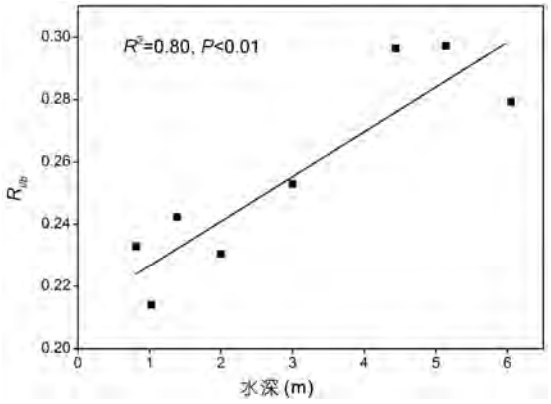

图 5 云南腾冲青海古菌 *i*GDGTs 与细菌 bGDGTs 比值 $R_{i/b}$ 与水深显著正相关关系

并建立了指标$R_{i/b}$用以反映气候干旱化事件(Xie等, 2012; Yang等, 2014). 然而本文湖泊数据显示, 古菌和细菌GDGTs的相对含量$R_{i/b}$在酸性和碱性湖泊中并没有明显的差别. 在pH平均为8.5的碱性湖泊中, $R_{i/b}$的变化范围为0.11~0.39, 而对于偏酸性的青海(pH 6.6), 其$R_{i/b}$平均为0.26. 土壤中$R_{i/b}$变化可能主要受控于土壤中的可利用水含量, 从而影响土壤的氧化还原状况, 而年均降雨量(MAP)则是土壤湿度的长期平均表现, 且土壤pH和MAP往往是同步变化的, 因而在土壤中, $R_{i/b}$显得既受pH影响也受MAP的影响(Xie等, 2012; Yang等, 2014b); 但是对于湖泊这种常年有水的环境, 水的影响则不那么重要, 所以湖泊中的$R_{i/b}$与pH的变化没有明显关系.

腾冲青海$R_{i/b}$与水深存在显著正相关关系可能的解释是, 水越深, 离岸越远, 陆源输入的bGDGTs越少. 然而, 如果加入其他湖泊的数据, 上述相关性则会降低甚至消失. 这可能是因为湖泊环境的影响因素过于复杂, 区域性明显, 湖泊之间差别很大, $R_{i/b}$与水深的关系仅在环境相似的生境内存在.

3.4 环境因子对 MBT′/CBT 指标的影响

本文研究所涉及的碱性湖泊, 均保持较为相似的pH, 同时跨越不同纬度, 拥有不同的年均温度, 可以很好地排除pH的干扰, 从而探究温度及其他因子对指标的影响. 与土壤相似的是, 湖泊MBT′与MAT有很好的正相关关系(图6(a); R^2=0.64, P<0.01), 而CBT与MAT之间不存在相关关系(R^2=0.10, P=0.22). MBT′与其他环境因子(水深、氧化还原电位和含氧量)

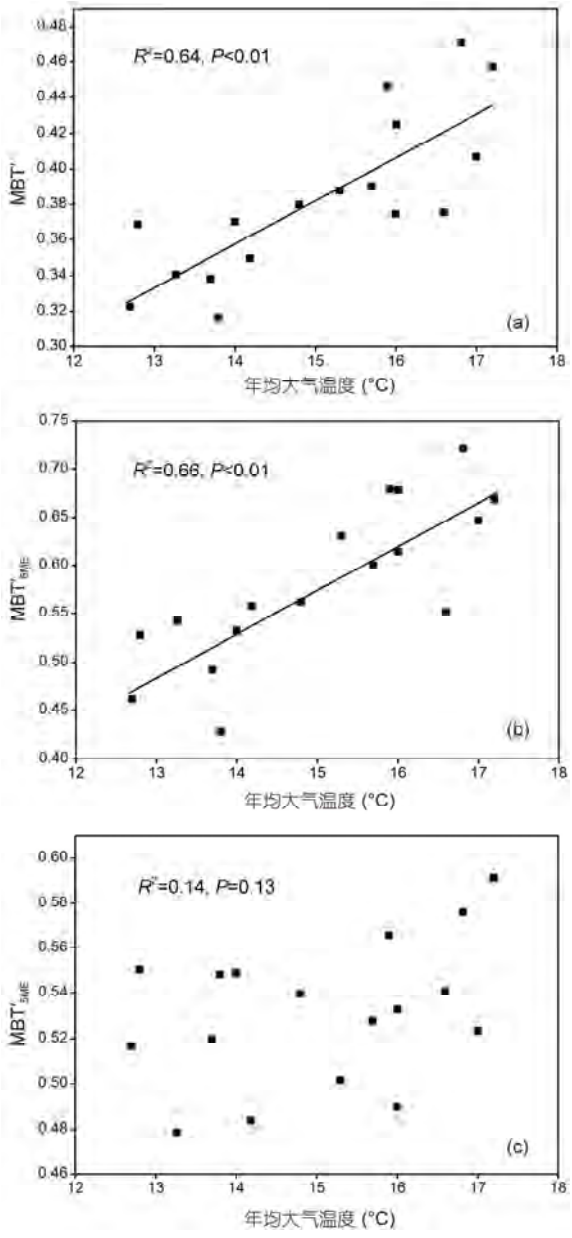

图 6　MBT′与年均大气温度(MAT)关系图

(a) MBT′与 MAT; (b) 基于 6-甲基 bGDGTs 的 MBT′$_{6ME}$ 与 MAT; (c) MBT′$_{5ME}$ 与 MAT

的相关性都不显著, 而却与电导率有一定的相关性(R^2=0.53), 这可能是由电导率与MAT的相关关系(R^2=0.57)造成的. 全球和中国神农架土壤中5-甲基bGDGTs的甲基化程度MBT′$_{5ME}$与温度关系更好(De Jonge等, 2014b; Yang等, 2015), 与此不同的是, 长江中游湖泊沉积物显示出基于6-甲基bGDGTs的甲基化指数MBT′$_{6ME}$与MAT更相关(图6(b); R^2=0.66, P<0.01), 而MBT′$_{5ME}$与MAT不存在相关关系(图6(c); R^2=0.14, P=0.13). 由于目前还不清楚湖泊和土壤中产bGDGTs的生物源, 造成湖泊和土壤这种差异性的原因还不得而知, 推测这可能是两种环境下产5-, 6-甲基bGDGTs的微生物不同的结果, 从而相同化合物对温度有不同的响应.

如果在上述MBT′与MAT的关系中加入酸性湖泊的数据, 则会发现酸性的数据脱离碱性的单独成一簇, 且相比于同MAT的碱性湖泊, 酸性的MBT′明显高得多(图7(a)). 这与土壤中观察到的酸性环境下的MBT′值更高的现象一致(Weijers等, 2007; Peterse等, 2012; Yang等, 2014b). 同时也可能是降雨的影响, 一些研究表明, 湖泊周围土壤比湖泊沉积物含有更多的Ia, Ib, Ic(Sun等, 2011; Weber等, 2015), 因此降雨量较大的腾冲青海流域可能会使陆源输入增多, 从而带入更多的I系列bGDGTs, 使MBT′增高. 酸性和碱性湖泊中MBT′差别的原因可能是多重的, 说明湖泊中MBT′受MAT控制的同时也会受pH及MAP的影响. 同样地, 本文数据显示MBT′$_{6ME}$(图7(c))和MBT′$_{5ME}$(图7(d))也会受pH或MAP的影响. 另外, CBT也在酸、碱性湖泊中也呈现完全不同的值(图7(b)), 即酸性湖泊明显高于碱性湖泊, 在图3中也可以明显地看到酸性湖泊中含环的化合物含量变得很低, 说明土壤中环化程度与pH的规律在湖泊中也是存在的(Weijers等, 2007; Peterse等, 2012; De Jonge等, 2014b; Yang等, 2014b).

对比于全球已发表湖泊数据, 如中国与尼泊尔(Sun等, 2011)、东非(Tierney等, 2010b)、新西兰(Zink等, 2010)以及美国、非洲和欧洲(Blaga等, 2010)等地区湖泊数据, 本文酸性、碱性湖泊数据均在合理范围内变动, 并且MBT(CBT)对温度(pH)的响应与全球湖泊数据的趋势一致(图8). 这暗示了中国区域内湖泊沉积物中bGDGTs重建古气候环境的潜力.

3.5　pH 对 IR 的影响

通过对全球土壤细菌bGDGTs异构体进行重新分析, De Jonge等(2014b)发现土壤pH是控制6-甲基bGDGTs相对含量的主要因素, Yang等(2015)在研究神农架不同高度土壤样品时也发现$IR_{IIIa'}$和$IR_{IIa'}$均与pH高度相关. 对于湖泊环境, 我们也发现了类似的变化趋势: 酸性条件下5-甲基bGDGTs的含量较高,

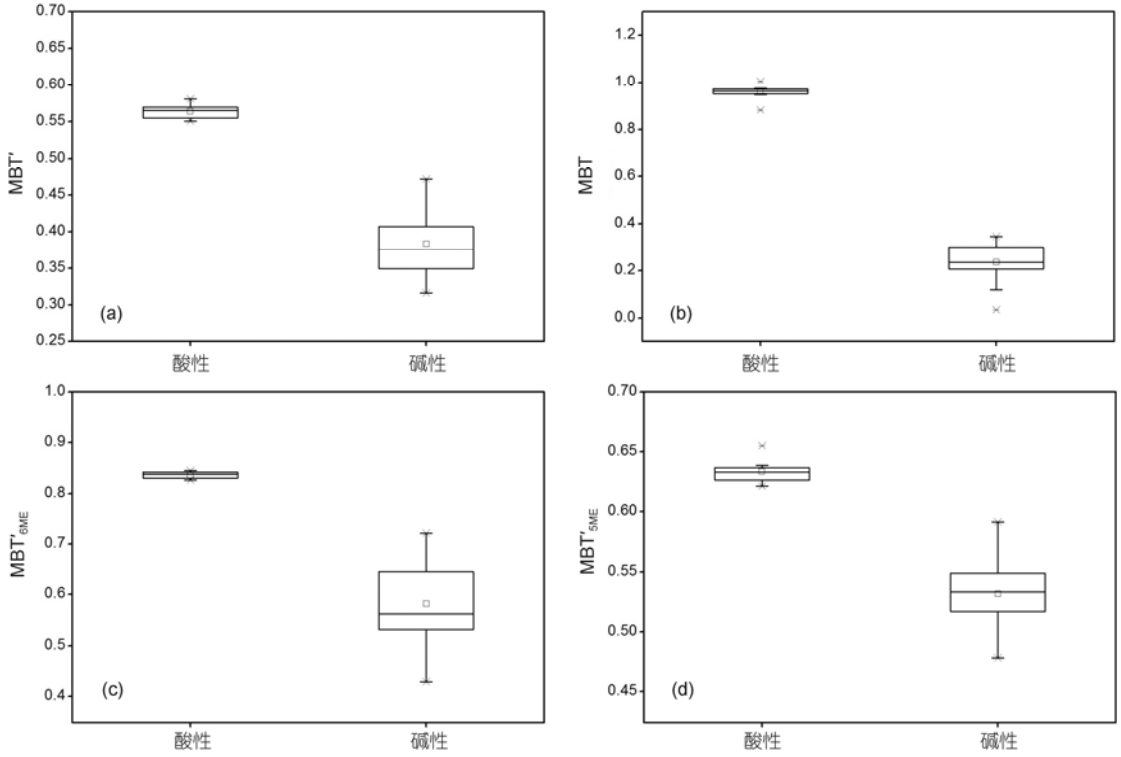

图 7　酸性湖泊和碱性湖泊中细菌 bGDGTs 的 MBT′(a), CBT(b), MBT′$_{6ME}$(c), MBT′$_{5ME}$(d)的差异比较

随着pH的增大, 6-甲基bGDGTs的相对含量会增高(图9). 但与土壤不同的是, 尤其是碱性环境下, 湖泊中6-甲基bGDGTs的相对含量(IR_{6ME}=Σ6-甲基bGDGTs/(Σ6-甲基bGDGTs+Σ5-甲基bGDGTs))普遍比土壤中的低(图10), 这进一步暗示了湖泊与土壤中5-, 6-甲基bGDGTs的生物来源可能是不同的.

然而值得注意的是, 虽然碱性湖泊的$IR_{IIIa'}$和$IR_{IIa'}$均高于酸性湖泊的, 但其值变化范围较大, 相对离散. 由于碱性组是多个湖泊的数据集, 除了pH相似之外还有很多其他环境因子有差异, 因此这种离散的现象说明在湖泊中除了pH之外还有其他的环境因子在影响着IR值. 分别将$IR_{IIIa'}$和$IR_{IIa'}$与MAT、水深、氧化还原电位、含氧量、电导率做统计分析, 我们发现$IR_{IIIa'}$和$IR_{IIa'}$与MAT有一定的相关性, 相关系数分别可达0.36(P=0.01)和0.47(P<0.01). 而土壤的IR却与MAT并没有显著关系(De Jonge等, 2014b). 另外, De Jonge等(2014b)基于全球土壤建立的新pH指标CBT′=log[(Ic+IIa′+IIb′+IIc′+IIIa′+IIIb′+IIIc′)/(Ia+IIa+IIIa)], 实际上反映的也是5-, 6-甲基bGDGTs的相对变化, 因此与IR有相似的趋势, 在湖泊环境中同样适用(图9). 在酸性湖泊中CBT′平均为–0.79, 而碱性湖泊较为离散, 从–0.34到0.08, 平均为–0.15, 且与MAT有一定的相关性(R^2=0.52, P<0.01). 总之, 湖泊中的IR和CBT′在大pH尺度下仍主要受控于pH, 可以作为一种潜在的pH计, 但同时也会受其他环境因子(如温度等)的影响.

4　结论

本文通过对中国不同理化参数的湖泊进行GDGTs, 尤其是细菌bGDGTs异构体的初步调查, 发现湖水含氧量是影响古菌iGDGTs分布的主控因素, 含氧量通过改变湖泊古菌群落结构从而改变GDGT-0/crenarchaeol的比值, 同时也会影响温度指标TEX_{86}在湖泊中的应用. 湖泊中$R_{i/b}$并不会受pH的影响, 在单个湖泊中反而与水深有一定相关性. 湖泊中MBT′指标与MAT和pH(或MAP)有关, CBT仅与pH有关, 但与土壤不同的是, 湖泊中的MBT′$_{6ME}$与MAT更相关, 而非MBT′$_{5ME}$. 土壤中与pH相关的IR和CBT′在湖泊中依然明显受pH的影响, 可以作为潜在的pH计,

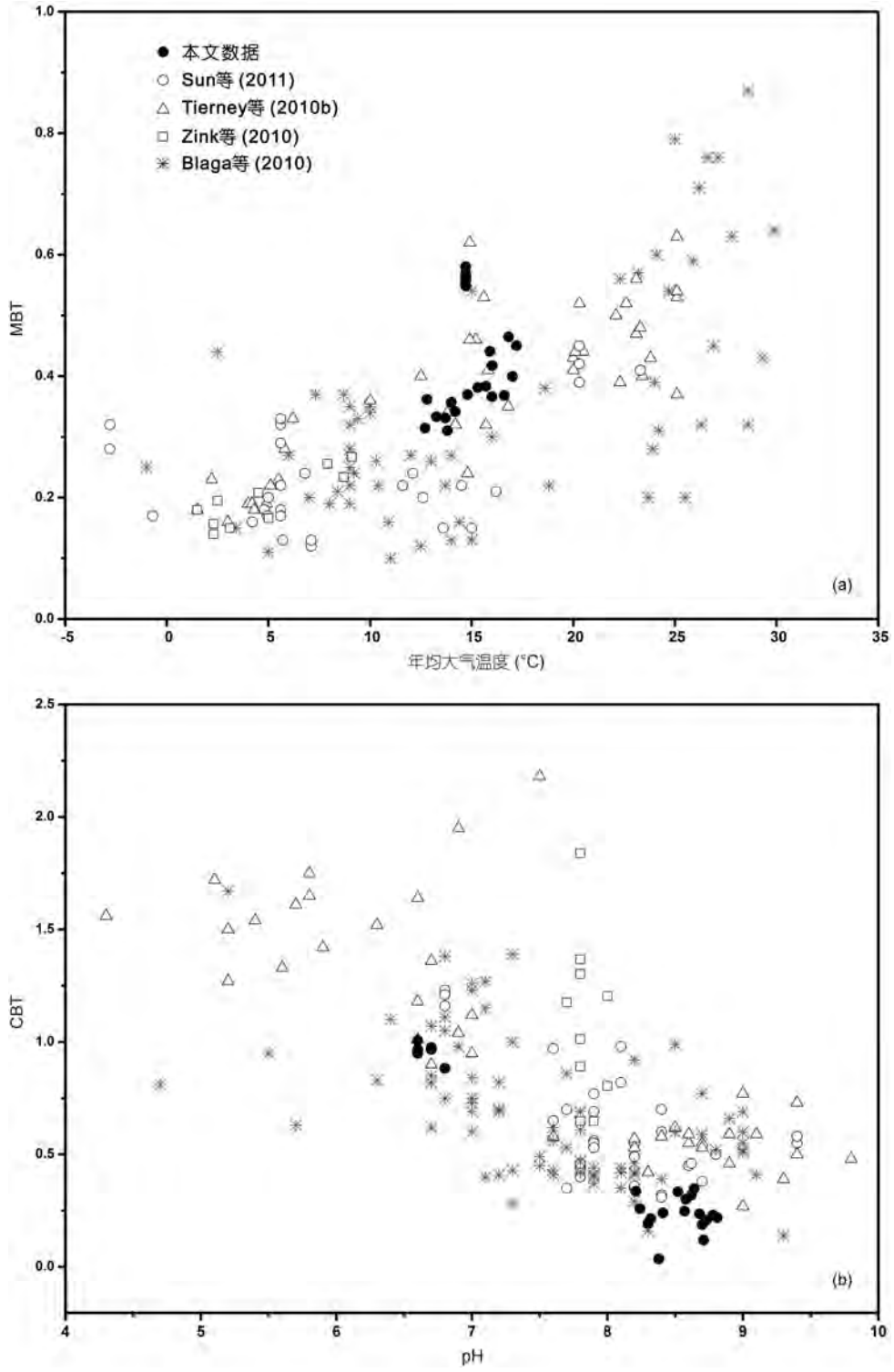

图 8　本文数据与全球湖泊数据对比图

(a) MBT 与年均大气温度投点图; (b) CBT 与湖水 pH 投点图. 黑色圆点为本文数据; 空心圆点为中国和尼泊尔湖泊数据(Sun 等, 2011); 空心三角形为东非湖泊数据(Tierney 等, 2010b); 空心正方形为新西兰湖泊数据(Zink 等, 2010); 星号为美国、欧洲和非洲等地湖泊数据(Blaga 等, 2010)

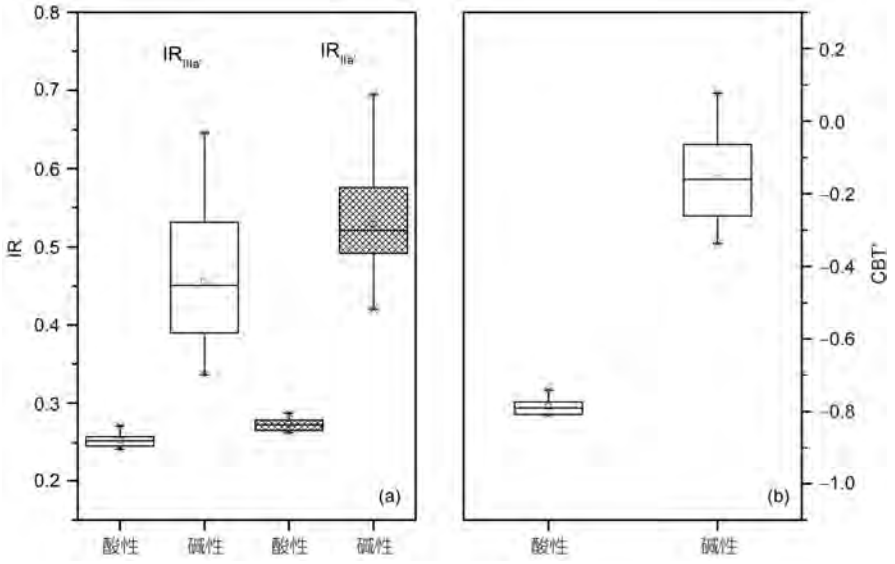

图 9　$IR_{IIIa'}$, $IR_{IIa'}$及 CBT′在酸、碱性湖泊中的差异

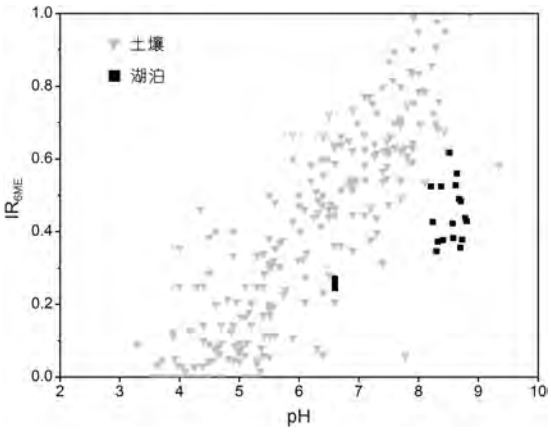

图 10　全球土壤和本文湖泊 6-甲基 bGDGTs 相对含量 (IR_{6ME})与 pH 的关系对比图

灰色三角形为全球土壤样品(De Jonge 等, 2014b); 黑色正方形为本文中国湖泊表层沉积物

但是在pH波动不大的情况下, 上述指标同时也会受温度的影响.

致谢　感谢中国气象科学数据共享服务网提供气象数据. 感谢两位审稿人为本文提出的宝贵意见.

参考文献

侯居峙. 2010. 湖泊沉积物中生物分子标志物稳定氢同位素在古气候变化研究中的应用. 第四纪研究, 30: 1209–1217

周浩达, 胡建芳, 明荔莉, 彭平安, 张干. 2011. 150年来若尔盖泥炭沉积支链四醚膜类脂及古环境重建. 科学通报, 56: 1741–1748

Bauersachs T, Weidenbach K, Schmitz R A, Schwark L. 2015. Distribution of glycerol ether lipids in halophilic, methanogenic and hyperthermophilic archaea. Org Geochem, 83–84: 101–108

Bechtel A, Smittenberg R H, Bernasconi S M, Schubert C J. 2010. Distribution of branched and isoprenoid tetraether lipids in an oligotrophic and a eutrophic Swiss lake: Insights into sources and GDGT-based proxies. Org Geochem, 41: 822–832

Blaga C I, Reichart G J, Heiri O, Sinninghe Damsté J S. 2009. Tetraether membrane lipid distributions in water-column particulate matter and sediments: A study of 47 European lakes along a north-south transect. J Paleolimn, 41: 523–540

Blaga C I, Reichart G J, Schouten S, Lotter A F, Werne J P, Kosten S, Mazzeo N, Lacerot G, Sinninghe Damsté J S. 2010. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in lake sediments: Can they be used as temperature and pH proxies? Org Geochem, 41: 1225–1234

Brigham-Grette J, Melles M, Minyuk P. 2007. Overview and significance of a 250 ka paleoclimate record from El'gygytgyn Crater Lake, NE Russia. J Paleolimn, 37: 1–16

Buckles L K, Villanueva L, Weijers J W, Verschuren D, Sinninghe Damsté J S. 2013. Linking isoprenoidal GDGT membrane lipid distributions with gene abundances of ammonia-oxidizing Thaumarchaeota and uncultured crenarchaeotal groups in the water column of a tropical lake (Lake Challa, East Africa). Environ Microbiol, 15: 2445–2462

Castañeda I S, Schouten S. 2011. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments.

Quat Sci Rev, 30: 2851–2891

De Jonge C, Hopmans E C, Stadnitskaia A, Rijpstra W I C, Hofland R, Tegelaar E, Sinninghe Damsté J S. 2013. Identification of novel penta- and hexamethylated branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in peat using HPLC-MS^2, GC-MS and GC-SMB-MS. Org Geochem, 54: 78–82

De Jonge C, Stadnitskaia A, Hopmans E C, Cherkashov G, Fedotov A, Sinninghe Damsté J S. 2014a. *In situ* produced branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in suspended particulate matter from the Yenisei River, Eastern Siberia. Geochim Cosmochim Acta, 125: 476–491

De Jonge C, Hopmans E C, Zell C I, Kim J H, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. 2014b. Occurrence and abundance of 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils: Implications for palaeoclimate reconstruction. Geochim Cosmochim Acta, 141: 97–112

Dong L, Li Q, Li L, Zhang C L. 2015. Glacial-interglacial contrast in MBT/CBT proxies in the South China Sea: Implications for marine production of branched GDGTs and continental teleconnection. Org Geochem, 79: 74–82

Fawcett P J, Werne J P, Anderson R S, Heikoop J M, Brown E T, Berke M A, Smith S J, Goff F, Donohoo-Hurley L, Cisneros-Dozal L M. 2011. Extended megadroughts in the southwestern United States during Pleistocene interglacials. Nature, 470: 518–521

Fritz S C, Baker P A, Seltzer G O, Ballantyne A, Tapia P, Cheng H, Edwards R L. 2007. Quaternary glaciation and hydrologic variation in the South American tropics as reconstructed from the Lake Titicaca drilling project. Quaternary Res, 68: 410–420

Hodell D A, Anselmetti F S, Ariztegui D, Brenner M, Curtis J H, Gilli A, Grzesik D A, Guilderson T J, Müller A D, Bush M B. 2008. An 85-ka record of climate change in lowland Central America. Quat Sci Rev, 27: 1152–1165

Hu J, Meyers P A, Chen G, Peng P a, Yang Q. 2012. Archaeal and bacterial glycerol dialkyl glycerol tetraethers in sediments from the Eastern Lau Spreading Center, South Pacific Ocean. Org Geochem, 43: 162–167

Huber R, Burggraf S, Mayer T, Barns S, Rossnagel P, Stetter K. 1995. Isolation of a hyperthermophilic archaeum predicted by *in situ* RNA analysis. Nature, 376: 57–58

Kim J H, Schouten S, Hopmans E C, Donner B, Sinninghe Damsté J S. 2008. Global sediment core-top calibration of the TEX_{86} paleothermometer in the ocean. Geochim Cosmochim Acta, 72: 1154–1173

Koga Y, Akagawamatsushita M, Ohga M, Nishihara M. 1993. Taxonomic significance of the distribution of component parts of polar ether lipids in methanogens. Syst Appl Microbiol, 16: 342–351

Koga Y, Morii H, Akagawa-Matsushita M, Ohga M. 1998. Correlation of polar lipid composition with 16S rRNA phylogeny in methanogens. Further analysis of lipid component parts. Biosci Biotechnol Biochem, 62: 230–236

Leininger S, Urich T, Schloter M, Schwark L, Qi J, Nicol G W, Prosser J I, Schuster S C, Schleper C. 2006. Archaea predominate among ammonia-oxidizing prokaryotes in soils. Nature, 442: 806–809

Litt T, Krastel S, Sturm M, Kipfer R, Örcen S, Heumann G, Franz S O, Ülgen U B, Niessen F. 2009. 'PALEOVAN', International Continental Scientific Drilling Program (ICDP): Site survey results and perspectives. Quat Sci Rev, 28: 1555–1567

Loomis S E, Russell J M, Ladd B, Street-Perrott F A, Sinninghe Damsté J S. 2012. Calibration and application of the branched GDGT temperature proxy on East African lake sediments. Earth Planet Sci Lett, 357: 277–288

Pancost R D, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. 2001. Archaeal lipids in Mediterranean cold seeps: Molecular proxies for anaerobic methane oxidation. Geochim Cosmochim Acta, 65: 1611–1627

Peterse F, van der Meer J, Schouten S, Weijers J W, Fierer N, Jackson R B, Kim J H, Sinninghe Damsté J S. 2012. Revised calibration of the MBT-CBT paleotemperature proxy based on branched tetraether membrane lipids in surface soils. Geochim Cosmochim Acta, 96: 215–229

Pitcher A, Hopmans E C, Mosier A C, Park S J, Rhee S K, Francis C A, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. 2011. Core and intact polar glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids of ammonia-oxidizing archaea enriched from marine and estuarine sediments. Appl Environ Microbiol, 77: 3468–3477

Powers L A, Werne J P, Johnson T C, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2004. Crenarchaeotal membrane lipids in lake sediments: A new paleotemperature proxy for continental paleoclimate reconstruction? Geology, 32: 613–616

Powers L A, Johnson T C, Werne J P, Castaneda I S, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2005. Large temperature variability in the southern African tropics since the Last Glacial Maximum. Geophys Res Lett, 32: L08706

Powers L A, Werne J P, Vanderwoude A J, Sinninghe Damsté J S, Hopmans E C, Schouten S. 2010. Applicability and calibration of the TEX_{86} paleothermometer in lakes. Org Geochem, 41: 404–413

Schouten S, Hopmans E C, Schefuß E, Sinninghe Damsté J S. 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: A new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? Earth Planet Sci Lett, 204: 265–274

Schouten S, Hopmans E C, Baas M, Boumann H, Standfest S, Konneke M, Stahl D A, Sinninghe Damsté J S. 2008a. Intact membrane lipids of "*Candidatus Nitrosopumilus maritimus*", a cultivated representative of the cosmopolitan mesophilic group I crenarchaeota. Appl Environ Microbiol, 74: 2433–2440

Schouten S, van der Meer M T J, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. 2008b. Comment on "Lipids of marine Archaea: Patterns and provenance in the water column and sediments" by Turich et

al.(2007). Geochim Cosmochim Acta, 72: 5342–5346

Sinninghe Damsté J S, Hopmans E C, Pancost R D, Schouten S, Geenevasen J A J. 2000. Newly discovered non-isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids in sediments. Chem Commun, 17: 1683–1684

Sinninghe Damsté J S, Schouten S, Hopmans E C, van Duin A C T, Geenevasen J A J. 2002. Crenarchaeol: The characteristic core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota. J Lipid Res, 43: 1641–1651

Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Hopmans E C, Weijers J W H, Foesel B U, Overmann J, Dedysh S N. 2011. 13, 16-Dimethyl Octacosanedioic Acid (iso-Diabolic Acid), a Common Membrane-Spanning Lipid of Acidobacteria Subdivisions 1 and 3. Appl Environ Microbiol, 77: 4147–4154

Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Hopmans E C, Jung M Y, Kim J G, Rhee S K, Stieglmeier M, Schleper C. 2012. Intact polar and core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids of group I. 1a and I. 1b thaumarchaeota in soil. Appl Environ Microbiol, 78: 6866–6874

Sun Q, Chu G, Liu M, Xie M, Li S, Ling Y, Wang X, Shi L, Jia G, Lü H. 2011. Distributions and temperature dependence of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in recent lacustrine sediments from China and Nepal. J Geophys Res, 116: G01008

Tierney J E, Russell J M, Huang Y, Sinninghe Damsté J S, Hopmans E C, Cohen A S. 2008. Northern hemisphere controls on tropical southeast African climate during the past 60000 years. Science, 322: 252–255

Tierney J E, Russell J M. 2009. Distributions of branched GDGTs in a tropical lake system: Implications for lacustrine application of the MBT/CBT paleoproxy. Org Geochem, 40: 1032–1036

Tierney J E, Mayes M T, Meyer N, Johnson C, Swarzenski P W, Cohen A S, Russell J M. 2010a. Late-twentieth-century warming in Lake Tanganyika unprecedented since AD 500. Nat Geosci, 3: 422–425

Tierney J E, Russell J M, Eggermont H, Hopmans E C, Verschuren D, Sinninghe Damsté J S. 2010b. Environmental controls on branched tetraether lipid distributions in tropical East African lake sediments. Geochim Cosmochim Acta, 74: 4902–4918

Tierney J E, Russell J M, Huang Y. 2010c. A molecular perspective on Late Quaternary climate and vegetation change in the Lake Tanganyika basin, East Africa. Quat Sci Rev, 29: 787–800

Wang H, Liu W, Zhang C L, Wang Z, Wang J, Liu Z, Dong H. 2012. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface sediments of Lake Qinghai and surrounding soil. Org Geochem, 47: 78–87

Wang H, Liu W, Zhang C L, Jiang H, Dong H, Lu H, Wang J. 2013. Assessing the ratio of archaeol to caldarchaeol as a salinity proxy in highland lakes on the northeastern Qinghai-Tibetan Plateau. Org Geochem, 54: 69–77

Wang H, Dong H, Zhang C L, Jiang H, Zhao M, Liu Z, Lai Z, Liu W. 2014. Water depth affecting thaumarchaeol production in Lake Qinghai, northeastern Qinghai-Tibetan plateau: Implications for paleo lake levels and paleoclimate. Chem Geol, 368: 76–84

Wang J X, Wei Y, Wang P, Hong Y, Zhang C L. 2015. Unusually low TEX_{86} values in the transitional zone between Pearl River estuary and coastal South China Sea: Impact of changing archaeal community composition. Chem Geol, 402: 18–29

Weber Y, De Jonge C, Rijpstra W I C, Hopmans E C, Stadnitskaia A, Schubert C J, Lehmann M F, Sinninghe Damsté J S, Niemann H. 2015. Identification and carbon isotope composition of a novel branched GDGT isomer in lake sediments: Evidence for lacustrine branched GDGT production. Geochim Cosmochim Acta, 154: 118–129

Weijers J W H, Schouten S, Spaargaren O C, Sinninghe Damsté J S. 2006. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX_{86} proxy and the BIT index. Org Geochem, 37: 1680–1693

Weijers J W H, Schouten S, van den Donker J C, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. Geochim Cosmochim Acta, 71: 703–713

Weijers J W H, Panoto E, van Bleijswijk J, Schouten S, Rijpstra W I C, Balk M, Stams A J, Sinninghe Damsté J S. 2009. Constraints on the biological source(s) of the orphan branched tetraether membrane lipids. Geomicrobiol J, 26: 402–414

Weijers J W H, Wiesenberg G, Bol R, Hopmans E, Pancost R D. 2010. Carbon isotopic composition of branched tetraether membrane lipids in soils suggest a rapid turnover and a heterotrophic life style of their source organism(s). Biogeosci Disc, 7: 3691–3734

Woltering M, Johnson T C, Werne J P, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. 2011. Late Pleistocene temperature history of Southeast Africa: A TEX_{86} temperature record from Lake Malawi. Paleogeogr Paleoclimatol Palaeoecol, 303: 93–102

Wu W, Zhao L, Pei Y, Ding W, Yang H, Xu Y. 2013. Variability of tetraether lipids in Yellow River-dominated continental margin during the past eight decades: Implications for organic matter sources and river channel shifts. Org Geochem, 60: 33–39

Wu W, Ruan J, Ding S, Zhao L, Xu Y, Yang H, Ding W, Pei Y. 2014. Source and distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers along lower Yellow River-estuary-coast transect. Mar Chem, 158: 17–26

Xie S, Pancost R D, Chen L, Evershed R P, Yang H, Zhang K, Huang J, Xu Y. 2012. Microbial lipid records of highly alkaline deposits and enhanced aridity associated with significant uplift of the Tibetan Plateau in the Late Miocene. Geology, 40: 291–294

Xie S, Yin H. 2014. Progress and perspective on frontiers of geobiology. Sci China Earth Sci, 57: 855–868

Xie W, Zhang C, Ma C. 2015. Temporal variation in community structure and lipid composition of Thaumarchaeota from subtropical soil: Insight into proposing a new soil pH proxy. Org Geochem, 83–84: 54–64

Yang H, Ding W, Wang J, Jin C, He G, Qin Y, Xie S. 2012. Soil pH impact on microbial tetraether lipids and terrestrial input index (BIT) in China. Sci China Earth Sci, 55: 236–245

Yang H, Ding W, Xie S. 2014a. Distribution of microbial fatty acids and fatty alcohols in soils from an altitude transect of Mt. Jianfengling in Hainan, China: Implication for paleoaltimetry and paleotemperature reconstruction. Sci China Earth Sci, 57: 999–1012

Yang H, Pancost R D, Dang X, Zhou X, Evershed R P, Xiao G, Tang C, Gao L, Guo Z, Xie S. 2014b. Correlations between microbial tetraether lipids and environmental variables in Chinese soils: Optimizing the paleo-reconstructions in semi-arid and arid regions. Geochim Cosmochim Acta, 126: 49–69

Yang H, Lü X, Ding W, Lei Y, Dang X, Xie S. 2015. The 6-methyl branched tetraethers significantly affect the performance of the methylation index (MBT') in soils from an altitudinal transect at Mount Shennongjia. Org Geochem, 82: 42–53

Zech R, Gao L, Tarozo R, Huang Y. 2012. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in Pleistocene loess-paleosol sequences: Three case studies. Org Geochem, 53: 38–44

Zhang LM, Offre P R, He J Z, Verhamme D T, Nicol G W, Prosser J I. 2010. Autotrophic ammonia oxidation by soil thaumarchaea. Proc Natl Acad Sci USA, 107: 17240–17245

Zhang Y G, Zhang C L, Liu X L, Li L, Hinrichs K U, Noakes J E. 2011. Methane Index: A tetraether archaeal lipid biomarker indicator for detecting the instability of marine gas hydrates. Earth Planet Sci Lett, 307: 525–534

Zhang Z, Metzger P, Sachs J P. 2013. Unprecedented long chain 1-chloroalkenes and 1-chloroalkanes in the Holocene sediments of Lake El Junco, Galápagos Islands. Org Geochem, 57: 1–6

Zhang Z, Metzger P, Sachs J P. 2014. Bound lipid biomarkers in sediments from El Junco Lake, Galápagos Islands. Org Geochem, 75: 122–128

Zhou H, Hu J, Spiro B, Peng P A, Tang J. 2014. Glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surficial coastal and open marine sediments around China: Indicators of sea surface temperature and effects of their sources. Paleogeogr Paleoclimatol Palaeoecol, 395: 114–121

Zink K G, Vandergoes M J, Mangelsdorf K, Dieffenbacher-Krall A C, Schwark L. 2010. Application of bacterial glycerol dialkyl glycerol tetraethers(GDGTs) to develop modern and past temperature estimates from New Zealand lakes. Org Geochem, 41: 1060–1066

附表 1 湖泊样品中各 GDGTs 的相对含量 a)

样品编号	GDGT-0	GDGT-1	GDGT-2	GDGT-3	cren	cren′	IIIa	IIIa′	IIIb	IIIb′	IIIc	IIIc′	IIa	IIa′	IIb	IIb′	IIc	IIc′	Ia	Ib	Ic
HH-1	0.98	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.08	0.01	0.01	0.00	0.00	0.14	0.16	0.11	0.06	0.01	0.00	0.21	0.13	0.02
LZH-1	0.90	0.03	0.02	0.00	0.05	0.00	0.06	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.18	0.12	0.11	0.05	0.01	0.00	0.22	0.16	0.03
LGH-1	0.81	0.05	0.04	0.01	0.09	0.00	0.04	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.17	0.11	0.09	0.06	0.01	0.01	0.26	0.16	0.03
WCH-1	0.74	0.04	0.04	0.01	0.17	0.01	0.04	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.18	0.10	0.11	0.05	0.01	0.00	0.25	0.18	0.03
CZH-2	0.77	0.04	0.03	0.01	0.14	0.01	0.05	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.19	0.13	0.09	0.04	0.01	0.00	0.26	0.15	0.02
CH-1	0.66	0.04	0.04	0.01	0.24	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.19	0.10	0.11	0.06	0.01	0.01	0.22	0.16	0.03
SJH-1	0.95	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.05	0.07	0.01	0.01	0.00	0.00	0.17	0.14	0.11	0.05	0.01	0.00	0.21	0.15	0.03
CDH-1	0.93	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.05	0.01	0.01	0.00	0.00	0.19	0.12	0.12	0.04	0.01	0.00	0.21	0.15	0.03
YCH-1	0.93	0.03	0.01	0.00	0.03	0.00	0.06	0.06	0.01	0.01	0.00	0.00	0.19	0.12	0.12	0.05	0.01	0.00	0.21	0.14	0.02
GYH-3	0.47	0.06	0.07	0.02	0.36	0.02	0.05	0.06	0.01	0.01	0.00	0.00	0.15	0.12	0.10	0.10	0.01	0.01	0.19	0.15	0.03
HZH-2	0.39	0.07	0.09	0.02	0.41	0.02	0.05	0.06	0.01	0.02	0.00	0.00	0.13	0.11	0.10	0.12	0.01	0.02	0.17	0.16	0.04
LMH-2	0.84	0.02	0.02	0.01	0.10	0.01	0.05	0.10	0.01	0.01	0.00	0.00	0.13	0.23	0.08	0.08	0.01	0.00	0.20	0.10	0.01
WSH-2	0.93	0.02	0.01	0.00	0.04	0.00	0.06	0.07	0.01	0.01	0.00	0.00	0.18	0.15	0.11	0.05	0.01	0.00	0.20	0.12	0.02
DSH-3	0.94	0.02	0.01	0.00	0.03	0.00	0.06	0.09	0.01	0.01	0.00	0.00	0.15	0.19	0.09	0.06	0.01	0.00	0.20	0.11	0.02
DPH-2	0.90	0.02	0.01	0.00	0.06	0.01	0.06	0.07	0.01	0.01	0.00	0.00	0.17	0.16	0.12	0.05	0.01	0.00	0.18	0.13	0.02
HSH-2	0.94	0.01	0.00	0.00	0.04	0.01	0.07	0.10	0.01	0.02	0.00	0.00	0.15	0.19	0.07	0.07	0.00	0.00	0.20	0.10	0.01
BYD-3	0.88	0.02	0.01	0.01	0.08	0.01	0.05	0.08	0.01	0.01	0.00	0.00	0.16	0.18	0.08	0.06	0.01	0.00	0.22	0.12	0.02
tc-1	0.92	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.08	0.02	0.01	0.00	0.00	0.50	0.05	0.01
tc-2	0.93	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.09	0.02	0.01	0.01	0.00	0.48	0.06	0.02
tc-3	0.91	0.05	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.09	0.02	0.01	0.01	0.00	0.51	0.06	0.02
tc-4	0.91	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.08	0.02	0.01	0.01	0.00	0.48	0.06	0.02
tc-5	0.91	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.08	0.02	0.01	0.01	0.00	0.50	0.06	0.02
tc-6	0.91	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.08	0.02	0.01	0.01	0.00	0.49	0.06	0.02
tc-7	0.92	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.08	0.02	0.01	0.01	0.00	0.49	0.06	0.02
tc-8	0.92	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.09	0.03	0.01	0.01	0.00	0.46	0.07	0.02

a) 罗马字母代表图 1 中对应结构的化合物