J. Lake Sci.(湖泊科学),2024,**36**(2):467-476
DOI 10. 18307/2024. 0224

察汗淖尔表层沉积物 GDGTs 分布特征及影响因素*

卢沛琪,薛 刚,郑艳红**
(西北大学地质学系大陆动力学国家重点实验室,西安 710069)

摘 要: 目前,甘油二烷基甘油四醚(GDGTs)组成和分布特征已被成功应用于古气候古环境重建中。然而,越来越多的研究表明除温度和 pH 值外,GDGTs 也受其他环境因素影响,这导致了在同一地区运用多种温度和 pH 校准公式得到的结果差异较大,特别是在干旱地区尤为显著。因此,有必要开展现代过程 GDGTs 分布及其影响因素的调查,以提高温度和 pH 校准公式的适用性。为此,我们以北方察汗淖尔湖泊为中心,分析流域内 24 个湖泊沉积物和土壤 GDGTs 组成和分布。结果显示,所有样品 GDGTs 分布模式相似,其中古菌类异戊二烯 GDGTs(简称 isoGDGTs)以 crenarchaeol 为主,GDGT-0 次之,crenarchaeol′含量较低,指示 Group Ⅰ.1b 型奇古菌输入较多;细菌支链 GDGTs(简称 brGDGTs)中五甲基化 brGDGTs 丰度最高,其次是六甲基化和四甲基化 brGDGTs。群落指数(community index,CI)表明,产 brGDGTs 的细菌群落属于冷簇,且冗余分析显示 pH 值对 brGDGTs 分布影响显著,二者可能共同导致了应用多种校准公式计算结果与器测记录之间的差异。通过该项工作我们认为在利用 GDGTs 重建古气候时应开展 GDGTs 现代过程调查,明确环境主导因素,并选择合适的区域校正公式以获取准确的气候信息。
关键词: GDGTs;察汗淖尔;分布特征;湖泊沉积物;表层土壤

Distributions of GDGTs and its influencing factors in surface sediments of Lake Chahannaoer*

Lu Peiqi, Xue Gang & Zheng Yanhong**
(*State Key Laboratory of Continental Dynamics*, *Department of Geology*, *Northwest University*, *Xi'an* 710069, *P.R.China*)

Abstract: The glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs)-based indices are increasingly used to reconstruct the paleoclimate and paleoenvironment. However, the distribution of GDGTs is controlled by both climatic and complex environmental factors, which causes significant difference in the results obtained by using multiple temperature and pH calibration formulas in the same region, especially in arid areas. Here we analyzed the composition and distribution of GDGTs in surface sediments and soils of Lake Chahannaoer. Our results indicated that isoprenoid GDGTs (isoGDGTs) were dominated by crenarchaeol and GDGT-0, and branched GDGTs (brGDGTs) were dominated by the pentamethylated brGDGTs (IIa and IIa′). The community index (CI) indicated that the brGDGTs-producing bacterial community fell within clusters cold, and redundancy analysis (RDA) showed that pH was thought to be the major influencing factor for the distributions of brGDGTs in Lake Chahannaoer. The two factors might lead to differences between the reconstruction results of various climate calibration formulas and the instrumental records. Through this work, we argue that the investigation on GDGTs' modern process should be carried out to establish a suitable climate correction formula to obtain accurate paleoclimate information.
Keywords: GDGTs; Lake Chahannaoer; distributions characteristics; lake sediment; surface soil

重建大陆古气候与古环境一直是地质学研究的热点问题之一,这对更好地了解地球历史,预测未来气候变化具有重要意义。温度作为气候变化的重要因子,其变化显著地影响着气候带的分布、动植物的生存、人类健康及农业生产等。因此,厘清温度的定量变化至关重要。然而,当前依靠仪器记录温度变化在时间

---

* 2023-06-05 收稿;2023-09-18 收修改稿。
国家自然科学基金项目(41872031)和陕西省杰出青年基金项目(2018JC-021)联合资助。
** 通信作者;E-mail:Zhengnwu@163.com。

和空间上存在限制,并且近年来温度还广泛受到人类活动的影响,还不足以理解自然背景下温度变化的规律及其变化机制。

微生物细胞膜脂的甘油二烷基甘油四醚(简称 GDGTs)广泛存在于各种沉积环境中,包括海洋[1-2]、湖泊[3-7]、土壤[8-10]、泥炭[11-13]以及温泉[14]等,其分布在开展古气候变化研究方面显示出了优越性,成为重建过去大陆温度和水文变化的有效手段之一。来源于古菌的类异戊二烯 GDGTs(简称 isoGDGTs)主要包括 GDGT-0~GDGT-3,泉古菌醇(crenarchaeol)及其异构体(crenarchaeol′),其中基于含环戊烷 isoGDGTs 相对丰度建立的 TEX_{86}指标被用于指示过去海水表面温度(SST)[15]。支链 GDGTs(简称 brGDGTs)来自细菌,其烷基链上具有不同数量、位置的甲基和环戊烷(图 1),被认为由兼性厌氧异养细菌合成[11]。最早在 2007 年,Weijers 等首次根据全球表层土壤 brGDGTs 分布定义了 MBT 和 CBT 指数,并将 MBT/CBT 指标作为古温度计[8]。在此基础上,Peterse 等将全球表层土壤数据集扩展,把土壤中含量丰富的 brGDGTs 化合物与年平均温度进行拟合,建立了新的 MBT′/CBT 温度转换公式[9]。但随后 De Jonge 等发现 6-甲基 brGDGTs 使 MBT′/CBT 在干旱地区的温度校正存在较大偏差,因此,定义了 MBT'_{5ME}指数,提高了重建温度的准确性[16]。截至当前,brGDGTs 相关指标已运用于土壤[17]、湖泊[18-20]、泥炭[12-13,21-22]等沉积物的古气候重建。

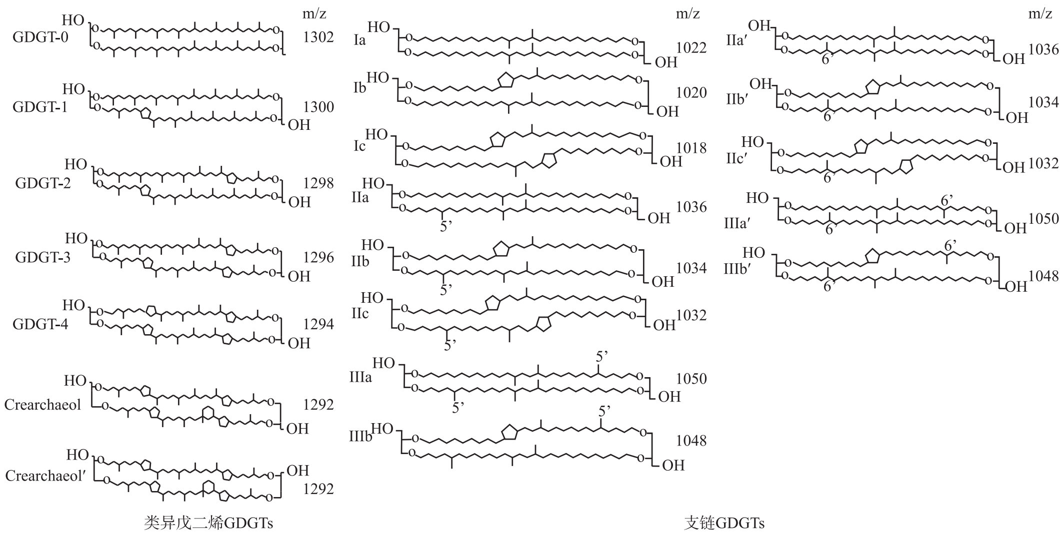

图 1 GDGT 化合物结构图

Fig.1 Structure of GDGTs compounds

然而,湖泊沉积物 brGDGTs 来源复杂,既可以在原位水柱中产生[23-24],又可以接受土壤输入[25-28],将基于土壤的校正公式应用于以原位生产 brGDGTs 为主的湖泊沉积物时,重建的温度远低于实际值[29],因而在东非湖泊[30-31]、中国湖泊[5,25,28]乃至南北极湖泊[7,32]等都建立了适合湖泊原位生产的温度转换公式。因此,在进行湖泊 brGDGTs 古气候研究时,明确 brGDGTs 来源至关重要。

此外,多项研究表明除温度、土壤 pH 之外[33-35],其他环境因素也控制着土壤和湖泊中 GDGTs 分布[34,36]。比如,在部分研究中,CBT 指数与含水量或年均降水量相关性较好,可以用于重建湖泊水位变化或作为古降雨替代指数[34,37]。Pei 等发现在土壤中 MBT′指数随着氧气水平的降低而增加,CBT 和 IR_{6me}在低氧环境中比值较低[38],在湖泊中,MBT′与 MBT'_{6ME}指数与氧含量表现出强相关性[39]。盐度增加也会影响 brGDGTs 分布,使得 MBT′指数偏高,在温度重建之前需要校正盐分效应[40]。为此,本研究对北方干旱地区察汗淖尔表层样品 GDGTs 进行系统分析,揭示不同沉积环境 GDGTs 影响因素,为过去气候变化研究提供基础资料。

1 材料和方法

1.1 样品采集

察汗淖尔(41°29′35″N,113°54′12″E)(图 2)位于河北省张家口市尚义县和内蒙古自治区商都县交界处,是亚洲区域季风边缘带,对季风响应敏感,流域面积可达 53 km²,是华北地区现存最大的内陆咸水湖。2017 年以来,由于气候干旱,地下水过度开采,湿地面积逐渐缩小,至今湖床已全部裸露于地表,只有在夏季雨水充沛时,可短暂形成小型水面。2021 年 8 月,在察汗淖尔流域范围内共取得 24 个表层样品(2~6 cm),其中湖泊表层沉积物 8 个,湖泊周围表层土壤 16 个。利用全球定位系统(GPS)对每个采样地点的经纬度进行记录,根据中国气象数据网(http://data.cma.cn/)公布的气候月数据集得到该地区年平均温度为 4℃左右,年降水量在 400 mm,主要集中在 7、8 月(图 3),由于察汗淖尔湖床已暴露于地表且植被覆盖率低,可以近似认为表层沉积物温度与大气温度一致。

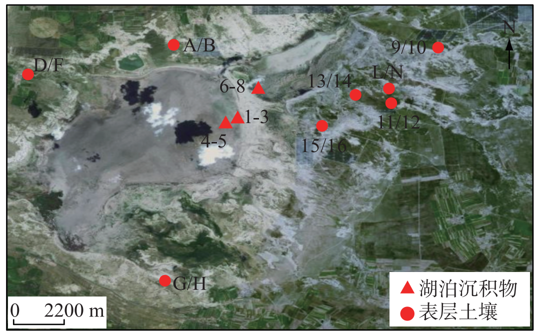

图 2 察汗淖尔采样点示意

Fig.2 The sampling sites location of Lake Chahannaoer

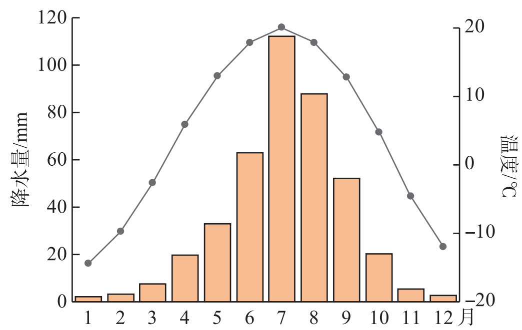

图 3 察汗淖尔月均温度(点线图)及降水量(柱状图)(来自 1981—2010 年中国气象局网站记录的数据集)

Fig.3 Monthly mean temperature (Point-Line Chart) and precipitation (Histogram) of Chahannaoer from 1981 to 2010 (Dataset from the website of China Meteorological Administration)

1.2 pH 值与含水量的测定

根据 Weijers 等的方法测量 pH 值,将样品与超纯水以 1:2.5 比例充分混合,经离心机分离后提取上清液,再使用梅特勒托利多 pH 计进行 pH 值测定,共测定 3 次,取平均值,测量误差在±0.03 之内。土壤含水量利用差量法进行测定,称量一定质量的样品(m_1),将样品放置在冷冻干燥机干燥 48 h,再次称量样品质量(m_2),则样品含水量(SWC)=(m_1-m_2)/m_2。

1.3 GDGTs 抽提与测定

将冷冻干燥后的样品研磨成粉末(20 g 左右),在室温下,使用二氯甲烷:甲醇(DCM:MeOH)混合溶剂(9:1/V:V)在快速溶剂萃取仪中抽取总脂质提取物,并通过旋转蒸发仪浓缩至 1~2 mL。分别将正己烷(Hexane)和甲醇(MeOH)作为洗脱液,在硅胶柱内分离提取物的非极性组分和极性组分,收集后的组分在氮气流中进行干燥。使用正己烷溶解极性组分后通过 0.45 μm 聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤,在氮吹仪下干燥过滤后的组分,最后定容至 500 或 1000 μL,以待进行后续测试分析,前处理在西北大学地质学系完成。GDGTs 测试在中国科学院地球环境研究所完成,使用的是岛津三重串联四极杆液相色谱质谱联用仪,单个样品总运行时间为 2 h,进样量为 50 μL,分析时加入 10 μL 的内标物(C_{46}),在单离子扫描模式下对质子化离子进行扫描,通过测定各个化合物离子的峰面积对 brGDGTs 和 isoGDGTs 不同组分进行定量分析,根据内标物的丰度计算得到各组分的相对丰度。

1.4 计算公式

结合土壤类型和 GDGTs 丰度分布特征,本文选择了如下计算公式;所有样品中 IIIb 和 IIIc 含量较少,因此使用 Peterse 等定义的 MBT′和 CBT 指数计算 GDGTs 的甲基化和环化程度[9]:

$$\mathrm{MBT'}=(\mathrm{Ia+Ib+Ic})/(\mathrm{Ia+Ib+Ic+IIa+IIa'+IIb+IIb'+IIc+IIc'+IIIa+IIIa'}) \quad (1)$$

$$\mathrm{CBT}=-\lg[(\mathrm{Ib+IIb+IIb'})/(\mathrm{Ia+IIa+IIa'})] \quad (2)$$

$$\mathrm{MAAT}=0.81-5.67\mathrm{CBT}+31.0\mathrm{MBT'} \quad (3)$$

$$pH=7.90-1.97CBT \tag{4}$$

De Jonge 等将 MBT′中与土壤 pH 值强相关的 6-甲基 brGDGTs 排除,得到的 MBT'_{5ME} 与温度相关性更好,并且新修订的 CBT′指数与 pH 值在全球土壤中具有最好的相关性,公式如下[16]:

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

$$CBT'=\lg[(Ic+IIa'+IIb'+IIc'+IIIa'+IIIb'+IIIc')/(Ia+IIa+IIIa)] \tag{6}$$

$$MAAT=-8.71+31.45MBT'_{5ME} \tag{7}$$

$$pH=7.15+1.59CBT' \tag{8}$$

此外,我们还应用了 Yang 等针对中国干旱地区土壤提出的温度校正公式[41],以及 Wang 等建立的适合北方土壤的区域校正[42]:

$$MAAT_{(Yang)}=20.9-13.4\,f(IIa+IIa')-17.2\,f(IIIa+IIIa')-17.5\,f(IIb)+11.2\,f(Ib) \tag{9}$$

$$MAAT_{(Wang)}=32.65MBT'_{5ME}-14.97 \tag{10}$$

$$pH_{(Wang)}=1.65CBT'+6.93 \tag{11}$$

根据 Sinninghe Damsté 等提出的公式计算四甲基化、五甲基化和六甲基化 brGDGTs 丰度[43],用于分析 brGDGTs 来源:

$$\text{Tetramethylated brGDGTs}=Ia+Ib+Ic \tag{12}$$

$$\text{Pentamethylated brGDGTs}=IIa+IIb+IIc+IIa'+IIb'+IIc' \tag{13}$$

$$\text{Hexamethylated brGDGTs}=IIIa+IIIb+IIIc+IIIa'+IIIb'+IIIc' \tag{14}$$

使用 De Jonge 等定义的 CI 指数以评估生物群落对 brGDGTs 分布的影响[44]:

$$CI=Ia/(Ia+IIa+IIIa) \tag{15}$$

2 结果

2.1 IsoGDGTs 组成与丰度

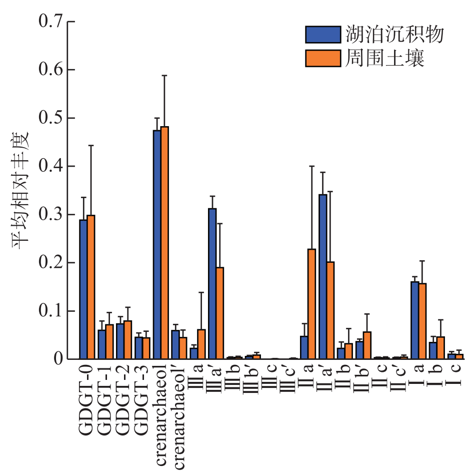

图 4 察汗淖尔湖泊及其周围表层土壤 GDGTs 分布(误差棒为标准偏差)

Fig.4 Distribution of GDGTs in surface sediments and surrounding soils of Lake Chahannaoer (Error bars indicate the standard deviation)

所有样品均检测到丰富的 isoGDGTs 和 brGDGTs,总含量在 1.50~29.22 ng/g 之间。如图 4 所示,湖泊表层沉积物与土壤呈现相似的分布特征,isoGDGTs 含量分别在 0.14~2.45、0.07~11.14 ng/g 之间,主要以 crenarchaeol 为主(平均占比为 48%),其次是 GDGT-0(29%)、GDGT-2(7%)、GDGT-1(6%)、crenarchaeol′(5%)和 GDGT-3(4%)。

2.2 BrGDGTs 组成与丰度

大部分样品 brGDGTs 丰度较高,平均占 GDGTs 总量的 80%以上。湖泊沉积物中 brGDGTs 含量在 1.60~13.27 ng/g 之间,周围土壤中总含量是 0.24~18.08 ng/g。brGDGTs 中五甲基化 brGDGTs 含量最多(图 4),其次是六甲基化和四甲基化 brGDGTs。IIa 及 IIa′占湖泊沉积物 brGDGTs 的 36%~41%,但在表层土壤中占 32%~51%。

在所有样品中,IIIa′丰度普遍高于其异构体 IIIa。而对于五甲基化 brGDGTs,在湖泊表层沉积物中,IIa′含量(分别为 34%)高于 IIa(5%),但土壤中 IIa′(20%)低于 IIa(23%)。所有样品中其他化合物相对丰度较低,多数样品无法检测到 IIIc、IIIc′。综上所述,表层沉积物和土壤 brGDGTs 分布基本相似,主要以Ⅱ型为主,然而,IIa 和 IIa′在沉积物和土壤中的优势地位不同。

2.3 BrGDGTs 相关指标

湖泊表层沉积物的 MBT′变化范围较小,在 0.18~0.25 之间,CBT 指标变化范围较大,介于 0.58~1.04(图 5);周围土壤的 MBT′值范围是0.10~0.32,CBT 数值为 0.27~1.16。MBT'_{5ME}在湖泊表层沉积物和周围土壤中的范围分别是 0.58~0.83 和 0.15~0.89;湖泊表层沉积物的 CBT′在 0.35~0.63 之间变化,周围土壤的 CBT′指标取值范围在 −0.58~0.69 之间。

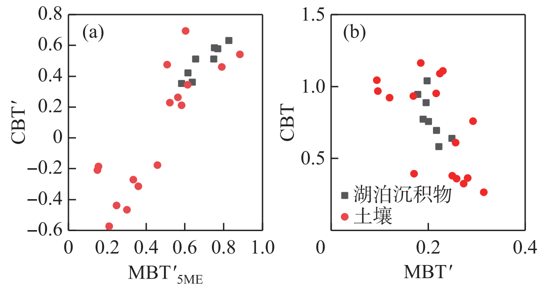

图 5 湖泊表层沉积物和土壤中 MBT'_{5ME} 和 CBT′、MBT′ 和 CBT 指标交叉图

Fig.5 Cross plots of MBT'_{5ME} and CBT′, MBT′ and CBT for surface sediments and soils

3 讨论

3.1 察汗淖尔湖泊沉积物及其周围土壤 GDGTs 的来源

GDGT-0 是 isoGDGTs 中来源最广泛的化合物,它可由奇古菌(Thaumarchaeota)、泉古菌(Crenarchaeota)和广古菌(Euryarchaeota)等古菌群落合成[45],其中产甲烷菌是 GDGT-0 的主要贡献源[46],而 crenarchaeol 及其异构体是氨氧化奇古菌产生的特征标志物[47],因此 GDGT-0/crenarchaeol 比值可判断 isoGDGTs 的主要来源[46]。结果显示,所有样品 GDGT-0/crenarchaeol 比值在 0.2~2 之间,说明该地区奇古菌占主要地位。目前已培育出两组奇古菌,一种是在海洋水柱中占主导的 Group Ⅰ.1a[48-50];另一种是在土壤中可产生更多 crenarchaeol′的 Group Ⅰ.1b[51-52],故可利用 crenarchaeol/crenarchaeol′比值区分环境中奇古菌类型。当 crenarchaeol/crenarchaeol′比值>25 时,奇古菌种类主要是 Group Ⅰ.1a 型,如果比值<25,则为 Group Ⅰ.1b 型奇古菌[6]。察汗淖尔所有样品 crenarchaeol/crenarchaeol′比值<25,表明研究区内古菌主要为 Group Ⅰ.1b 型奇古菌。

湖泊沉积物 brGDGTs 既可以是原位水柱产生[23-24],也可以通过河流或周围土壤携带输入产生[53-54]。为了评估这种影响,本研究基于察汗淖尔所有样品 brGDGTs 丰度绘制了三元图(图 6),并与中国北方表层土壤和青海湖等数据进行对比[42,55]。如图 6 所示,察汗淖尔样品具有较丰富的五甲基化 brGDGTs,以及相对较少的四甲基和六甲基 brGDGTs,显示了与北方表层土壤相似的分布模式,而具有原位 brGDGTs 来源的湖泊沉积物中六甲基 brGDGTs 相对丰富。此外,brGDGTs 相关指标的交叉图(图 5)显示,周围土壤的 MBT′、CBT、MBT'_{5ME}以及 CBT′指标数值变化范围较大,而湖泊表层沉积物中相关指标数值变化范围相对较小,两者没有明显差异。上述结果表明察汗淖尔湖泊表层沉积物中 brGDGTs 可能主要来源于周围土壤,由于缺乏水柱样品,无法确定原位生产对 brGDGTs 分布的影响。

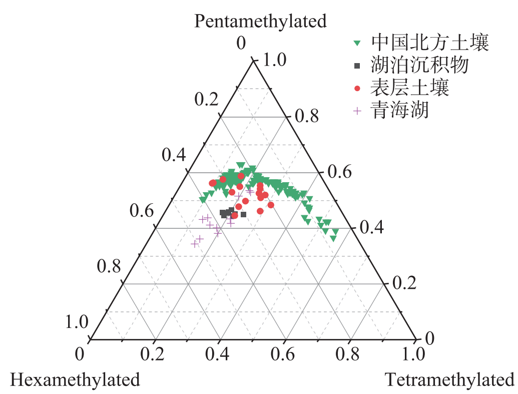

图 6 察汗淖尔样品四甲基化、五甲基化和六甲基化 brGDGTs 丰度三元图,并与中国北方土壤和青海湖等表层沉积物数据比较[42,55]

Fig.6 Ternary diagram of the fractional abundances of tetramethylated, pentamethylated, and hexamethylated brGDGTs from the different sample sets[42,55]

3.2 细菌支链 GDGTs 分布的影响因素

多项研究表明 pH 值、含水量是影响湖泊沉积物 brGDGTs 分布的重要因素[8,34,36-37,47,56-60],可利用 RDA 分析检验这些环境参数对察汗淖尔 brGDGTs 分布的贡献。结果如图 7 所示,前两个 RDA 轴记录了 brGDGTs 分布受土壤含水量影响较小($P=0.06$),主要由土壤 pH 值控制($P=0.02$)。土壤 pH 值与 IIIa′、IIa、Ia 丰度呈正相关,与 IIIa、IIa′呈负相关,造成了 CBT 与土壤 pH 值之间的相关性较弱($R=0.1$,图 7)。这一现象也与其他研究相符,如青藏高原的表层土壤碱性越强,

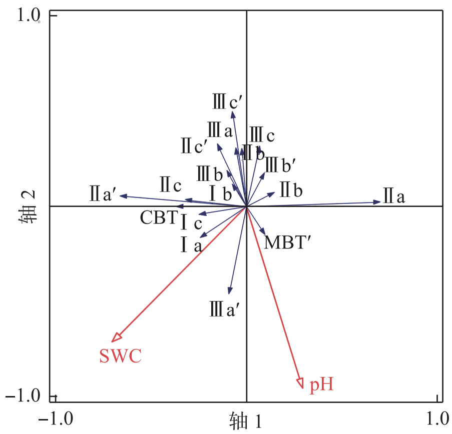

图 7 BrGDGTs 冗余分析(RDA)图,显示了现有环境因子(红色箭头)与 brGDGTs 化合物及相关指数(蓝色箭头)之间的关系

Fig.7 Redundancy analysis (RDA) showing relationships between existing environment variables (red arrows) and compounds and indexes of brGDGTs (blue arrows)

pH 值与 CBT 的相关关系越趋于平缓[61];对于中国北方的碱性土壤(pH>8),CBT 与 pH 值的正相关性不显著[42]。本文所有样品 pH 在 7.9~9.2 之间变化,碱性较强,这可能是导致 pH 值与 CBT 不具有相关性的原因之一。

3.3 基于土壤 MBT′/CBT 指数重建温度和土壤 pH 值

察汗淖尔湖泊表层沉积物及其周围土壤 brGDGTs 与北方表层土壤分布较为一致,因此在重建温度和 pH 值时使用基于土壤的校准公式更合适(图 8)。考虑到 IIa 和 IIa′在湖泊沉积物和土壤中优势地位不同,需将两者的温度和 pH 值分别进行计算。在湖泊沉积物中,当使用原始全球土壤校准公式(公式(3))时,重建的大气温度范围在 1.0~4.9℃,平均为 2.7℃,接近年均温度 4.0℃;重建的土壤 pH 值(公式(4))为 5.8~6.8,平均是 6.3,低于平均测量 pH 值(8.9)。使用修订后的全球土壤校准公式(公式(7))的计算结果介于 9.8~17.5℃,平均温度为 13.4℃,同样高于预期值;计算的 pH 值(公式(8))范围在 7.7~8.2 之间,平均为 7.9,与实际测量值相比偏低。当应用干旱地区土壤校准时(公式(9)),重建温度为 7.5~11.9℃,平均是 9.8℃,显然高于观测温度。运用北方区域温度校准公式(公式(10))得到的结果为 4.1~12.1℃,平均温度是 7.8℃,略低于器测温度(4℃);重建的土壤 pH 值(公式(11))在 7.5~8.0 之间,均低于测量值。

而对于土壤,使用原始 MBT′/CBT 校准(公式(3))的计算结果为−2.1~9.1℃,平均为 3.4℃,略低于器测记录温度(4℃);重建的土壤 pH 值(公式(4))为 5.7~7.4,均低于平均测量值(pH=8.5)。应用修订后的土壤校准公式(公式(7))重建的温度为−3.8~19.2℃,平均是 5.8℃;计算的土壤 pH 值(公式(8))范围在 6.2~8.2 之间,普遍低于实际测量值。利用 Yang 等建立的干旱地区校准公式(公式(9))得到的结果是 7.5~12.0℃,平均温度为 9.8℃,远高于年均温度 4℃[41]。北方区域校准公式(公式(10))重建的温度范围较大,介于−10.0~14.0℃之间,平均为−0.1℃;重建的土壤 pH 值(公式(11))为 6.0~8.1,与测量值相比偏低。

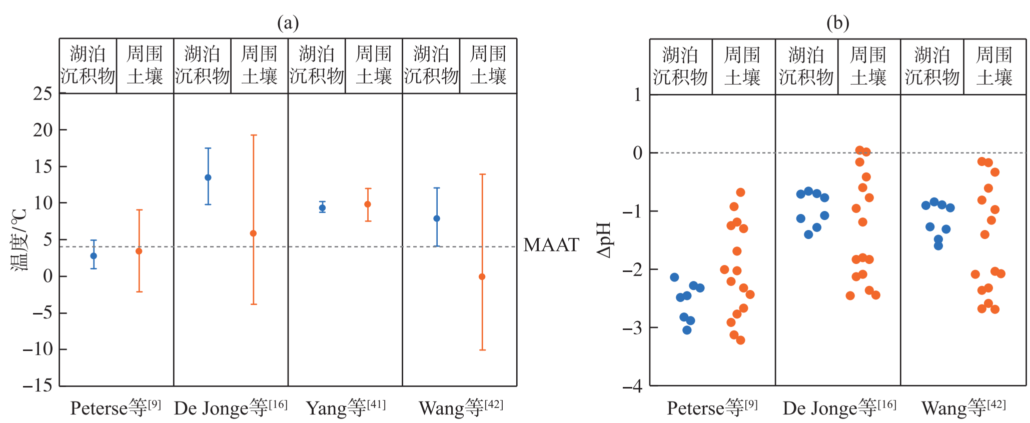

图 8 基于不同土壤校准公式计算的大气温度(a)和土壤 pH 误差值(b)
(ΔpH 是 CBT-pH 计算值与测量值的差值)

Fig.8 Comparison of reconstructed temperature based on different soil calibrations (a) and the differences(ΔpH) between CBT-inferred pH and the measured pH (b)

综上所述,使用全球 MBT′/CBT 土壤校准[9]得到的结果较为接近记录的年均温度,但仍存在一定偏差,区域校准结果并不比全球土壤校准更精确。值得注意的是,使用针对干旱环境或消除了 5-Me 和 6-Me 异构体影响的最新校准获得的温度结果偏高,这与其他干旱、寒冷地区情况一致[58,62],可能是由于在这种特殊的寒冷地区,brGDGTs 生产细菌倾向于在夏季活跃[28,63]。

为了进一步探究重建温度产生偏移的原因,本研究利用 CI 指数评估细菌群落对 brGDGTs 分布的影响[44]。De Jonge 等认为土壤 brGDGTs 分布随微生物群落变化而变化,并依据冷簇和暖簇细菌群落脂质将全球土壤数据划分为暖集群(CI>0.64)和冷集群(CI<0.64)[44]。经计算,我们发现察汗淖尔湖泊表层沉积物和土壤细菌群落基本与全球干旱土壤一致,均属于冷簇(图 9)。以往研究表明,多数冷簇土壤细菌 brGDGTs 分布与温度相关性较弱或不显著[44],而主要受土壤 pH 值控制[42,58],这与察汗淖尔结果一致。显然,细菌群落组成和土壤 pH 值可能引起上述重建结果出现偏差。

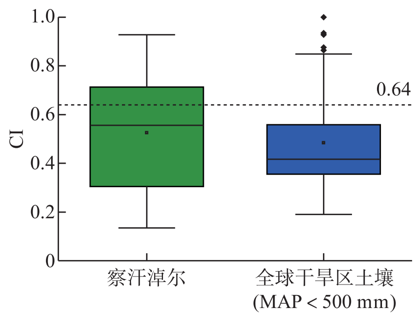

图 9 察汗淖尔和全球干旱地区土壤的群落指数(CI)箱线图

Fig.9 Boxplot of the community index (CI) values for the sediments and soils from Lake Chahannaoer and global arid regions

4 结论

本研究对察汗淖尔现代表层样品进行了 GDGTs 分析,结果显示湖泊沉积物及其周围土壤与北方表层土壤 GDGTs 分布相似,isoGDGTs 以 crenarchaeol 和 GDGT-0 为主,brGDGTs 中五甲基化 brGDGTs(IIa、IIa′)丰度最高,但 IIa 和 IIa′在沉积物和土壤中优势地位不同。GDGT-0/crenarchaeol 比值介于 0~2 之间,crenarchaeol 与其异构体比值小于 25,说明 isoGDGTs 主要由 Group Ⅰ.1b 型奇古菌产生。土壤 pH 值是影响 brGDGTs 分布的主要环境因素,CI 指数显示研究区产 brGDGTs 细菌属于冷簇,与温度相关性较弱或不显著,这些造成了应用多种温度校准公式的计算结果与器测记录不一致,重建的土壤 pH 值偏低。因此,在这种特殊的寒冷干旱环境中,GDGTs 分布较为复杂,需谨慎选择校正公式以获得准确的气候信息。

致谢:感谢中国科学院地球环境研究所对实验工作提供的支持。

5 参考文献

[1] Karner MB, DeLong EF, Karl DM. Archaeal dominance in the mesopelagic zone of the Pacific Ocean. *Nature*, 2001, **409**(6819): 507-510. DOI: 10.1038/35054051.

[2] Yao P, Yuan ZG. Advances of intact polar membrane lipids as chemical biomarkers for extant microorganisms in marine sediments. *Advances in Earth Science*, 2010, **25**: 474-483. DOI: 10.11867/J.ISSN.1001-8166.2010.05.0474.

[3] Powers L, Werne JP, Vanderwoude AJ *et al*. Applicability and calibration of the TEX_{86} paleothermometer in lakes. *Organic Geochemistry*, 2010, **41**(4): 404-413. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2009.11.009.

[4] Woltering M, Johnson TC, Werne JP *et al*. Late Pleistocene temperature history of Southeast Africa: A TEX_{86} temperature record from Lake Malawi. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, 2011, **303**(1/2/3/4): 93-102. DOI: 10.1016/j.palaeo.2010.02.013.

[5] Qian S, Yang H, Dong CH *et al*. Rapid response of fossil tetraether lipids in lake sediments to seasonal environmental variables in a shallow lake in central China: Implications for the use of tetraether-based proxies. *Organic Geochemistry*, 2019, **128**: 108-121. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2018.12.007.

[6] Li JJ, Pancost RD, Naafs BDA *et al*. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraether (GDGT) lipids in a hypersaline lake system. *Organic Geochemistry*, 2016, **99**: 113-124. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.06.007.

[7] Foster LC, Pearson EJ, Juggins S *et al*. Development of a regional glycerol dialkyl glycerol tetraether (GDGT)-temperature calibration for Antarctic and sub-Antarctic lakes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, **433**: 370-379. DOI: 10.1016/j.epsl.2015.11.018.

[8] Weijers JWH, Schouten S, van den Donker JC *et al*. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(3): 703-713. DOI: 10.1016/j.gca.2006.10.003.

[9] Peterse F, van der Meer J, Schouten S *et al*. Revised calibration of the MBT-CBT paleotemperature proxy based on branched tetraether

membrane lipids in surface soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, **96**: 215-229. DOI: 10.1016/j.gca.2012.08.011.

[10] Xiao W, Xu Y, Ding S *et al*. Global calibration of a novel, branched GDGT-based soil pH proxy. *Organic Geochemistry*, 2015, **89/90**: 56-60. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.10.005.

[11] Weijers JWH, Schouten S, Hopmans EC *et al*. Membrane lipids of mesophilic anaerobic bacteria thriving in peats have typical archaeal traits. *Environ Microbiol*, 2006, **8**(4): 648-657. DOI: 10.1111/j.1462-2920.2005.00941.x.

[12] Zheng YH, Li QY, Wang ZZ *et al*. Peatland GDGT records of Holocene climatic and biogeochemical responses to the Asian Monsoon. *Organic Geochemistry*, 2015, **87**: 86-95. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2015.07.012.

[13] Zheng YH, Pancost RD, Liu XD *et al*. Atmospheric connections with the North Atlantic enhanced the deglacial warming in northeast China. *Geology*, 2017, **45**(11): 1031-1034. DOI: 10.1130/g39401.1.

[14] Xie W, Zhang CL, Wang JX *et al*. Distribution of ether lipids and composition of the archaeal community in terrestrial geothermal springs: Impact of environmental variables. *Environmental Microbiology*, 2015, **17**(5): 1600-1614. DOI: 10.1111/1462-2920.12595.

[15] Schouten S, Hopmans EC, Schefuß E *et al*. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: A new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, **204**(1/2): 265-274. DOI: 10.1016/S0012-821X(02)00979-2.

[16] De Jonge C, Hopmans EC, Zell CI *et al*. Occurrence and abundance of 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils: Implications for palaeoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **141**: 97-112. DOI: 10.1016/j.gca.2014.06.013.

[17] Sinninghe Damsté JS, Ossebaar J, Schouten S *et al*. Altitudinal shifts in the branched tetraether lipid distribution in soil from Mt. Kilimanjaro (Tanzania): Implications for the MBT/CBT continental palaeothermometer. *Organic Geochemistry*, 2008, **39**(8): 1072-1076. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.11.011.

[18] Ajioka T, Yamamoto M, Murase J. Branched and isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils and lake/river sediments in Lake Biwa Basin and implications for MBT/CBT proxies. *Organic Geochemistry*, 2014, **73**: 70-82. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2014.05.009.

[19] Wang MD, Liang J, Hou JZ *et al*. Distribution of GDGTs in lake surface sediments on the Tibetan Plateau and its influencing factors. *Science China Earth Sciences*, 2016, **59**(5): 961-974. DOI: 10.1007/s11430-015-5214-3.

[20] Hu JF, Zhou HD, Peng PA *et al*. Seasonal variability in concentrations and fluxes of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in Huguangyan Maar Lake, SE China: Implications for the applicability of the MBT-CBT paleotemperature proxy in lacustrine settings. *Chemical Geology*, 2016, **420**: 200-212. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2015.11.008.

[21] Li Q, Liu X, Wang Z *et al*. Distrubutions and environmental significance of GDGTs in modren past samples from eastern Tibetan Plateau. *Quaternary Sciences*, 2016, **36**(2): 388-395.

[22] Naafs BDA, Inglis GN, Zheng Y *et al*. Introducing global peat-specific temperature and pH calibrations based on brGDGT bacterial lipids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, **208**: 285-301. DOI:10.1016/j.gca.2017.01.038.

[23] Tierney JE, Russell JM. Distributions of branched GDGTs in a tropical lake system: Implications for lacustrine application of the MBT/CBT paleoproxy. *Organic Geochemistry*, 2009, **40**(9): 1032-1036. DOI:10.1016/j.orggeochem.2009.04.014.

[24] Bechtel A, Smittenberg RH, Bernasconi SM *et al*. Distribution of branched and isoprenoid tetraether lipids in an oligotrophic and a eutrophic Swiss Lake: Insights into sources and GDGT-based proxies. *Organic Geochemistry*, 2010, **41**(8): 822-832. DOI:10.1016/j.orggeochem.2010.04.022.

[25] Sun Q, Chu G, Liu M *et al*. Distributions and temperature dependence of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in recent lacustrine sediments from China and Nepal. *Journal of Geophysical Research*, 2011, **116**(G1). DOI:10.1029/2010jg001365.

[26] Loomis SE, Russell JM, Heureux AM *et al*. Seasonal variability of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers (brGDGTs) in a temperate lake system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **144**: 173-187. DOI: 10.1016/j.gca.2014.08.027.

[27] Naeher S, Peterse F, Smittenberg RH *et al*. Sources of glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) in catchment soils, water column and sediments of Lake Rotsee (Switzerland)—Implications for the application of GDGT-based proxies for lakes. *Organic Geochemistry*, 2014, **66**: 164-173. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.10.017.

[28] Dang X, Ding W, Yang H *et al*. Different temperature dependence of the bacterial brGDGT isomers in 35 Chinese lake sediments compared to that in soils. *Organic Geochemistry*, 2018, **119**: 72-79. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2018.02.008.

[29] Blaga CI, Reichart GJ, Schouten S *et al*. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in lake sediments: Can they be used as temperature and pH proxies? *Organic Geochemistry*, 2010, **41**(11): 1225-1234. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2010.07.002.

[30] Loomis SE, Russell JM, Ladd B *et al*. Calibration and application of the branched GDGT temperature proxy on East African Lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, **357/358**: 277-288. DOI: 10.1016/j.epsl.2012.09.031.

[31] Russell JM, Hopmans EC, Loomis SE *et al*. Distributions of 5- and 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers (brGDGTs) in East African Lake sediment: Effects of temperature, pH, and new lacustrine paleotemperature calibrations. *Organic Geochemistry*, 2018, **117**: 56-69. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2017.12.003.

[32] Peterse F, Vonk JE, Holmes RM *et al*. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in Arctic Lake sediments: Sources and implications for

paleothermometry at high latitudes. *Journal of Geophysical Research*: *Biogeosciences*, 2014, **119** (8): 1738-1754. DOI: 10.1002/2014jg002639.

[33] Zech R, Gao L, Tarozo R *et al*. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in Pleistocene loess-paleosol sequences: Three case studies. *Organic Geochemistry*, 2012, **53**: 38-44. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2012.09.005.

[34] Wang H, Liu W, Zhang CL. Dependence of the cyclization of branched tetraethers on soil moisture in alkaline soils from arid-subhumid China: Implications for palaeorainfall reconstructions on the Chinese Loess Plateau. *Biogeosciences*, 2014, **11**(23): 6755-6768. DOI: 10.5194/bg-11-6755-2014.

[35] Menges J, Huguet C, Alcañiz JM *et al*. Influence of water availability in the distributions of branched glycerol dialkyl glycerol tetraether in soils of the Iberian Peninsula. *Biogeosciences*, 2014, **11**(10): 2571-2581. DOI: 10.5194/bg-11-2571-2014.

[36] Dang XY, Yang H, Naafs BDA *et al*. Evidence of moisture control on the methylation of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in semi-arid and arid soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, **189**: 24-36. DOI: 10.1016/j.gca.2016.06.004.

[37] Cao JT, Rao ZG, Shi FX *et al*. Lake-level records support a mid-Holocene maximum precipitation in Northern China. *Science China Earth Sciences*, 2021, **64**(12): 2161-2171. DOI: 10.1007/s11430-020-9833-3.

[38] Pei HY, Zhao SJ, Yang H *et al*. Variation of branched tetraethers with soil depth in relation to non-temperature factors: Implications for paleoclimate reconstruction. *Chemical Geology*, 2021, **572**: 120211. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120211.

[39] Wu J, Yang H, Pancost RD *et al*. Variations in dissolved O_2 in a Chinese Lake drive changes in microbial communities and impact sedimentary GDGT distributions. *Chemical Geology*, 2021, **579**: 120348. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120348.

[40] Wang HY, Liu WG, He YX *et al*. Salinity-controlled isomerization of lacustrine brGDGTs impacts the associated MBT'_{5ME} terrestrial temperature index. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, **305**: 33-48. DOI: 10.1016/j.gca.2021.05.004.

[41] Yang H, Pancost RD, Dang XY *et al*. 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*, 2014, **126**: 49-69. DOI: 10.1016/j.gca.2013.10.041.

[42] Wang HY, Liu WG, Lu HX. Appraisal of branched glycerol dialkyl glycerol tetraether-based indices for North China. *Organic Geochemistry*, 2016, **98**: 118-130. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.05.013.

[43] Sinninghe Damsté JS. Spatial heterogeneity of sources of branched tetraethers in shelf systems: The geochemistry of tetraethers in the Berau River delta (Kalimantan, Indonesia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, **186**: 13-31. DOI: 10.1016/j.gca.2016.04.033.

[44] De Jonge C, Radujković D, Sigurdsson BD *et al*. Lipid biomarker temperature proxy responds to abrupt shift in the bacterial community composition in geothermally heated soils. *Organic Geochemistry*, 2019, **137**. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2019.07.006.

[45] Woese CR, Kandler O, Wheelis ML. Towards a natural system of organisms: Proposal for the domains Archaea, Bacteria, and Eucarya. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1990, **87**(12): 4576-4579. DOI: 10.1073/pnas.87.12.4576.

[46] Blaga CI, Reichart GJ, Heiri O *et al*. Tetraether membrane lipid distributions in water-column particulate matter and sediments: A study of 47 European Lakes along a north-south transect. *Journal of Paleolimnology*, 2009, **41**(3): 523-540. DOI: 10.1007/s10933-008-9242-2.

[47] Schouten S, Hopmans EC, Sinninghe Damsté JS. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. *Organic Geochemistry*, 2013, **54**: 19-61. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2012.09.006.

[48] Schouten S, Hopmans EC, Baas M *et al*. Intact membrane lipids of Candidatus *Nitrosopumilus maritimus*, a cultivated representative of the cosmopolitan mesophilic group I Crenarchaeota. *Applied and Environmental Microbiology*, 2008, **74**(8): 2433-2440. DOI: 10.1128/AEM.01709-07.

[49] Pitcher A, Hopmans EC, Mosier AC *et al*. Core and intact polar glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids of ammonia-oxidizing Archaea enriched from marine and estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, **77**(10): 3468-3477. DOI: 10.1128/AEM.02758-10.

[50] Jung MY, Park SJ, Min D *et al*. Enrichment and characterization of an autotrophic ammonia-oxidizing archaeon of mesophilic crenarchaeal group I.1a from an agricultural soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, **77**(24): 8635-8647. DOI: 10.1128/AEM.05787-11.

[51] Pitcher A, Rychlik N, Hopmans EC *et al*. Crenarchaeol dominates the membrane lipids of Candidatus *Nitrososphaera gargensis*, a thermophilic Group I.1b Archaeon. *The ISME Journal*, 2010, **4**(4): 542-552. DOI: 10.1038/ismej.2009.138.

[52] Damsté JS, Rijpstra WI, Hopmans EC *et al*. Intact polar and core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids of group I.1a and I.1b thaumarchaeota in soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, **78**(19): 6866-6874. DOI: 10.1128/AEM.01681-12.

[53] Wang HY, Liu WG, Zhang CL *et al*. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface sediments of Lake Qinghai and surrounding soil. *Organic Geochemistry*, 2012, **47**: 78-87. DOI:10.1016/j.orggeochem.2012.03.008.

[54] Günther F, Thiele A, Gleixner G *et al*. Distribution of bacterial and archaeal ether lipids in soils and surface sediments of Tibetan lakes: Implications for GDGT-based proxies in saline high mountain lakes. *Organic Geochemistry*, 2014, **67**: 19-30. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.11.014.

[55] Zhao C, Rohling EJ, Liu ZY *et al*. Possible obliquity-forced warmth in southern Asia during the last glacial stage. *Science Bulletin*, 2021, **66**(11): 1136-1145. DOI: 10.1016/j.scib.2020.11.016.

[56] Peterse F, Nicol GW, Schouten S *et al*. Influence of soil pH on the abundance and distribution of core and intact polar lipid-derived branched GDGTs in soil. *Organic Geochemistry*, 2010, **41**(10): 1171-1175. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2010.07.004.

[57] Tierney JE, Russell JM, Eggermont H *et al*. Environmental controls on branched tetraether lipid distributions in tropical East African Lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, **74**(17): 4902-4918. DOI: 10.1016/j.gca.2010.06.002.

[58] Duan YW, Sun Q, Werne JP *et al*. Soil pH dominates the distributions of both 5- and 6-methyl branched tetraethers in arid regions. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2020, **125**(10). DOI: 10.1029/2019jg005356.

[59] Sun MM, Yang SL, Xiao JL *et al*. BrGDGTs-based temperature and hydrological reconstruction from fluvio-lacustrine sediments in the monsoonal North China Plain since 31 kyr BP. *Quaternary Science Reviews*, 2022, **277**: 107268. DOI: 10.1016/j.quascirev.2021.107268.

[60] Loomis SE, Russell JM, Sinninghe Damsté JS. Distributions of branched GDGTs in soils and lake sediments from western Uganda: Implications for a lacustrine paleothermometer. *Organic Geochemistry*, 2011, **42**(7): 739-751. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2011.06.004.

[61] Xie S, Pancost RD, Chen L *et al*. Microbial lipid records of highly alkaline deposits and enhanced aridity associated with significant uplift of the Tibetan Plateau in the Late Miocene. *Geology*, 2012, **40**(4): 291-294. DOI: 10.1130/g32570.1.

[62] Ding S, Xu Y, Wang Y *et al*. 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*, 2015, **12**(11): 3141-3151. DOI: 10.5194/bg-12-3141-2015.

[63] Raberg JH, Harning DJ, Crump SE *et al*. Revised fractional abundances and warm-season temperatures substantially improve brGDGT calibrations in lake sediments. *Biogeosciences*, 2021, **18**(12): 3579-3603. DOI: 10.5194/bg-18-3579-2021.