

<https://doi.org/10.3799/qkx.2018.319>



样品保存过程中降解对 GDGTs 环境代用指标的影响

张佳皓^{1,2}, 裴宏业², 赵世锦², 李越², 杨欢^{1,2*}

1. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室, 湖北武汉 430074
2. 中国地质大学地球科学学院, 湖北武汉 430074

摘要: 微生物细胞膜脂甘油二烷基甘油四醚(GDGTs)样品在实验室冰箱储存过程中可能会遭受降解,进而对GDGTs各指标应用的准确性产生影响.了解GDGTs各类化合物抗降解能力的差异能够为指标的准确应用提供重要的判别手段.2017年,通过对2012年的石笋样品提取物(GDGTs)进行二次测试,发现GDGTs化合物绝对含量明显减少且各化合物的相对含量变化明显:细菌brGDGTs含量相对于古菌isoGDGTs含量变化较小,对应的干旱化指标 $R_{i/b}$ 值略有减小,陆源输入指数BIT值增大,故细菌brGDGTs化合物在保存过程中更稳定;古菌isoGDGTs含环少的化合物变化较小,环化指数CBT值增加,表明少环的化合物在降解过程中更稳定;基于古菌isoGDGTs建立的古温度指标 TEX_{86} 值显著降低;基于细菌brGDGTs建立的甲基化指数MBT值增加,表明甲基越多的化合物越易降解.

关键词: GDGTs;降解; TEX_{86} ;MBT/CBT; $R_{i/b}$;BIT;环境地质.

中图分类号: P59

文章编号: 1000-2383(2020)01-317-13

收稿日期: 2018-08-19

The Impact of Degradation on the Tetraether-Based Proxies during the Sample Storage

Zhang Jiahao^{1,2}, Pei Hongye², Zhao Shijin², Li Yue², Yang Huan^{1,2*}

1. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China
2. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The glycerol dialkyl glycerol ether (GDGTs) may be subjected to degradation during the sample storage, which may have an effect on the application of GDGTs. Thus, it is important to understand the resistance of GDGTs compounds to degradation for the accurate application of GDGT derived proxies. In this study, the extractions (GDGTs) of stalagmite sample from the year of 2012 was reanalyzed in 2017. It is found that the absolute concentration of GDGTs has decreased and the relative content of each component has changed significantly. The change of the concentration of bacterial brGDGT is smaller than that of the archaeal isoGDGTs, which corresponds to the decreased $R_{i/b}$ value and increased BIT values. Therefore, compared to the isoGDGTs, the brGDGTs are more stable during the processes of degradation. Smaller changes of the concentration of archaeal isoGDGTs of less-cyclic-moieties and increasing CBT values indicate that GDGTs with fewer rings tend to be more stable during the degradation processes. The isoGDGTs based TEX_{86} values also decrease significantly. The increasing of the brGDGTs based MBT values show that GDGTs with more cyclopentyl moieties are more easily to be degraded.

Key words: GDGTs; degradation; TEX_{86} ; MBT/CBT; $R_{i/b}$; BIT; environmental geology.

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 41602189, 41330103).

作者简介: 张佳皓(1994—),女,硕士研究生,主要从事地质微生物研究, ORCID: 0000-0001-7507-5240. E-mail: cugzjh@163.com

***通讯作者:** 杨欢, E-mail: yhsailing@163.com

引用格式: 张佳皓,裴宏业,赵世锦,等,2020.样品保存过程中降解对GDGTs环境代用指标的影响.地球科学,45(1):317-329.

0 引言

微生物生活在生态系统最底层,对外界环境变化能够作出迅速反应.通过改变细胞膜化学组成,微生物能够适应周围温度等环境条件的改变.脂类作为微生物细胞膜的主要组成成分,其组成的变化具有很好的环境指示意义,基于这些脂类建立的环境代用指标也成为了古环境、古气候重建的重要工具(谢树成等, 2013; 杨桂芳等, 2018; 张慧娟等, 2018).来自于微生物细胞膜的甘油二烷基甘油四醚化合物(Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers,即 GDGTs)是这些脂类中的典型代表,它们可分为古菌类异戊二烯型 GDGTs (isoprenoidal GDGTs, isoGDGTs) 和细菌支链型 GDGTs (branched GDGTs, brGDGTs)(图 1).前者的烷基链为类异戊二烯结构,后者的烷基链为甲基支链结构.古菌和细菌 GDGTs 在土壤、泥炭、海洋、湖泊和石笋等地质环境中广泛分布(Schouten *et al.*,

2013),这决定了它们可以被应用于多种载体的古环境重建中.同时,醚键的相对稳定性使得这类化合物可以较长时间保存在地层中,并成为新生代以前地层中古环境重建的重要手段(Luo *et al.*, 2019).目前,人们在早至晚侏罗世的海相地层中也发现了 GDGTs 化合物(Robinson *et al.*, 2017).

基于古菌和细菌 GDGTs 化合物建立的一系列古环境代用指标,在环境重建中的作用越来越重要.古菌 isoGDGTs 的四醚指数 TEX₈₆,表示 isoGDGTs 中五元环相对数量.Schouten *et al.* (2002)发现 TEX₈₆与表层海水温度有显著相关关系,并提出将其作为表层海水温度的代用指标.TEX₈₆最初仅被用于不同地质历史时期表层海水古温度的重建,随后其应用被拓展到陆源输入较少的深水大湖(Powers *et al.*, 2010)、石笋和土壤等陆地环境中(Liu *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2011, 2014a, 2014b, 2016).另一种温度指标——细菌 brGDGTs 的甲基化指数/环化指数 MBT/CBT 则主要被用于陆地古温度

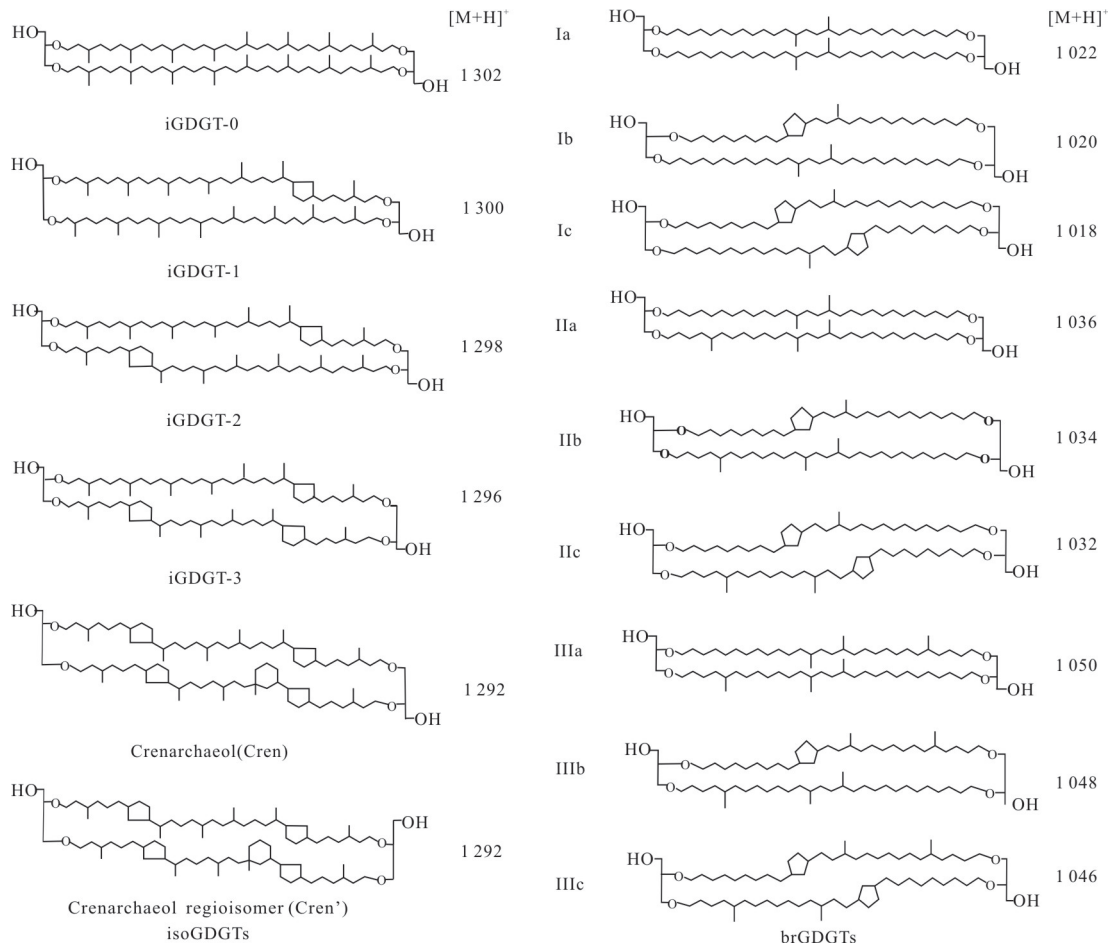


图 1 GDGTs 分子结构图及质子化后的质核比(m/z)

Fig.1 The structures of GDGTs and their protonated mass to charge ratio (m/z)

重建(Weijers *et al.*, 2007a). 细菌 brGDGTs 在土壤(Weijers *et al.*, 2006, 2007b)、泥炭(Weijers *et al.*, 2011; Huguet *et al.*, 2013)、河口和海洋沉积物(Zhang *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2014)、湖泊(Tierney *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2016)等各种环境中广泛存在,这也决定了该指标有潜力应用于各种气候载体中. 该类化合物含有 2~4 个甲基和 0~2 个五元环(Sinninghe Damsté *et al.*, 2000). 通过大量现代表层土壤 brGDGTs 与环境因子关系的调查, Weijers *et al.* (2007a) 发现 MBT(甲基相对数量)与大气年平均温度(MAAT)和 pH 有较好的相关性, CBT(五元环相对数量)只与 pH 相关,两者的结合可用来重建陆地温度. 该温度指标在黄土—古土壤(Peterse *et al.*, 2011)、湖泊沉积物(Loomis *et al.*, 2011)、陆源输入较大的河口沉积物(Weijers *et al.*, 2007b)、泥炭沉积柱(Weijers *et al.*, 2011; Zheng *et al.*, 2017)的古温度重建中都有大量应用. 该指标的应用也被拓展到石笋等第四纪气候载体中(Yang *et al.*, 2011). 除温度之外, GDGTs 还可以被用于古水文方面的重建. Hopmans *et al.* (2004) 发现细菌 brGDGTs 在土壤和泥炭中含量丰富,认为河流和海洋沉积物中 brGDGTs 主要来自土壤,由河流搬运输入,由此建立了陆源输入指数 BIT, 用来指示海洋和湖泊中陆源输入量的多少. 陆源输入与降雨有密切关系,因而 BIT 也被用于反映湖泊流域的水文状况(Verschuren and Sinninghe Damsté, 2009). 与之不同的是,在干旱—半干旱区 BIT 值变低(Wang *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014a),由此引申出干旱化和土壤盐碱化指标 $R_{i/b}$ 值,反映的是古菌 isoGDGTs 与细菌 brGDGTs 的相对比例,对气候干旱化和土壤盐碱化有较好的指示作用(Xie *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2014a; Dang *et al.*, 2016; Tang *et al.*, 2017). 尽管 GDGTs 相关代用指标已经有大量的应用实例,但在利用它们进行古环境重建时,这

些指标会受到一些因素的干扰, GDGTs 化合物降解就是一种重要的因素(Sinninghe Damsté *et al.*, 2002). GDGTs 在氧化等降解因素影响下其含量、分布和组成会发生改变(Huguet *et al.*, 2009; Lengger *et al.*, 2013),基于此所建立的指标也会偏离实际值,从而对古环境重建的准确性造成影响. 因此,了解 GDGTs 的降解规律对于应用其相关代用指标准确重建古环境有一定的指导意义.

以往的研究多聚焦在自然条件下氧化还原对样品中 GDGTs 的影响(Hoefs *et al.*, 2002; Sinninghe Damsté *et al.*, 2002; Schouten *et al.*, 2004). 然而,自然条件下环境的复杂性以及未知的多因素干扰都会使得结果的不准确性增加. 因而,需要通过实验室单因素控制来获取降解对 GDGTs 指标影响的规律. 实验室条件下 GDGTs 长期暴露于氧气中氧化降解就是一种很好的途径. 已经通过有机溶剂萃取获得的总类脂提取物(total lipid extract, 简称 TLE)在保存时由于直接暴露在空气中较长时间,缺乏黏土矿物的保护,其中的有机化合物可能会遭受氧化等降解因素的影响进而改变其含量和组成. 通过对比保存前后 GDGTs 组成的差异,可以为了解有机物自然降解规律提供参考. 本研究主要利用已经萃取好的石笋 GDGTs 样品,在经过长时期低温保存后进行重测,查明在无黏土矿物保护下 GDGTs 的降解规律.

1 材料与方法

1.1 样品采集与前处理

本研究实验材料为湖北清江和尚洞 HS4 石笋(图 2). 和尚洞位于湖北省长阳土家族自治县清江岸旁(30°27' N, 110°25' E). 本石笋氧同位素 $\delta^{18}\text{O}$ 已经用于重建 9 000 a 以来长江中下游季风

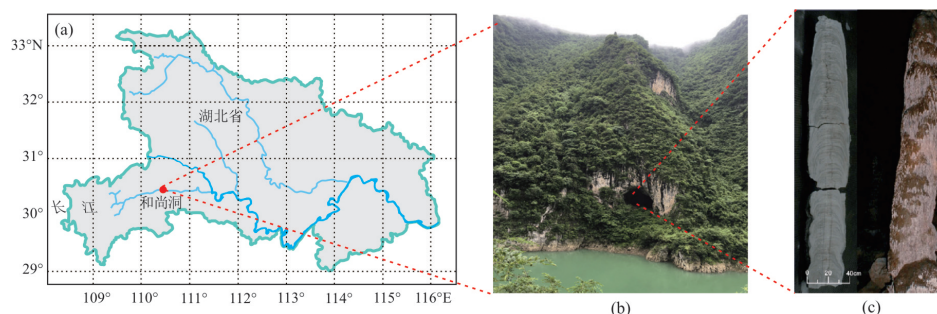


图2 采样点和和尚洞地理位置(a),和尚洞口(b),HS4石笋(c)

Fig.2 Map of China showing the sampling location in this study (a), the entrance of Heshang Cave (b) and the HS4 stalagmite (c)

强度和降雨量的变化(Hu *et al.*, 2008).HS4 石笋距离洞口 150 m, 全长 254 cm, 顶部直径 22 cm, 中部直径 39 cm, 底部直径 37 cm, 重量约为 600 kg, 颜色为灰色至白色, 由致密方解石结晶组成. 采样时间为 2000 年 4 月, 距洞口 150 m, 采集时石笋仍在生长当中, 并不时有水滴滴落. 石笋切开两半后, 经打磨抛光, 可以看到明显的季节纹层. 样品用钢锯沿着中轴生长线每 1~2 cm 切成块, 然后磨至粉末, 并装入牛皮信封袋后在干燥通风条件下保存(样品编号见表 1).

1.2 石笋样品 GDGTs 化合物的提取与分离

称取 15 g 石笋粉末样品装入烧杯中, 用 3 mol/L 的盐酸溶液充分溶解石笋粉末, 每次 20 mL 并用玻璃棒搅拌, 重复 5 次, 并放置 12 h, 充分释放碳酸盐晶格中的有机质. 将溶解后的石笋溶液倒入玻璃滤器通过半径 40 mm、孔径 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜, 使得不溶颗粒物质全部富集在滤膜上, 之后滤膜在 45 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干. 用二氯甲烷(DCM): 甲醇(9:1, 体积比)溶液对干燥的滤膜进行超声抽提, 并同时在分液漏斗中用 DCM 溶液萃取过滤的溶液, 萃取完成后合并萃取液. 萃取液用旋转蒸发器浓缩至 1~2 mL, 并通过 0.45 μm 疏水性聚四氟乙烯(PTFE)滤膜后利用液相色谱-质谱联用仪(LC-MS/MS)进行检测.

1.3 石笋样品 GDGTs 化合物保存

已经提取的 GDGTs 样品保存在 2.5 mL 进样瓶中, 放置于 3 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中. 所有样品于 2012 年用 LC-MS/MS 进行测试, 每个样品重复测试一次. 测试后的样品重新放置在 3 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存. 2017 年 12 月用同一台 LC-MS/MS 在同样的仪器条件下再次对同一批样品进行测试, 每个样品重复测试一次. 从 2012 年到 2017 年样品虽在 3 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中保存, 但由于样品瓶中没有纯氮气且无粘土矿物的保护, 仅在空气中暴露, 会遭受不同程度的降解.

1.4 石笋样品 GDGTs 化合物检测

样品溶解在 300 μL 正己烷: 异丙醇(9:1, 体积比)混合溶液中, 在样品中加入 10 μL 的 C_{46} GTGTs 内标(Huguet *et al.*, 2006)(浓度为 0.001 157 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$). 2017 年 12 月进行重测时, 利用 300 μL 的溶剂重新对样品进行溶解测试, 无须再加标样. GDGTs 化合物检测采用液相色谱-质谱联用仪(LC-MS/MS), 在中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室进行, 仪器型号为 Agilent1200 系列

HPLC, 6460A 三重四极杆质谱仪, 配备有大气压化学电离源(APCI)与电喷雾源(ESI)两种离子源. GDGTs 检测使用 APCI 源. 检测 GDGTs 化合物的条件为: A 流动相为正己烷, B 流动相为正己烷: 异丙醇(9:1, 体积比). 使用的色谱柱为 AlltectPrevail 氰基柱(规格 150 mm $\times$ 2.1 mm, 3 μm). 洗脱梯度为 0~5 min: 90%A:10%B(体积分数); 5~45 min: A 比例从 90% 线性减至 82% 之后冲洗色谱柱并回到 100%B, 流速保持 0.2 mL/min, 柱温箱恒温 40 $^{\circ}\text{C}$. 化合物离子化在 APCI 源中进行, APCI/MS 条件为雾化器压力 60 psi, 雾化温度 400 $^{\circ}\text{C}$, 干燥气(N_2)流速 6 L/min, 温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 毛细管电压 3 500 V. 为提高检测信噪比和重现性, 采用单离子扫描模式(SIM)对质子化离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 进行扫描, 扫描化合物核比为 1 302、1 300、1 298、1 296、1 292、1 050、1 048、1 046、1 036、1 034、1 032、1 022、1 020、1 018 和 744. GDGTs 化合物采用合成的 C_{46} GTGT 化合物作为内标进行半定量(Huguet *et al.*, 2006), 并假设泉古菌醇 crenarchaeol 与内标之间的响应因子为 1:1. 仪器状态良好, 误差范围在 ± 0.02 , 每个样品检测两次, 确保数据的准确性.

1.5 统计分析

对样品化合物相对含量的变化采用主成分分析软件 SIMCA 14.1 来呈现. 主成分分析(PCA)图能够宏观展示在 2012 年和 2017 年间化合物相对含量的变化趋势. 结合各化合物组成含量的载荷图(loading), 对 2012 年和 2017 年 isoGDGTs 和 brGDGTs 数据(组分含量)进行主成分分析, 在主成分分析图中勾勒出 2017 年同一样品相对 2012 年样品的移动方向. 该方向对应于化合物载荷图, 箭头指向载荷图化合物点代表该化合物组分含量在降解过程中相对增加, 如果箭头所指方向与化合物载荷点相反, 则代表在降解过程中化合物含量相对降低.

1.6 指标计算

古菌 isoGDGTs 的四醚指数 TEX_{86} (Schouten *et al.*, 2002) 计算主要根据以下公式:

$$\text{TEX}_{86} = \frac{\text{GDGT}-2 + \text{GDGT}-3 + \text{cren}'}{\text{GDGT}-1 + \text{GDGT}-2 + \text{GDGT}-3 + \text{cren}'}, \quad (1)$$

细菌 brGDGTs 的甲基化指数 MBT (Weijers *et al.*, 2007) 计算公式为:

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

细菌 brGDGTs 的环化指数 CBT (Weijers *et al.*,

表 1 2012 年测试获得的石笋样品中各化合物占总 GDGTs 百分比

Table 1 The percentage of each GDGT compound in total GDGTs from stalagmite samples in the 2012 data set

样品名称	样品编号	GDGT-0	GDGT-1	GDGT-2	GDGT-3	Crenarchaeol	Crenarchaeol'	Ia	Ib	Ic	IIa	IIb	IIc	IIIa	IIIf	IIIc
HS4-112	1	0.10	0.11	0.08	0.08	0.60	0.02	0.14	0.07	0.01	0.27	0.23	0.03	0.18	0.04	0.02
HS4-9	2	0.09	0.09	0.09	0.08	0.62	0.03	0.14	0.04	0.01	0.33	0.13	0.02	0.30	0.02	0.02
HS4-15	3	0.09	0.10	0.08	0.08	0.62	0.03	0.15	0.07	0.02	0.27	0.22	0.03	0.18	0.04	0.03
HS4-71	4	0.10	0.10	0.09	0.07	0.60	0.04	0.15	0.04	0.01	0.39	0.15	0.01	0.24	0.02	0.01
HS4-198	5	0.10	0.11	0.10	0.08	0.60	0.02	0.10	0.09	0.04	0.13	0.33	0.09	0.10	0.04	0.07
HS4-83	6	0.09	0.10	0.08	0.08	0.62	0.02	0.14	0.05	0.01	0.31	0.20	0.02	0.21	0.04	0.02
HS4-204	7	0.12	0.09	0.09	0.07	0.59	0.03	0.12	0.09	0.03	0.20	0.31	0.07	0.11	0.04	0.04
HS4-179	8	0.11	0.11	0.09	0.08	0.59	0.02	0.15	0.08	0.02	0.20	0.27	0.04	0.14	0.06	0.04
HS4-144	9	0.10	0.10	0.08	0.08	0.59	0.03	0.13	0.04	0.01	0.37	0.10	0.02	0.30	0.02	0.01
HS4-165	10	0.10	0.10	0.09	0.08	0.60	0.03	0.14	0.08	0.02	0.22	0.28	0.04	0.12	0.05	0.04
HS4-128	11	0.11	0.10	0.09	0.08	0.59	0.03	0.13	0.07	0.01	0.28	0.22	0.03	0.21	0.04	0.02
HS4-30	12	0.10	0.10	0.09	0.08	0.60	0.02	0.15	0.07	0.01	0.29	0.18	0.03	0.21	0.03	0.03
HS4-86	13	0.10	0.11	0.08	0.08	0.61	0.02	0.13	0.07	0.01	0.29	0.22	0.02	0.19	0.05	0.03
HS4-52	14	0.11	0.11	0.10	0.08	0.58	0.03	0.15	0.06	0.01	0.36	0.14	0.02	0.22	0.01	0.02
HS4-196	15	0.11	0.11	0.10	0.07	0.59	0.02	0.11	0.08	0.03	0.22	0.28	0.04	0.13	0.05	0.05
HS4-21	16	0.10	0.11	0.09	0.08	0.60	0.02	0.15	0.06	0.01	0.33	0.17	0.03	0.19	0.03	0.03
HS4-77	17	0.10	0.11	0.09	0.08	0.60	0.03	0.15	0.03	0.01	0.38	0.13	0.01	0.26	0.02	0.01
HS4-120	18	0.10	0.11	0.09	0.09	0.59	0.03	0.13	0.08	0.02	0.23	0.27	0.05	0.14	0.04	0.03
HS4-175	19	0.11	0.12	0.10	0.08	0.57	0.02	0.10	0.16	0.02	0.13	0.32	0.07	0.09	0.05	0.06
HS4-64	20	0.10	0.11	0.09	0.08	0.60	0.03	0.12	0.08	0.01	0.29	0.20	0.03	0.19	0.03	0.04
HS4-174	21	0.11	0.11	0.09	0.07	0.60	0.02	0.16	0.06	0.02	0.19	0.30	0.05	0.12	0.06	0.05
HS4-130	22	0.09	0.10	0.09	0.08	0.61	0.03	0.13	0.06	0.01	0.26	0.23	0.03	0.20	0.05	0.02
HS4-168	23	0.12	0.12	0.09	0.09	0.56	0.02	0.14	0.05	0.01	0.25	0.21	0.02	0.24	0.05	0.03
HS4-132	24	0.09	0.09	0.08	0.08	0.62	0.03	0.14	0.05	0.01	0.32	0.17	0.02	0.25	0.03	0.01
HS4-16	25	0.09	0.10	0.09	0.08	0.60	0.03	0.14	0.07	0.01	0.29	0.20	0.03	0.19	0.03	0.03
HS4-60	26	0.10	0.09	0.10	0.07	0.59	0.05	0.15	0.04	0.00	0.43	0.09	0.01	0.26	0.01	0.01
HS4-119	27	0.11	0.11	0.09	0.09	0.58	0.02	0.13	0.10	0.02	0.24	0.26	0.04	0.14	0.04	0.04

2007)计算公式为:

$$CBT = -\lg\left(\frac{Ib + IIb}{Ia + IIa}\right), \quad (3)$$

陆源输入指标 BIT(Hopmans *et al.*, 2004)计算根据以下公式:

$$BIT = \frac{Ia + IIa + IIIa}{Ia + IIa + IIIa + cren}, \quad (4)$$

干旱化指数 $R_{i/b}$ (Xie *et al.*, 2012)计算公式为:

$$R_{i/b} = \frac{(GDGT-0 + GDGT-1 + GDGT-2 + GDGT-3 + cren + cren')}{(Ia + Ib + Ic + IIa + IIb + IIc + IIIa + IIIb + IIIc)}, \quad (5)$$

由土壤 MBT/CBT 的全球校正公式: $MBT = 0.122 + 0.187 \times CBT + 0.020 \times MAT$, 可以估算出样品点对应的大气年平均温度(Weijers *et al.*, 2007):

$$MAT = \frac{MBT - 0.122 - 0.187 \times CBT}{0.02}, \quad (6)$$

其中,罗马字母对应图 1 中各化合物的结构。

2 结果与讨论

2.1 GDGTs 样品中各化合物组成变化

通过对比 2012 年和 2017 年的 LC-MS/MS 测试数据(表 1, 表 2), 笔者发现经过 5 年冰箱冷藏保存, 由于氧化、光化学或微生物等作用样品 GDGTs 发生了明显的降解. 样品瓶中 isoGDGTs 和 brGDGTs 化合物绝对含量均明显降低, 其中 crenarchaeol 减少最多(图 3a), 其相对含量较其他化合物也明显降低, GDGT-0、-1、-2、-3、Ia、IIa 的相对含量有所增加(图 3b). 事实上, 长时间暴露于氧气的不同脂类抗降解程度存在差异, 其组成分布也会随着降解发生不同程度的改变(Sinninghe Damsté *et al.*, 2002).

在图 4 上可以明显看出, 2012 年与 2017 年两次测试的结果中石笋古菌 isoGDGTs 和细菌 brGDGTs 分布均发生了明显变化. 图 4a 中同一个样品两次测试结果显示, 古菌 isoGDGTs 2017 年数据点相对 2012 年数据点整体向右偏移, 对应于右侧(图 4b)各化合物载荷图中各化合物的分布情况, 可以看出 2017 年的样品中 GDGT-0、-1、-2 几个化合物相对含量有明显地增加, 而 crenarchaeol 及其异构体的比例相应地减少, 这表明 crenarchaeol 及其异构体相对于环数较少的 isoGDGTs 化合物其抗降解能力较弱; 细菌 brGDGTs 2017 年测试的数据点整体向右上偏移(图 4c), 对应于载荷图中数据点朝着 Ia

方向移动(图 4d). 这种趋势显示化合物保存过程中化合物 Ia 相对含量增加, 而含环的化合物 IIb、IIc、Ib 和 Ic 相对含量减少, 表明 Ia 抗降解能力相对于其他含环的 brGDGTs 化合物更强.

2.2 基于 GDGTs 各环境代用指标在降解中的变化

利用微生物脂类化合物来重建古环境主要是依据各化合物相对含量与环境因子之间的相关关系. 根据对样品组成含量在储存过程中的变化趋势可以推知 GDGTs 各指标的变化(表 3), 进而了解氧化等降解过程对指标产生的影响, 评估所重建环境因子的偏差.

2.2.1 TEX₈₆ 值变化 对比测试结果发现, 经过 5 年在空气中的保存, 除 1、2、3、5 号样品外, 其余样品的 TEX₈₆ 含量都有所降低, 去除异常点 17 后 TEX₈₆ 下降范围在 -0.06~0.03 之间(图 5a). 值得注意的是, 1、2、3、5 号 4 个样品 2012 和 2017 两组测试数据差值 ΔTEX_{86} 基本在仪器误差范围 ± 0.02 之内, 而有 18 个样品的差值 ΔTEX_{86} 明显大于仪器的误差, 且 2017 年的值都明显降低. 这说明, 降解对样品中 isoGDGTs 化合物的分布产生了一定的影响, 且不同样品 GDGTs 的降解程度不同, ΔTEX_{86} 在仪器误差范围 ± 0.02 之内的样品(如 2、3、5 等)降解对古菌 isoGDGTs 的分布产生了较大影响. 海洋沉积物中 isoGDGTs 的降解研究结果表明, 自然状态下不同氧化条件对 TEX₈₆ 值的影响较小(Schouten *et al.*, 2004; Huguet *et al.*, 2009), 这可能与黏土矿物对 isoGDGTs 保护有关. 在经过 5 年的保存后, TEX₈₆ 表现出了降低的趋势, 比之前沉积物 isoGDGTs 降解研究中 TEX₈₆ 变化趋势更加明显: 当沉积物的热成熟度增加时, isoGDGTs 降解程度增强, TEX₈₆ 减小的幅度更大(Schouten *et al.*, 2004). 丁伟华等(2013)用过氧化氢强氧化剂在实验室模拟氧化对样品 isoGDGTs 的影响也证明, 在强氧化条件下 TEX₈₆ 同样表现出明显的降低趋势, 与本文结果相同. TEX₈₆ 降低表明 GDGT-2, GDGT-3 和 crenarchaeol' 相对于 GDGT-1 减小, 含五元环个数较多的化合物比含环少的更易被降解(Schouten *et al.*, 2004). 可能是氧化剂容易在五元环的位置找到反应的突破口, 导致五元环在氧化过程中最先被破坏. 因此, 在利用经历长期存放进而受到降解影响的样品重建温度时, TEX₈₆ 所得到的温度有被低估的可能.

2.2.2 MBT 和 CBT 的变化 经过 5 年多自然降

表 2 2017 年测试获得的石笋样品中各化合物占总 GDGTs 百分比

Table 2 The percentage of each GDGT compound in total GDGTs from stalagmite samples in the 2017 data set

样品名称	样品编号	GDGT-0	GDGT-1	GDGT-2	GDGT-3	Crenarchaeol	Crenarchaeol'	Ia	Ib	Ic	IIa	IIb	IIc	IIIa	IIIf	IIIf
HS4-112	1	0.16	0.13	0.14	0.10	0.45	0.02	0.19	0.07	0.01	0.27	0.21	0.03	0.16	0.03	0.02
HS4-9	2	0.13	0.10	0.12	0.08	0.53	0.03	0.20	0.04	0.01	0.34	0.12	0.02	0.24	0.02	0.01
HS4-15	3	0.13	0.11	0.12	0.09	0.53	0.02	0.22	0.07	0.02	0.26	0.18	0.03	0.16	0.03	0.02
HS4-71	4	0.14	0.12	0.09	0.07	0.54	0.04	0.17	0.05	0.01	0.39	0.14	0.00	0.23	0.01	0.00
HS4-198	5	0.12	0.11	0.10	0.09	0.55	0.02	0.11	0.08	0.05	0.15	0.30	0.09	0.11	0.05	0.05
HS4-83	6	0.13	0.12	0.09	0.09	0.56	0.02	0.18	0.06	0.00	0.29	0.18	0.03	0.19	0.04	0.02
HS4-204	7	0.14	0.10	0.09	0.07	0.57	0.03	0.13	0.07	0.03	0.20	0.31	0.08	0.11	0.04	0.03
HS4-179	8	0.13	0.12	0.11	0.08	0.54	0.02	0.17	0.07	0.02	0.21	0.26	0.03	0.14	0.06	0.04
HS4-144	9	0.15	0.12	0.09	0.08	0.53	0.03	0.18	0.04	0.01	0.37	0.09	0.02	0.26	0.02	0.01
HS4-165	10	0.12	0.12	0.09	0.08	0.57	0.03	0.16	0.09	0.02	0.21	0.28	0.04	0.11	0.05	0.04
HS4-128	11	0.13	0.11	0.08	0.08	0.56	0.03	0.16	0.08	0.01	0.28	0.21	0.03	0.18	0.03	0.01
HS4-30	12	0.12	0.13	0.10	0.08	0.55	0.02	0.19	0.07	0.02	0.29	0.17	0.03	0.17	0.04	0.02
HS4-86	13	0.13	0.12	0.10	0.08	0.55	0.02	0.16	0.05	0.01	0.30	0.22	0.02	0.17	0.05	0.02
HS4-52	14	0.14	0.12	0.09	0.07	0.55	0.03	0.22	0.05	0.00	0.39	0.14	0.00	0.20	0.00	0.00
HS4-196	15	0.13	0.12	0.10	0.08	0.56	0.02	0.13	0.08	0.03	0.24	0.26	0.05	0.14	0.03	0.03
HS4-21	16	0.12	0.12	0.11	0.08	0.55	0.02	0.15	0.05	0.02	0.33	0.16	0.03	0.19	0.03	0.03
HS4-77	17	0.14	0.13	0.08	0.09	0.55	0.00	0.16	0.03	0.00	0.27	0.17	0.09	0.18	0.00	0.00
HS4-120	18	0.14	0.12	0.09	0.08	0.54	0.03	0.16	0.09	0.00	0.24	0.26	0.05	0.14	0.03	0.03
HS4-175	19	0.13	0.12	0.09	0.09	0.54	0.02	0.16	0.07	0.03	0.18	0.30	0.05	0.11	0.05	0.04
HS4-64	20	0.15	0.12	0.11	0.08	0.52	0.03	0.19	0.03	0.00	0.23	0.11	0.01	0.21	0.02	0.18
HS4-174	21	0.14	0.14	0.10	0.08	0.53	0.02	0.19	0.07	0.03	0.19	0.27	0.05	0.10	0.06	0.04
HS4-130	22	0.12	0.11	0.09	0.09	0.57	0.03	0.15	0.07	0.01	0.27	0.23	0.03	0.18	0.04	0.02
HS4-168	23	0.15	0.14	0.09	0.09	0.51	0.02	0.17	0.06	0.01	0.26	0.21	0.02	0.20	0.04	0.03
HS4-132	24	0.13	0.12	0.09	0.08	0.55	0.03	0.16	0.06	0.01	0.32	0.17	0.02	0.22	0.03	0.01
HS4-16	25	0.14	0.12	0.10	0.08	0.53	0.03	0.20	0.05	0.00	0.31	0.18	0.00	0.21	0.06	0.00
HS4-60	26	0.13	0.10	0.10	0.08	0.56	0.04	0.17	0.04	0.00	0.44	0.09	0.00	0.26	0.00	0.00
HS4-119	27	0.13	0.12	0.10	0.09	0.54	0.02	0.18	0.08	0.02	0.24	0.25	0.04	0.13	0.03	0.03

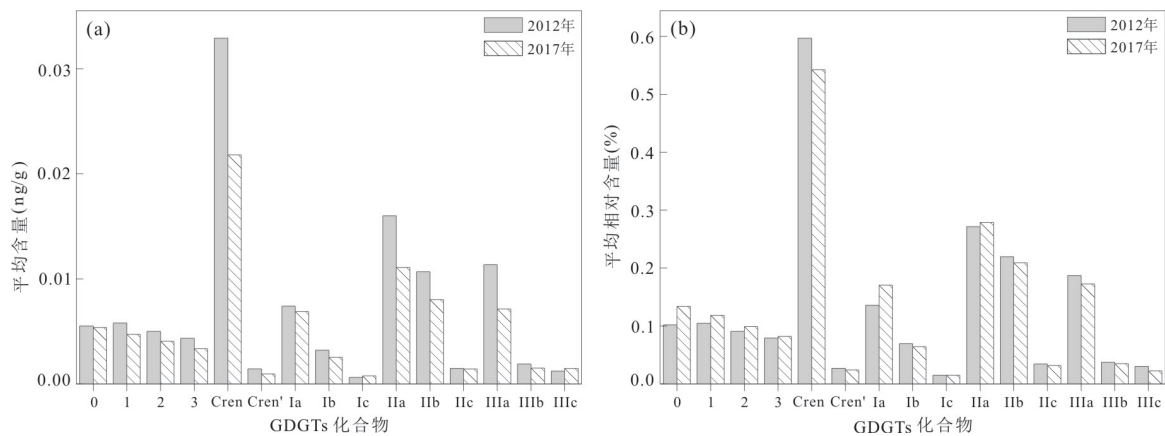


图3 所有样品中各 GDGTs 化合物平均含量(a)和平均相对含量(b)的变化

Fig.3 Changes in the average absolute (a) and the average relative abundances (b) of GDGTs for all the samples analyzed

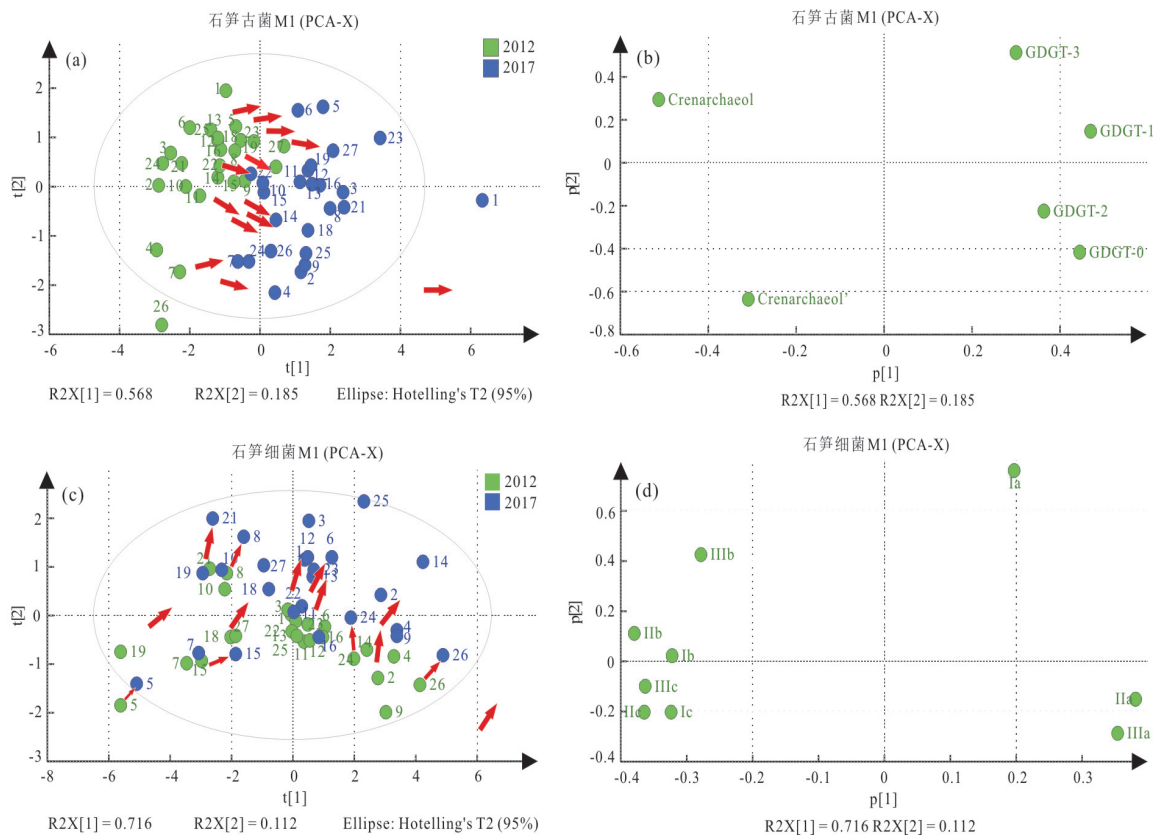


图4 GDGTs各化合物含量主成分分析图

Fig.4 Principal component analysis diagram of GDGTs

a、b 分别为石笋样品古菌 isoGDGTs 组分含量主成分分析图和化合物载荷图 (loading)；c、d 分别石笋样品细菌 brGDGTs 组分含量主成分分析图和化合物载荷图 (loading)。图 a 和 c 中绿色圆点代表的是 2012 年样品数据点，蓝色圆点代表 2017 年样品数据点，红色小箭头代表了从 2012 年到 2017 年数据的变化方向和趋势。a 和 c 中箭头指向实际上代表了图 b 和 d 中化合物含量变化趋势。

解，样品中细菌 brGDGTs 化合物的 MBT 和 CBT 值均表现出整体升高的趋势，甲基化指数 MBT 变化范围 Δ MBT 在 $-0.02\sim0.08$ 之间 (图 5b)，而环化指数 CBT 变化范围在 $-0.02\sim0.25$ 之间 (图 5c)。一

般情况下，MBT 与 CBT 仪器的测试误差为 ±0.02 ，且前后两次测试中，这些指标在后一次相对于前一次测试值增大或缩小是随机的，不会表现出整体增大或减小的趋势。显然，两个数据组中 MBT 与 CBT

表 3 石笋样品 GDGTs 各指标值
Table 3 GDGT-based proxies for the stalagmite samples

样品名称	样品编号	TEX ₈₆		MBT		CBT		BIT		R _{lb}	
		2012 年	2017 年	2012 年	2017 年	2012 年	2017 年	2012 年	2017 年	2012 年	2017 年
HS4-112	1	0.63	0.66	0.22	0.27	0.13	0.20	0.63	0.70	0.57	0.34
HS4-9	2	0.68	0.70	0.19	0.25	0.43	0.52	0.61	0.78	0.77	0.40
HS4-15	3	0.66	0.67	0.23	0.31	0.17	0.28	0.35	0.45	1.78	1.53
HS4-71	4	0.67	0.63	0.19	0.23	0.47	0.46	0.62	0.66	0.79	0.79
HS4-198	5	0.63	0.65	0.23	0.25	-0.26	-0.18	0.09	0.13	4.72	4.89
HS4-83	6	0.65	0.62	0.20	0.24	0.26	0.30	0.54	0.56	0.92	0.94
HS4-204	7	0.69	0.65	0.23	0.23	-0.10	-0.07	0.28	0.36	1.31	1.38
HS4-179	8	0.63	0.62	0.25	0.26	0.00	0.06	0.23	0.30	2.86	2.21
HS4-144	9	0.66	0.63	0.18	0.23	0.53	0.62	0.72	0.76	0.52	0.48
HS4-165	10	0.67	0.63	0.24	0.27	0.00	0.01	0.34	0.40	1.58	1.30
HS4-128	11	0.66	0.63	0.21	0.25	0.15	0.18	0.57	0.70	0.79	0.46
HS4-30	12	0.65	0.60	0.23	0.29	0.24	0.29	0.40	0.56	1.65	0.94
HS4-86	13	0.64	0.63	0.20	0.22	0.16	0.23	0.40	0.51	1.54	1.14
HS4-52	14	0.65	0.62	0.22	0.27	0.41	0.52	0.52	0.64	1.17	0.84
HS4-196	15	0.63	0.62	0.22	0.24	-0.03	0.05	0.11	0.16	5.99	4.71
HS4-21	16	0.64	0.64	0.22	0.23	0.32	0.36	0.43	0.52	1.46	1.14
HS4-77	17	0.65	0.56	0.22	0.24	0.17	0.23	0.42	0.56	1.44	0.73
HS4-120	18	0.65	0.62	0.24	0.25	0.00	0.07	0.48	0.55	0.93	0.84
HS4-175	19	0.64	0.63	0.28	0.26	-0.30	-0.24	0.16	0.25	2.93	2.56
HS4-64	20	0.67	0.64	0.19	0.25	0.51	0.75	0.68	0.69	0.64	0.55
HS4-174	21	0.62	0.59	0.25	0.29	0.00	0.05	0.25	0.32	2.34	1.94
HS4-130	22	0.68	0.66	0.20	0.23	0.12	0.15	0.63	0.68	0.57	0.51
HS4-168	23	0.62	0.60	0.20	0.24	0.19	0.22	0.57	0.58	0.87	0.89
HS4-132	24	0.67	0.64	0.19	0.23	0.32	0.33	0.80	0.84	0.29	0.25
HS4-16	25	0.66	0.65	0.22	0.23	0.19	0.38	0.31	0.47	2.25	1.50
HS4-60	26	0.71	0.68	0.19	0.20	0.64	0.65	0.67	0.74	0.71	0.54
HS4-119	27	0.65	0.63	0.24	0.28	0.02	0.10	0.31	0.44	1.93	1.31

值的整体升高趋势除了仪器本身误差,更与储存过程中降解影响有关.PCA 分析结果显示(图 4c、4d),样品在长时间保存后,brGDGTs 的 Ia 相对含量有增加趋势,而含环的 brGDGTs 化合物相对含量有降低的趋势.MBT 变化幅度相对较小,可能是由于含甲基多的 brGDGTs 化合物相对于甲基数少的 brGDGTs 抗降解能力差别不是非常显著;CBT 的变化幅度较大可能由于 brGDGTs 中含环化合物在保存过程中更易被降解,而不含环或含环少的 brGDGTs 更加稳定所致.同样,用过氧化氢氧化降解土壤 brGDGTs 后,CBT 的变化幅度也比 MBT 大(丁伟华等, 2013).由 MBT/CBT 的全球土壤校正公式可以计算得到 2012 年和 2017 年各样品大气年均温度 MAT(公式 6)及对应的温度情况并计算出变化差值(图 5d).很明显,在 2017 年利用已保存 5 年多的样品

计算出来的 MAT 温度要明显大于 2012 年时 MBT/CBT 重建的温度值,差值最大可达 3 °C.因此,降解影响下的 MBT/CBT 重建的温度有被高估的可能;而利用 CBT 指标重建 pH 时,应注意研究区域及研究载体的氧化程度如何,氧化程度越高,CBT 值有变大的趋势,因而重建的 pH 有被低估的可能.

2.2.3 陆源输入指标 BIT 和干旱化指标 R_{lb} 的变化 样品中 GDGTs 化合物的 BIT 值在两组测试数据中表现出明显的升高趋势,升高范围在 0~0.16 之间,大大超过了仪器的测试误差 ±0.02(图 6a).BIT 值的升高表明细菌 brGDGTs 相比于古菌 isoGDGTs 降解速率慢,在保存过程中更稳定,这个结果与用过氧化氢氧化含黏土矿物的土壤有机质所得结果一致(丁伟华等, 2013).Huguet *et al.*(2008)经过研究计算也发现,海洋沉积物 crenarchaeol 的氧化

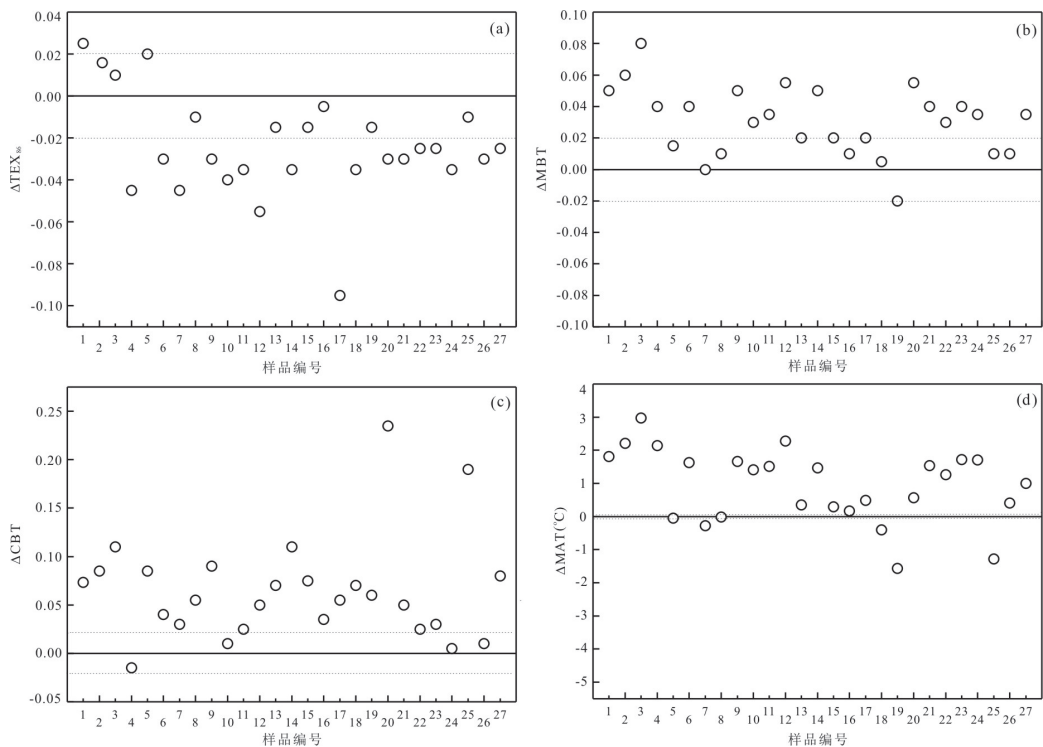


图5 GDGTs温度指标2017年数据与2012年数据之差(a~c)及利用MBT/CBT重建的温度值变化情况(d)
Fig.5 The difference in GDGT-based proxies (a—c) and the difference in temperature reconstructed from MBT/CBT (d) between the 2017 data set and 2012 data set
a. ΔTEX_{86} (2017年与2012年数据之差); b. ΔMBT (2017年与2012年数据之差); c. ΔCBT (2017年与2012年数据之差); d. 利用公式(6)计算的
温度值变化情况(2017年与2012年数据之差). 图a~d中黑线为0, 两条虚线为误差线 $-0.02 \sim 0.02$

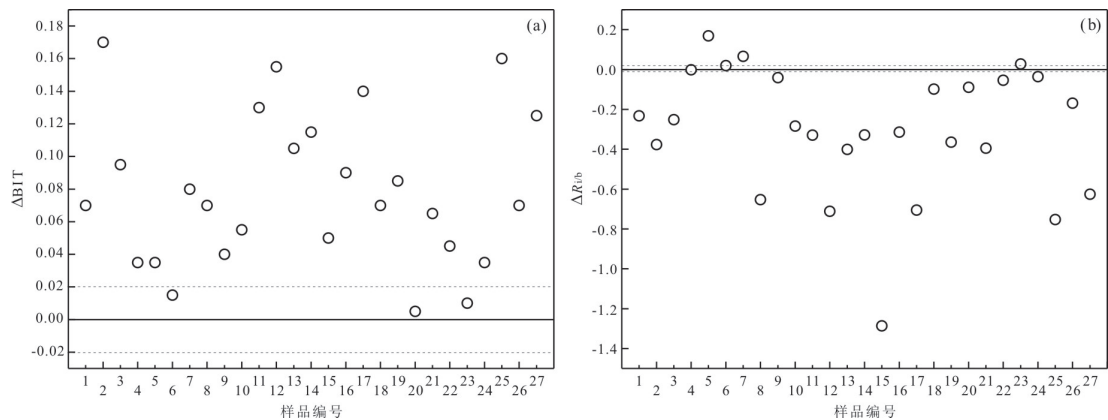


图6 2017年与2012年的BIT变化差值 ΔBIT (a), 和 $R_{i/b}$ 变化差值 $\Delta R_{i/b}$ (b)
Fig.6 The difference in BIT (a) and $R_{i/b}$ (b) between the 2017 data set and 2012 data set
图中黑线为0, 两条虚线为误差线 $-0.02 \sim 0.02$

降解速率是细菌brGDGTs的2倍左右.在氧化—还原状况存在显著差异的海洋沉积物中,氧化状态下的沉积物BIT值明显要高于还原条件下的沉积物. Huguet *et al.* (2008)将这种现象解释为brGDGTs主要来自于陆源,受粘土矿物吸附保护并随河流输入海洋,而 crenarchaeol 主要来自于海洋水柱的贡

献,不受陆地土壤黏土矿物的保护,因而 brGDGTs 相对 crenarchaeol 更容易降解.而实际上,无论是本研究还是过氧化氢氧化 GDGTs 实验都说明,brGDGTs 自身的抗降解能力本身就比包括 crenarchaeol 在内的 isoGDGTs 稍强.因而 BIT 在氧化的沉积物中增大可能是黏土矿物保护 brG-

DGTs 和 brGDGTs 抗降解能力较 crenarchaeol 更强共同作用的结果. 因此, 在利用 BIT 做陆源输入的评估时, 氧化等降解因素一般会使得 BIT 值偏大, 从而使得对陆源输入量存在高估的可能.

干旱化指标 $R_{i/b}$ 反映的是古菌 isoGDGTs 与细菌 brGDGTs 之间的相对变化. 相对于 BIT 值, 该指标涉及到更多的 GDGTs 化合物. $R_{i/b}$ 的 2017 年测试值较 2012 年测试值显示出明显下降的趋势, 其 $\Delta R_{i/b}$ 变化范围在 $-0.8 \sim 0$ 之间 (图 6b), 相比其他指标来说变化幅度更大. 该指标集合了古菌 isoGDGTs 所有化合物相对于 brGDGTs 所有化合物的相对变化, 因而能够产生比 BIT 更大的变幅. 与 BIT 指标反映的情况一致, $R_{i/b}$ 在储存过程中的变小趋势也是细菌 brGDGTs 相对于古菌 isoGDGTs 更抗降解造成的. Wang *et al.* (2016) 对黄土—古土壤剖面中 GDGTs 相关指标随深度变化规律进行研究, 提出该剖面 $R_{i/b}$ 自末次冰盛期至现代单调递增的变化可能是古菌 isoGDGTs 在土壤中更容易降解造成的. 中国黄土—古土壤剖面末次冰期, 如深海氧同位素 2 阶段 (MIS2), 渭南、塬堡剖面较低的 $R_{i/b}$ 值可能是受到了一定程度降解因素的影响, 其较低的 $R_{i/b}$ 值与冰盛期整体较为冷干的气候特征似乎不太吻合 (Jia *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2016; Tang *et al.*, 2017; Beck *et al.*, 2018). 因此, 在受氧化等降解因素影响的土壤中, 干旱化指标 $R_{i/b}$ 对于干旱程度的估计存在低估的可能.

3 结论

(1) GDGTs 含量和组成在提取后的石笋样品长期存储前后发生了明显变化. 古温度指标 TEX_{86} 值降低, 说明含五元环个数较多的化合物比含环少的更易被降解. 在利用 TEX_{86} 重建古温度时应注意研究区域的受氧化程度, 氧化程度越高, TEX_{86} 值比实际值越偏低.

(2) 提取后的石笋样品长期存储前后, 甲基化指数 MBT 增加, 表明甲基越多的化合物越容易降解; 环化指数 CBT 增加, 表明细菌 brGDGTs 中含环的化合物在保存过程中可能优先降解, 在氧化条件下利用 MBT/CBT 重建温度时要比实际值偏高.

(3) 提取后的石笋样品长期存储前后, 陆源输入指数 BIT 值升高, 表明细菌 brGDGTs 在保存过程中更加稳定, 而在利用 BIT 指示陆源输入量时可能会比实际值偏高.

(4) 提取后的石笋样品长期存储前后, 干旱化指标 $R_{i/b}$ 值降低且变化相对较大, 因此在受氧化等降解因素影响的土壤中, 干旱化指标 $R_{i/b}$ 对于干旱程度的识别存在低估的可能.

致谢: 感谢胡超涌老师提供样品, 感谢蒲阳、王灿发在样品处理过程中的帮助. 感谢两位审稿人给出的宝贵意见, 感谢编辑部老师对稿件的认真审阅和修改意见!

References

- Beck, J. W., Zhou, W. J., Li, C., et al., 2018. A 550,000-Year Record of East Asian Monsoon Rainfall from ^{10}Be in Loess. *Science*, 360(6391): 877–881. <https://doi.org/10.1126/science.aam5825>
- Dang, X. Y., Yang, H., Naafs, B. D. A., et al., 2016. Evidence of Moisture Control on the Methylation of Branched Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers in Semi-Arid and Arid Soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189: 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.004>
- Ding, W. H., Yang, H., He, G. Q., et al., 2013. Effects of Oxidative Degradation by Hydrogen Peroxide on Tetraethers-Based Organic Proxies. *Quaternary Sciences*, 33(1): 39–47 (in Chinese with English abstract).
- Hoefs, M. J. L., Rijpstra, W. I. C., Sinninghe Damsté, J. S., 2002. The Influence of Oxidative Degradation on the Sedimentary Biomarker Record I: Evidence from Madeira Abyssal Plain Turbidites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15): 2719–2735. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00864-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00864-5)
- Hopmans, E. C., Weijers, J. W. H., Schefuß, E., et al., 2004. A Novel Proxy for Terrestrial Organic Matter in Sediments Based on Branched and Isoprenoid Tetraether Lipids. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(1–2): 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.05.012>
- Hu, C. Y., Henderson, G. M., Huang, J. H., et al., 2008. Quantification of Holocene Asian Monsoon Rainfall from Spatially Separated Cave Records. *Earth and Planetary Science Letters*, 266(3–4): 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.10.015>
- Huguet, A., Fosse, C., Laggoun-Défarge, F., et al., 2013. Effects of a Short-Term Experimental Microclimate Warming on the Abundance and Distribution of Branched GDGTs in a French Peatland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 105(3): 294–315. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.11.037>
- Huguet, C., de Lange, G. J., Gustafsson, Ö., et al., 2008. Selective Preservation of Soil Organic Matter in Oxi-

- dized Marine Sediments (Madeira Abyssal Plain). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(24): 6061–6068. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.021>
- Huguet, C., Hopmans, E. C., Febo-Ayala, W., et al., 2006. An Improved Method to Determine the Absolute Abundance of Glycerol Dibiphytanyl Glycerol Tetraether Lipids. *Organic Geochemistry*, 37(9): 1036–1041. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.05.008>
- Huguet, C., Kim, J. H., de Lange, G. J., et al., 2009. Effects of Long Term Oxidic Degradation on the $U^{K'}_{37}$, TEX₈₆ and BIT Organic Proxies. *Organic Geochemistry*, 40(12): 1188–1194. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.09.003>
- Jia, G. D., Rao, Z. G., Zhang, J., et al., 2013. Tetraether Biomarker Records from a Loess-Paleosol Sequence in the Western Chinese Loess Plateau. *Frontiers in Microbiology*, 4: 1–9. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00199>
- Lengger, S. K., Kraaij, M., Tjallingii, R., et al., 2013. Differential Degradation of Intact Polar and Core Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraether Lipids upon Post-Depositional Oxidation. *Organic Geochemistry*, 65: 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.10.004>
- Liu, W. G., Wang, H. Y., Zhang, C. L., et al., 2013. Distribution of Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraether Lipids Along an Altitudinal Transect on Mt. Xiangpi, Ne Qinghai-Tibetan Plateau, China. *Organic Geochemistry*, 57(4): 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.01.011>
- Loomis, S. E., Russell, J. M., Sinninghe Damsté, J. S., 2011. Distributions of Branched GDGTs in Soils and Lake Sediments from Western Uganda: Implications for a Lacustrine Paleothermometer. *Organic Geochemistry*, 42(7): 739–751. doi:10.1016/j.orggeochem.2011.06.004
- Luo, G. M., Yang, H., Algeo, T. J., et al., 2019. Lipid Biomarkers for the Reconstruction of Deep-Time Environmental Conditions. *Earth-Science Reviews*, 189: 99–124. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.03.005>
- Peterse, F., Prins, M. A., Beets, C. J., et al., 2011. Decoupled Warming and Monsoon Precipitation in East Asia over the Last Deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1–2): 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.11.010>
- Powers, L., Werne, J. P., Vanderwoude, A. J., et al., 2010. Applicability and Calibration of the TEX₈₆ Paleothermometer in Lakes. *Organic Geochemistry*, 41(4): 404–413. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.11.009>
- Robinson, S. A., Ruhl, M., Astley, D. L., et al., 2017. Early Jurassic North Atlantic Sea-Surface Temperatures from TEX₈₆ Palaeothermometry. *Sedimentology*, 64(1): 215–230. <https://doi.org/10.1111/sed.12321>
- Schouten, S., Hopmans, E. C., Schefuß, E., et al., 2002. Distributional Variations in Marine Crenarchaeotal Membrane Lipids: A New Tool for Reconstructing Ancient Sea Water Temperatures? *Earth and Planetary Science Letters*, 204(1–2): 265–274. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00979-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00979-2)
- Schouten, S., Hopmans, E. C., Sinninghe Damsté, J. S., 2004. The Effect of Maturity and Depositional Redox Conditions on Archaeal Tetraether Lipid Palaeothermometry. *Organic Geochemistry*, 35(5): 567–571. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.01.012>
- Schouten, S., Hopmans, E. C., Sinninghe Damsté, J. S., 2013. The Organic Geochemistry of Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraether Lipids: A Review. *Organic Geochemistry*, 54: 19–61. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.09.006>
- Sinninghe Damsté, J. S., Hopmans, E. C., Pancost, R. D., et al., 2000. Newly Discovered Non-Isoprenoid Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraether Lipids in Sediments. *Chemical Communications*, (17): 1683–1684. <https://doi.org/10.1039/b004517i>
- Sinninghe Damsté, J. S., Rijpstra, W. I. C., Reichart, G. J., 2002. The Influence of Oxidic Degradation on the Sedimentary Biomarker Record II. Evidence from Arabian Sea Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15): 2737–2754. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00865-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00865-7)
- Tang, C. Y., Yang, H., Dang, X. Y., et al., 2017. Comparison of Paleotemperature Reconstructions Using Microbial Tetraether Thermometers of the Chinese Loess-Paleosol Sequence for the Past 350 000 Years. *Science China Earth Sciences*, 60(6): 1159–1170. <https://doi.org/10.1007/s11430-016-9035-y>
- 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. *Organic Geochemistry*, 40(9): 1032–1036. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.04.014>
- Verschuren, D., Sinninghe Damsté, J. S., et al., 2009. Half-Precessional Dynamics of Monsoon Rainfall near the East African Equator. *Nature*, 462(7273): 637–641. <https://doi.org/10.1038/nature08520>
- Wang, H. Y., Liu, W. G., Zhang, C. L., et al., 2013. Branched and Isoprenoid Tetraether (BIT) Index Traces Water Content along Two Marsh-Soil Transects Surrounding Lake Qinghai: Implications for Paleo-Humidity Variation. *Organic Geochemistry*, 59: 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.01.011>

- doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.03.011
- Wang, M. D., Liang, J., Hou, J. Z., et al., 2016. Distribution of GDGTs in Lake Surface Sediments on the Tibetan Plateau and Its Influencing Factors. *Science China Earth Sciences*, 59(5): 961–974. <https://doi.org/10.1007/s11430-015-5214-3>
- Weijers, J. W. H., Schouten, S., Sluijs, A., et al., 2007a. Warm Arctic Continents during the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum. *Earth and Planetary Science Letters*, 261(1–2): 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.033>
- Weijers, J. W. H., Schouten, S., van den Donker, J. C., et al., 2007b. Environmental Controls on Bacterial Tetraether Membrane Lipid Distribution in Soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(3): 703–713. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.10.003>
- Weijers, J. W. H., Schouten, S., Spaargaren, O. C., et al., 2006. Occurrence and Distribution of Tetraether Membrane Lipids in Soils: Implications for the Use of the TEX₈₆ Proxy and the BIT Index. *Organic Geochemistry*, 37(12): 1680–1693. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.07.018>
- Weijers, J. W. H., Steinmann, P., Hopmans, E. C., et al., 2011. Bacterial Tetraether Membrane Lipids in Peat and Coal: Testing the MBT-CBT Temperature Proxy for Climate Reconstruction. *Organic Geochemistry*, 42(5): 477–486. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.03.013>
- Wu, W. C., Ruan, J. P., Ding, S., et al., 2014. Source and Distribution of Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers along Lower Yellow River-Estuary-Coast Transect. *Marine Chemistry*, 158: 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.11.006>
- Xie, S. C., Huang, X. Y., Yang, H., et al., 2013. An Overview on Microbial Proxies for the Reconstruction of Past Global Environmental Change. *Quaternary Sciences*, 33(1): 1–19 (in Chinese with English abstract).
- Xie, S. C., Pancost, R. D., Chen, L., et al., 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(4): 291–294. <https://doi.org/10.1130/g32570.1>
- Yang, G. F., Chen, Z. H., Zhang, H. J., et al., 2018. Paleoclimatic Variations in Ningjinpo Area since Late Pleistocene as Indicated by *n*-Alkanes. *Earth Science*, 43(11): 4001–4007 (in Chinese with English abstract).
- Yang, H., Ding, W. H., Zhang, C. L., et al., 2011. Occurrence of Tetraether Lipids in Stalagmites: Implications for Sources and GDGT-Based Proxies. *Organic Geochemistry*, 42(1): 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.11.006>
- Yang, H., Pancost, R. D., Dang, X. Y., et al., 2014a. Correlations between Microbial Tetraether Lipids and Environmental Variables in Chinese Soils: Optimizing the Paleo-Reconstructions in Semi-Arid and Arid Regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 49–69. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.041>
- Yang, H., Pancost, R. D., Tang, C. Y., et al., 2014b. Distributions of Isoprenoid and Branched Glycerol Dialkanol Diethers in Chinese Surface Soils and a Loess-Paleosol Sequence: Implications for the Degradation of Tetraether Lipids. *Organic Geochemistry*, 66: 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2013.11.003>
- Yang, H., Pancost, R. D., Jia, C. L., et al., 2016. The Response of Archaeal Tetraether Membrane Lipids in Surface Soils to Temperature: A Potential Paleothermometer in Paleosols. *Geomicrobiology Journal*, 33(2): 98–109. <https://doi.org/10.1080/01490451.2014.1002956>
- Zhang, C. L., Wang, J. X., Wei, Y. L., et al., 2012. Production of Branched Tetraether Lipids in the Lower Pearl River and Estuary: Effects of Extraction Methods and Impact on bGDGT Proxies. *Frontiers in Microbiology*, 2: 1. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00274>
- Zhang, H. J., Yang, G. F., Chen, Z. H., et al., 2018. Distribution of *n*-Alkane Indicative of Paleoclimatic Change in Paleolake of Yanqing, Beijing. *Earth Science*, 43(11): 4120–4127 (in Chinese with English abstract).
- Zheng, Y. H., Pancost, R. D., Liu, X. D., et al., 2017. Atmospheric Connections with the North Atlantic Enhanced the Deglacial Warming in Northeast China. *Geology*, 45(11): 1031–1034. <https://doi.org/10.1130/g39401.1>

附中文参考文献

- 丁伟华, 杨欢, 何钢强, 等, 2013. 实验模拟氧化条件对微生物四醚脂的环境替代指标的影响. 第四纪研究, 33(1): 39–47.
- 谢树成, 黄咸雨, 杨欢, 等, 2013. 示踪全球环境变化的微生物代用指标. 第四纪研究, 33(1): 1–19.
- 杨桂芳, 陈正洪, 张慧娟, 等, 2018. 宁晋泊晚更新世以来气候变化的正构烷烃分子记录. 地球科学, 43(11): 4001–4007.
- 张慧娟, 杨桂芳, 陈正洪, 等, 2018. 北京延庆古湖正构烷烃分布特征及古气候意义. 地球科学, 43(11): 4120–4127.