



有机脂类分子重建海洋古温度研究进展

杨迎雪, 李 丽, 郁金勇, 贺 娟, 贾国东

Progresses in the study of organic lipid molecules for reconstruction of paleo-sea temperature

YANG Yingxue, LI Li, YU Jinyong, HE Juan, and JIA Guodong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2022042901>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

海洋环境中甲烷好氧化过程的研究进展

A review on microbial aerobic methane oxidation in marine environment

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 67

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58

海洋天然气水合物储层蠕变行为的主控因素与研究展望

Controlling factors and research prospect on creeping behaviors of marine natural gas hydrate-bearing-strata

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 3

生物载体对海底冷泉-热液极端环境的地球化学记录

Geochemical records of biological carriers on deepsea hydrothermal vent and methane seep fields

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 42

科学计量: 中国海洋地质40年发展历程与研究热点分析

Forty years development of marine geology in China: Evidence from scientometrics

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(6): 1

南海南部海陆过渡相烃源岩的两类分布模式

Two distribution patterns of the marine-continental transitional source rocks in the southern South China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 173



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

杨迎雪, 李丽, 郁金勇, 等. 有机脂类分子重建海洋古温度研究进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2022, 42(6): 131-149.

YANG Yingxue, LI Li, YU Jinyong, et al. Progresses in the study of organic lipid molecules for reconstruction of paleo-sea temperature[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2022, 42(6): 131-149.

有机脂类分子重建海洋古温度研究进展

杨迎雪, 李丽, 郁金勇, 贺娟, 贾国东

同济大学海洋与地球科学学院海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

摘要: 温度是气候变化中一个非常敏感和关键的因子, 也是气候模拟试验中不可或缺的边界条件。古温度重建对于理解古气候系统 (如大气环流、洋流强度和路径演化历史) 及预测未来气候变化都具有重要意义。随着分析测试技术的不断发展, 分子有机地球化学温度指标受到高度重视, 成为古气候研究的重要手段, 迄今为止, 已在全球范围内得到了广泛应用。本文综述了 U_{37}^K 、 TEX_{86} 、 NL_5 、 LDI 、 $RI-OH$ 、和 RAN_{13} 这 6 种基于有机脂类分子的海洋古温度重建代用指标, 包括各指标所涉及的有机生物标志物的结构特征、生物来源、温度响应机制, 阐述了各指标的发展历程、基本原理、应用现状, 分析了其局限性。为验证重建结果的可靠性提供了理论依据, 同时阐释了多指标联用对全面、客观重建古温度的必要性, 以及对古气候研究学科发展的重要意义。

关键词: 古温度重建; 有机代用指标; 脂质; 海洋环境

中图分类号: P736.2

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022042901

Progresses in the study of organic lipid molecules for reconstruction of paleo-sea temperature

YANG Yingxue, LI Li, YU Jinyong, HE Juan, JIA Guodong

State Key Laboratory of Marine Geology, School of Ocean and Earth Sciences, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: Temperature is a very sensitive and crucial factor in climate change, and an indispensable boundary condition in climate modelling. The reconstruction of paleotemperature is of great significance for understanding paleoclimate system such as the evolution of atmospheric circulation, and ocean currents strength and path, as well as for making more accurate predictions of future climate changes. Along with the development of new analytical techniques, organic temperature proxies have been highly valued as an important tool in paleoclimate research and widely applied in temperature reconstruction globally. In this paper, six organic thermometers are reviewed, i.e. U_{37}^K , TEX_{86} , $RI-OH$, LDI , NL_5 , and RAN_{13} , including lipid structural characteristics, biological sources, and mechanism in their responds to temperature. The development history, basic principles, application status, and limitations of each index are also elucidated. Multi-index combination is believed necessary and recommended for reliable reconstruction of paleotemperature, which is significant for the progress of paleoclimate study.

Key words: paleotemperature reconstruction; organic proxy; lipids; marine environment

20 世纪以来全球气温持续变暖, 最近几年暖冬、酷暑、冷夏等自然灾害频繁发生, 气候异常给人类带来了许多灾难性的后果, 全球气候变化已成为关系人类生存发展的重大问题。未来气候发展如何, 不仅为科学界所关注, 而且受到了各国政府及社会公众的普遍关注, 而目前的气候模型预测结果非常发散, 究其原因是对过去气候变化的认识和

了解不够充分。温度是气候变化中一个敏感和关键的因子, 是气候模拟试验中一个重要的边界条件, 也是古气候、古海洋学研究中一个重要的基本参数, 如何获得可靠的古温度记录一直备受科学界关注。

古温度重建为我们了解过去的气候变化提供了宝贵信息, 多年来陆地和海洋古温度重建工作取得了很大的进展, 所用工具也从早期基于微体古生

资助项目: 国家重点研发计划“国际大洋钻探南海航次后科学研究”(2018YFE0202402); 国家自然科学基金“晚渐新世—中中新世东亚低纬区降水演化历史及其全球影响”(41876042), “南海沉积物中支链四醚脂的组成和碳同位素特征及其对古气候研究的启示”(41673042); 上海市科委国际合作项目“国际大洋钻探计划合作研究”(20590780200)

作者简介: 杨迎雪 (1997—), 女, 硕士研究生, 主要从事海洋生物地球化学和古气候研究, E-mail: 2031677@tongji.edu.cn

通讯作者: 李丽 (1974—), 女, 博士, 教授, 主要从事海洋生物地球化学和古气候研究, E-mail: lilitju@tongji.edu.cn

收稿日期: 2022-04-29; **改回日期:** 2022-06-04. 张现荣编辑

物属种形态统计的转换函数法、现代类比法等发展到无机元素比值法和同位素指标法(浮游有孔虫的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 Mg/Ca 比值)^[1-2]。但基于无机指标的古温度重建存在一定的不确定性,以有孔虫为例,存在生物栖息深度、外壳保存状况、海水组成变化等影响因素^[3]。相对而言,有机脂质生物标志物来源于活的生物体,对外部环境变化反应灵敏且具有相对较高的保存潜力,在地质演化过程中具有一定的稳定性,具有分析精度高、分析速度快、人为干扰少、所需样品量少等优点。尤其在深海或湖泊等化石记录有缺失的环境中,它们对恢复古生态环境有重要作用^[4]。因此,有机温标已被广泛应用于海洋、湖泊及土壤的古温度重建。

海洋约占地球表面积的 70%,在全球气候和环境演变过程中发挥着重要作用,而且海洋沉积物具有沉积连续、干扰因素少的特点,是古气候研究的重要载体。随着高效液相色谱-质谱联用技术(HPLC-MS)和气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)等现代分析测试方法的高速发展,新的有机脂质温度指标不断被开发出来,开展现有的海洋有机脂类温度指标的系统总结与评述,对今后的古气候研究具有借鉴意义。因此,本文按照指标建立的时间顺序总结了 6 种古海洋温度有机代用指标的研究概况,包括长链烯酮古温度指标 U_{37}^{K} 、四醚膜脂古温度指标 TEX_{86} 、梯烷脂古温度指标 NL_5 、长链烷基二醇古温度指标 LDI 、羟基四醚膜脂古温度指标 RI-OH 和 3-羟基脂肪酸古温度指标 RAN_{13} , 讨论了它们在古温度重建中的潜力,以及不同指标重建温度存在差异的可能原因,这是由于它们有各自独特的

生物来源,重建结果潜在地反映了生物源的生长环境温度,存在季节性和深度差异,同时非生物因素也不同程度地影响了重建结果,进而说明多指标对比可以减小误差,提高结果的准确性,最后,提出了未来研究的展望。

1 长链烯酮古温度指标 U_{37}^{K}

长链烯酮(Long-chain alkenones, LCAs)是碳链长度为 35—42,且具有 2—5 个不饱和双键的甲基(Me)和乙基(Et)酮的脂肪族化合物,均呈反式构型^[5],分子结构如图所示(图 1a)^[6],通过气相色谱(GC)和气相色谱-质谱(GC-MS)技术可以很容易地在亚纳克量级上被识别出来。Boon 等^[7]首次报道在非洲西南沃尔维斯湾海岸的硅藻泥中检测到该类物质,随后发现其广泛分布于全球的淡水与海洋环境中^[8]。由于其对环境因子变化较敏感,且能够在沉积物中长久保存^[9],所以可用于重建古温度、古生产力、古大气 CO_2 分压,是古环境研究的重要工具。

长链烯酮来源于定鞭藻(Haptophyte)。根据 18S rRNA 的基因序列分析^[10],产长链烯酮的定鞭藻可分为 3 组(Groups I—III),每一组适宜的生存环境不同。I 组包括未能分离培养的定鞭藻,它们主要出现在高纬度淡水和低盐湖泊中^[11-12]。II 组物种最具普遍性,在低盐、高盐湖泊和沿海地区都有发现,包括等鞭金藻 *Chrystila lamellosa* 和 *Isochrysis galbana*^[13]。III 组主要生存于海洋环境的上层水体,包括颗石藻 *Emiliania huxleyi* 和 *Gephyrocapsa oceanica*,它们是现代海洋长链烯酮的主要生产者^[10]。

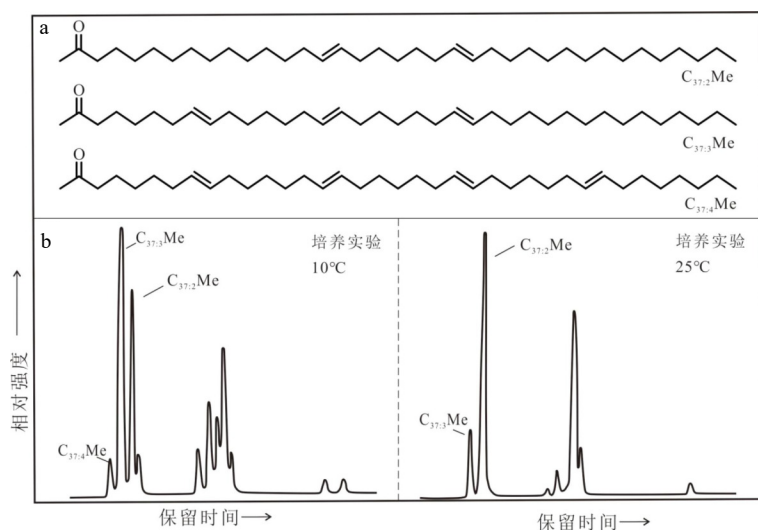


图 1 长链烯酮分子结构(a),不同温度下 *E. huxleyi* 培养实验中长链烯酮的代表性色谱图(b)^[6,14]

Fig.1 Structures of long-chain alkenones (a) and representative chromatograms showing distribution of long-chain alkenones in cultures of *E. huxleyi* grown at different temperatures(b)^[6,14]

Brassell 等^[15]于 1986 年分析了不同纬度第四纪海洋沉积物样品中长链烯酮的分布特征,发现其不饱和度与温度密切相关,具体表现为不饱和度随温度的降低而增加(图 1b)^[14],基于此提出了烯酮不饱和度指标 U_{37}^K (U 是不饱和度, K 是烯酮, 37 是碳数;表 1)。随后, Prah1 和 Wakeham^[6]的研究发现,当温度高于 12℃ 时,含有 4 个双键的 $C_{37:4}$ 型烯酮含量极低,在中低纬地区通常不存在或无法检测到,因此剔除 $C_{37:4}$ 烯酮,提出了适用于中低纬区域的优化指标 $U_{37}^{K'}$ 并通过培养实验得到了校准公式(表 1-4)。随后, Prah1 等^[16]增加了两组培养数据,又得到了略有不同的校正公式(表 1-5)。此后 Müller 等^[17]通过对大西洋、印度洋和太平洋的 370 个表层沉积物中长链烯酮分布进行研究(60°S-60°N),建立了 U_{37}^K 的全球海洋表层温度(sea surface temperature, SST)的校准公式(表 1-6),证明了 U_{37}^K 古温度指标的普遍适用性。而对于极地高纬地区, Bendle 和 Rosell-Melé^[18]提出了适用于估算样品中 $C_{37:4}$ 值过高时古温度重建的替代指标 U_{37}^{K*} (表 1)。

研究发现 U_{37}^K 与海水组成无关,且不受碳酸盐溶解作用、海水盐度等因素的影响^[19],是研究过去全球海温变化非常有效的指标。自该指标建立以来,它已被广泛应用于许多海洋环境中第四纪,甚至新近纪以来海表温度的重建,遍及各大洋和边缘海^[20-21]。近年来,该指标也开始应用于陆地湖泊系统,成功重建了西格陵兰湖泊、青藏高原北部湖泊、斯瓦尔巴群岛湖泊^[13]全新世的温度记录。

然而 U_{37}^K 在应用中也存在一定的误差,作为生物

合成的有机代用指标,还会受到温度以外其他因素的影响。基于 *E. huxleyi* 的培养实验表明, U_{37}^K 值随养分利用率和生长阶段的变化而变化^[22],光照、营养状况等也会对长链烯酮的丰度产生一定影响^[23],进而影响重建温度的准确性。在长链烯酮的沉降过程中, $C_{37:3}$ 相对于 $C_{37:2}$ 会优先降解,这种差异性氧化降解作用可能会使 U_{37}^K 值出现偏移,导致重建温度偏高^[24]。此外,海洋洋流作用引发的长链烯酮的侧向输入也会导致局地异常的 U_{37}^K 值,北大西洋高纬度海域偏低的 U_{37}^K 值就受高纬侧向迁移的影响^[25]。上述这些因素都可随机地影响 U_{37}^K 的信号,且影响程度存在区域性差异,因此要具体情况具体分析^[26-27]。除此之外,不同区域长链烯酮母源藻类的繁盛季节有所差异,高纬地区往往倾向夏季,低纬地区则倾向冬春季。烯酮的这种季节性生长差异可能导致 U_{37}^K 反映的是生产季节的温度,而不是年均温度^[28]。同时,边缘海产长链烯酮的定鞭藻种属不同于外海,生理学差异导致烯酮分布也不同,因此边缘海域的 U_{37}^K 记录往往更大一些地偏离实际年均温度^[29]。对于湖相环境来说,长链烯酮来源较为复杂,不同藻类对温度变化的敏感程度不同,尚没有统一的湖相校准公式^[10],而且在淡水环境中长链烯酮的含量较低,因此基于长链烯酮的湖泊温度估算相对较少。此外,在 <5℃ 的寒冷环境,产长链烯酮的藻类含量较低^[30],而在 >29℃ 的高温水体中, $C_{37:3}$ 烯酮的丰度过低而无法量化^[31],这限制了 U_{37}^K 的温度适用范围。同时颗石藻虽然在地质记录中出现得很早,但现生种的主要类型 (*E. huxleyi*) 只

表 1 长链烯酮古温度指标 (U_{37}^K) 及温度校准公式
Table 1 Paleotemperature U_{37}^K index (derived from long-chain alkenones) and the temperature calibration equations

U ₃₇ ^K 指标							
序号	公式	指示意义	参考文献				
1	$U_{37}^K = \frac{[C_{37:2}] - [C_{37:4}]}{[C_{37:2}] + [C_{37:3}] + [C_{37:4}]}$	海水表层温度	[15]				
2	$U_{37}^{K'} = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2}] + [C_{37:3}]}$		[6]				
3	$U_{37}^{K*} = \frac{[C_{37:2}]}{[C_{37:2}] + [C_{37:3}] + [C_{37:4}]}$		[18]				
温度校准公式							
	样品来源	公式	适用范围	样品数	r ²	标准误差	参考文献
4	培养实验	U ₃₇ ^{K'} =0.0337T+0.043	8~25℃	20	0.994	—	[6]
5		U ₃₇ ^{K'} =0.034T+0.039	8~25℃	22	0.994	—	[16]
6	全球大洋表层沉积物	U ₃₇ ^{K'} =0.033T+0.044	0~29℃	370	0.958	1.5	[17]

注:—表示文献中未给出相关数据,下表相同。

出现于晚第四纪,因此一般在第四纪海表温度重建中比较可靠^[32],虽然也有研究将其运用到新近纪。

2 四醚膜脂古温度指标 TEX₈₆

早期气相色谱样品制备需要采用冗长的化学裂解步骤,并带有一定危险性,因而古菌类脂研究受到一定程度的限制。随着液相色谱-质谱(LC-MS)的发展,Hopmans等通过大气压化学电离源可以方便快速地检测古菌类脂,特别是甘油二烷基甘油四醚脂(Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers, GDGTs)^[33],此后这类四醚膜脂化合物受到了广泛关注。该物质是一类碳链与甘油分子通过醚键连接的单分子层生物膜脂化合物,中间的烷链骨架有类异戊二烯结构和甲基支链结构两种主要类型。基于此 GDGTs 可分为两类:类异戊二烯 GDGTs (isoprenoid GDGTs, iGDGTs) 和支链 GDGTs (branched GDGTs, bGDGTs)。iGDGTs 的碳链骨架一般具有 0—4 个五元环结构,其中泉古菌醇(Crenarchaeol)较为特殊,具有 1 个六元环和 4 个五元环结构^[34],且立体异构体(Crenarchaeol')与其伴生出现(图 2a)^[35]。

iGDGTs 来源于古菌,包括泉古菌(Crenarchaeota)、奇古菌(Thaumarchaeota)和广古菌(Euryarchaeota) 3 个主要类群。早期学术界曾认为,古菌只生存在

以高盐、高温和缺氧等极端条件为特征的生态环境中,然而,21 世纪初通过对环境样品中 16S rDNA 和脂质分析发现,iGDGTs 的来源比预期要广泛得多,普遍存在于海洋、湖泊以及土壤等各种各样的环境中^[36]。iGDGTs 和不同类群古菌之间一般没有特定的对应关系,同一种 iGDGTs 可由不同的古菌门类产生,同一古菌门类可产生多种 iGDGTs,这种多源性使沉积物中 iGDGTs 的来源复杂化。如, GDGT-0 生物来源较为广泛,除嗜盐古菌外,三类古菌几乎都能合成它^[37],它在高含量时常被用来指示产甲烷作用^[38]。GDGTs 1-3 的生物来源有奇古菌、泉古菌以及部分广古菌(包括产甲烷古菌、热原体目、厌氧甲烷氧化菌等)^[37,39]。而 Crenarchaeol 目前被认为仅由奇古菌产生,在海洋环境中是海洋奇古菌的标志物^[40]。它的立体异构体 Crenarchaeol' 一般认为也来源于奇古菌^[41],但也存在不同观点,至今未有定论。

古菌培养实验表明,iGDGTs 的构成对温度变化非常敏感,当温度升高时,它会增加碳链上五元环的个数以维持细胞膜脂的稳定性(图 2b)^[42]。根据这一机制,Schouten 等^[43]2002 年对全球海区 15 个站点的 44 个表层沉积样品进行了统计分析,建立了含有 86 个碳原子的古温度指标 TEX₈₆(TetraEther indeX of 86 carbon atoms,表 2),并提出了 TEX₈₆ 与 SST 的线性回归方程(表 2-9)。方程中剔除了丰度较高的 GDGT-0 和 Crenarchaeol,以避免对 TEX₈₆

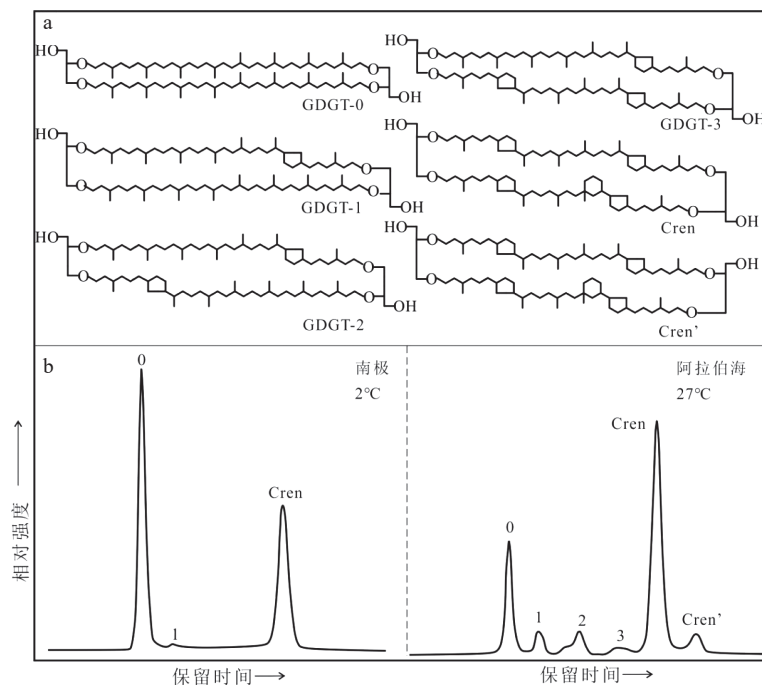


图 2 iGDGTs 分子结构 (a) 与不同温度下海洋沉积物样品中 iGDGTs 的代表性色谱图 (b)^[35, 42]

Fig.2 Structures of iGDGTs (a) and representative chromatograms showing distribution of iGDGTs in marine sedimentary sample at different temperatures (b)^[35, 42]

表 2 四醚膜脂古温度指标 (TEX₈₆) 及温度校准公式
Table 2 Paleotemperature TEX₈₆ index (derived from iGDGTs) and the temperature calibration equations

TEX ₈₆ 指标							
序号	公式			指示意义		参考文献	
1	$\text{TEX}_{86} = \frac{[\text{GDGT-2}] + [\text{GDGT-3}] + [\text{Cren}^+]}{[\text{GDGT-1}] + [\text{GDGT-2}] + [\text{GDGT-3}] + [\text{Cren}^+]}$			海水温度		[43]	
2	$\text{TEX}_{86}' = \frac{[\text{GDGT-2}] + [\text{Cren}^+]}{[\text{GDGT-1}] + [\text{GDGT-2}] + [\text{Cren}^+]}$						
3	$\text{TEX}_{86}^{\text{L}} = \log\left(\frac{[\text{GDGT-2}]}{[\text{GDGT-1}] + [\text{GDGT-2}] + [\text{GDGT-3}]}\right)$ $\text{TEX}_{86}^{\text{H}} = \log(\text{TEX}_{86})$					[48]	
4	$\text{BIT} = \frac{[\text{Ia}] + [\text{IIa}] + [\text{IIa}'] + [\text{IIIa}] + [\text{IIIa}']}{[\text{Ia}] + [\text{IIa}] + [\text{IIa}'] + [\text{IIIa}] + [\text{IIIa}'] + [\text{Cren}]}$			陆源和海源有机质的相对丰度		[49]	
温度校准公式							
	样品来源	公式	适用范围	样品数	r ²	标准误差	参考文献
5	培养实验	TEX ₈₆ =0.015T+0.10	5~35℃	15	0.79	—	[36]
6	北冰洋表层沉积物	TEX ₈₆ '=0.016T+0.20	0~30℃	104	0.93	—	[44]
7	全球大洋表层沉积物（无红海，无极地）	T= -10.78 + 56.2TEX ₈₆	5~30℃	223	0.935	1.7	[45]
8	红海北部表层沉积物	TEX ₈₆ =0.035T-0.09	24.6~28.8℃	11	0.90	0.36	[46]
9		TEX ₈₆ =0.015T+0.28	0~30℃	44	0.92	2.0	[43]
10	全球大洋表层沉积物	T=-16.332×(1/TEX ₈₆)+50.475	-2~30℃	287	0.817	3.7	[47]
		T=67.5×TEX ₈₆ ^L +46.9	-3~30℃	396	0.86	4.0	[48]
11		T=68.4×TEX ₈₆ ^H +38.6	5~30℃	255	0.87	2.5	

注: Ia、IIa(IIa')、IIIa(IIIa')属于bGDGTs。

产生过重大影响。随着研究海域的扩大, 研究人员不断提出新的 TEX₈₆-SST 校准公式。Sluijs 等 [44] 对北冰洋古新世—始新世极热事件期 (55 MaBP) 沉积物样品研究中发现, GDGT-3 含量出现异常高值, 推测 GDGT-3 含量增加是由陆源输入引起的, 于是提出了 TEX₈₆ 的修正版本 TEX₈₆' 及 TEX₈₆'-SST 校准公式 (表 2、2-6), 去掉了原式中的 GDGT-3, 以消除陆源输入影响。Wuchter 等 [36] 对 Crenarchaeota 在 5~35℃ 条件下进行了 15 个培养实验, 同样发现 iGDGTs 五元环结构数目与培养温度呈显著线性相关 (表 2-5)。之后 Kim 等 [45] 分析了全球 287 个海洋表层沉积物样品, 在剔除年均温度在 5℃ 以下的海域及红海地区的非线性关系数据后, 建立了一个更广泛的全球校准公式 (表 2-7)。红海的 TEX₈₆ 值之所以偏离全球校准, 是因为在高盐、高温和低营养水平的极端环境中, iGDGTs 分布可能会不同, 所以需要进行区域校准 (表 2-8) [46]。但 Liu 等 [47] 提出了另一种非线性校准方法, 把上述全部的 287 个样品 (表 2-10) 都包括在内。随后 Kim 等 [48] 又提出采用两种不同的校准模型以扩大 iGDGTs 古温度指标的区域适用性 (表 2、2-11): 对于 (亚) 极地海洋区域,

Crenarchaeol' 在温度适应方面几乎不发挥作用, 因此剔除 Crenarchaeol', 建立了 TEX₈₆^L (L 代表低温地区); 排除 (亚) 极地海洋数据后, TEX₈₆ 的对数函数与海温的相关性最好, 据此建立了 TEX₈₆^H (H 代表高温地区)。这两个指标可以分别用于重建低温 (15℃ 以下) 和高温 (15℃ 以上) 环境的 SST。这些研究结果推进了 TEX₈₆ 作为重建古温度指标的有效性。

随后的研究进一步表明, TEX₈₆ 指标受氧化还原条件、营养盐、pH 等因素与早期成岩作用的影响较小 [50], 因此已成功用于全球不同海洋环境中的水温重建。例如, 发现太平洋海沟表层沉积物中 TEX₈₆ 重建温度与实测上层海温一致 [51], 表明 iGDGTs 在向超深渊传输过程中没有被选择性降解, 能够准确记录深渊海域的上层水体温度。GDGTs 早期的地质记录可追溯至侏罗纪地层中 [52], 因此, TEX₈₆ 在古老地层的温度重建方面发挥了更为重要的作用。如运用 TEX₈₆ 成功重建了墨西哥湾始新世—渐新世过渡期 (EOT, 33~34 Ma) 的 SST ((26±2.2)℃ 至 (33±2.2)℃) [53] 及白垩纪超级暖期 (125~88 Ma) 赤道地区的 SST (Albian 早期和 Cenomanian 晚期—Turonian

早期为 32~36℃)^[54]。此外, TEX_{86} 也能适用于一些大型湖泊, Powers 等首次将它应用于湖泊研究中, 随后该指标陆续成功应用于不同湖泊的古温度重建。如 Tierney 等利用 TEX_{86} 合理重建了末次冰期至全新世的非洲马拉维湖表层温度变化^[55]。

尽管 TEX_{86} -SST 指标建立以来已广泛应用于各类环境、不同时期的古温度重建, 但研究表明, 古菌生长、陆源输入、地理环境等非温度因素也会对 TEX_{86} 的古温度重建产生重要影响。如①古菌生长季节和水深的影响: 北海沉积物的重建温度主要反映了冬季海温^[56], 而地中海沉积物的 TEX_{86} 指标则反映的是夏季海温^[57], 表明了海洋古菌生长季节的区域性差异对古温度重建的影响。虽然 TEX_{86} 温度指标是基于表层温度推演而得, 但大量研究表明, 奇古菌的最大丰度出现在次表层水体, 因此, TEX_{86} 也可能更多地反映了次表层水温^[58]。②陆源输入的影响: TEX_{86} 公式中的 iGDGTs 来源于海洋奇古菌 Group I.1a, 而土壤奇古菌中 Group I.1b 含量较高, 相同温度下 Group I.1b 会比 Group I.1a 生成更多的 Cren^[59], 导致陆源输入明显的区域(如湖泊、河口、边缘海) TEX_{86} 值会更高。bGDGTs 主要来源于陆地细菌, 由地表径流输送至近海区域, 因此, Hopmans 等提出 BIT (branched and isoprenoid tetraether index) 指标用于指示陆源输入: 当 BIT < 0.3 时, 则陆源输入对 TEX_{86} 指标重建海温的影响可以忽略(表 2—4)^[49]。但已有研究表明, bGDGTs 也存在水环境下的原位产生^[60], 因此, BIT 作为评判陆源输入对 TEX_{86} 指标影响的评判标准还存在一定争议。③特定环境的不适用。在缺氧富甲烷海域, 甲烷厌氧氧化古菌在缺氧环境下会产生大量 GDGT1-3, 影响 TEX_{86} 温度信号的准确性^[61]。另外, 在成熟度过高的沉积有机质中, 可能存在差异性降解等, TEX_{86} -SST 会偏低^[62]。湖泊体系中, 不同湖泊中奇古菌类型可能不同, 目前尚缺乏普适于全球湖泊的校准公式, 需对 TEX_{86} 进行区域校准。

3 梯烷脂温度指标 NL_5

厌氧氨氧化作用(anaerobic ammonium oxidation: anammox)是海洋氮循环中的重要一环, 是水体缺氧区、缺氧沉积物、甚至海水中氮移除的重要途径。该过程发生在厌氧氨氧化菌(AnAOB)的厌氧氨氧化体(Anammoxosome)这一特殊的细胞器内。Sinninghe Damsté 等^[63]最早在厌氧氨氧化菌的培养实验中发现了厌氧氨氧化体膜中的特殊磷脂结构,

由于其形似梯子, 故而命名为梯烷脂(ladderane lipids), 该类物质可借助高效液相色谱-质谱技术(HPLC-MS)分析检测。梯烷脂包括完整梯烷磷脂(intact ladderane phospholipids)和梯烷核心脂(ladderane core lipids)。梯烷核心脂由 3 或 5 个线性连接的环丁烷(其中 3 个环丁烷相连时会再与一个环己烷相连), 通过烷基链以醚键和酯键与甘油骨架相连; 完整梯烷磷脂由梯烷核心脂和极性头基连接而成, 甘油骨架的 sn-3 位连接极性头基(磷脂酰乙醇胺、磷脂酰胆碱和磷脂酰甘油), sn-1 位可连接多种不同的基团(以醚或酯形式连接的烃基、梯烷结构、直链或甲基支链的烷烃等)^[64], 其中梯烷脂脂肪酸结构如图 3a^[65]所示。梯烷脂广泛存在于土壤、沼泽、湖泊、海洋、极地地区、温泉和深海热液喷口等环境中^[66], 产梯烷脂的细菌可以通过调节膜流动性以维持外部环境和细胞内部之间的生理稳态^[67], 在古环境研究中具有潜在应用价值。

梯烷脂来源于厌氧氨氧化菌, 专属性强^[68]。厌氧氨氧化菌属于浮霉菌门(Planctomycetes), 包括 *Candidatus Brocadia*、*Candidatus Anammoxoglobus*、*Candidatus Kuenenia*、*Candidatus Scalindua*、*Candidatus Jettenia* 5 个属^[69], 且不同种属厌氧氨氧化菌中梯烷脂的组分有明显差异^[67]。对前 4 个属的厌氧氨氧化菌的分子生物学研究发现, “*Candidatus A. propionicus*”、“*Candidatus B. fulgida*”的梯烷脂肪酸主要是 $\text{C}_{20}[5]$ 结构; “*Candidatus K. stuttgartiensis*”、“*Candidatus Scalindua*”的梯烷脂肪酸主要是 $\text{C}_{20}[3]$ 结构; 在 4 个属中, $\text{C}_{18}[5]$ 结构浓度都是最低的, 只有 “*Candidatus Scalindua*” 培养物含有 $\text{C}_{18}[3]$ 结构^[70]。

自然环境中厌氧氨氧化菌生存的温度范围很大, 从 -2.5℃ 的海冰到 85℃ 的深海热液环境中都能检测到它们的活动。Rattray 等^[65]于 2008 年分析了实验室培养、自然环境中厌氧氨氧化菌群的梯烷脂, 发现 $\text{C}_{20}[5]$ 脂肪酸的含量与温度成正比, $\text{C}_{18}[5]$ 脂肪酸的含量与温度成反比(图 3b^[65])。脂肪酸链长的变化可能是一种“膜内黏性调试”(Homeoviscous adaptation), 即改变双层膜的组成来应对温度变化引起的膜黏度变化。基于此, Rattray 等提出了 NL_5 指标(index of ladderane lipids with 5 cyclobutane rings)来量化梯烷脂链长随温度的变化, 并发现其与温度呈四阶 S 型回归关系(表 3-1、3-2), 在 12~20℃ 之间变化显著, 而在这个温度之外 NL_5 不再随温度变化而变化。随后 Rattray 等^[71]扩大了研究温度范围, 提出了修正的温度转换函数(表 3-3)。

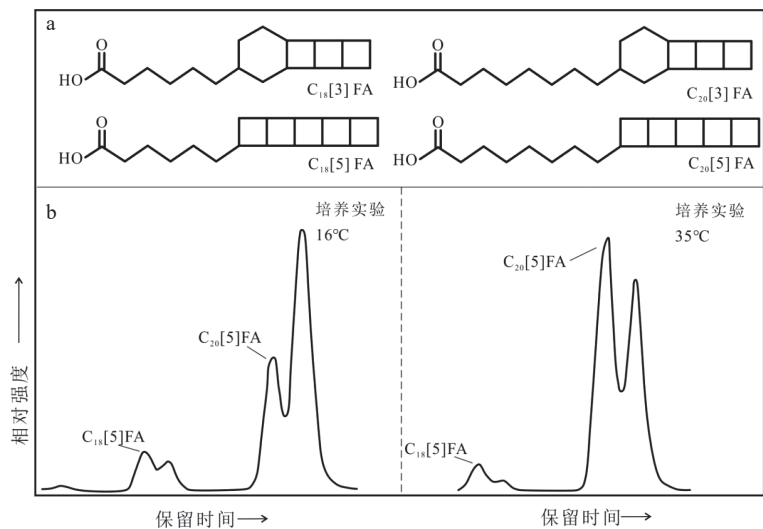


图 3 梯烷脂脂肪酸分子结构 (a, FA: fatty acid) 和不同温度下 *Candidatus B. fulgida* 培养实验中梯烷脂脂肪酸的代表性色谱图 (b)^[65]

Fig.3 Structures of ladderane fatty acids (FA: fatty acid) (a) and representative chromatograms showing distribution of ladderane fatty acids in cultures of *Candidatus B. fulgida* grown at different temperatures(b)^[65]

表 3 梯烷脂古温度指标 (NL₅) 及温度校准公式

Table 3 Paleotemperature NL₅ (ladderane lipids) index and the tempreature calibrations equations

梯烷脂古温度指标							
序号	指标	公式	指示意义			参考文献	
1	NL ₅	$NL_5 = \frac{C_{20}[5]FA}{C_{18}[5]FA + C_{20}[5]FA}$	海水温度			[70]	
温度校准公式							
	样品来源	公式	适用范围	样品数	r ²	标准误差	参考文献
2	培养实验、海洋颗粒有机物和表层沉积物	$NL_5 = 0.2 + \frac{0.7}{1 + e^{-(\frac{T-16.0}{1.6})}}$	2~40℃	157	0.92	—	[70]
3		$NL_5 = 0.2 + \frac{0.7}{1 + e^{-(\frac{T-16.3}{1.3})}}$	2~65℃	121	0.85	—	[71]

使用 NL₅ 可以确定沉积物中梯烷脂的来源,即来自较温暖的上层水体还是相对寒冷的沉积物原位生产。这种方法已在一些海域得到成功应用,如圣巴巴拉盆地表层沉积物 NL₅ 为 0.72^[65],对应温度约为 15℃,这远高于当地表层沉积物的温度(6℃),因此推测这些梯烷脂应该是生物分子残留物,主要来源于较温暖的上层水体。类似地,中国长江口附近的东海沉积物中 NL₅ 指数为 0.54~0.89,对应的温度为 15.9~23.3℃,也高于底层海水的年均温度(12~17℃)^[72]。而在非洲西北部大陆架和陆坡沉积物中 NL₅ 指标出现 0.11~0.22 的低值,反演温度在 10℃ 以下,与原位底层水温度(2.5~10℃)吻合,因此,该区域梯烷脂可能来源于沉积物原位生产^[73]。

然而随着研究的深入,研究者逐步发现梯烷脂含量与组成在一定程度上也受其他环境因素的影响,如营养盐^[74]、溶解有机碳浓度^[71]、水深^[73]、氧含

量^[75]等。而且该指标的温度适用范围较小(12~20℃),在更低或更高的温度下梯烷脂肪酸链长均无明显变化^[65]。同时 NL₅ 和温度之间的关系并没有像其他温度指标一样存在很好的校准,只能用来估算温度范围。拜尔张力学说指出,正常的键角是 109.5°,和正常的键角偏差越大,环的稳定性就越差,梯烷脂环丁烷的内角为 90°,因此它具有高度张力^[76],比较不稳定,其结构可能在早期成岩阶段发生变化,从而影响 NL₅ 值的准确性。此外,梯烷脂相对较难保存,在第四纪或更长时间尺度的温度重建中潜力不明。

4 长链烷基二醇温度指标 LDI

在海洋沉积物中,除长链烯酮、GDGTs 等时常被检测到之外,长链烷基二醇也是海洋沉积中常见

的一类脂肪醇化合物。该类化合物分为饱和与不饱和两类,饱和二醇化合物又称长链烷基二醇(Long-chain alkyl diols, LCDs),是一种由 C_1 位和中间链(C_{11} - C_{19})位含有羟基基团的长烷基链组成的脂类化合物^[77];不饱和二醇化合物则是长碳链上含有碳碳双键的化合物,它们的分子结构如图 4a^[35]所示。通常用气相色谱-质谱技术(GC-MS)检测长链烷基二醇,目前常用的仪器是三重四极杆 GC-MS,其检测模式包括单粒子扫描(SIM)与多反应扫描(MRM)两种,MRM 模式通过两级离子选择排除大量干扰离子,降低背景噪音,从而使目标检测物的信号值显著提高,即使在二醇含量较低的海域也能获得有效数据^[78]。长链烷基二醇最早发现于黑海沉积物中^[79],随着实验室培养和野外调查的展开,在全球范围内的各种海洋和淡水环境中普遍检测到了该类物质。在海洋环境中主要存在 C_{28} 和 C_{30} 1,13-diols、 C_{28} 和 C_{30} 1,14-diols 以及 C_{30} 和 C_{32} 1,15-diols 这 6 类长链烷基二醇^[80]。研究发现,长链烷基二醇的组成分布与温度、营养条件、上升流等密切相关,因此其在古气候、古生产力重建中具有重要意义。

长链烷基二醇生物来源复杂,目前普遍认为 1,14-diols 来源于 *Proboscia* 硅藻和 *Apedinella radians* 异鞭藻,湖泊系统中 1,13 和 1,15-diols 来源于真眼点藻。Volkman 等^[81]对真眼点藻 *Nannochloropsis* 进行实验室培养,从中检测出了 C_{30} - C_{32} 1,15-diols,提

出了真眼点藻作为长链烷基二醇生物来源的可能性。随后,在淡水真眼点藻的培养实验中也检测到了 1,13 和 1,15-diols^[82]。由于培养实验中观察到的长链烷基二醇与海洋真眼点藻的长链烷基二醇分布不同^[83],且真眼点藻主要存在于淡水环境,海洋中含量较低,因此,在海洋环境中 1,13 和 1,15-diols 的生物来源尚无法定论^[84],未来还需进一步确定它们具体的生物来源。Sinninghe Damsté 等^[85]对上升流区的长链烷基二醇进行稳定单体碳同位素分析,发现 *Proboscia* 硅藻是 C_{28} 和 C_{30} 1,14-diols 的主要生物来源^[85]。Rampen 等^[86]在 *Apedinella radians* 异鞭藻中也检测出了 C_{28-32} 1,14-diols,该物种主要存在于河口和微咸水非上升流区。

Rampen 等^[80]于 2012 年对大西洋 209 个表层沉积物样品的长链烷基二醇与 SST 进行相关性分析,发现在 $-3 \sim 27^\circ\text{C}$ (年均温度)范围内, SST 与表层沉积物中的 C_{28} 和 C_{30} 1,13-diols 和 C_{30} 1,15-diol 三种化合物丰度之间存在着良好的线性关系,其中,前两者与 SST 呈负相关,后者与 SST 成正相关(图 4b)。在此基础上,构建了长链二醇指数 LDI(Long chain Diol Index, 表 4),并建立了 LDI 与 SST 的转换函数(表 4-2)。但是最近研究发现,当 $\text{SST} > 27^\circ\text{C}$ 时,甚至大于 30°C 时, LDI 也不会接近最大值^[87],而且它与温度的关系倒转,呈负相关。因此 Yang 等^[88]2020 年重新校准了 LDI 与 SST 的函数关系(表 4-3),

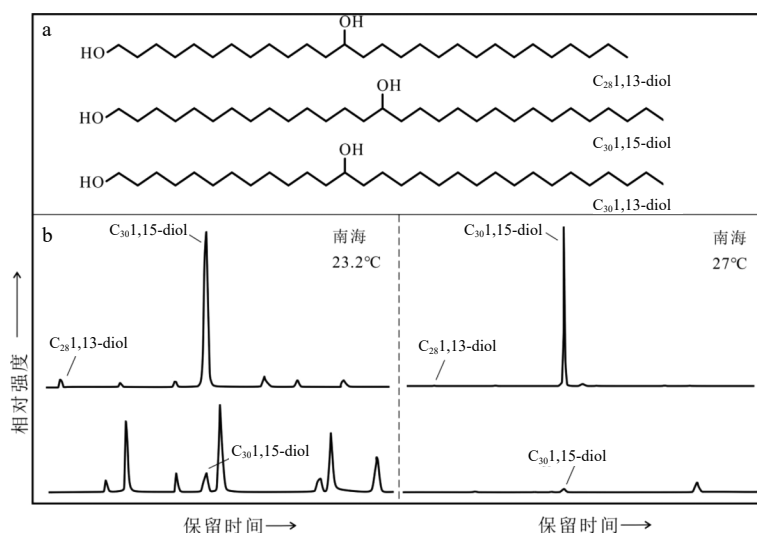


图 4 长链烷基二醇分子结构(a)和不同温度下海洋沉积物样品中长链烷基二醇的代表性色谱图(b, m/z 313: C_{28} 1,13 二醇、 C_{30} 1,15 二醇, m/z 341: C_{30} 1,13 二醇)

a 改绘自 [35], b 未发表数据。

Fig.4 Structures of long-chain alkyl diols (a) and representative chromatograms showing distribution of long-chain alkyl diols in marine sedimentary sample at different temperatures (m/z 313: C_{28} 1, 13-diol, C_{30} 1,15-diol, m/z 341: C_{30} 1, 13-diol) (b)

a is modified after [35], and b is from unpublished data.

表 4 长链烷基二醇古温度指标 (LDI) 及温度校准公式
Table 4 Paleotemperature LDI (long chain diol index) and the calibration equations

长链烷基二醇古温度指标							
序号	指标	公式			指示意义	参考文献	
1	LDI	$LDI = \frac{C_{30} \text{ 1,15-diol}}{C_{28} \text{ 1,13-diol} + C_{30} \text{ 1,13-diol} + C_{30} \text{ 1,15-diol}}$			海水表层温度	[80]	
温度校准公式							
	样品来源	公式	适用范围	样品数	r^2	标准误差	参考文献
2	大西洋表层沉积物	$LDI = 0.033T + 0.095$	$-3 \sim 27^{\circ}\text{C}$	162	0.969	2.0	[80]
3	南海表层沉积物	$T = 52.99 - 26.58 \times LDI$	$> 27^{\circ}\text{C}$	79	0.69	—	[88]
4	全球大洋表层沉积物	$LDI = 0.0325T + 0.1082$	$-3.3 \sim 27.4^{\circ}\text{C}$	514	0.88	3.0	[89]

以适用于现代实测海表温度 $>27^\circ\text{C}$ 的环境。此外, 鉴于 LDI 会受到淡水输入和 *Proboscia* 硅藻的影响, De Bar 等^[89]修正了 LDI 与 SST 的校正公式(表 4-4), 新公式的地理覆盖范围更广, 且同时考虑了这两种因素的影响, 但因为有几个研究区的 LDI 与年均 SST 相关性较差, 具体原因目前尚不清楚, 使得这个公式校准误差较大(3°C)。

尽管这类化合物还没有确切的海洋生物来源, 但由于其在地质环境中难以被降解, LDI 指标已被广泛应用于古气候-环境重建工作。对南大西洋刚果河口区和北大西洋中纬度区域的沉积物应用 LDI 和 U_{37}^K 两种指标, 重建温度记录的相似性表明, LDI 指标可以很好地重建大西洋的年均古温度^[80, 90]。粤东上升流区的 LDI 指标重建海水表层温度与 SST 几乎一致, 同时也很好地记录了 ENSO 波动趋势, 说明 LDI 是重建上升流区 SST 的有效指标^[91]。此外, LDI 在整个第四纪的研究中都具有很好的潜力, 如澳大利亚东南部海域、地中海西部和海中部、鄂霍次克海中部和智利边缘海^[92]。

影响长链烷基二醇构成和分布的因素不只有温度, 淡水输入^[93]和氧化降解^[94]也会在一定程度上影响 LDI 反演结果的准确性。此外, 长链烷基二醇尚不确定的生物来源也是重要的影响因素。Rampen 等^[83]对 62 个湖泊的 LDI 进行检验, 发现 LDI 与 SST 的相关性较弱($r^2=0.33$), 可能因为不同湖泊的真眼点藻种属不同, 导致长链烷基二醇分布也不同。在受陆源输入影响较大的河口和沿海环境, 高丰度淡水真眼点藻 1,13-和 1,15-diols 的输入也会使 LDI 反演结果偏离预期值^[93]。在冰岛附近的大西洋海域, LDI 与 SST 的相关性也较弱, 研究发现, 此现象应该与 *Proboscia* 硅藻是该地区 1,13 和 1,15-diols 的重要生物来源有关^[95]。同时 LDI 反演的 SST 也可能存在区域性差异, 例如, 在澳大利亚东南部海

域, LDI 温度指标更好地反映了该区域冬季海水温度, 但在冲绳海槽, LDI 重建的温度偏向于暖季。相比之下, 在南海北部上升流区, LDI 重建的 SST 很好地指示了年平均海温^[96]。

5 羟基四醚膜脂古温度指标 RI-OH

随着液相色谱-质谱技术的发展, 越来越多 GDGTs 的化合物被识别, 为新的气候指标的建立提供了思路。使用高效液相色谱-质谱技术(HPLC-MS)可以检测出羟基化类异戊二烯 GDGTs(hydroxylated isoprenoid GDGTs, OH-GDGTs)。2009 年, Lipp 等^[97]首次在海洋次表层沉积物样品中检测出该物质。随后 Liu 等^[98]确定了 OH-GDGTs 的结构, 即在具有 0—2 个五元环的 iGDGTs 的烷烃支链上又连接了 1—2 个羟基(图 5a)^[35]。研究表明, OH-GDGTs 广泛分布于海洋沉积物中, 具有作为生物标志物的潜力。

北欧海^[99]和波罗的海^[100]表层沉积物中 iGDGTs 和 OH-GDGTs 之间的正相关性表明, 它们可能有共同的古菌来源。已知海洋环境中奇古菌 I.1a^[101-102]和产甲烷广古菌^[103]均能合成 OH-GDGTs, 底栖古菌也可能产生 OH-GDGTs^[104], 同时也不能排除其他泉古菌或广古菌对海洋 OH-GDGTs 的潜在贡献, 因此, 古菌群落的多样性会导致 OH-GDGTs 生物来源复杂。此外, 目前发现土壤中 OH-GDGTs 的含量较低, 而且土壤奇古菌中含量最丰富的类群 Group I.1b 无法合成 OH-GDGTs^[105]。

Huguet 等^[106]发现海洋表层沉积物中 OH-GDGTs 的相对丰度随纬度的增加而增加, 在高纬寒冷环境中尤为丰富, 且与海表温度存在显著的相关性。Fietz 等^[99]发现 OH-GDGTs 中五元环的数量与亚极区和极区海温成正比(图 5b), 因此认为环的数量可以作为指示亚极区和极区海温的代用指标。

Lü等^[107]于2015年测定了54个中国近海表层沉积物样品中OH-GDGTs的分布丰度,构建了环化指数RI-OH(the ring index of OH-GDGTs)及其温度经验公式,并认为RI-OH可应用于全球海洋(表5)。但由于极地样品中缺乏OH-GDGT-2,导致基于Fietz等的数据计算出的RI-OH值均为1,因此Lü等修订了RI-OH,将极地样品中含量较高的OH-GDGT-0纳入其中(RI-OH'),并建立了RI-OH'与SST的相关性方程(表5)。当温度<15℃时,RI-OH'-SST的准确性更高(残差小),而当温度>15℃时,RI-OH-

SST的准确性更高。

由于土壤中OH-GDGTs的含量较低,因此,RI-OH指标可有效弥补在近岸海域由于陆源输入干扰导致重建古水温存在较大偏差的问题,成为重建近岸海水古温度的一个潜在重要指标。RI-OH指标已经成功应用于海洋环境中,如西太平洋边缘海^[107]、南大洋^[108]、弗莱姆海峡^[109]、地中海^[110]等地的古温度重建。

除温度外,RI-OH指标也受陆源输入^[111]、季节性生长^[112]等其他因素的影响,影响机制与TEX₈₆类

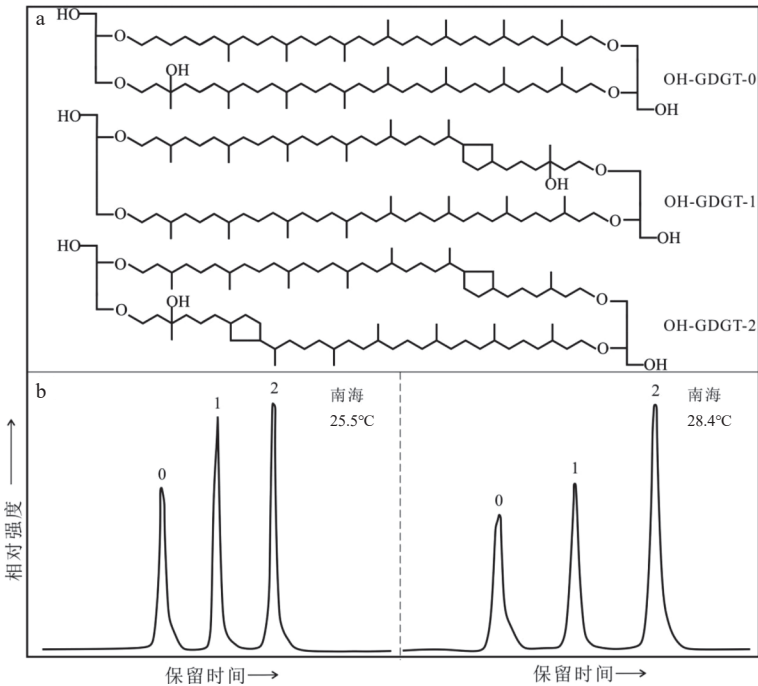


图5 OH-GDGTs分子结构(a)以及不同温度下海洋沉积物样品中OH-GDGTs的代表性色谱图(b)
a 改绘自文献[35], b 未发表数据。

Fig.5 Structures of OH-GDGTs (a) and representative chromatograms showing distribution of OH-GDGTs in marine sedimentary sample at different temperatures (b)
a is modified after [35], and b is from unpublished data.

表5 羟基四醚膜脂古温度指标(RI-OH)及温度校准公式

Table 5 Paleotemperature RI-OH indices derived from OH-GDGTs and the temprature calibration equations							
羟基四醚膜脂古温度指标							
序号	公式			指示意义		参考文献	
1	$RI-OH=\frac{[OH-GDGT-1]+2\times [OH-GDGT-2]}{[OH-GDGT-1]+[OH-GDGT-2]}$			海水表层温度		[107]	
2	$RI-OH'=\frac{[OH-GDGT-1]+2\times [OH-GDGT-2]}{[OH-GDGT-0]+[OH-GDGT-1]+[OH-GDGT-2]}$						
温度校准公式							
	样品来源	公式	适用范围	样品数	r ²	标准误差	参考文献
3	中国近海表层沉积物	RI-OH=0.0287+0.92	14.1~27.2℃	54	0.81	2.0	[107]
4	全球大洋表层沉积物	RI-OH=0.0187+1.11	-1.5~28.8℃	107	0.74	-	
5		RI-OH'=0.03827+0.1			0.75	-	

似, 故不再赘述。值得注意的是, 在南海区域的研究表明, 高于 25℃ 时 RI-OH 与温度呈负相关, 与之前的研究结果相反^[113], 这说明 OH-GDGTs 对温度的响应机制很复杂, 目前尚不明确, 所以还无法确定 RI-OH 的全球适用性。

6 3-羟基脂肪酸温度指标 RAN₁₃

3-羟基脂肪酸(3-hydroxy fatty acids, 3-OH-FAs)作为环境变化指标的研究才刚刚开始, 最常用的检测方法是气相色谱-质谱技术(GC-MS)。3-羟基脂肪酸又称 β-羟基脂肪酸, 是革兰氏阴性菌外膜脂多糖的主要成分^[114], 含 10—18 个 C 原子, 并在距离羧基的第三个碳位上连接一个羟基(图 6a)^[115], 分为正构(normal)、异构(iso)和反异构(anteiso)三种类型。典型 3-羟基脂肪酸通过酯键或酰胺键与葡糖胺结合^[116], 在各种沉积环境中保存完好。作为环境中革兰氏阴性细菌的生物标志物, 3-羟基脂肪酸广泛存在于各种环境中, 如海洋、湖泊沉积物、洞穴、土壤等。

C₁₀-C₁₈ 3-羟基脂肪酸主要来源于革兰氏阴性菌外膜^[117-118]。已有的海洋沉积物、湖泊沉积物和土壤 16S rRNA 基因测序表明, 在门水平上, 海洋生产者以变形菌(Proteobacteria)(约 94%)为主, 湖泊生产者以变形菌(Proteobacteria)(约 55%)、拟杆菌(Bacteroidia)(约 14%)和绿弯菌(Chloroflexi)(约 10%)为主, 土壤生产者以变形菌(Proteobacteria)(约 51%)和酸杆菌(Acidobacteria)(约 24%)为主; 在

纲水平上, 生产者中变形菌的组成存在显著差异, 海洋中可能是 α-和 γ-变形菌, 湖泊中可能是 β-、γ-、δ-变形菌, 土壤中可能是 α-、β-、γ-、δ-变形菌^[119-120]。有研究表明, C₁₀-C₁₈ 3-羟基脂肪酸还可能来源于革兰氏阳性乳杆菌^[121]、厌氧甲基营养型细菌^[122]、微藻^[123]、蓝细菌^[123]。3-羟基脂肪酸的生物来源至今尚不明确, 未来还需要开展大量工作, 包括培养实验和遗传分析, 以确定陆地和水体环境中的 3-羟基脂肪酸的准确生物来源。

Wang 等^[114]对神农架的 26 个土壤样品的羟基化膜脂进行分析, 探讨了控制 3-羟基脂肪酸相对分布的环境因素。脂肪酸中的支链可以增加细胞膜的流动性和通透性, 为了使细胞内部的 pH 呈中性, 支链脂肪酸比例会随 pH 升高而增加, 基于此研究者提出了支链比(branching ratio)指标(表 6-9)。该指标与土壤 pH 呈指数关系(表 6), 与年均气温、年均气压和土壤湿度无明显相关性, 是一个独立的记录 pH 值的指标。又因 pH 为质子浓度的负对数, 所以提出了分支比的负对数——RIAN 指标(表 6), 它与 pH 之间呈线性关系(表 6-10)。除支链比和 RIAN 外, 研究还定义了两个与土壤 pH 相关的指标: 支链指数与 RIN(表 6-11、6-12), 其中支链指数值限定在 0~1 之间(支链比和 RIAN 无界), 而 RIN 指标不需要测定反异构同系物。由于反异构脂肪酸比正构脂肪酸有更低的熔点, 它能在低温条件下使细胞膜保持较好的流动性, 同时研究发现 C₁₅ 和 C₁₇ 3-羟基脂肪酸同系物的反异构/正构比与年平均气温(mean annual temperature, MAT)呈显著

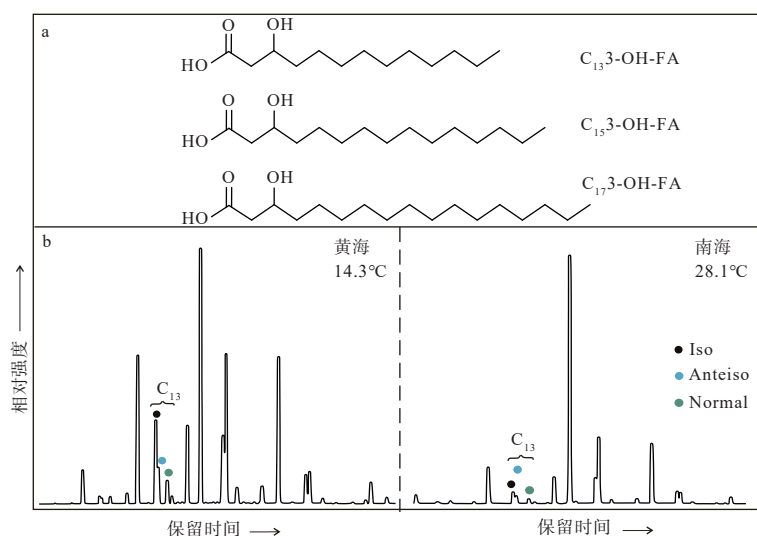


图 6 3-羟基脂肪酸分子结构(a)以及不同温度下海洋沉积物样品中 3-羟基脂肪酸的代表性色谱图(b)^[115,120]

Fig.6 Structures of 3-hydroxy fatty acids (a) and representative chromatograms showing distribution of 3-hydroxy fatty acids in marine sedimentary sample at different temperatures (b)^[115,120]

表 6 3-羟基脂肪酸指标及温度、pH 校准公式
Table 6 The 3-OH-FAs index, and paleotemperature and pH calibration equations

3-羟基脂肪酸指标							
序号	指标	公式	指示意义			参考文献	
1	支链比	支链比= $\frac{(I+A)}{N}$	pH			[114]	
2	RIAN	RIAN=-lg(支链比)					
3	支链指数	支链比= $\frac{(I+A)}{(I+A+N)}$					
4	RIN	RIN= $\frac{I}{N}$					
5	RAN ₁₅	RAN ₁₅ = $\frac{a-C_{15}}{n-C_{15}}$	大气年平均温度			[114]	
6	RAN ₁₇	RAN ₁₇ = $\frac{a-C_{17}}{n-C_{17}}$					
7	RIN ₁₇	RIN ₁₇ = $\frac{i-C_{17}}{n-C_{17}}$					
8	RAN ₁₃	RAN ₁₃ = $\frac{a-C_{13}}{n-C_{13}}$	海水表层温度			[120]	
温度校准公式							
样品来源		公式	适用范围	样品数	r ²	标准误差	参考文献
9	神农架土壤	支链比=0.06×e ^{0.28×pH}	4.49~7.98	26	0.76	—	[114]
10		pH=11.10-10.00×RIAN			0.70	0.54	
11		pH=0.60+20.00×支链指数			0.70	0.54	
12		pH=2.63+12.50×RIN	0.67		0.56		
13		MAT=23.03-3.03×RAN ₁₅	1.9~14.7℃		0.51	2.6	
14		MAT=26.36-9.09×RAN ₁₇			0.48	2.7	
15	Majella山土壤	MAT=13.54-1.94×RAN ₁₅	0.2~14.1℃	11	0.52	2.9	[124]
16	Rungwe山土壤	MAT=30.50-3.19×RAN ₁₅	14.3~25.7℃	28	0.52	1.6	
17	神农架、Majella山、Rungwe山土壤	MAT=25.74-7.38×RAN ₁₇	0.2~25.7℃	65	0.60	5.1	
18	北太平洋表层沉积物	T=e ^{3.75-0.47×RAN₁₃}	1.3~28.1℃	45	0.92	2.55	[120]
19	中国碱性淡水湖	MAT=30.20-2.86×RIN ₁₇	4.9~17℃	24	0.65	2.6	[119]

注：N/n代表正构，I/i代表异构，A/a代表反异构。

负相关, 基于此, 定义了 RAN₁₅ 和 RAN₁₇(the ratio of anteiso to normal) (表 6), 它们与温度线性相关 (表 6-13、6-14), 且独立于 pH。Huguet 等^[124] 分别测定了热带和温带气候下坦桑尼亚西南部 Rungwe 山和意大利中部 Majella 山的土壤样品中 3-羟基脂肪酸的浓度和丰度特征, 结果表明, 革兰氏阴性菌对不同纬度土壤温度变化的响应方式相同, 但 RAN₁₅ 和 MAT 之间的相关性在截距上有显著差异, 表明 RAN₁₅ 可能需要进行区域校准 (表 6-15、6-16)。与 RAN₁₅ 相比, RAN₁₇ 和 MAT 之间的统计相似性表明可以为神农架、Majella 山、Rungwe 山样品建立一个统一的联合校准 (表 6)。Pierre 等^[125] 利用 168 个全球分布的表层土壤数据集和精细的统计工具, 研究 3-羟基脂肪酸作为 MAT 和 pH 指标在全球范围内的适用性, 结果证实, 3-羟基脂肪酸的衍生环境指

标 (RAN₁₅、RAN₁₇ 和 RIAN) 与 MAT 或 pH 值之间的强线性关系只能在局部水平上获得, 它们无法作为全球环境代用指标。与线性回归相比, 多元线性回归、k-NN 算法和随机森林算法得到的 MAT 和 pH 与 3-羟基脂肪酸相对丰度之间存在很强的全球相关性, 证实了 3-羟基脂肪酸在全球水平上作为环境代用指标的潜力。革兰氏阴性菌是海洋中占据主导地位的原核生物^[126], 在海洋颗粒物和沉积物中均能检测到大量 3-羟基脂肪酸^[127], 研究海洋沉积物中 3-羟基脂肪酸的分布, 进而可以明确基于 3-羟基脂肪酸的环境指标能否应用于海洋环境。2020 年, Yang 等^[120] 分析了 45 个北太平洋表层沉积物样品中的 3-羟基脂肪酸, 发现土壤温度代用指标 RAN₁₅ 和 RAN₁₇ 与海温均无线性关系。与土壤相比, 海洋沉积物中反异构 C₁₃ 3-羟基脂肪酸同系物丰度更

高, 同样基于反异构/正构比与 MAT 呈负相关这一现象(图 6b)^[120], 提出了一种新的基于 3-羟基脂肪酸的海表温度指标 RAN_{13} (表 6), 它与 SST 呈指数关系(表 6-18)。在土壤样品中 RAN_{13} 与 MAT 没有相关性^[114, 124, 128], 因此 RAN_{13} 是一个独立的海洋温度指标, 即使在边缘海盆地, 它也几乎不受陆源信号的影响。而后 Yang 等^[118] 又分析了 24 个中国碱性湖泊表层沉积物样品中 3-羟基脂肪酸的组成和分布, 发现基于海洋 3-羟基脂肪酸的温度指标(RAN_{13})与 MAT 呈中度线性关系($r^2=0.5$)。由于陆源输入和湖泊原位生产的混合贡献, 基于土壤 3-羟基脂肪酸的温度指标(RAN_{15} 和 RAN_{17}) 也不适用于湖泊环境, 故而提出了一种新的湖泊环境温度代用指标 RIN_{17} (the ratio of iso to normal) 用于湖泊系统古温度重建(表 6-19)。

3-羟基脂肪酸作为最近提出的温度指标在各种环境中都有广泛的适用性, 对古气候和环境研究具有潜在意义。该指标不依赖于 pH, 可以独立用于重建温度, 这在 pH 值高度可变且可能是混淆变量的环境中是一个优势, 同时 3-羟基脂肪酸化合物可以使用 GC-MS 和 GC-FID 识别和精确量化, 所以可以利用少量的样品获得高分辨率的古气候记录。利用 RAN_{15} 和 RAN_{17} 重建 9 kaBP 以来长江中游和尚洞石笋的温度, 记录显示与器测温度及 $\delta^{18}O$ 记录一致^[128], 东海沉积物中 RAN_{13} 的重建温度与过去 58 年来的器测海表温度相符^[120], 在湖泊环境中 RIN_{17} 也显示出温度重建的潜力^[119], 这些结果都证实 3-羟基脂肪酸作为古温度代用指标的可靠性。

基于 3-羟基脂肪酸的温度指标也存在其局限

性。应用该指标重建陆地温度时, 默认土壤温度是大气温度的近似值, 然而大气与细菌生长的土壤环境可能存在温差, 同时后者还受太阳辐射和土壤水分等多重因素的影响^[129-130]。此外革兰氏阴性菌的多样性、土壤固有的异质性、降水量/土壤水分、植被类型或季节性等其他因素也可能影响土壤 3-羟基脂肪酸的相对分布, 从而影响 RAN_{15} 和 RAN_{17} 值^[124]。不同土壤之间微生物多样性存在差异, 导致建立 RAN_{15}/RAN_{16} -MAT 的全球线性校准存在一定困难^[131-132]。同时, 3-羟基脂肪酸在某些环境中的生物来源复杂, 可能混淆或掩盖其反映的环境信息^[114], 例如湖泊沉积物中的 3-羟基脂肪酸可能来源于周围土壤。最后, 该指标在海洋应用中的局限性还需要进一步研究来确定。

7 对比与展望

7.1 多指标对比

近年来, 基于不同有机指标开展的古温度重建工作表明, 每个指标因受到不同程度母源生物生长习性、选择性降解、环境变化等因素的影响, 在实际应用中会显示出一定的差异(表 7)。因此, 在不同的环境背景下联合使用多种温度指标, 既可以通过比较不同温标的时空性差异以提高结果的准确度, 又能避免使用单一代用指标的局限性。

Yang 等^[120] 利用 RAN_{13} 反演了东海 B3 沉积岩芯过去 58 年的温度, 结果为 16.6~23.3℃(平均 20.2℃)。温度趋势与仪器监测海温一致, 记录了

表 7 不同脂质古温度指标综合对比
Table 7 Comparison among different lipid-based temperature proxies

指标	生物来源	适用范围			关键影响因素
		温度	年代	典型区域	
U_{37}^K	定鞭藻	-2~29℃	新近纪至今	$U_{37}^{K'}$: 中低纬深海海域 $U_{37}^{K''}$: 高纬深海海域	繁殖季节、侧向输入
TEX_{86}	古菌	<38.6℃	侏罗纪至今	TEX_{86}^L : <15℃海域 TEX_{86}^H : >15℃海域 不适用于甲烷活动海域	陆源输入、繁殖季节和水深、成熟度、甲烷活动
NL_5	厌氧氨氧化菌	12~20℃	第四纪至今	近岸沿海海域	营养盐、溶解有机碳浓度、水深、氧含量、早期成岩作用
LDI	硅藻 <i>Proboscia</i> 、 异鞭藻 <i>A. radians</i> 、真眼点藻	-3~30℃	新近纪至今	-	淡水输入、氧化降解
RI-OH	古菌	<29℃	第四纪至今	RI-OH: >15℃海域 RI-OH': <15℃海域	陆源输入、繁殖季节
RAN_{13}	革兰氏阴性菌	>0℃	-	-	-

注: 适用范围来自现有资料, 未来可能有更广阔的适用性。

1959—2017 年的长期升温过程, 20 世纪 70—80 年代有约 4℃ 的振荡, 20 世纪 90 年代以来海表温度持续上升。该结果与来自邻近站位的 TEX_{86} -SST 重建结果对比表明, 两个指标反演的平均温度接近, 然而与 RAN_{13} 相比, TEX_{86} 既没有重建仪器监测数据中的长期变暖趋势, 又观察不到年代际振荡 (图 7a), 这似乎表明西太平洋边缘海陆相有机质的季节性高输入并不会覆盖 RAN_{13} 的温度信号, 同时 RAN_{13} 指标记录了更敏感的气候变化信号, 突出了其作为边缘海温度指标的潜力。Zhu 等^[92] 利用 U_{37}^{K} 、 $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ 以及 LDI 三种脂类古温度指标重建了南海北部海岸的温度记录 (图 7b)。该区域上升流活动较强, 导致养分可利用性强, 夏季定鞭藻大量繁殖, 使得 U_{37}^{K} 衍生海温偏夏季, 同时上升流导致了夏季海温降低, 因此 U_{37}^{K} 衍生海温偏夏季但偏冷。奇古菌更适应于寡营养盐的冷水环境, 这导致 $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ 低估了海温。 U_{37}^{K} 和 $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ 分别反映了较高和较低的海温, 如图 7 所示, LDI 重建的温度在二者之间, 说明 LDI 互补于这两个指标, 提供了更全面的古海温演化信息。

总之, 每个指标都有其优缺点, 没有一种指标可以适用于所有情况, 采用多指标法可以获得更可靠的古温度变化记录, 揭示气候演化历程。

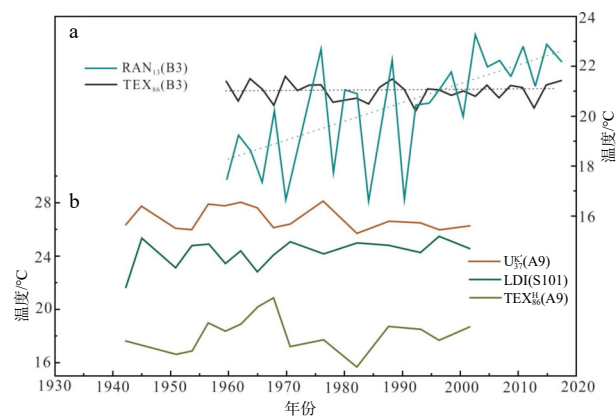


图 7 东海 B3 站位 RAN_{13} 和 $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ 指标反演年均温度对比 (a), 南海 S101 站位 LDI 和 A9 站位 $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ 、 U_{37}^{K} 指标反演年均温度对比 (b)

虚线为 1959—2017 年间的温度线性趋势, S101 站位 LDI-SST 可当作 A9 站位的年均温度^[92, 120]。

Fig.7 Comparison in annual average SST between RAN_{13} and $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ inversed ones in Site B3 (a) and among the LDI in S101, and U_{37}^{K} and $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ inversed ones in Site A9

The dashed lines are linear trend from 1959 to 2017; Site S101 can be used to serve as a representative of annual mean SST in Site A9^[92, 120].

7.2 总结与展望

脂质生物标志物来源于活的生物体, 其对环境响应的灵敏度及准确度较高, 虽然仅占沉积物中有机质的很少一部分, 但其组成和结构相对稳定, 保存了母源生物脂类物质的基本信息特征, 特别是母源生物在生长代谢过程中气候环境因子的变化信息, 是追溯有机质来源、重建区域气候环境演变的重要材料。本文从生物来源、古温度重建机制、影响因素等方面总结概述了 6 种有机脂类重建古海洋温度指标的研究进展。

其中长链烯酮指标 (U_{37}^{K}) 和四醚膜脂指标 (TEX_{86}) 在海洋中的研究较完善, 是目前应用最为广泛的古温度重建指标, 相较于 U_{37}^{K} , TEX_{86} 的温度适用范围更广, 但 U_{37}^{K} 的生物来源确定, 因此其重建温度的准确性一般高于 TEX_{86} 。目前梯烷脂指标 (NL_5) 主要用于鉴别海洋沉积物中梯烷脂的来源, 对厌氧氨氧化过程的研究有巨大价值, 未来要更全面更深入地研究以定性和定量分析梯烷脂对环境变化的响应机理及影响因素, 明确早期成岩作用的影响。另一个近年来备受关注的脂质古温度计是长链烷基二醇指标 (LDI), 为了评估它在海表温度重建中的适用性, 应深入研究长链烷基二醇的环境分布特征, 确定其在海洋环境中的生物来源, 这将有助于更好地理解它与温度之间的转换机制, 以减少校准的不确定性。最近引入的羟基四醚膜脂指标 (RI-OH) 是相对较新的表征海表温度的有机地球化学指标, 具有较好的研究前景, 今后需要结合环境参数和分子生态研究, 进一步确定 RI-OH 指标的温度响应机制。3-羟基脂肪酸指标 (RAN_{13}) 的研究尚处于起步阶段, 它基本不受陆源输入的影响, 潜力还需继续发掘, 之后应对全球范围的水体样品中的 3-羟基脂肪酸进行分析, 在区域和全球尺度上改进和发展该指标, 并评估除温度外的其他影响因素 (例如 O_2 浓度、盐度、营养盐等)。

随着检测技术的进步、灵敏度的提高, 研究区域的扩展、程度的深入, 有机脂类与环境间的相互关系不断被发现, 有机脂类温度指标也在不断发展, 并被应用于越来越广泛的区域, 而各指标由于生物来源的差异分别适合不同时间尺度、区域范围, 多指标联合使用以及跨学科研究特别是有机地球化学脂类与分子生物学技术相结合, 从分子水平系统性地了解生物、特殊脂类物质和环境间的相互关系, 将有效推动有机古温度指标的发展和完善, 得到准确、可信的古温度重建信息, 从而提升古气候

研究至一个新高度, 这对分析气候演化规律、探讨全球气候变化特征及预测未来气候演变都具有重要意义。

参考文献 (References)

- [1] Elderfield H E, Ganssen G M. Past temperature and $\delta^{18}\text{O}$ of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios [J]. *Nature*, 2000, 405 (6785): 442-445.
- [2] Erez J, Luz B. Experimental paleotemperature equation for planktonic foraminifera [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47 (6): 1025-1031.
- [3] Spero H J, Bijma J, Lea D W, et al. Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes [J]. *Nature*, 1997, 390 (6659): 497-500.
- [4] Eglinton T I, Eglinton G. Molecular proxies for paleoclimatology [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 275 (1-2): 1-16.
- [5] Rechka J A, Maxwell J R. Characterisation of alkenone temperature indicators in sediments and organisms [J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 13 (4-6): 727-734.
- [6] Prahil F G, Wakeham S G. Calibration of unsaturation patterns in long-chain ketone compositions for palaeotemperature assessment [J]. *Nature*, 1987, 330 (6146): 367-369.
- [7] Boon J J, Leeuw J W, Burlingame A L B. Organic geochemistry of Walvis Bay diatomaceous ooze-III. Structural analysis of the monoenoic and polycyclic fatty acids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42 (6): 631-644.
- [8] 邢磊, 杨欣欣, 肖睿. 长链烯酮的组合特征及其对盐度和母源种属指示意义的研究进展 [J]. *中国海洋大学学报 (自然科学版)*, 2019, 49 (10): 79-87. [XING Lei, YANG Xinxin, XIAO Rui. Progress of compositions and indications of long-chain alkenones [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2019, 49 (10): 79-87.]
- [9] 马晓旭, 刘传联, 金晓波, 等. 长链烯酮在古大气二氧化碳分压重建的应用 [J]. *地球科学进展*, 2019, 34 (3): 265-274. [MA Xiaoxu, LIU Chuanlian, JIN Xiaobo, et al. The application of alkenone-based $p\text{CO}_2$ reconstructions [J]. *Advances in Earth Science*, 2019, 34 (3): 265-274.]
- [10] Theroux S, D'Andrea W J, Toney J, et al. Phylogenetic diversity and evolutionary relatedness of alkenone-producing haptophyte algae in lakes: Implications for continental paleotemperature reconstructions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2010, 300 (3-4): 311-320.
- [11] Salacup J M, Farmer J R, Herbert T D, et al. Alkenone Paleothermometry in Coastal Settings: Evaluating the Potential for Highly Resolved Time Series of Sea Surface Temperature [J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2019, 34 (2): 164-181.
- [12] Longo W M, Huang Y, Yao Y, et al. Widespread occurrence of distinct alkenones from Group I haptophytes in freshwater lakes: Implications for paleotemperature and paleoenvironmental reconstructions [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2018, 492: 239-250.
- [13] Planck J, Couto J M, Ijaz U Z, et al. Next-Generation Sequencing to Identify Lacustrine Haptophytes in the Canadian Prairies: Significance for Temperature Proxy Applications [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2019, 124 (7): 2144-2158.
- [14] Castañeda I S, Schouten S. A review of molecular organic proxies for examining modern and ancient lacustrine environments [J]. *Quaternary Science Reviews*, Elsevier Ltd, 2011, 30 (21-22): 2851-2891.
- [15] Brassell S C, Eglinton G, Marlowe I T, et al. Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment [J]. *Nature*, 1986, 320 (6058): 129-133.
- [16] Prahil F G, Muehlhausen L A, Zahnle D L. Further evaluation of long-chain alkenones as indicators of paleoceanographic conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52 (9): 2303-2310.
- [17] Müller P J, Kirst G, Ruhland G, et al. Calibration of the alkenone paleotemperature index U_{37}^K based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N - 60°S) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62 (10): 1757-1772.
- [18] Bendle J, Rosell-Melé A. Distributions of U_{37}^K and $U_{37}^{K'}$ in the surface waters and sediments of the Nordic Seas: Implications for paleoceanography [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2004, 5 (11): 5.
- [19] Sikes E L, Farrington J W, Keigwin L D. Use of the alkenone unsaturation ratio U_{37}^K to determine past sea surface temperatures: core-top SST calibrations and methodology considerations [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1991, 104 (1): 36-47.
- [20] Jonas A S, Schwark L, Bauersachs T. Late Quaternary water temperature variations of the Northwest Pacific based on the lipid paleothermometers TEX_{86}^H , $U_{37}^{K'}$ and LDI [J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 125: 81-93.
- [21] Max L, Lembke-Jene L, Zou J, et al. Evaluation of reconstructed sea surface temperatures based on U_{37}^K from sediment surface samples of the North Pacific [J]. *Quaternary Science Reviews*, Elsevier Ltd, 2020, 243: 106496.
- [22] Epstein B L, D'Hondt S, Quinn J G, et al. An effect of dissolved nutrient concentrations on alkenone-based temperature estimates [J]. *Paleoceanography*, 1998, 13 (2): 122-126.
- [23] Versteegh G J M, Riegman R, De Leeuw J W, et al. $U_{37}^{K'}$ values for *Isochrysis galbana* as a function of culture temperature, light intensity and nutrient concentrations [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32 (6): 0-794.
- [24] Hoefs M J L, Versteegh G J M, Rijpstra W F C, et al. Postdepositional oxic degradation of alkenones: Implications for the measurement of palaeo sea surface temperatures [J]. *Paleoceanography*, 1998, 13 (1): 42-49.
- [25] Rosell-Melé A, Comes P, Müller P J, et al. Alkenone fluxes and anomalous $U_{37}^{K'}$ values during 1989-1990 in the Northeast Atlantic (48°N 21°W) [J]. *Marine Chemistry*, 2000, 71 (3-4): 251-264.
- [26] Harada N, Sato M, Shiraishi A, et al. Characteristics of alkenone distributions in suspended and sinking particles in the northwestern North Pacific [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70 (8): 2045-2062.
- [27] Seki O, Nakatsuka T, Kawamura K, et al. Time-series sediment trap record of alkenones from the western Sea of Okhotsk [J]. *Marine*

- Chemistry, 2007, 104(3-4): 253-265.
- [28] Conte M H, Sicre M A, Rühlemann C, et al. Global temperature calibration of the alkenone unsaturation index (U_{37}^K) in surface waters and comparison with surface sediments [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7 (2): Q02005.
- [29] Bijma J, Altabet M, Conte M, et al. Primary signal: Ecological and environmental factors-Report from Working Group 2 [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2001, 2 (1): 2000GC000051.
- [30] Sires E L, Volkman J K. Calibration of alkenone unsaturation ratios (U_{37}^K) for paleotemperature estimation in cold polar waters [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57 (8): 1883-1889.
- [31] Pelejero C, Calvo E. The upper end of the U_{37}^K temperature calibration revisited [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2003, 4 (2): 1014.
- [32] Bard E. Comparison of alkenone estimates with other paleotemperature proxies [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2001, 2 (1): 2000GC000050.
- [33] Hopmans E C, Schouten S, Pancost R D, et al. Analysis of intact tetraether lipids in archaeal cell material and sediments by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2000, 14(7).
- [34] 葛黄敏, 张传伦. 中国边缘海环境中GDGTs的研究进展 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2016, 46(4): 473-488. [GE Huanmin, ZHANG Chuanlun. Advances in GDGT research in Chinese Marginal Seas: A review. *Science China Earth Sciences*, 2016, 46(4): 473-488.]
- [35] 陈立雷, 李凤, 刘健. 海洋沉积物中GDGTs和长链二醇的古气候—环境指示意义研究进展 [J]. *地球科学进展*, 2019, 34 (8): 855-867. [CHEN Lilei, LI Feng, LIU Jian. Advances in glycerol dialkyl glycerol tetraethers and long-chain alkyl diols in the marine sediments: Implications for paleoclimatic and paleoenvironmental changes [J]. *Advances in Earth Science*, 2019, 34 (8): 855-867.]
- [36] Wuchter C, Schouten S, Coolen M J L, et al. Temperature-dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX_{86} paleothermometry [J]. *Paleoceanography*, 2004, 19 (4): 1-10.
- [37] Greenwood P F, Brocks J J, Grice K, et al. Organic geochemistry and mineralogy. I. Characterisation of organic matter associated with metal deposits [J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 50: 1-27.
- [38] Blaga C I, Reichart G J, 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 [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2009, 41 (3): 523-540.
- [39] Schouten S, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review [J]. *Organic Geochemistry, Elsevier Ltd*, 2013, 54: 19-61.
- [40] Pitcher A, Hopmans E C, Mosier A C, et al. Core and intact polar glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids of ammonia-oxidizing Archaea enriched from marine and estuarine sediments [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2011, 77 (10): 3468-3477.
- [41] Sinninghe Damsté J S, Ossebaer J, Schouten S, et al. Distribution of tetraether lipids in the 25-ka sedimentary record of Lake Challa: Extracting reliable TEX_{86} and MBT/CBT palaeotemperatures from an equatorial African lake [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2012, 50: 43-54.
- [42] 赵美训, 李大伟, 邢磊. 古菌生物标志物古海水温度指标 TEX_{86} 研究进展 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2009, 29 (3): 75-84. [ZHAO Meixun, LI Dawei, XING Lei. Using archaea biomarker index TEX_{86} as a paleo-sea surface temperature proxy [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2009, 29 (3): 75-84.]
- [43] Schouten S, Hopmans E C, Schefuß E, et al. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: A new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 204(1-2): 265-274.
- [44] Sluijs A, Schouten S, Pagani M, et al. Subtropical Arctic Ocean temperatures during the Palaeocene/Eocene thermal maximum [J]. *Nature*, 2006, 441 (7093): 610-613.
- [45] Kim J H, Schouten S, Hopmans E C, et al. Global sediment core-top calibration of the TEX_{86} paleothermometer in the ocean [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (4): 1154-1173.
- [46] Trommer G, Siccha M, van der Meer M T J, et al. Distribution of Crenarchaeota tetraether membrane lipids in surface sediments from the Red Sea [J]. *Organic Geochemistry, Elsevier Ltd*, 2009, 40 (6): 724-731.
- [47] Liu Z, Pagani M, Zinniker D, et al. Global cooling during the eocene-oligocene climate transition [J]. 2009, 323(5918): 1187-1190.
- [48] Kim J H, van der Meer J, Schouten S, et al. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: Implications for past sea surface temperature reconstructions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74 (16): 4639-4654.
- [49] Hopmans E C, Weijers J W H, Schefuß E, et al. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224(1-2): 107-116.
- [50] 于晓果, 边叶萍, 阮小燕, 等. 北冰洋沉积物中四醚脂类来源与 TEX_{86} 指数初步研究 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2015, 35 (3): 11-22. [YU Xiaoguo, BIAN Yeping, RUAN Xiaoyan, et al. Glycerol dialkyl glycerol tetraethers and TEX_{86} index in surface sediments of the arctic ocean and the bering sea [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2015, 35 (3): 11-22.]
- [51] Xu Y, Jia Z, Xiao W, et al. Glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface sediments from three Pacific trenches: Distribution, source and environmental implications [J]. *Organic Geochemistry, Elsevier Ltd*, 2020, 147: 104079.
- [52] Jenkyns H C, Schouten-Huibers L, Schouten S, et al. Warm Middle Jurassic-Early Cretaceous high-latitude sea-surface temperatures from the Southern Ocean [J]. *Climate of the Past*, 2012, 8 (1): 215-225.
- [53] Wade B S, Houben A J P, Quaijtaal W, et al. Multiproxy record of abrupt sea-surface cooling across the Eocene-Oligocene transition in the Gulf of Mexico [J]. *Geology*, 2012, 40 (2): 159-162.
- [54] Schouten S, Hopmans E C, Forster A, et al. Extremely high sea-surface temperatures at low latitudes during the middle Cretaceous as revealed by archaeal membrane lipids [J]. *Geology*, 2003, 31 (12): 1047-1050.

- 1069-1072.
- [55] Tierney J E, Russell J M, Huang Y, et al. Northern hemisphere controls on tropical southeast African climate during the past 60 000 years [J]. *Science*, 2008, 322(5899): 252-255.
- [56] Herfort L, Schouten S, Boon J P, et al. Application of the TEX₈₆ temperature proxy to the southern North Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(12): 1715-1726.
- [57] Menzel D, Hopmans E C, Schouten S, et al. Membrane tetraether lipids of planktonic Crenarchaeota in Pliocene sapropels of the eastern Mediterranean Sea [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2006, 239(1-2): 1-15.
- [58] Jia G, Zhang J, Chen J, et al. Archaeal tetraether lipids record subsurface water temperature in the South China Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 50: 68-77.
- [59] Pitcher A, Rychlik N, Hopmans E C, et al. Crenarchaeol dominates the membrane lipids of *Candidatus Nitrososphaera gargensis*, a thermophilic Group I. 1b Archaeon [J]. *ISME Journal*, 2010, 4(4): 542-552.
- [60] Sinninghe Damsté J S. Spatial heterogeneity of sources of branched tetraethers in shelf systems: The geochemistry of tetraethers in the Berau River delta (Kalimantan, Indonesia) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 186: 13-31.
- [61] Blumenberg M, Seifert R, Reitner J, et al. Membrane lipid patterns typify distinct anaerobic methanotrophic consortia [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101(30): 11111-11116.
- [62] Schouten S, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. The effect of maturity and depositional redox conditions on archaeal tetraether lipid palaeothermometry [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(5): 567-571.
- [63] Sinninghe Damsté J S, Strous M, Rijpstra W I C, et al. Linearly concatenated cyclobutane lipids form a dense bacterial membrane [J]. *Nature*, 2002, 419(6908): 708-712.
- [64] 曹亚俐, 赵宗山, 赵美训. 梯烷脂在海洋厌氧氨氧化研究中的应用进展[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2013, 33(3): 159-169. [CAO Yali, ZHAO Zongshan, ZHAO Meixun. The application process of ladderane lipids as biomarkers on the study of marine anaerobic ammonium oxidation [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2013, 33(3): 159-169.]
- [65] Rattray J E. Ladderane Lipids in Anammox Bacteria: Occurrence, Biosynthesis and Application as Environmental Markers[M]. *Geologica Ultraiectina*, 2008, 288(288).
- [66] Kartal B, De Almeida N M, Maalcke W J, et al. How to make a living from anaerobic ammonium oxidation [J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2013, 37(3): 428-461.
- [67] Chaban V V., Nielsen M B, Kopec W, et al. Insights into the role of cyclic ladderane lipids in bacteria from computer simulations [J]. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2014, 181: 76-82.
- [68] Wakeham S G, Turich C, Schubotz F, et al. Biomarkers, chemistry and microbiology show chemoautotrophy in a multilayer chemocline in the Cariaco Basin [J]. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2012, 63: 133-156.
- [69] Han P, Gu J D. More refined diversity of anammox bacteria recovered and distribution in different ecosystems [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(8): 3653-3663.
- [70] Rattray J E, Van De Vossenberg J, Hopmans E C, et al. Ladderane lipid distribution in four genera of anammox bacteria [J]. *Archives of Microbiology*, 2008, 190(1): 51-66.
- [71] Rattray J E, Van Vossenberg J De, Jaeschke A, et al. Impact of temperature on ladderane lipid distribution in anammox bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010, 76(5): 1596-1603.
- [72] Zhao Z, Cao Y, Li L, et al. Sedimentary ladderane core lipids as potential indicators of hypoxia in the East China Sea [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2013, 31(1): 237-244.
- [73] Jaeschke A, Abbas B, Zabel M, et al. Molecular evidence for anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) bacteria in continental shelf and slope sediments off northwest Africa [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(1): 365-376.
- [74] Kuypers M M M, Silekera A O, Lavik G, et al. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea [J]. *Nature*, 2003, 422(6932): 608-611.
- [75] Jaeschke A, Rooks C, Trimmer M, et al. Comparison of ladderane phospholipid and core lipids as indicators for anaerobic ammonium oxidation (anammox) in marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(7): 2077-2088.
- [76] 曹亚俐. 利用生物标志物梯烷脂研究东海厌氧氨氧化活动的时空分布特征[D]. 中国海洋大学, 2013. [CAO Yali. The study on the spatial and temporal distributions of anammox in the East China Sea by ladderane lipids[D]. Ocean University of China, 2013.]
- [77] 侯笛, 张俊杰, 邢磊, 等. 长链烷基二醇在海洋环境重建中的研究进展[J]. *地球科学进展*, 2019, 34(2): 140-147. [HOU Di, ZHANG Junjie, XING Lei, et al. Progress of long-chain alkyl diols in marine environmental reconstruction [J]. *Advances in Earth Science*, 2019, 34(2): 140-147.]
- [78] De Bar M W, Hopmans E C, Verweij M, et al. Development and comparison of chromatographic methods for the analysis of long chain diols and alkenones in biological materials and sediment [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1521: 150-160.
- [79] De Leeuw J W, Irene W, Rijpstra C, et al. The occurrence and identification of C₃₀, C₃₁ and C₃₂ alkan-1, 15-diols and alkan-15-one-1-ols in Unit I and Unit II Black Sea sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(11): 2281-2285.
- [80] Rampen S W, Willmott V, Kim J H, et al. Long chain 1, 13- and 1, 15-diols as a potential proxy for palaeotemperature reconstruction [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 84: 204-216.
- [81] Volkman J K, Barrett S M, Dunstan G A, et al. C₃₀-C₃₂ alkyl diols and unsaturated alcohols in microalgae of the class Eustigmatophyceae [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(1): 131-138.
- [82] Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I. Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C₂₉ sterols, C₂₂-C₂₈ n-alcohols and C₂₈-C₃₂ n-alkyl diols in freshwater environments [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(5): 307-318.
- [83] Rampen S W, Willmott V, Kim J H, et al. Evaluation of long chain 1,

- 14-alkyl diols in marine sediments as indicators for upwelling and temperature [J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 76: 39-47.
- [84] Fawley K P, Fawley M W. Observations on the Diversity and Ecology of Freshwater Nannochloropsis (Eustigmatophyceae), with Descriptions of New Taxa [J]. *Protist*, 2007, 158 (3): 325-336.
- [85] Sinninghe Damsté J S, Rampen S, Irene W, et al. A diatomaceous origin for long-chain diols and mid-chain hydroxy methyl alkanoates widely occurring in quaternary marine sediments: Indicators for high-nutrient conditions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67 (7): 1339-1348.
- [86] Rampen S W, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. Occurrence of long chain 1, 14-diols in *Apedinella radians* [J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42 (5): 572-574.
- [87] De Bar M W, Ullgren J E, Thunnell R C, et al. Long-chain diols in settling particles in tropical oceans: Insights into sources, seasonality and proxies [J]. *Biogeosciences*, 2019, 16 (8): 1705-1727.
- [88] Yang Y, Ruan X, Gao C, et al. Assessing the applicability of the long-chain diol (LDI) temperature proxy in the high-temperature South China Sea [J]. *Organic Geochemistry, Elsevier Ltd*, 2020, 144: 104017.
- [89] De Bar M W, Weiss G, Yildiz C, et al. Global temperature calibration of the Long chain Diol Index in marine surface sediments [J]. *Organic Geochemistry, Elsevier Ltd*, 2020, 142: 103983.
- [90] Naafs B D A, Hefter J, Stein R. Application of the long chain diol index (LDI) paleothermometer to the early Pleistocene (MIS 96) [J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 49: 83-85.
- [91] Zhu X, Jia G, Mao S, et al. Sediment records of long chain alkyl diols in an upwelling area of the coastal northern South China Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 121: 1-9.
- [92] Zhu X, Mao S, Sun Y, et al. Long chain diol index (LDI) as a potential measure to estimate annual mean sea surface temperature in the northern South China Sea [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2019, 221: 1-7.
- [93] De Bar M W, Dorhout D J C, Hopmans E C, et al. Constraints on the application of long chain diol proxies in the Iberian Atlantic margin [J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 101: 184-195.
- [94] Rodrigo-Gámiz M, Rampen S W, Schouten S, et al. The impact of oxic degradation on long chain alkyl diol distributions in Arabian Sea surface sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 100: 1-9.
- [95] Rodrigo-Gámiz M, Rampen S W, De Haas H, et al. Constraints on the applicability of the organic temperature proxies $U_{37}^{K'}$, TEX_{86} and LDI in the subpolar region around Iceland [J]. *Biogeosciences*, 2015, 12 (22): 6573-6590.
- [96] He L, Kang M, Zhang D, et al. Evaluation of environmental proxies based on long chain alkyl diols in the East China Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2020, 139: 103948.
- [97] Lipp J S, Hinrichs K U. Structural diversity and fate of intact polar lipids in marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73 (22): 6816-6833.
- [98] Liu X L, Summons R E, Hinrichs K U. Extending the known range of glycerol ether lipids in the environment: Structural assignments based on tandem mass spectral fragmentation patterns [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2012, 26 (19): 2295-2302.
- [99] Fietz S, Huguet C, Rueda G, et al. Hydroxylated isoprenoidal GDGTs in the Nordic Seas [J]. *Marine Chemistry*, 2013, 152: 1-10.
- [100] Kaiser J, Arz H W. Sources of sedimentary biomarkers and proxies with potential paleoenvironmental significance for the Baltic Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2016, 122: 102-119.
- [101] Elling F J, Könneke M, Mußmann M, et al. Influence of temperature, pH, and salinity on membrane lipid composition and TEX_{86} of marine planktonic thaumarchaeal isolates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 171: 238-255.
- [102] Elling F J, Könneke M, Lipp J S, et al. Effects of growth phase on the membrane lipid composition of the thaumarchaeon *Nitrosopumilus maritimus* and their implications for archaeal lipid distributions in the marine environment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 141: 579-597.
- [103] Liu X L, Lipp J S, Simpson J H, et al. Mono- and dihydroxyl glycerol dibiphytanyl glycerol tetraethers in marine sediments: Identification of both core and intact polar lipid forms [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 89: 102-115.
- [104] Lin Y S, Lipp J S, Elvert M, et al. Assessing production of the ubiquitous archaeal diglycosyl tetraether lipids in marine subsurface sediment using intramolecular stable isotope probing [J]. *Environmental Microbiology*, 2013, 15 (5): 1634-1646.
- [105] Sinninghe Damsté J S, Rijpstra W I C, Hopmans E C, et al. Intact polar and core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether lipids of group I. 1a and I. 1b Thaumarchaeota in soil [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2012, 78 (19): 6866-6874.
- [106] Huguet C, Fietz S, Rosell-Melé A. Global distribution patterns of hydroxy glycerol dialkyl glycerol tetraethers [J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 57: 107-118.
- [107] Lü X, Liu X L, Elling F J, et al. Hydroxylated isoprenoid GDGTs in Chinese coastal seas and their potential as a paleotemperature proxy for mid-to-low latitude marginal seas [J]. *Organic Geochemistry, Elsevier Ltd*, 2015, 89-90: 31-43.
- [108] Fietz S, Ho S L, Huguet C, et al. Appraising GDGT-based seawater temperature indices in the Southern Ocean [J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 102: 93-105.
- [109] Park E, Hefter J, Fischer G, et al. Seasonality of archaeal lipid flux and GDGT-based thermometry in sinking particles of high-latitude oceans: Fram Strait (79°N) and Antarctic Polar Front (50°S) [J]. *Biogeosciences*, 2019, 16 (11): 2247-2268.
- [110] Davtian N, Ménot G, Fagault Y, et al. Western Mediterranean Sea Paleothermometry Over the Last Glacial Cycle Based on the Novel RI-OH Index [J]. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 2019, 34 (4): 616-634.
- [111] Kang S, Shin K H, Kim J H. Occurrence and distribution of hydroxylated isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers (OH-GDGTs) in the Han River system, South Korea [J]. *Acta Geochimica*, 2017, 36 (3): 367-369.
- [112] Wei B, Jia G, Hefter J, et al. Comparison of the $U_{37}^{K'}$, LDI, TEX_{86}^H , and RI-OH temperature proxies in sediments from the northern shelf of the South China Sea [J]. *Biogeosciences*, 2020, 17 (17): 4489-4508.

- [113] Yang Y, Gao C, Dang X, et al. Assessing hydroxylated isoprenoid GDGTs as a paleothermometer for the tropical South China Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 2018, 115: 156-165.
- [114] Wang C, Bendle J, Yang Y, et al. Impacts of pH and temperature on soil bacterial 3-hydroxy fatty acids: Development of novel terrestrial proxies [J]. *Organic Geochemistry*, 2016, 94: 21-31.
- [115] 孙棋棋, 宋金明, 袁华茂, 等. 细菌源3-羟基脂肪酸作为环境变化代用指标的研究进展[J]. 海洋科学, 2021, 45(8): 98-108. [SUN Qiqi, SONG Jinming, YUAN Huanmao, et al. Bacterial 3-hydroxy fatty acids as a biomarker of environmental change [J]. *Marin Sciences*, 2021, 45(8): 98-108.]
- [116] Kumar G S, Jagannadham M V., Ray M K. Low-temperature-induced changes in composition and fluidity of lipopolysaccharides in the antarctic psychrotrophic bacterium *Pseudomonas syringae* [J]. *Journal of Bacteriology*, 2002, 184(23): 6746-6749.
- [117] Raetz C R H, Reynolds C M, Trent M S, et al. Lipid a modification systems in gram-negative bacteria [J]. *Annual Review of Biochemistry*, 2007, 76: 295-329.
- [118] Cranwell P A. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment [J]. *Organic Geochemistry*, 1981, 3(3): 79-89.
- [119] Yang Y, Wang C, Bendle J A, et al. Appraisal of paleoclimate indices based on bacterial 3-hydroxy fatty acids in 20 Chinese alkaline lakes [J]. *Organic Geochemistry*, 2021, 160: 104277.
- [120] Yang Y, Wang C, Bendle J A, et al. A new sea surface temperature proxy based on bacterial 3-hydroxy fatty acids [J]. *Organic Geochemistry*, 2020, 141: 104277.
- [121] Sjögren J, Magnusson J, Broberg A, et al. Antifungal 3-Hydroxy Fatty Acids from *Lactobacillus plantarum* MiLAB 14 [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69(12): 7554-7557.
- [122] Wakeham S G. Monocarboxylic, dicarboxylic and hydroxy acids released by sequential treatments of suspended particles and sediments of the Black Sea [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(9): 1059-1074.
- [123] Matsumoto G I, Nagashima H. Occurrence of 3-hydroxy acids in microalgae and cyanobacteria and their geochemical significance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48(8): 1683-1687.
- [124] Huguet A, Coffinet S, Roussel A, et al. Evaluation of 3-hydroxy fatty acids as a pH and temperature proxy in soils from temperate and tropical altitudinal gradients [J]. *Organic Geochemistry*, 2019, 129: 1-13.
- [125] Véquaud P, Derenne S, Thibault A, et al. Development of global temperature and pH calibrations based on bacterial 3-hydroxy fatty acids in soils [J]. *Biogeosciences*, 2021, 18(12): 3937-3959.
- [126] Mauel M J, Giovannoni S J, Fryer J L. Phylogenetic analysis of *Piscirickettsia salmonis* by 16S, internal transcribed spacer (ITS) and 23S ribosomal DNA sequencing [J]. *Diseases of Aquatic Organisms*, 1999, 35(2): 115-123.
- [127] Wakeham S G, Pease T K, Benner R. Hydroxy fatty acids in marine dissolved organic matter as indicators of bacterial membrane material [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(6): 857-868.
- [128] Wang C, Bendle J A, Zhang H, et al. Holocene temperature and hydrological changes reconstructed by bacterial 3-hydroxy fatty acids in a stalagmite from central China [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2018, 192: 97-105.
- [129] 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 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 96: 215-229.
- [130] Bartlett M G, Chapman D S, Harris R N. A decade of ground-air temperature tracking at emigrant pass observatory, Utah [J]. *Journal of Climate*, 2006, 19(15): 3722-3731.
- [131] Siles J A, Margesin R. Abundance and Diversity of Bacterial, Archaeal, and Fungal Communities Along an Altitudinal Gradient in Alpine Forest Soils: What Are the Driving Factors? [J]. *Microbial Ecology*, 2016, 72(1): 207-220.
- [132] Margesin R, Jud M, Tschirko D, et al. Microbial communities and activities in alpine and subalpine soils [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2009, 67(2): 208-218.