中国科学: 地球科学 2018 年 第 48 卷 第 8 期: 1053 ~ 1069
SCIENTIA SINICA Terrae earthcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

长白山冷湿环境下不同海拔土壤四醚膜脂对环境的响应: 对海拔与古环境重建的启示

李越[1], 赵世锦[1], 裴宏业[1], 钱施[1], 臧婧杰[1], 党心悦[1], 杨欢[1,2*]

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: 2017-08-07; 收修改稿日期: 2017-11-15; 接受日期: 2018-01-17; 网络版发表日期: 2018-04-16
国家自然科学基金项目(批准号: 41602189、41330103)和中国地质大学(武汉)"摇篮计划"项目(编号: CUGL170403)资助

摘要 甘油二烷基甘油四醚化合物(GDGTs)是陆地和海洋环境中古环境和生态定量重建的重要工具. 目前对陆地土壤GDGTs的研究主要集中在相对暖湿和冷干气候区, 冷湿条件下GDGTs对环境的响应尚不清晰. 基于此, 本文选取具有冷湿气候条件的长白山作为主要研究对象, 探究长白山不同海拔土壤GDGTs的分布特征及相关指标对环境的响应. 结果表明, 长白山冷湿气候条件下, 由古菌isoGDGTs分布反映的长白山不同海拔土壤古菌群落结构发生了显著变化, 古菌群落结构对温度指标TEX_{86}产生影响; 此外, 温度季节性对TEX_{86}的影响也较为显著. 细菌5-甲基brGDGTs的甲基化指数MBT'_{5me}及$MBT_{5/6}$与土壤含水量具有一定的相关性而与温度关系不显著, 说明MBT'_{5me}及$MBT_{5/6}$指标可能并不适用于冷湿环境下的温度和海拔重建. 6-甲基brGDGTs甲基化指数MBT'_{6me}、环化指数(CBT、CBT_{5me}、CBT_{6me})与甲基位置异构化指数($IR_{IIa'}$、$IR_{IIIa'}$)都与pH呈现显著相关性, 表明这些指标在冷湿条件下仍具有反映土壤pH的潜力. 不同地区的MBT'_{5me}, MBT'_{6me}组合与典型气候型(冷干、暖湿、冷湿和暖干)存在较好的对应关系, 冷湿条件下MBT'_{5me}值较小(<0.65), 而MBT'_{6me}值较大(>0.55), 表明MBT'_{5me}-MBT'_{6me}联合具有指示古气候型的潜力.

关键词 冷湿气候, GDGTs, 温度, 土壤pH, 土壤含水量

1 引言

古海拔高度重建是了解高原隆升和区域构造运动的重要手段. 当前, 古海拔重建具有多个代用指标, 这些指标按原理大致可分为三类: ① 利用水汽沿山体上升过程中氢、氧同位素分馏与海拔之间的关系建立的指标, 如植物叶蜡氢同位素(Jia等, 2008; Zhuang等, 2014; Bai等, 2015). 具有不同同位素组成特征的水汽会被动物以多种途径摄入体内, 因此利用哺乳动物牙齿氧同位素也可以用来重建古海拔(Bershaw等, 2010). ② 温度随海拔升高而降低, 通过温度与海拔之间的关系, 碳酸盐Δ47温度指标(Ghosh等, 2006; Hough等,

中文引用格式: 李越, 赵世锦, 裴宏业, 钱施, 臧婧杰, 党心悦, 杨欢. 2018. 长白山冷湿环境下不同海拔土壤四醚膜脂对环境的响应: 对海拔与古环境重建的启示. 中国科学: 地球科学, 48: 1053–1069, doi: 10.1360/N072017-00260
英文引用格式: Li Y, Zhao S J, Pei H Y, Qian S, Zang J J, Dang X Y, Yang H. 2018. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface soils along an altitudinal transect at cold and humid Mountain Changbai: Implications for the reconstruction of paleoaltimetry and paleoclimate. Science China Earth Sciences, 61: 925–939, https://doi.org/10.1007/s11430-017-9168-9

© 2018 《中国科学》杂志社

2014), 古菌四醚指数TEX_{86}指标(Liu等, 2013; Yang等, 2010, 2016)等可以通过重建出温度, 进而间接获得海拔高度. ③ 动植物化石组合特征: 具有特定生态位的生物, 其化石组合特征能够限定其生存时的环境条件, 包括温度、湿度和海拔等, 这类指标包括哺乳动物骨骼化石(Deng等, 2011)和植物孢粉(Sun等, 2014)等. 各种指标均存在不足之处, 通过对现代过程的研究加深对指标原理的理解并尝试多指标的联合使用, 有利于获得更加准确的海拔高度重建值.

甘油二烷基甘油四醚(Glycerol dialkyl glycerol tetraethers, GDGTs)是当前研究较为热门的一类生物标志物, 通过其建立的古温度计在古海拔重建上的潜力也逐渐被揭示(Ding等, 2015; Yang等, 2016). 这类化合物主要分为古菌类异戊二烯型GDGTs(isoprenoid GDGTs, isoGDGTs)和细菌支链型GDGTs(branched GDGTs, brGDGTs)(图1)两类. 古菌isoGDGTs的五元环数量能够记录环境温度的变化, 而奇古菌可以产生特征的含有六元环的crenarchaeol(Schouten等, 2013). 由于古菌isoGDGTs五元环相对数量与海水表层温度密切相关, Schouten等(2002)提出了古菌四醚指数TEX_{86} (TetraEther indeX of tetraethers consisting of 86 carbon atoms), TEX_{86}因此被应用于海水表层温度的重建(Schouten等, 2013; Zhou等, 2014). Kim等(2010)发展出针对不同海水环境的高温TEX_{86}^{H}及低温TEX_{86}^{L}指标. 之后, TEX_{86}在湖泊环境中的应用也有很多尝试(Blaga等, 2008, 2011; Powers等, 2004, 2010). 然而, 由于古菌生物源较为复杂, 且陆源古菌脂类输入也会对其产生影响, 使得TEX_{86}在水体环境中的使用受到了一定的限制(Powers等, 2010; Ho和Laepple, 2016). 除水体环境, 土壤和石笋中古菌isoGDGTs的TEX_{86}值也被证明和温度有密切的关系, 但其温度校正方程与海洋和湖泊环境存在显著差异(Liu等, 2013; Blyth和Schouten, 2013; Blyth等, 2014; Yang等, 2016). TEX_{86}也因此被应用于反映现代不同海拔条件下的年平均温度, 但同样由于陆地环境的复杂性, 不同地区得到的温度-TEX_{86}校正公式也不尽相同(Yang等, 2010, 2016; Liu等, 2013).

与古菌isoGDGTs具有不同烷基链结构的brGDGTs(branched GDGTs缩写)化合物首先在泥炭中被发现(Weijers等, 2006). 大量证据表明, brGDGTs生物源可能为异养兼性厌氧细菌(Weijers等, 2006, 2010; Oppermann等, 2010). 通过全球土壤调查, Weijers等(2007)发现brGDGTs五元环的相对数量与土壤pH相关, 并提出环化指数CBT(Cyclization ratio of Branched Tetraethers)以反映土壤pH, 而表征甲基数量的甲基化指数MBT(Methylation index of Branched Tetraethers)与年平均温度和土壤pH都相关, MBT与CBT结合后可以用来重建陆地大气年平均温度. Peterse等(2012)对MBT进行了修正, 并提出MBT′/CBT-温度的全球校正公式. 在中国区域内, 干旱-半干旱区MBT′/CBT指标表现出与湿润区不一样的特征(Wang等, 2014; Yang等, 2014a), 不同地区其主控因素也存在差别(郑峰峰等, 2016). 同时, MBT(MBT′)/CBT指标也在大量海拔断面上得到应用, 包括乞力马扎罗山(Sinninghe Damsté等, 2008)、贡嘎山(Peterse等, 2009)、橡皮山(Liu等, 2013)、尖峰岭(Yang等, 2010)、神农架(Yang等, 2016)、青藏高原东南缘(Deng等, 2016)、南阿尔卑斯山(Zhuang等, 2015)、印度梅加拉亚山(Ernst等, 2013)、坦桑尼亚伦圭山(Coffinet等, 2014)和哥伦比亚东科迪勒拉山(Anderson等, 2014)等. 通过海拔与温度之间的线性关系, MBT(MBT′)/CBT指标被应用于海拔重建逐渐成为可能.

近年来, 色谱分离技术的改进使得MBT(MBT′)/CBT指标指示温度的机制逐渐清晰. De Jonge等(2013)发现brGDGT-II和III系列化合物均含有5-和6-甲基同分异构体. 通过全球土壤调查, 他们发现5-甲基和6-甲基brGDGTs的分布分别主要受控于温度及土壤pH, 并提出了分别基于brGDGTs 5-甲基和6-甲基的MBT'_{5me}, MBT'_{6me}指数(De Jonge等, 2014a). 排除了6-甲基brGDGTs之后的MBT'_{5me}被认为可以独立反映年平均温度(De Jonge等, 2014a; Wang等, 2016). 这很好地解释了之前的甲基化指数MBT(MBT′)与年平均温度MAT和土壤pH同时相关的现象. 因而, MBT'_{5me}可以作为古海拔重建的新指标. 在青藏高原地区, Ding等(2015)提出的$MBT_{5/6}$指标在反映温度上比MBT'_{5me}更好.

尽管利用土壤GDGTs重建海拔的研究已经逐步开展, 然而陆地环境较为复杂, 区域气候差异大, GDGTs对包括温度、降水等在内的陆地环境因子变化的响应机制目前仍是讨论的焦点, 给利用GDGTs重建海拔带来了很多不确定因素. 很多基于陆相不同环境的GDGTs研究, 包括不同性质的湖泊(例如, 王明达

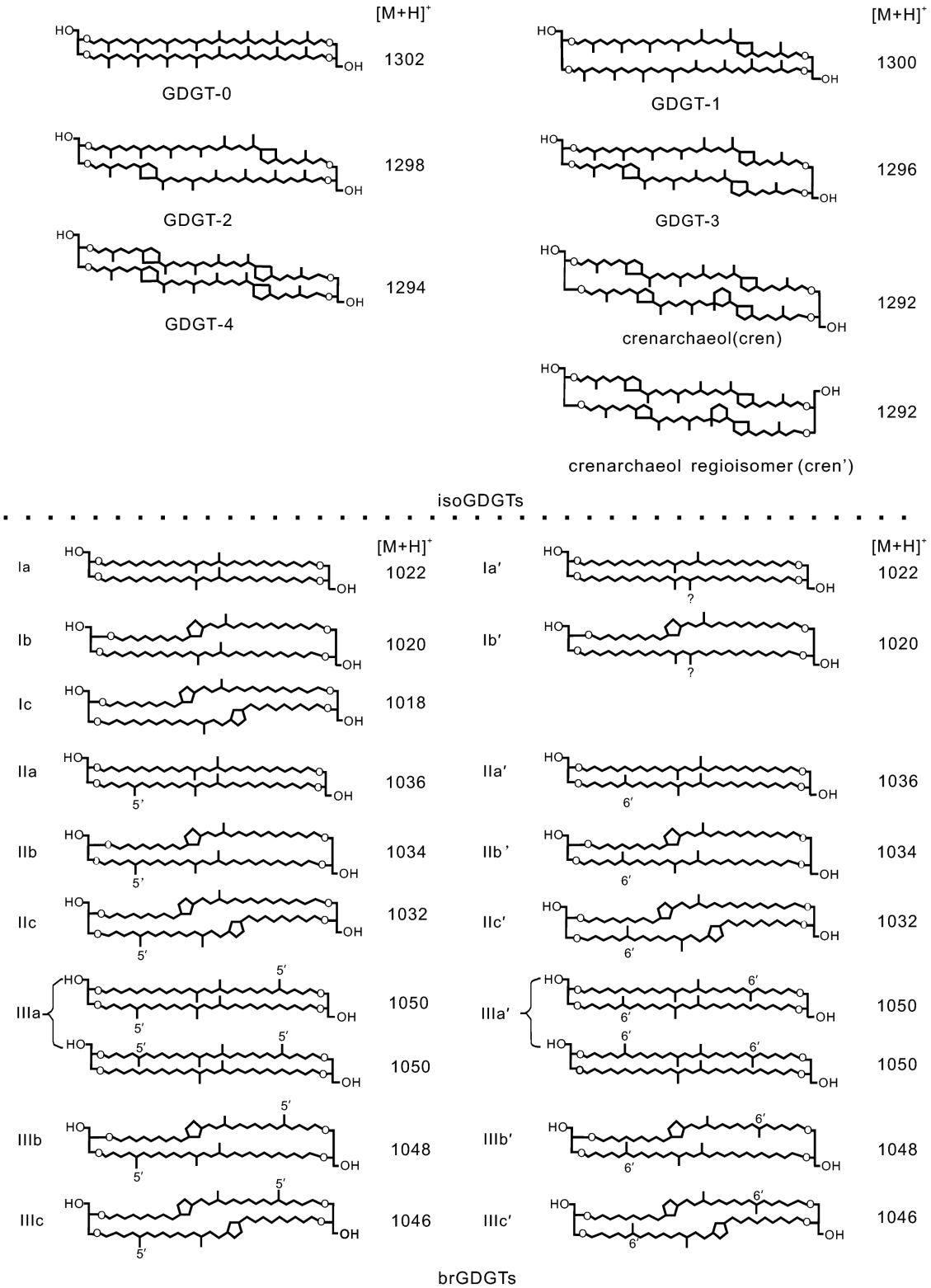


图 1　GDGTs结构式

虚线以上为isoGDGTs结构式, 虚线以下为brGDGTs结构式; 古菌isoGDGTs中甘油排列方式有待确认

等, 2016; 党心悦等, 2016)、土壤(例如, Liu等, 2013; Yang等, 2014b, 2016)也显示出陆地环境GDGTs相关指标研究与应用的复杂性. 现代陆地环境中具有一定海拔梯度的山体往往具有随海拔变化的气温、降水梯度, 而不同气候带的不同海拔断面又因具有不同的气候条件, 为在更多样的环境下研究环境因子对GDGTs分布及指标的影响提供了有利条件. 目前, 针对不同海拔陆地土壤GDGTs的研究主要集中在相对暖湿或冷干的气候区(表1), 包括以相对暖湿气候为代表的湖北神农架(Yang等, 2016)与海南尖峰岭(Yang等, 2010)以及以相对冷干气候为代表的青藏高原(Ding等, 2015), 青海橡皮山(Liu等, 2013)等. 然而, 冷湿条件下GDGTs对环境的响应还不是很清晰. 基于此, 本文以具有冷湿气候条件的长白山为主要研究对象, 探究长白山不同海拔土壤GDGTs的分布特征及相关指标对环境的响应, 希望以此完善对陆地环境不同气候区不同水热配置条件下GDGTs分布及相关指标应用能力的理解, 通过对现代样品的研究, 为基于GDGTs的陆地古环境重建提供更多依据.

2 材料与方法

2.1 研究区概况

长白山位于吉林省东南部(图2a), 是一座休眠火山, 东南部与朝鲜接壤. 与前人的研究区相比, 长白山地区属于典型的冷湿气候(表1), 林下普遍发育有苔藓和地衣等低等植物. 作为欧亚大陆东部最高山系, 长白山具有独特的垂直植被分带: 山麓较温暖, 植被为针叶阔叶混交林; 随着海拔升高, 植被依次过渡为暗针叶林、岳桦林; 山顶气候寒冷, 以高山苔原景观为主. 长白山土壤以暗棕壤为主, 有机质含量丰富, 含水量较高, 土壤偏酸性(样品基本信息见表2). 母岩多为玄武岩. 靠近天池附近部分基岩尚未被完全风化为土壤, 掺杂火山角砾, 基岩上部生长地衣、苔藓等植物.

2.2 样品采集及处理

从长白山脚海拔643m的公益林开始(图2b), 对不同海拔高度的土壤样品进行采集, 海拔间隔为100m左右. 除去上覆落叶层后利用五点采样法采集采样区域内的土壤样品(深度<10cm)进行合并, 形成某采样点的样品. 样品采集过程中利用电子温度计记录实时土壤及大气温度. 为推算各采样点年平均温度, 通过长白山附近磐石(42°58′N, 126°03′E)、桦甸(42°57′N, 126°42′E)、靖宇(42°21′N, 126°49′E)、东岗(42°06′N, 127°34′E)、天池(42°01′N, 128°05′E)、延吉(42°53′N, 129°28′E)6个气象站自1970~2000年的气候资料, 拟合出了长白山地区年平均温度以及年平均降雨量随海拔变化的回归方程:

$$\mathrm{MAT}= -0.005\times\mathrm{Alt} +6.587\,(R^2 = 0.98,\ p < 0.001), \quad (1)$$

$$\mathrm{MAP}= 0.067\times\mathrm{Alt} +549.3\ (R^2 = 0.80,\ p < 0.001), \quad (2)$$

式中, MAT代表年平均温度(℃), MAP代表年平均降雨量(mm), Alt代表海拔高度(m). 根据式(1)和(2)可推算出各采样点的年平均温度及年平均降雨量(降雨量回归方程的建立未用到磐石气象站的数据).

野外样品质量称量(W_o)完毕后迅速运回实验室保存在−20℃的冰箱中进行预冻. 之后利用冷冻干燥机进行冻干. 冻干的样品称量重量(W_d), 并根据式(3)计算土壤含水量(SWC).

$$\mathrm{SWC}= (W_o - W_d) / W_o. \quad (3)$$

将干燥样品研磨至60目, 取5g进行pH测试, 以1:2.5(g mL^{-1})的比例加入水后对样品进行涡旋震荡后放入离心机以4000r min^{-1}的转速进行离心, 对上清液进行pH测定, 前后测定3次并取平均值为最终结果(表2).

取2~5g样品进行类脂物的提取. 用二氯甲烷(DCM):甲醇(MeOH)=9:1(*v*/*v*)作为溶剂对样品进行超声抽提, 抽提好的样品利用旋转蒸发仪进行浓缩. 之后利用硅胶柱层析法对样品中的非极性与极性组分进行分离: 正己烷洗脱获得烷烃组分, DCM:MeOH=1:1(*v*/*v*)洗脱获得极性组分. 在极性组分样品中加入KOH的甲醇溶液, 并在80℃加热2h. 皂化好后的样品用正己烷萃取出中性组分, 中性组分过0.45μm PTFE滤膜, 之后用氮气吹干.

GDGTs测试使用Agilent 1200高效液相色谱-6460A三重四极杆质谱仪(HPLC-MS/MS)进行测试. 测试前向样品中加入已知含量的C_{46} GTGT作为内标(Huguet等, 2006), 并加入体积比为84:16的正己烷:乙酸乙酯混合溶剂300μL对样品进行溶解, 进样量为10μL. 测试方法与Yang等(2015)方法相同, 即两根硅

表 1　不同研究区水热状况对比[a)]

地点	采样海拔(m)	年平均温度(℃)	土壤pH	土壤含水量	水热状况	文献来源
尖峰岭	86~1405	16~24	4.03~6.20	–	热湿	Yang等, 2010
神农架	316~2907	1~16.7	5.03~8.01	7.8~45%	暖湿–冷湿	Yang等, 2016
青藏高原	3066~5418	−5.5~7.6	6.22~8.37	–	冷干	Ding等, 2015
橡皮山	3250~4104	−8.2~0.4	7.3~8.1	–	冷干	Liu等, 2013
贡嘎山	1180~3819	−1.51~14.32	4.40~7.90	–	冷湿	Peterse等, 2009
长白山	643~1910	−5~3	4.52~6.43	30.4~78.3%	冷湿	本文

a) “–”代表数据不可得

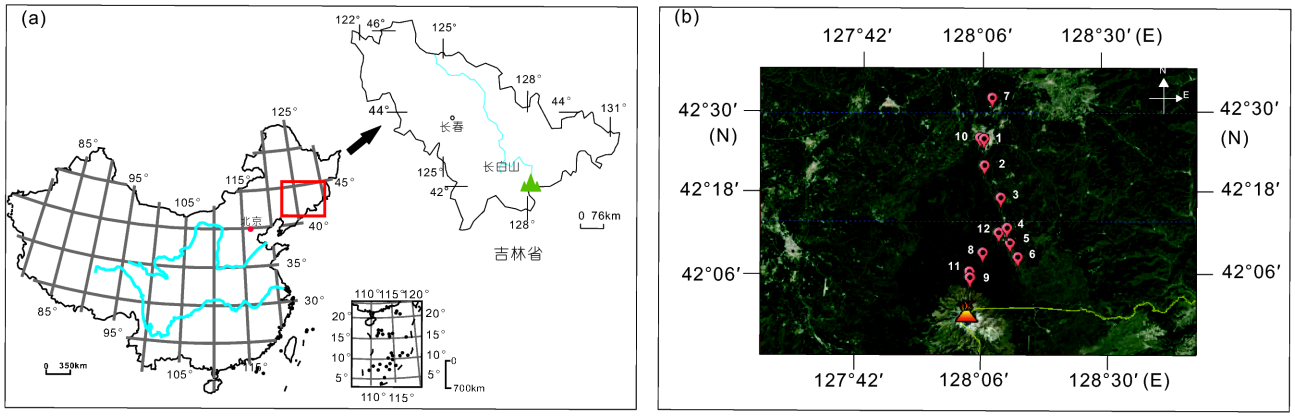


图 2　采样位置图

(a) 长白山位置图; (b) 采样点位置图

胶柱(150mm×2.1mm, 1.9μm, Thermo Finnigan; USA)串联, 柱温40℃. 前5min为84%的正己烷(A)和16%的乙酸乙酯(B), 5~65min为A:B由84:16(*v*/*v*)逐步变为82:18(*v*/*v*), 之后在21min内增加到100%的B, 保持100% B 4min, 最后以0.2mL min^{-1}的流速用84/16的A/B冲洗色谱柱30min. 质谱采用单离子扫描方式(SIM), 扫描离子为*m*/*z* 1302、1300、1298、1296、1292、1050、1048、1046、1036、1034、1032、1022、1020、1018和744. 质谱条件为: 雾化器压力60psi, 雾化温度400℃, 干燥气(N_2) 流速6L min^{-1}, 温度200℃, 毛细管电压3500V, 电晕电流5μA(~3200V). 假设GDGTs化合物与C_{46} GTGT内标在质谱上的响应为1:1. 化合物的相对含量通过各化合物在提取离子色谱图(EIC)中积分所得峰面积与内标比较计算获得.

2.3　GDGTs指标计算

古菌isoGDGTs的TEX_{86}值计算同Schouten等(2002), 其中cren′代表crenarchaeol′

$$TEX_{86}=(GDGT{-}2+GDGT{-}3+cren')/(GDGT{-}1+GDGT{-}2+GDGT{-}3+cren'), \quad (4)$$

MBT和CBT计算根据Weijers等(2007)提供的公式. MBT′计算根据Peterse等(2012)的公式:

$$MBT=(Ia+Ia'+Ib+Ib'+Ic)/(Ia+Ia'+Ib+Ib'+Ic+IIa+IIa'+IIb+IIb'+IIc+IIc'+IIIa+IIIa'+IIIb+IIIb'+IIIc+IIIc'), \quad (5)$$

$$CBT=-\log[(Ib+Ib'+IIb+IIb')/(Ia+Ia'+IIa+IIa')], \quad (6)$$

$$MBT'=(Ia+Ia'+Ib+Ib'+Ic)/(Ia+Ia'+Ib+Ib'+Ic+IIa+IIa'+IIb+IIb'+IIc+IIc'+IIIa+IIIa'). \quad (7)$$

MBT'_{5me}、MBT'_{6me}、CBT_{5me}、CBT_{6me}的计算公式来自于De Jonge等(2014a), $IR_{x'}$的计算公式来自于De Jonge等(2014b), 而$MBT_{5/6}$的计算根据Ding等(2015)提

表 2　长白山不同海拔表层土壤样品采集信息[a)]

样品名称	采样时土壤 T(℃)	采样时大气 T(℃)	海拔(m)	GPS	GPS	MAT_e(℃)	MAP_e(mm)	SWC	土壤pH
CB 1-1	8.2	14.8	742	42°23′55″N	128°05′29″E	2.9	599	70.50%	5.54
CB 1-2	8.9	14.2	742	42°23′55″N	128°06′28″E	2.9	599	63.00%	5.15
CB 1-3	8.5	15.1	748	42°23′55″N	128°06′28″E	2.9	599	42.70%	5.49
CB 2-1	7.5	14.5	859	42°19′52″N	128°06′36″E	2.3	607	71.00%	5.3
CB 2-2	7.7	13.1	859	42°19′53″N	128°06′34″E	2.3	607	78.30%	5.25
CB 2-3	7.3	13.7	860	42°19′52″N	128°06′33″E	2.3	607	51.20%	4.61
CB 3-1	6.7	14	1008	42°15′10″N	128°09′48″E	1.6	617	51.70%	5.09
CB 3-2	6.9	14.6	1004	42°15′09″N	128°09′47″E	1.6	617	55.10%	6.05
CB 3-3	7.2	13.7	1005	42°15′09″N	128°09′48″E	1.6	617	56.20%	5.68
CB 4-1	5.8	14.1	1130	42°10′48″N	128°11′01″E	0.9	625	61.80%	5.96
CB 4-2	5.7	13	1134	42°10′48″N	128°11′02″E	0.9	625	46.60%	5.47
CB 4-3	5.9	13.9	1139	42°10′48″N	128°11′03″E	0.9	626	54.40%	5.7
CB 5-1	7.3	10.8	1248	42°08′35″N	128°11′34″E	0.4	633	50.50%	4.96
CB 5-2	6.9	12	1248	42°08′34″N	128°11′34″E	0.4	633	49.50%	5.46
CB 5-3	8.6	12	1249	42°08′35″N	128°11′34″E	0.3	633	41.00%	4.55
CB 6-1	5.6	7.9	1349	42°06′32″N	128°13′04″E	−0.2	640	59.70%	4.67
CB 6-2	6.6	7.9	1349	42°06′31″N	128°13′04″E	−0.2	640	63.70%	4.87
CB 6-3	7.5	7.9	1350	42°06′31″N	128°13′03″E	−0.2	640	73.50%	4.52
CB 7-1	9.3	14.9	643	42°30′03″N	128°08′02″E	3.4	592	47.80%	5.87
CB 7-2	11.9	14.9	646	42°30′05″N	128°08′02″E	3.4	593	30.40%	6.13
CB 7-3	11.9	14	646	42°30′05″N	128°08′02″E	3.4	593	45.10%	6.43
CB 8-1	–	–	1350	42°07′09″N	128°06′23″E	−0.2	640	–	4.4
CB 9-1	–	–	1910	42°03′40″N	128°04′01″E	−3	677	–	4.68
CB 9-2	–	–	1910	42°03′40″N	128°04′01″E	−3	677	–	4.71
CB 10-1	–	–	790	42°24′06″N	128°05′39″E	2.6	602	–	4.99
CB 10-2	–	–	790	42°24′06″N	128°05′39″E	2.6	602	–	5.03
CB 11-1	–	–	1700	42°04′29″N	128°03′54″E	−1.9	663	–	4.75
CB 11-2	–	–	1700	42°04′29″N	128°03′54″E	−1.9	663	–	4.73
CB 12-1	–	–	1200	42°10′07″N	128°09′25″E	0.6	630	–	4.71

a) T, 温度; MAT_e, 推测年平均温度; MAP_e, 推测年平均降雨量; SWC, 土壤含水量; “–”, 数据不可得

出的公式:

$$MBT'_{5me} = (Ia+Ia'+Ib+Ib'+Ic) / (Ia+Ia'+Ib+Ib'+Ic+IIa+IIb+IIc+IIIa). \quad (8)$$

$$MBT'_{6me} = (Ia+Ia'+Ib+Ib'+Ic) / (Ia+Ia'+Ib+Ib'+Ic+IIa'+IIb'+IIc'+IIIa'). \quad (9)$$

$$CBT_{5me} = -\log[(Ib+Ib'+IIb) / (Ia+Ia'+IIa)]. \quad (10)$$

$$CBT_{6me} = -\log[(Ib+Ib'+IIb') / (Ia+Ia'+IIa')]. \quad (11)$$

$$IR_{x'} = x' / (x+x'). \quad (12)$$

$IR_{x'}$公式中x表示5-甲基brGDGTs, x'表示6-甲基brGDGTs.

$$MBT_{5/6} = (Ia+Ia'+Ib+Ib'+Ic+IIa') / (Ia+Ia'+Ib+Ib'+Ic+IIa+IIa'+IIb+IIc+IIIa+IIIa'). \quad (13)$$

3　结果与讨论

3.1　GDGTs分布及相关指标的特征

从LC-MS总离子流图(TIC)(图3)中可以看出, 长白山土壤样品总体特点为古菌isoGDGTs含量低, 细菌brGDGTs含量相对较高. 古菌isoGDGTs中以GDGT-0及crenarchaeol为主(图4a), 分别平均占总isoGDGTs的54.2%和24.9%. 细菌brGDGTs中以GDGT-Ia、IIa、IIa′为主(图4b), 分别占总brGDGTs的39.7%、32.3%和10.3%(古菌isoGDGTs及细菌brGDGTs相对含量信息见网络版附表1和2(http://earthcn.scichina.com); GDGTs指标见表3).

长白山土壤TEX_{86}的变化范围为0.43~0.75, TEX_{86}与不同海拔点年平均温度之间相关性较弱; MBT'_{5me}、MBT'_{6me}、$MBT_{5/6}$的变化范围分别为0.38~0.65、0.39~0.97和0.40~0.66(表3). MBT'_{5me}与温度、pH等环境因子相关性不显著(图5), 却与SWC存在着较为明显的负相关关系(去掉1个异常点后R^2=0.54, p<0.001), $MBT_{5/6}$与年平均温度(MAT)的关系也较弱, MBT'_{6me}与pH表现出良好的负相关关系(R^2=0.88, p<0.001).

CBT、CBT_{5me}和CBT_{6me}的变化范围大体一致, 分别为0.43~1.64、0.40~1.70与0.41~1.51(表3), 三者均与pH具有良好的负相关关系(图5)且回归曲线近于平行(图6a). 6-甲基brGDGTs的甲基异构化指标IR以$IR_{IIa'}$和$IR_{IIIa'}$对pH的响应最佳(图5与6b), 二者变化范围十分相近, 分别为0.01~0.64以及0.02~0.66(表3), 其他6-甲基brGDGTs异构体的IR值与pH不存在明显的相关性.

为了进一步验证$IR_{IIIa'}$与$IR_{IIa'}$对土壤pH响应的全球普适性, 将长白山、神农架(Yang等, 2016)、青藏高原(Ding等, 2015)数据与De Jonge等(2014a)提到的全球数

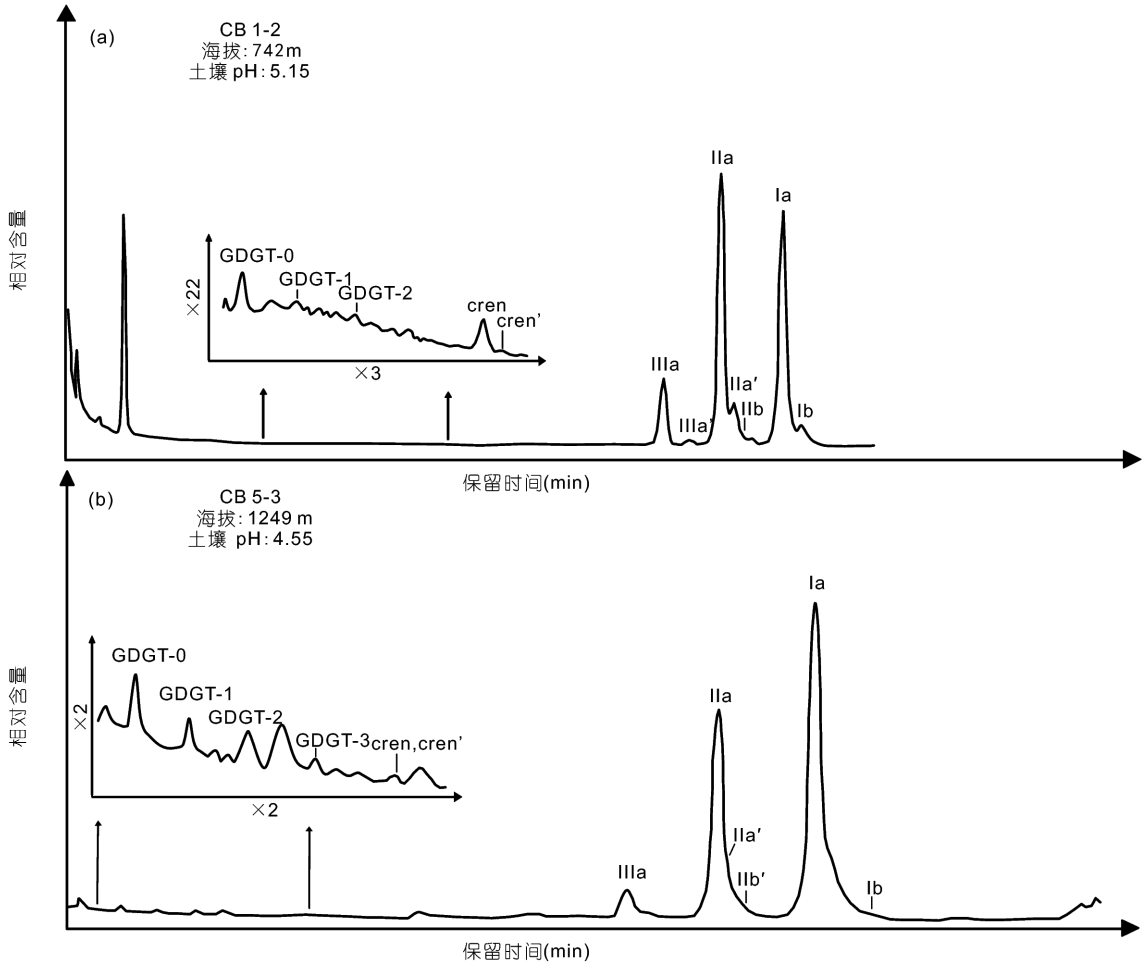


图 3　长白山样品GDGTs的LC-MS总离子流图(样品CB 1-2, CB 5-3)

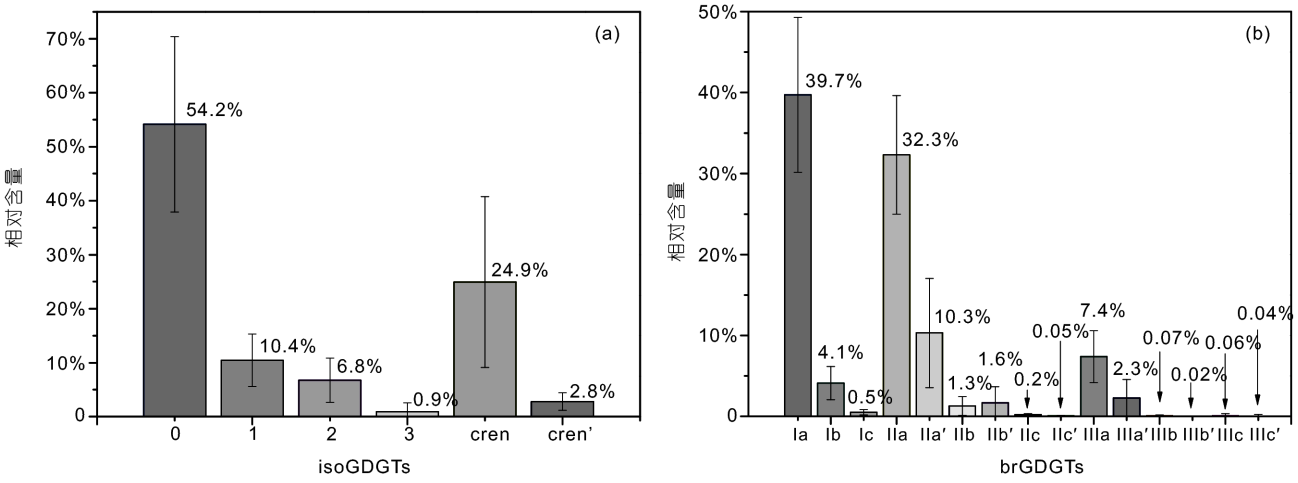


图 4　长白山古菌isoGDGTs与细菌brGDGTs相对含量图

(a) 古菌相对含量图; (b) 细菌相对含量图(各GDGT数据为所有样品中该GDGT的平均值)

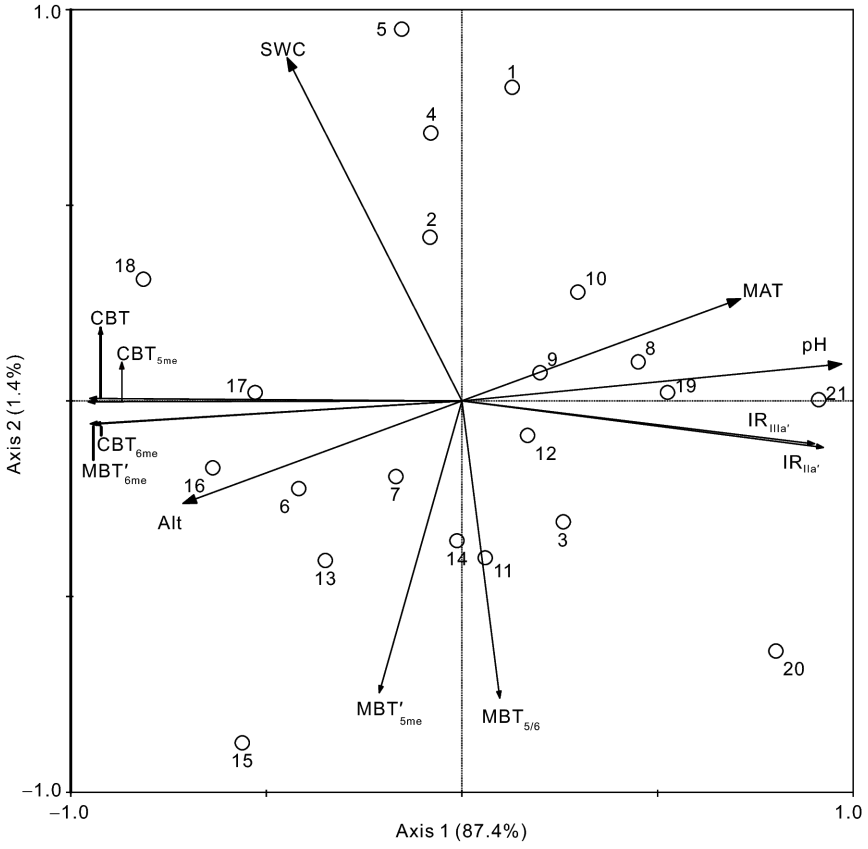


图 5　长白山环境因子与brGDGTs指标的RDA图

MAT、SWC、Alt分别为年平均温度、土壤含水量、海拔(对应样品点编号见表3)

据一同进行分析，发现前三者与全球已发表数据契合良好(图6c和d). 全球不同采样点之间的环境条件，土壤状况势必存在差别，但是$IR_{IIIa'}$、$IR_{IIa'}$数据仍与土壤pH表现出十分良好的相关性，证明了$IR_{IIIa'}$、$IR_{IIa'}$指标

表 3　长白山不同海拔表层土壤GDGTs各指标表[a)]

编号	样品名称	TEX_{86}	MBT′	MBT'_{5me}	MBT'_{6me}	$MBT_{5/6}$	CBT	CBT_{5me}	CBT_{6me}	$IR_{IIa'}$	$IR_{IIIa'}$
1	CB 1-1	–	0.38	0.48	0.64	0.54	0.93	0.94	0.82	0.33	0.30
2	CB 1-2	0.53	0.42	0.46	0.82	0.50	1.32	1.33	1.16	0.16	0.10
3	CB 1-3	0.43	0.41	0.52	0.65	0.58	0.82	0.85	0.72	0.35	0.38
4	CB 2-1	0.56	0.37	0.41	0.78	0.45	1.12	1.14	0.93	0.17	0.13
5	CB 2-2	–	0.34	0.38	0.80	0.41	1.29	1.31	1.07	0.13	0.09
6	CB 2-3	–	0.58	0.61	0.92	0.62	1.39	1.42	1.26	0.11	0.11
7	CB 3-1	–	0.50	0.61	0.75	0.64	0.99	1.03	0.89	0.32	0.36
8	CB 3-2	–	0.40	0.53	0.62	0.58	0.76	0.81	0.67	0.37	0.44
9	CB 3-3	–	0.47	0.57	0.73	0.61	1.06	1.09	0.96	0.31	0.33
10	CB 4-1	0.73	0.38	0.51	0.59	0.58	0.90	0.93	0.79	0.41	0.39
11	CB 4-2	0.75	0.42	0.50	0.72	0.56	1.04	1.08	0.92	0.28	0.25
12	CB 4-3	–	0.39	0.49	0.65	0.55	0.90	0.93	0.79	0.33	0.28
13	CB 5-1	–	0.55	0.58	0.93	0.59	1.33	1.35	1.16	0.08	0.07
14	CB 5-2	–	0.47	0.54	0.77	0.58	1.21	1.23	1.11	0.26	0.19
15	CB 5-3	–	0.61	0.65	0.91	0.66	1.45	1.49	1.32	0.15	0.04
16	CB 6-1	0.75	0.52	0.55	0.91	0.56	1.61	1.70	1.45	0.10	0.13
17	CB 6-2	0.61	0.47	0.53	0.82	0.56	1.36	1.41	1.16	0.18	0.18
18	CB 6-3	–	0.58	0.61	0.94	0.62	1.64	1.69	1.51	0.10	0.06
19	CB 7-1	0.63	0.34	0.53	0.50	0.60	0.56	0.55	0.51	0.52	0.56
20	CB 7-2	0.68	0.38	0.59	0.52	0.66	0.72	0.71	0.68	0.56	0.57
21	CB 7-3	0.68	0.29	0.54	0.39	0.61	0.43	0.40	0.41	0.64	0.66
22	CB 8-1	–	0.55	0.58	0.91	0.60	1.52	1.60	1.36	0.12	0.04
23	CB 9-1	–	0.39	0.40	0.97	0.40	1.48	1.52	1.23	0.01	0.02
24	CB 9-2	–	0.40	0.43	0.86	0.44	1.62	1.59	1.33	0.10	0.13
25	CB 10-1	0.52	0.48	0.55	0.79	0.59	1.01	1.02	0.90	0.25	0.19
26	CB 10-2	0.55	0.48	0.55	0.78	0.59	1.02	1.02	0.90	0.26	0.18
27	CB 11-1	–	0.36	0.38	0.86	0.41	1.54	1.55	1.25	0.09	0.05
28	CB 11-2	–	0.43	0.46	0.87	0.48	1.37	1.46	1.14	0.11	0.06
29	CB 12-1	–	0.54	0.57	0.89	0.60	1.37	1.36	1.22	0.16	0.05

a)“–”, GDGT-0/cren>2

在全球范围内不同环境下的普遍适用性，且其可靠性较CBT系列指标更强，在指示土壤pH方面具有更大潜力.

3.2　古菌群落结构及季节性生长对TEX_{86}的影响

具有冷干气候的青海橡皮山(Liu等，2013)以及具有暖湿气候的湖北神农架(Yang等，2016)、海南尖峰岭(Yang等，2010)三个海拔断面土壤TEX_{86}值均与年平均温度具有很好的正相关关系. 然而，三者的TEX_{86}与温度的回归公式相差较大. 这说明除了温度以外, 还存在其他因素影响着TEX_{86}对温度的响应.

长白山土壤TEX_{86}与年平均温度之间未表现出相关性(图7a)，其值相比于来自其他气候区的样品点分布较为分散. Blaga等(2008)提出用GDGT-0指示产甲烷古菌的贡献, 用crenarchaeol来代表奇古菌Group I的贡献. 当GDGT-0/cren>2时代表环境中产甲烷古菌类群及深古菌占有重要地位，也只有当GDGT-0/cren<2时，产甲烷古菌或深古菌在古菌群落中比例降低(Bes-

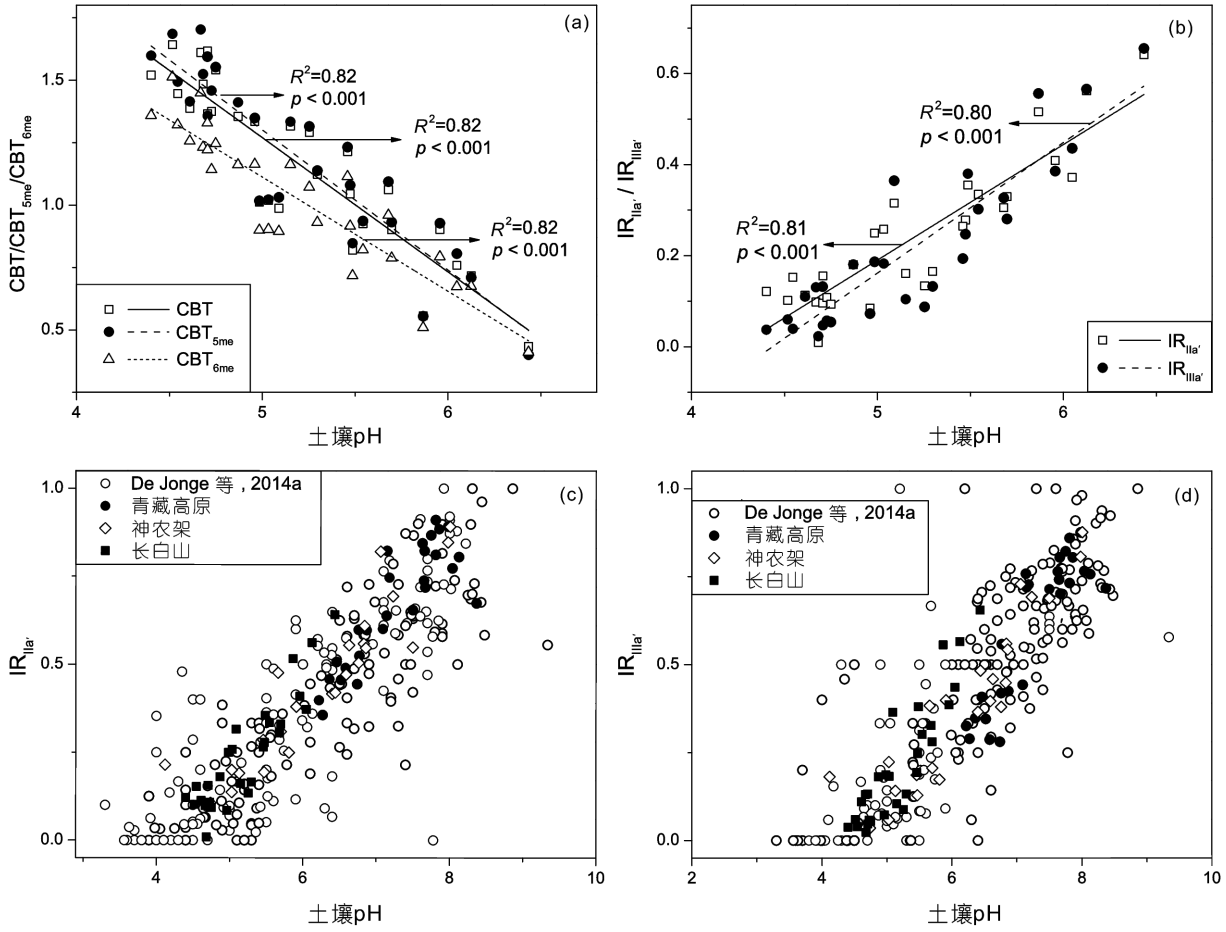


图 6　长白山CBT、CBT$_{5me}$、CBT$_{6me}$(a)、长白山IR$_{IIa'}$、IR$_{IIIa'}$(b)、全球IR$_{IIa'}$(c)和全球IR$_{IIIa'}$(d)与土壤pH关系图

全球数据来自De Jonge等(2014a), 青藏高原土壤数据来自Ding等(2015), 神农架数据来自Yang等(2015)

seling等, 2017). 因此, 在对TEX$_{86}$进行分析前首先要对GDGT-0/cren>2的点进行筛选并剔除. 长白山土壤GDGT-0/cren>2的点占样品总数的59%, 在降雨量较大的热带雨林海南尖峰岭, 能够出现大量的GDGT-0/cren>2的样品(Yang等, 2010), 而Yang等(2016)报道的神农架土壤中GDGT-0/cren>2的点占比仅为4%, 长白山土壤古菌群落中以产甲烷古菌和深古菌为代表的厌氧古菌占比很大.

不同土壤pH下的LC-MS总离子流图(图3)显示, 随着采样点pH发生变化, 土壤中古菌与细菌GDGTs组成都发生了变化. 古菌GDGT-0在pH较低的土壤中相对含量更高, 而crenarchaeol在pH接近中性的土壤中相对含量更高. 长白山腐殖质堆积, 较低的温度导致有机质保存良好, 同时, 充沛的降水和较低的温度使得土壤湿度较大, 导致土壤呈酸性. 相比于神农架, 有机质的富集和终年较大的土壤湿度使得长白山土壤更利于产甲烷古菌的生存, 因而GDGT-0相对含量较多. 除产甲烷古菌外, 酸性森林土壤中还有嗜酸性奇古菌、奇古菌Group I.1c与Group I.3等类群(Lehtovirta等, 2009, 2016; Cao等, 2012); 事实上, 土壤嗜酸性奇古菌*Candidatus Nitrosotalea devanaterra*主要合成的GDGT化合物为GDGT-4, 而不是crenarchaeol, 与海洋浮游奇古菌Group I.1a和土壤奇古菌Group I.1b不同(Lehtovirta等, 2016); 此外, 基因证据表明, 热原体目和产archaeol的产甲烷古菌可能也是crenarchaeol的来源(Li等, 2017). 因此, pH变化影响的古菌群落结构的改变可能会造成isoGDGTs组成发生改变, 进而影响TEX$_{86}$值. 长白山土壤特殊的古菌群落结构也可能是造成冷湿气候条件下TEX$_{86}$与温度关系较差的原因之一.

此外, 长白山高海拔(MAT<2℃)样品TEX$_{86}$均值比

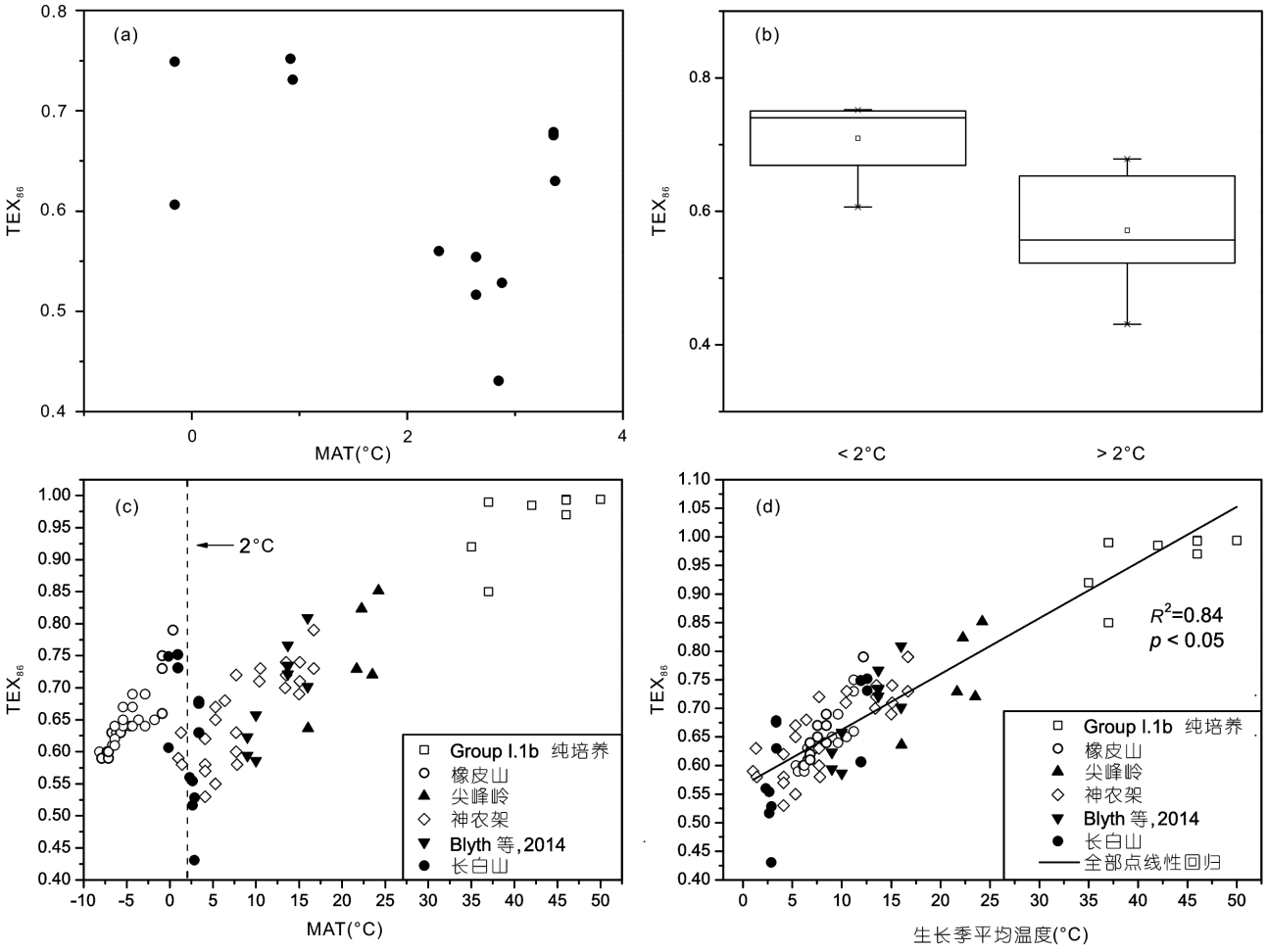


图 7　长白山不同海拔TEX_{86}(GDGT-0/cren<2)与年平均温度(MAT)关系图(a)、长白山不同年均温TEX_{86}箱式图(b)、不同气候区土壤及纯培养奇古菌Group I.1b的TEX_{86}与年平均温度关系图(c)和不同气候区土壤及纯培养奇古菌Group I.1b的TEX_{86}与温度关系图(d)

(b) 年均温以2℃为界; (c)和(d) 纯培养奇古菌Group I.1b数据来自Pitcher等(2010)、Sinninghe Damsté等(2012)、Elling等(2017); 橡皮山数据来自Liu等(2013); 尖峰岭数据来自Yang等(2010); 神农架数据来自Yang等(2016); 英国及澳大利亚部分洞穴数据来自Blyth等(2014). (d) 橡皮山和长白山原年均温<2℃的数据点使用生长季温度(橡皮山5~9月平均温度, 长白山1130~1350m的4~10月平均温度)

低海拔(MAT>2℃)样品TEX_{86}均值高(图7b). 微生物具有适宜的生长温度范围, 在寒冷环境下可能会减速生长或停止生长, 尤其是在冷湿气候下的长白山, 高海拔地区较低的温度和较高的土壤湿度可能会导致季节性的土壤冻结, 古菌生长减慢或暂停, TEX_{86}温度记录间断, 因而其实际反映的只是一年中温暖期生长季的温度均值; 而温度较高的低海拔地区土壤不发生冻结, 古菌TEX_{86}可以记录下全年包括低温时期在内的温度信号, 导致TEX_{86}记录的温度值比高海拔地区记录的温度值要低, 这可能是造成长白山土壤TEX_{86}不能正常反映温度的另一个原因. 将长白山数据、其他不同气候区土壤(Yang等, 2010; Liu等, 2013; Blyth等, 2014; Yang等, 2016)以及实验室纯培养的奇古菌Group I.1b (Pitcher等, 2010; Sinninghe Damsté等, 2012; Elling等, 2017)的isoGDGTs TEX_{86}对比发现, 小于2℃时, TEX_{86}值明显偏高(图7c), 与大于2℃的数据点其回归曲线显然不同. 长白山和橡皮山<2℃数据中温度若采用生长季, 即长白山4~10月, 橡皮山5~9月的温度(其余各月温度值均接近0℃), 这些数据点能够与高温区数据点趋势很好地吻合, 可以很明显看到两者的变化在一条趋势线上(图7d). 这也印证了这些土壤产生isoGDGTs的古菌类群以奇古菌Group I.1b为主. 将目前可获得

的土壤和纯培养古菌的TEX_{86}值与生长温度进行回归, 可以得到如下公式:

$$T = 85.19 \times TEX_{86} - 46.30 \ (R^2 = 0.84, p < 0.001). \quad (14)$$

与已发表海洋和湖泊的温度-TEX_{86}校正方程(表4)相比, 土壤TEX_{86}与温度的回归方程(14)斜率较大, 但截距较小, 显示出陆地与水体环境古菌TEX_{86}对环境的响应存在较大差异, 这与陆地与水体中古菌类群的不同有很大关系, 即土壤中产isoGDGTs的主要古菌类群为奇古菌Group I.1b而海洋和深水湖中贡献isoGDGTs的主要为奇古菌Group I.1a(Schouten等, 2013). 土壤TEX_{86}与生长季温度的回归方程可以为黄土-古土壤等土壤环境定量重建大气温度的变化研究提供手段.

3.3 土壤含水量对brGDGTs甲基化指数的影响

细菌brGDGTs的甲基化指标MBT'_{5me}和$MBT_{5/6}$在多数研究中与年平均温度有着密切的关系(De Jonge等, 2014a; Yang等, 2015; Ding等, 2015). 在长白山冷湿气候条件下, 这些指标明显受到土壤含水量SWC的影响(图5). 将来自气候冷干的青藏高原(Ding等, 2015)、冷湿的贡嘎山(De Jonge等, 2014a)以及相对暖湿的神农架(Yang等, 2015)的数据与长白山数据进行对比(图8a)后发现, 前三者的MBT'_{5me}与年平均温度都表现出显著相关性, 但长白山的数据却较为发散. 实际上, 在年均温下降到接近5℃时, 与长白山同样具有冷湿环境的贡嘎山的数据也开始出现发散的现象, 而神农架、青藏高原的数据点则并没有出现明显的发散现象.

同样, 将$MBT_{5/6}$指标应用到贡嘎山、神农架以及长白山数据中(图8b), 发现小于5℃时, 同为冷湿气候条件的长白山及贡嘎山的$MBT_{5/6}$与温度关系都较弱, 然而青藏高原及神农架的$MBT_{5/6}$与年均温关系均较显著. 虽然长白山与神农架的MBT'_{5me}和$MBT_{5/6}$似乎都受到土壤含水量的影响: 长白山数据去除含水量异常点(CB 6-3)后, MBT'_{5me}、$MBT_{5/6}$与土壤含水量的相关系数R^2分别为0.54、0.68, p均小于0.001(图8c和d); 神农架MBT'_{5me}、$MBT_{5/6}$与土壤含水量的相关系数R^2分别为0.57、0.49, p均小于0.001(图8e和f), 但神农架不同海拔的土壤含水量与年均温之间存在着相关关系(R^2=0.61, p<0.001), 而长白山土壤含水量与年均温不相关(R^2=0.01, p>0.05). 因此, 神农架土壤含水量与MBT'_{5me}之间呈现的相关性可能是由温度与土壤含水量之间存在相关性而导致的假象, 而冷湿环境下的长白山MBT'_{5me}与SWC的关系不是由温度造成的. 可见较为湿润的环境可能对低温条件下(<5℃)土壤MBT'_{5me}对温度的响应产生影响.

实际上, 通过生物脂类建立的温度指标在接近0℃时对温度的响应往往不灵敏或者呈非线性模式, 例如古菌isoGDGTs的TEX_{86}^{L}指标(Kim等, 2010). 这一方面与生物脂类对低温的调节能力存在一定极限有关, 也可能与低温条件下生物群落改变进而导致脂类组成变化有关. 土壤含水量可能并不是冷湿条件下土壤微生物生长的直接限制因子, MBT'_{5me}与$MBT_{5/6}$的变化可能与水分含量变化所导致的土壤氧气含量变化等因素有关.

陆地环境的复杂性会对单一指标响应环境信息的能力产生影响, 但是指标的组合可以抵消一些尚不明确的因素, 更为可靠地指示不同的环境特征. 在对比了以冷湿气候为代表的长白山, 以冷干气候为代表的青藏高原(Ding等, 2015), 以较为暖湿的气候为代表的昆明(Lei等, 2016), 以及以干热气候为特点的吐鲁番的样品(Zang等, 2018)数据(图9)后可以发现, 冷干气候区的样品以低MBT'_{5me}及低MBT'_{6me}值为特征, 而冷湿区MBT'_{5me}虽然较小, 但MBT'_{6me}值相对较大, 也即寒冷地区的样品会具有更低的MBT'_{5me}值(<0.65), 潮湿地区的样品则会具有较高的MBT'_{6me}值(>0.55). 可以总结为, 暖湿区MBT'_{5me}值>0.65, MBT'_{6me}>0.55; 冷湿区MBT'_{5me}值<0.65, MBT'_{6me}>0.55; 冷干区MBT'_{5me}值<0.65, MBT'_{6me}<0.55; 暖干区MBT'_{5me}值>0.65, MBT'_{6me}<0.55, 说明MBT'_{5me}-MBT'_{6me}联合具有指示气候型的潜力. 在利用细菌brGDGTs进行古气候重建时, 可以尝试利用MBT'_{5me}-MBT'_{6me}来指示不同的气候组合特征.

表 4 已发表水体环境温度-TEX_{86}公式[a)]

温度-TEX_{86}公式	环境	文献
$SST=56.2\times TEX_{86}-10.8$	海洋沉积物	Kim等, 2008
$SLST=50.8\times TEX_{86}-10.4$	湖泊沉积物	Powers等, 2010
$WLST=57.3\times TEX_{86}-17.5$	湖泊沉积物	Powers等, 2010

a) SST, Sea Surface Temperature海洋表层温度; SLST, Sumer Lake Surface Temperature夏季湖泊表层温度; WLST, Winter Lake Surface Temperature冬季湖泊表层温度

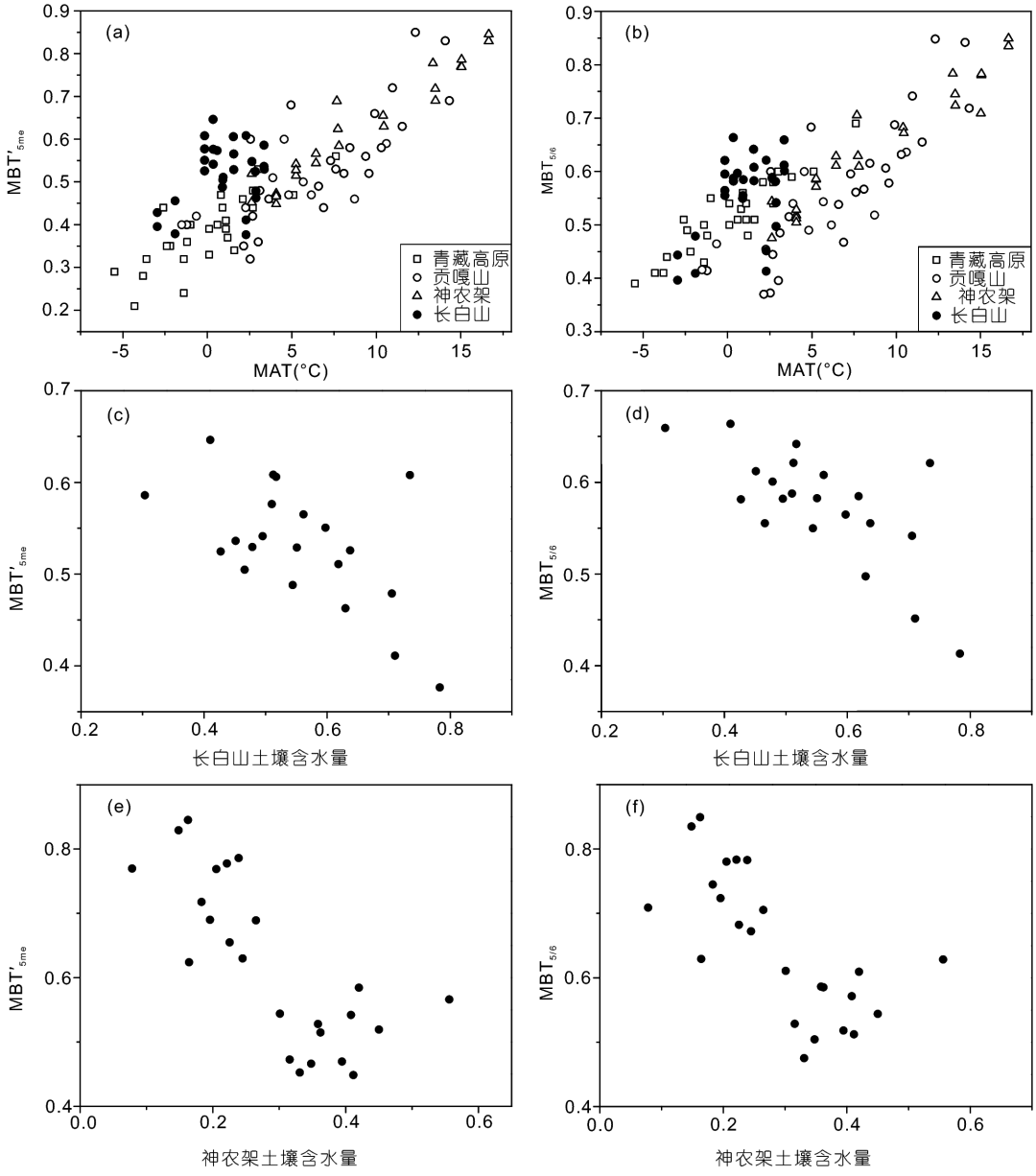


图 8　**青藏高原、贡嘎山、神农架、长白山MBT'_{5me}(a)、青藏高原、贡嘎山、神农架、长白山$MBT_{5/6}$(b)与年平均温度关系图, 及长白山MBT'_{5me}(c)、长白山$MBT_{5/6}$(d)、神农架MBT'_{5me}(e)和神农架$MBT_{5/6}$(f)与土壤含水量关系图**

青藏高原据Ding等(2015); 贡嘎山据De Jonge等(2014a); 神农架据Yang等(2015)

3.4　MBT′/CBT指标在冷湿条件下对海拔重建的潜力

尽管已经证明长白山土壤无论是MBT'_{5me}还是$MBT_{5/6}$都与年均温的关系较弱, 但长白山土壤GDGTs传统指标MBT′/CBT仍与海拔(Alt, 单位: m)之间存在较为显著的相关性:

$$\mathrm{Alt}(m) = 1019.85 \times \mathrm{CBT} - 1407.36 \times \mathrm{MBT}' + 552.86 \quad (R^2 = 0.60, p < 0.001). \tag{15}$$

显然, 这个校正公式与其他已经发表的海拔断面校正公式不同(Yang等, 2014b), 这与不同海拔断面温度递降率存在差异有密切关系. Dang等(2016)指出, 当brGDGTs中6-甲基brGDGTs的相对含量(IR_{6me})小于0.5

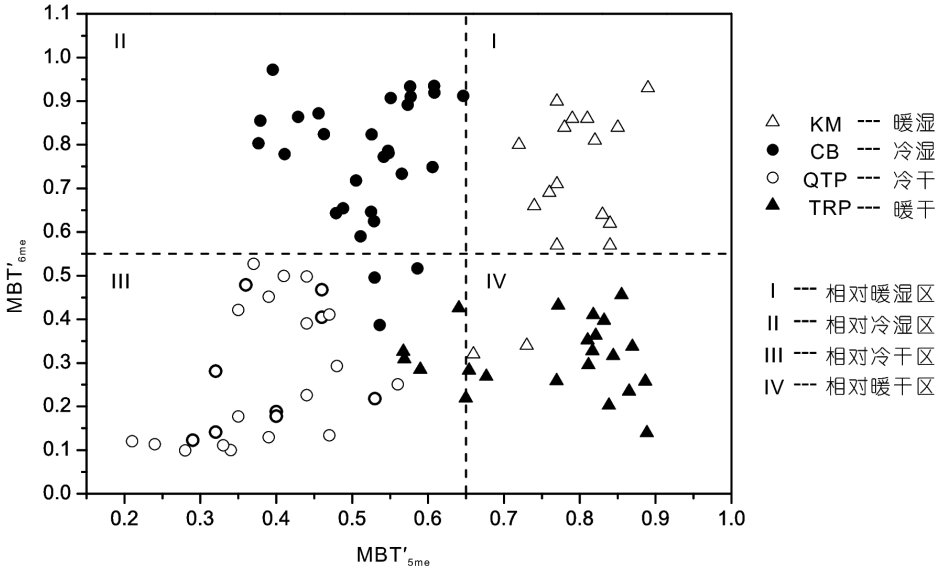


图 9　MBT′$_{5me}$-MBT′$_{6me}$与气候型关系图

QTP, 青藏高原, 年均温: −5.5~7.6℃, 年均降雨量: 194~495mm, 据Ding等(2015); TRP, 吐鲁番, 年均温15.1℃, 年均降雨量1.3mm, 据Zang等, 未发表; KM, 昆明, 年均温14.9℃, 年均降雨量1012mm, 据Lei等(2016); CB, 长白山, 年均温: −3.0~3.4℃, 年均降雨量: 592.4~677.5mm, 土壤含水量0.30~0.78, 本文

时, MBT′/CBT指标主要反映温度的信号, 长白山样品中除3个样品点(CB 7-1、CB 7-2、CB 7-3)IR$_{6me}$>0.5以外, 其余IR$_{6me}$均小于0.5, 剔除这几个点后得到的校正公式与原公式相比其相关性系数R^2并没有显著提高.

$$\mathrm{Alt}(m) = 1014.15 \times \mathrm{CBT} - 1386.20 \times \mathrm{MBT}' + 551.98 \ (R^2 = 0.51, p < 0.001). \quad (16)$$

MBT′/CBT因能够反映温度而被应用于海拔重建. 然而, 在部分海拔断面, MBT′/CBT与海拔之间的相关性可能并不主要来自于MBT′与不同海拔温度之间的关系. 例如, 尖峰岭和印度梅加拉亚山不同海拔土壤MBT′值均与海拔没有相关性, 而这些地区MBT′/CBT与海拔的相关性主要取决于CBT与不同海拔pH之间的关系(Yang等, 2014b). 在长白山的冷湿环境下, 由公式(15)得到的海拔也与土壤pH相关性更高(R^2=0.62, p<0.001). 可见, MBT′/CBT重建海拔的机理较为复杂. 而5-甲基brGDGTs的甲基化指数MBT′$_{5me}$由于仅与温度有关, 用这个指标来重建海拔就可以排除其他因素的干扰(Yang等, 2015). 因此, 应首先分离5-甲基和6-甲基brGDGTs, 评估MBT′$_{5me}$与温度与海拔之间的关系, 才能从机理上保证brGDGTs指标应用于海拔和温度重建的准确性.

4　结论

长白山冷湿气候条件下, 土壤GDGT-0/cren反映出的厌氧产甲烷古菌或深古菌明显增多, 同时低温时古菌生长倾向于温暖季节, 因而导致长白山古菌TEX$_{86}$与温度的关系较为复杂. 长白山冷湿环境下MBT′$_{5me}$可能受土壤含水量变化影响, 不能灵敏反映温度, 冷湿环境下用细菌支链brGDGTs反映海拔因而也需相当慎重. 与温度指标不同, CBT、IR$_{IIa'}$、IR$_{IIIa'}$均与土壤pH存在良好相关性, 不受冷湿气候条件影响. MBT′$_{5me}$与MBT′$_{6me}$两指标的结合可以用以区分温度和湿度差异造成的不同气候型. 冷湿地区土壤一般具有较小MBT′$_{5me}$值(<0.65)和较大MBT′$_{6me}$值(>0.55).

致谢　感谢中国科学院植物研究所贾娟提供部分样品, 感谢中国气象科学数据共享服务网提供数据.

参考文献

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

王明达, 梁洁, 侯居峙, 胡亮. 2016. 青藏高原湖泊表层沉积物GDGTs

分布特征及其影响因素. 中国科学: 地球科学, 46: 167–183
郑峰峰, 张传伦, 陈雨霏, 李芙嫣, 马岑玲, 蒲阳, 朱元清, 王永莉, 刘卫国. 2016. 支链四醚膜脂在中国土壤中的分布: 对MBT/CBT指标作为古环境指标可靠性的评估. 中国科学: 地球科学, 46: 782–800
Anderson V J, Shanahan T M, Saylor J E, Horton B K, Mora A R. 2014. Sources of local and regional variability in the MBT′/CBT paleotemperature proxy: Insights from a modern elevation transect across the Eastern Cordillera of Colombia. Org Geochem, 69: 42–51
Bai Y, Fang X, Jia G, Sun J, Wen R, Ye Y. 2015. Different altitude effect of leaf wax *n*-alkane *δ*D values in surface soils along two vapor transport pathways, southeastern Tibetan Plateau. Geochim Cosmochim Acta, 170: 94–107
Bershaw J, Garzione C N, Higgins P, MacFadden B J, Anaya F, Alvarenga H. 2010. Spatial-temporal changes in Andean plateau climate and elevation from stable isotopes of mammal teeth. Earth Planet Sci Lett, 289: 530–538
Besseling M A, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S, Villanueva L. 2017. Benthic Archaea as potential sources of tetraether membrane lipids in sediments across an oxygen minimum zone. Biogeosci Discuss, 1–30
Blaga C I, Reichart G J, Heiri O, Sinninghe Damsté J S. 2008. Tetraether membrane lipid distributions in water-column particulate matter and sediments: A study of 47 European lakes along a north–south transect. J Paleolimnol, 41: 523–540
Blaga C I, Reichart G J, Vissers E W, Lotter A F, Anselmetti F S, Sinninghe Damsté J S. 2011. Seasonal changes in glycerol dialkyl glycerol tetraether concentrations and fluxes in a perialpine lake: Implications for the use of the TEX86 and BIT proxies. Geochim Cosmochim Acta, 75: 6416–6428
Blyth A J, Schouten S. 2013. Calibrating the glycerol dialkyl glycerol tetraether temperature signal in speleothems. Geochim Cosmochim Acta, 109: 312–328
Blyth A J, Jex C N, Baker A, Khan S J, Schouten S. 2014. Contrasting distributions of glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) in speleothems and associated soils. Org Geochem, 69: 1–10
Cao P, Zhang L M, Shen J P, Zheng Y M, Di H J, He J Z. 2012. Distribution and diversity of archaeal communities in selected Chinese soils. Fems Microbiol Ecol, 80: 146–158
Coffinet S, Huguet A, Williamson D, Fosse C, Derenne S. 2014. Potential of GDGTs as a temperature proxy along an altitudinal transect at Mount Rungwe (Tanzania). Org Geochem, 68: 82–89
Dang X, Yang H, Naafs B D A, Pancost R D, Xie S. 2016. Evidence of moisture control on the methylation of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in semi-arid and arid soils. Geochim Cosmochim Acta, 189: 24–36
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, Hopmans E C, Zell C I, Kim J H, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. 2014a. Occurrence and abundance of 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils: Implications for palaeoclimate reconstruction. Geochim Cosmochim Acta, 141: 97–112
De Jonge C, Stadnitskaia A, Hopmans E C, Cherkashov G, Fedotov A, Sinninghe Damsté J S. 2014b. *In situ* produced branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in suspended particulate matter from the Yenisei River, Eastern Siberia. Geochim Cosmochim Acta, 125: 476–491
Deng L, Jia G, Jin C, Li S. 2016. Warm season bias of branched GDGT temperature estimates causes underestimation of altitudinal lapse rate. Org Geochem, 96: 11–17
Deng T, Wang S Q, Xie G P, Li Q, Hou S K, Sun B Y. 2011. A mammalian fossil from the Dingqing Formation in the Lunpola Basin, northern Tibet, and its relevance to age and paleo-altimetry. Chin Sci Bull, 57: 261–269
Ding S, Xu Y, Wang Y, He Y, Hou J, Chen L, He J S. 2015. Distribution of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface soils of the Qinghai-Tibetan Plateau: Implications of brGDGTs-based proxies in cold and dry regions. Biogeosciences, 12: 3141–3151
Elling F J, Könneke M, Nicol G W, Stieglmeier M, Bayer B, Spieck E, de la Torre J R, Becker K W, Thomm M, Prosser J I, Herndl G J, Schleper C, Hinrichs K U. 2017. Chemotaxonomic characterisation of the thaumarchaeal lipidome. Environ Microbiol, 19: 2681–2700
Ernst N, Peterse F, Breitenbach S F M, Syiemlieh H J, Eglinton T I. 2013. Biomarkers record environmental changes along an altitudinal transect in the wettest place on Earth. Org Geochem, 60: 93–99
Ghosh P, Garzione C N, Eiler J M. 2006. Rapid uplift of the altiplano revealed through ^{13}C-^{18}O bonds in paleosol carbonates. Science, 311: 511–515
Ho S L, Laepple T. 2016. Flat meridional temperature gradient in the early Eocene in the subsurface rather than surface ocean. Nat Geosci, 9: 606–610
Hough B G, Fan M, Passey B H. 2014. Calibration of the clumped isotope geothermometer in soil carbonate in Wyoming and Nebraska, USA: Implications for paleoelevation and paleoclimate reconstruction. Earth Planet Sci Lett, 391: 110–120
Huguet C, Hopmans E C, Febo-Ayala W, Thompson D H, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2006. An improved method to determine

the absolute abundance of glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids. Org Geochem, 37: 1036–1041

Jia G, Wei K, Chen F, Peng P. 2008. Soil *n*-alkane *δ*D vs. altitude gradients along Mount Gongga, China. Geochim Cosmochim Acta, 72: 5165–5174

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

Kim J H, van der Meer J, Schouten S, Helmke P, Willmott V, Sangiorgi F, Koç N, Hopmans E C, Damsté J S S. 2010. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: Implications for past sea surface temperature reconstructions. Geochim Cosmochim Acta, 74: 4639–4654

Lehtovirta L E, Prosser J I, Nicol G W. 2009. Soil pH regulates the abundance and diversity of Group 1.1c Crenarchaeota. Fems Microbiol Ecol, 70: 367–376

Lehtovirta L E, Sayavedra-Soto L A, Gallois N, Schouten S, Stein L Y, Prosser J I, Nicol G W. 2016. Identifying potential mechanisms enabling acidophily in the ammonia-oxidizing archaeon "*Candidatus Nitrosotalea devanaterra*". Appl Environ Microbiol, 82: 2608–2619

Lei Y, Yang H, Dang X, Zhao S, Xie S. 2016. Absence of a significant bias towards summer temperature in branched tetraether-based paleothermometer at two soil sites with contrasting temperature seasonality. Org Geochem, 94: 83–94

Li F, Zheng F, Wang Y, Liu W, Zhang C L. 2017. Thermoplasmatales and methanogens: Potential association with the Crenarchaeol oroduction in Chinese soils. Front Microbiol, 8: https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01200

Liu W, Wang H, Zhang C L, Liu Z, He Y. 2013. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids along an altitudinal transect on Mt. Xiangpi, NE Qinghai-Tibetan Plateau, China. Org Geochem, 57: 76–83

Oppermann B I, Michaelis W, Blumenberg M, Frerichs J, Schulz H M, Schippers A, Beaubien S E, Krüger M. 2010. Soil microbial community changes as a result of long-term exposure to a natural CO_2 vent. Geochim Cosmochim Acta, 74: 2697–2716

Peterse F, van der Meer M T J, Schouten S, Jia G, Ossebaar J, Blokker J, Sinninghe Damsté J S. 2009. Assessment of soil *n*-alkane *δ*D and branched tetraether membrane lipid distributions as tools for paleoelevation reconstruction. Biogeosciences, 6: 2799–2807

Peterse F, van der Meer J, Schouten S, Weijers J W H, 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, Rychlik N, Hopmans E C, Spieck E, Rijpstra W I C, Ossebaar J, Schouten S, Wagner M, Sinninghe Damsté J S. 2010. Crenarchaeol dominates the membrane lipids of Candidatus Nitrososphaera gargensis, a thermophilic Group I.1b Archaeon. Isme J, 4: 542–552

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

Powers L, 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, Sinninghe Damsté J S. 2013. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. Org Geochem, 54: 19–61

Sinninghe Damsté J S, Ossebaar J, Schouten S, Verschuren D. 2008. Altitudinal shifts in the branched tetraether lipid distribution in soil from Mt. Kilimanjaro (Tanzania): Implications for the MBT/CBT continental palaeothermometer. Org Geochem, 39: 1072–1076

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 J, Xu Q, Liu W, Zhang Z, Xue L, Zhao P. 2014. Palynological evidence for the latest Oligocene-early Miocene paleoelevation estimate in the Lunpola Basin, central Tibet. Palaeogeogr Palaeoclimatol PalaeoEcol, 399: 21–30

Wang H, Liu W, Zhang C L. 2014. Dependence of the cyclization of branched tetraethers (CBT) on soil moisture in the Chinese Loess Plateau and the adjacent areas: Implications for palaeorainfall reconstructions. Biogeosci Discuss, 11: 10015–10043

Wang H, Liu W, Lu H. 2016. Appraisal of branched glycerol dialkyl glycerol tetraether-based indices for North China. Org Geochem, 98: 118–130

Weijers J W H, Schouten S, Hopmans E C, Geenevasen J A J, David O R P, Coleman J M, Pancost R D, Sinninghe Damsté J S. 2006. Membrane lipids of mesophilic anaerobic bacteria thriving in peats have typical archaeal traits. Environ Microbiol, 8: 648–657

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, Wiesenberg G L B, Bol R, Hopmans E C, 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). Biogeosciences, 7: 2959–2973

Yang H, Ding W, He G, Xie S. 2010. Archaeal and bacterial tetraether membrane lipids in soils of varied altitudes in Mt. Jianfengling in South China. J Earth Sci, 21 (Suppl): 277–280

Yang H, Pancost R D, Dang X, Zhou X, Evershed R P, Xiao G, Tang C, Gao L, Guo Z, Xie S. 2014a. 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, Xiao W, Jia C, Xie S. 2014b. Paleoaltimetry proxies based on bacterial branched tetraether membrane lipids in soils. Front Earth Sci, 9: 13–25

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

Yang H, Pancost R D, Jia C, Xie S. 2016. The response of archaeal tetraether membrane lipids in surface soils to temperature: A potential paleothermometer in paleosols. Geomicrobiol J, 33: 98–109

Zang J, Lei YY, Yang H. 2018. Distribution of archaeal and bacterial tetraether lipids in the surface soil of Turpan: Implications for the use of tetraether-based proxies in hot and dry regions. Front Earth Sci, unpublished

Zhou H, Hu J, Spiro B, Peng P, 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. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol, 395: 114–121

Zhuang G, Brandon M T, Pagani M, Krishnan S. 2014. Leaf wax stable isotopes from Northern Tibetan Plateau: Implications for uplift and climate since 15 Ma. Earth Planet Sci Lett, 390: 186–198

Zhuang G, Pagani M, Chamberlin C, Strong D, Vandergoes M. 2015. Altitudinal shift in stable hydrogen isotopes and microbial tetraether distribution in soils from the Southern Alps, NZ: Implications for paleoclimatology and paleoaltimetry. Org Geochem, 79: 56–64

(责任编委: 鹿化煜)