论 文

生物有机指标在气候和环境变化研究中的应用进展专题

青藏高原湖泊表层沉积物 GDGTs 分布特征及其影响因素

王明达^{①②*}, 梁洁^{①②}, 侯居峙^{①†}, 胡亮^{①③}^① 中国科学院青藏高原研究所环境变化与地表过程重点实验室, 北京 100101;^② 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049;^③ 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074

* 通讯作者, E-mail: mdwang@itpcas.ac.cn;

† 通讯作者, E-mail: houjz@itpcas.ac.cn

收稿日期: 2015-08-16; 接受日期: 2015-09-29; 网络版发表日期: 2016-01-28

国家自然科学基金项目(批准号: 41072120, 41321061)资助

摘要 过去温度变化的定量记录对于深入探讨气候变化机制非常重要, 不仅有助于检验并改善气候模式模拟的准确性, 也可以为全球变化背景下的气候变化幅度提供参考. 青藏高原由于其特殊的地理位置影响着大气环流格局, 研究青藏高原气候变化有助于理解高原对全球气候变化的响应及其与全球气候系统之间的关系. 生物标志化合物代用指标在气候变化研究中的应用为定量重建高原过去温度变化提供了可能. 湖泊沉积物中甘油二烷基甘油四醚类化合物(GDGTs)来源相对复杂, 其分布特征受多种气候与环境因素影响. 本文对青藏高原 27 个湖泊表层沉积物及部分湖泊流域表土样品 GDGTs 进行分析, 探讨湖泊表层沉积物中 GDGTs 分布特征的影响因素, 并建立其与气候要素的定量关系. 结果显示: (1) 绝大多数湖泊表层沉积物 GDGTs 以 bGDGTs 为主, crenarchaeol 和 GDGT-0 含量较低; (2) 高原多数湖泊表层沉积物与表土 GDGTs 分布没有显著差异, 表明 iGDGTs 可能同时来源于湖泊环境和陆源输入; (3) 湖泊表层沉积物 iGDGTs 分布主要受湖水水化学要素(pH 和盐度)及近地表大气年均温的影响, 对于青藏高原小型湖泊, TEX₈₆ 可能反映湖水 pH 的变化; (4) 湖泊表层沉积物 bGDGTs 分布主要受气候要素(温度和降水)控制; (5) 利用已发表的转换方程重建高原同一地区温度差异明显, 因此利用 GDGTs 定量重建青藏高原过去气候前必须开展 GDGTs 的现代过程调查. 本研究基于湖泊表层沉积物 bGDGTs 分布, 分别利用代用指标(MBT, CBT)及不同 bGDGTs 化合物组分丰度(f_{abun})与湖泊所在地的年均气温(MAAT)建立了适用于青藏高原湖泊古气候研究的转换方程, 为高原古气候定量重建提供研究基础.

关键词 青藏高原, 湖泊沉积物, 表土, GDGTs 转换方程, 定量重建

中文引用格式: 王明达, 梁洁, 侯居峙, 胡亮. 2016. 青藏高原湖泊表层沉积物 GDGTs 分布特征及其影响因素. 中国科学: 地球科学, 46: 167–183, doi: 10.1360/N072015-00271

英文引用格式: Wang M D, Liang J, Hou J Z, Hu L. 2016. Distribution of GDGTs in lake surface sediments on the Tibetan Plateau and its influencing factors. Sci China Earth Sci, doi: 10.1007/s11430-015-5214-3

1 引言

新生代以来青藏高原的隆升对亚洲气候格局具有显著影响(Raymo和Ruddiman, 1992; Kutzbach等, 1993; An等, 2001), 不仅改变了大气环流格局, 也与季风的起源及中亚地区干旱化密切相关(刘东生等, 1998), 因此青藏高原气候变化一直受到广泛关注(Liu和Chen, 2000; Yao等, 2012). 近年来, 基于对大气降水同位素的现代过程研究, 已经对青藏高原现代气候变化取得了一定认识(Tian等, 2001, 2007; Yao等, 2013). 然而由于缺少高质量的古气候定量记录, 目前对高原过去气候变化机制仍缺乏深入理解, 因此有必要在青藏高原开展古气候定量重建工作, 了解不同时间尺度下大气环流对高原气候的影响(Benn和Owen, 1998; Schiemann等, 2009; An等, 2012; Mölg等, 2014; Günther等, 2015; Zhu等, 2015). 最近的研究也显示, 对于全新世以来全球温度变化, 古气候记录和利用气候模式模拟结果存在显著差异(Marcott等, 2013; Liu Z Y等, 2014), 因此在高原开展古气候定量重建工作也有助于加强对全新世温度变化机制的理解.

对于湖泊沉积物, 青藏高原古气候的定量重建一般采用传统气候代用指标, 如孢粉组合(Herzschuh等, 2006, 2009; Lu等, 2011; Leipe等, 2014)、摇蚊组合(陈建徽等, 2009)、微量元素比值(张恩楼等, 2004)、湖泊纹层(Liu X Q等, 2014). 近年来, 利用生物标志化合物指标重建也是重要手段之一, 如基于长链不饱和烯酮(Wang和Zheng, 1997; Liu等, 2006; 何毓新等, 2013; Zhao等, 2013; Li等, 2015)或GDGTs化合物(Wu等, 2013; Günther等, 2015; Wang等, 2015). 目前利用GDGTs定量重建青藏高原过去温度变化的研究十分有限(Wu等, 2013; Günther等, 2015; Wang等, 2015), 也存在记录不连续、重建温度误差较大等问题, 主要原因可能是缺乏适用于青藏高原湖泊沉积物的GDGTs-温度转换方程. 不同学者在全球各地区基于湖泊表层沉积物(Blaga等, 2009; Powers等, 2010; Tierney等, 2010; Zink等, 2010; Pearson等, 2011; Sun等, 2011; Loomis等, 2012; Günther等, 2014)或表土(Weijers等, 2007; Peterse等, 2012; Yang等, 2014a; Ding等, 2015)建立了GDGTs与温度之间的转换方程, 但利用不同方程重建同一地区温度变化的结果具有

显著差异, 同时部分转换方程的均方根误差(RMSE)较大(可达 5.24°C). Wu等(2013)重建了青藏高原北部库赛湖3490年以来年均气温变化, 发现重建结果明显高于实测值; Günther等(2015)重建了纳木错湖区年均气温和湖水表层温度变化, 该文章作者也指出由于湖水温度的影响因素较多, 重建的温度只能反映变化趋势, 不能定量反映温度的变化; Wang等(2015)利用TEX₈₆重建了青海湖7月湖水表层温度(JLST)变化, 但作者也提到目前由于高原缺少区域性“TEX₈₆-温度”转换方程, 只能采用全球转换方程代替. 现有关于GDGTs的研究均表明建立适用于青藏高原湖泊的“GDGTs-温度”转换方程十分必要, 以避免因为方程适用性不强可能导致重建温度偏离实际温度等问题. 此外, 青藏高原平均海拔较高, 大气年均温度明显低于同纬度平原地区, 降水的空间分布差异明显, 并且绝大多数湖泊是内流型湖泊, 因此在利用GDGTs化合物进行温度定量重建前, 有必要研究青藏高原湖泊表层沉积物GDGTs与气候环境要素之间的关系.

本文通过对青藏高原27个湖泊表层沉积物及其中6个湖泊流域的表土样品进行分析, 研究不同湖泊沉积物中GDGTs化合物的分布特征, 利用统计学方法研究气候要素(温度、降水)、湖泊环境要素(湖水pH、盐度及溶解氧)对GDGTs分布的影响, 并建立GDGTs气候代用指标(MBT, CBT)或不同bGDGTs化合物组分丰度(f_{abun})与年均气温的关系, 为进一步利用高原湖泊沉积岩芯定量重建过去温度变化提供研究基础.

2 研究材料及方法

2.1 样品采集

2.1.1 湖泊表层沉积物

本研究中27个湖泊表层沉积物样品主要采自青藏高原“东-西”剖面以及柴达木盆地(图1, 表1). 27个湖泊所在地的植被包括高山草甸、高山草原以及温带草原(侯学煜, 2001). 为调查不同气候环境因子对GDGTs化合物(结构式见图2)分布的影响, 各种气候、环境参数在所选择的27个湖泊中具有较大的梯度. 湖泊面积最小为 12 km^2 (朗错), 最大为 1920 km^2 (纳木

图 1 青藏高原湖泊表层沉积物采样点示意图

底图由中国区域地面气象要素驱动数据集提取生成, 1979~2012

表 1 本文研究的 27 个青藏高原湖泊地理位置及水化学参数信息^{a)}

湖泊编号	湖泊名称	北纬	东经	海拔(m)	面积(km ²)	水深(m)	SLST (°C)	盐度(g/L)	pH	溶解氧(mg/L)	时间或数据来源	MAAT (°C)	MAP (mm)
1	阿翁错	32.75°	81.74°	4434	59	6	16.15	27.65	9.20	4.94	2012-08-05	1.20	167
2	昂古错	31.20°	85.45°	4665	23	13	15.11	1.89	9.10	5.87	2012-08-13	-2.00	294
3	昂仁金错	29.31°	87.19°	4305	24	13	19.50	5.26	9.64	6.56	2012-07-23	4.20	348
4	巴木错	31.25°	90.58°	4565	180	48	14.04	7.51	9.70	6.00	2012-08-21	-1.00	430
5	班公错	33.53°	79.83°	4244	604	38	15.60	0.47	8.73	6.40	2012-07-28	-1.00	121
6	别若则错	32.42°	82.92°	4413	33	2	15.67	27.38	8.97	4.60	2012-08-06	1.30	190
7	达热布错	32.47°	83.20°	4441	21	3	16.23	1.39	9.35	6.41	2012-08-06	1.10	186
8	达瓦错	31.25°	84.97°	4599	114	2	16.08	18.58	9.30	5.73	2012-08-11	0.00	301
9	达则错	31.89°	87.52°	4470	245	34	15.31	14.69	9.80	5.42	2012-08-18	0.95	422
10	洞错	32.15°	84.75°	4400	88	2	16.29	46.25	8.82	4.64	2012-08-08	-3.00	259
11	戈芒错	31.58°	87.28°	4610	52	44	14.30	6.35	9.73	5.92	2012-08-17	-1.00	297
12	江错	31.52°	90.83°	4603	36	22	12.50	14.10	9.29	5.98	2013-06-30	0.00	488
13	可鲁克	37.27°	96.89°	2840	57	6	17.60	0.66	8.49	7.09	2013-06-15	5.00	212
14	空母错	29.01°	90.44°	4451	40	17	14.60	0.23	8.55	6.24	2013-07-06	2.00	363
15	苦海	35.30°	99.17°	4132	49	10	8.00	16.10	8.82	6.51	2013-06-11	6.00	341
16	拉果错	32.03°	84.12°	4471	91	18	16.00	40.27	8.94	4.71	2012-08-08	0.70	182
17	朗错	29.20°	87.39°	4295	12	25	16.70	1.58	9.44	6.02	2012-07-23	1.00	333
18	纳木错	30.81°	90.82°	4718	1920	90	11.43	1.17	9.21	8.90	文献*	-1.00	435
19	乃日平措	31.29°	91.47°	4529	70	8	14.20	7.96	9.98	5.71	2013-07-02	0.50	463
20	蓬错	31.48°	90.96°	4569	136	8	11.70	8.54	9.91	6.29	2013-06-29	0.50	486
21	恰规错	31.84°	88.29°	4645	91	26	14.44	0.22	8.83	6.29	2012-08-19	-4.00	322
22	然乌湖	29.47°	96.78°	4005	22	20	12.03	0.07	8.13	6.44	文献**	2.00	678
23	大苏干湖	38.86°	93.85°	2798	120	15	17.00	20.00	8.90	6.46	2013-06-17	2.00	41
24	托素湖	37.12°	96.94°	2808	240	12	16.00	23.20	8.84	6.38	2013-06-15	5.00	241
25	攸布错	30.80°	84.83°	4645	64	33	14.23	16.09	9.62	5.56	2012-08-12	-1.00	359
26	张乃错	31.55°	87.39°	4611	36	16	14.71	4.06	9.60	5.54	2012-08-13	0.50	302
27	兹格塘错	32.06°	90.84°	4575	191	15	13.50	13.50	10.00	5.87	2013-06-27	0.00	509

a) * 纳木错数据来源: Wang 等(2009); ** 然乌湖数据来源: 鞠建廷等(2015)

图2 不同 GDGTs 化合物结构示意图

结构式及编号与 Schouten 等(2013)保持一致

错); 海拔从2798 m(大苏干湖)到4718 m(纳木错); 近地表大气年均温度(MAAT)变化范围为 $-4\sim-6^{\circ}\text{C}$; 年均降水量范围为41~678 mm; 表层湖水盐度从淡水湖(然乌湖, 盐度为0.07 g/L)到咸水湖(洞错, 盐度为46.25 g/L); 湖水均为碱性, pH变化范围为8.13~10.00. 在2012年和2013年夏季, 利用Ekman-Birge采泥器在湖泊沉积相对稳定且平缓地区采集表层沉积物(0~1 cm), 取样后立即装入Nasco Whirl-Pak无菌采样袋并放入冰柜低温保存(-20°C), 运至实验室后对样品进行冷冻干燥, 研磨后进行有机质提取分析.

2.1.2 湖泊流域表土样品

为了研究湖泊沉积物中GDGTs化合物的来源, 本文选取10个表土样品(来自6个湖泊流域, 包括班公错、纳木错、昂仁金错、恰归错、洞错和巴木错)进行GDGTs分析(图3, 表2), 并分别与同一流域的湖泊表层沉积物进行对比. 其中对班公错流域表土进行加密取样, 在主要入湖河流(麻噶藏布、乌江)附近采集了5个表土样品(图3(a)).

为了使选择的湖泊流域具有代表性, 本文选取

的6个湖泊流域所在地的气候要素以及湖水水化学参数具有较大梯度, 所在地近地表大气年均温度范围为 $-4.0\sim-4.2^{\circ}\text{C}$, 湖泊面积从24 km^2 (昂仁金错)到1920 km^2 (纳木错), 湖泊类型从淡水湖(班公错, 盐度为0.47 g/L)到咸水湖(洞错, 盐度为46.25 g/L). 与湖泊表层沉积物处理方法相似, 表土样品经冷冻干燥后研磨并进行有机前处理实验.

2.2 样品前处理及 GDGTs 分析

2.2.1 样品前处理

称取5~6 g样品, 在40 mL样品瓶中用混合试剂(二氯甲烷: 甲醇=9:1, v/v)对样品进行超声萃取(3次15 min/次, 水温为 30°C)获得可提取总类脂物. 采用活化过的氧化铝作为固相用于分离GDGTs化合物, 分别利用混合试剂(正己烷: 二氯甲烷=9:1, v/v)和混合试剂(二氯甲烷: 甲醇=1:1, v/v)作为洗脱剂获得非极性组分和极性组分(后者含GDGTs类化合物). 极性组分经洗脱后利用氮吹仪吹干, 溶于混合试剂(正己烷: 异丙醇=99:1, v/v), 使用0.2 μm 聚四氟乙烯滤膜

图 3 同一流域湖泊表层沉积物与表土 GDGTs 分布特征

表 2 本文研究的表土样品地理位置及采样时间

样品编号	东经	北纬	海拔(m)	所在流域	采样时间
BH-2	79.77°	33.44°	4259	班公错	2010
BH-3	79.82°	33.45°	4262	班公错	2010
BH-12	79.89°	33.56°	4256	班公错	2010
BH-24-1	79.78°	33.63°	4279	班公错	2010
BH-24-2	79.81°	33.62°	4279	班公错	2010
TPS14-17	87.22°	29.24°	4513	昂仁金错	2014
TPS14-90	84.62°	32.18°	4480	洞错	2014
TPS14-97	88.32°	31.86°	4574	恰归错	2014
TPS14-105	90.55°	31.14°	4582	巴木错	2014
TPS14-107	91.09°	30.74°	4718	纳木错	2014

过滤样品, 除去大分子化合物及颗粒物质, 待HPLC-APCI-MS(高效液相色谱-大气压化学电离源-质谱联用仪)测试。

2.2.2 GDGTs 分析

利用HPLC-APCI-MS对样品GDGTs化合物进行分析(仪器型号: Agilent 1200 HPLC+6100 MS)。使用正相色谱柱(Grace Prevail Cyano, 150 mm×2.1 mm, 3 μ m)进行样品分离, 柱温40℃, 样品进样量30 μ L, 流速0.2 mL/min。流动相中A为正己烷, D为混合试剂(正己烷: 异丙醇=9:1, v/v), 洗脱梯度同Yang等(2014b), 即: 0~5 min, A:D=90:10; 5~45 min, A从90%线性减至82%, 随后冲洗色谱柱, 最后回到90%。APCI/MS条件为: 雾化器压力60 psi, 雾化温度400℃, 干燥气流速6 L/min, 温度200℃, 毛细管电压(VCap)3500 V, 电晕电流5 μ A。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[M+H]⁺进行扫描, 扫描质荷比(m/z)分别为(1302, 1300, 1298, 1296, 1292, 1050, 1048, 1046, 1036, 1034, 1032, 1022, 1020, 1018)。采用外标法确定 GDGTs化合物种类, 利用手动积分的方式获得GDGTs化合物峰面积, 这里假定不同GDGTs化合物对仪器的响应相同, 基于峰面积计算得到不同气候代用指标。GDGTs化合物的结构式及名称与(Schouten等, 2013)保持一致(图2)。TEX₈₆, MBT(甲基化指数)以及CBT(环化指数)计算公式参考(Schouten等, 2002; Weijers等, 2007)。文中涉及的湖泊表层沉积物绝大多数包含GDGT-IIIa和GDGT-IIIb, 因此甲基化指数选用MBT而非MBT' (Peterse等, 2012)。

2.3 气象环境数据

2.3.1 气象数据

本文使用的气象数据(包括近地表大气年均温度(MAAT)、年均大气降水量(MAP))提取自中国区域地面气象要素驱动数据集(China Meteorological Forcing Dataset, CMFD)(何杰和阳坤, 2011)。CMFD数据集时间分辨率为3 h, 空间分辨率0.1°。本文通过对27个湖泊表层沉积物所在点位的近地表气温和当地降水量进行提取, 获得1979~2012年气象数据, 取34年数据的平均值用于后期分析。气温数据同时参考中国气象科学数据服务网(<http://cdc.nmic.cn>)及已发表文献中的实测数据(Yang等, 2013)。

2.3.2 湖水水化学数据

湖水水化学环境数据主要来自2012~2013年夏季野外实测数据, 利用YSI多参数水质仪在湖泊最大水深处附近进行湖水剖面温度、盐度、pH以及溶解氧的现场水质分析(具体水化学数据见表1)。纳木错和然乌湖湖水水质参数数据参考(Wang等, 2009; 鞠建廷等, 2015)。

2.4 统计学方法

根据DCA分析结果确定模型的选择, 前4个排序轴的梯度长度最大值低于3, 因此本文选择线性模型(PCA、RDA)分别对气候代用指标(TEX₈₆, MBT, CBT)及不同GDGTs化合物组分丰度(f_{abun})与气候环境变量进行多元数据排序分析, 利用R语言Vegan程序包完成(Oksanen等, 2015)。排序前对数据进行标准化处理。在对bGDGTs进行RDA分析时, 只选用含量最高的5个bGDGTs化合物(GDGT-III, GDGT-II, GDGT-I, GDGT-Ia和GDGT-Ib)进行分析。对RDA统计结果进行Monte Carlo置换检验, 判断气候环境因子对GDGTs分布变化的解释是否通过显著性检验($P<0.05$), 置换循环的次数为999。利用MATLAB (2013b, Mathworks, Natick, MA)进行多元线性回归拟合分析, 建立青藏高原湖泊GDGTs与温度之间的转换方程。

3 结果

3.1 GDGTs 分布特征

3.1.1 湖泊表层沉积物 GDGTs 分布特征

在27个湖泊表层沉积物中, 除苦海外的26个湖

泊沉积物GDGTs分布均以bGDGTs为主, GDGT-0和泉古菌醇(crenarchaeol)次之(图4). 苦海表层沉积物GDGTs分布以iGDGTs为主, bGDGTs仅占10%. 80%以上湖泊表层沉积物样品中都检测到crenarchaeol及其异构体cren'. 对比发现, 青藏高原湖泊表层沉积物与极地地区湖泊(Shanahan等, 2013)和日本湖泊(Ajioka等, 2014)GDGTs分布特征相似, 但与非洲及欧洲湖泊存在差异(Blaga等, 2009; Damsté等, 2009).

3.1.2 表土 GDGTs 分布特征

在班公错东部湖盆周围采集的5个表土样品中, 4个表土样品iGDGTs和bGDGTs含量相近, 该流域所有表土样品都与湖泊表层沉积物GDGTs分布存在一定差异(湖泊沉积物以bGDGTs分布为主, 含量占85%以上, 图3(a)). 表土样品BH-24-2的GDGTs分布特征明显不同于该流域其他4个样品, 该样品GDGT-0所占比例接近90%, 远高于其他GDGTs化合物. 其余5个流域iGDGTs所占比例变化范围为27%~60%(图3(b)~(f)), 其中恰归错流域表土和湖泊表层沉积物GDGTs分布存在明显差异(图3(d)).

3.2 湖泊表层沉积物 GDGTs 分布对气候环境的响应

PCA排序结果显示, PC1和PC2轴的方差解释量分别为29.72%和26.16%(图5(a)). PC1轴主要代表降

水量、夏季湖水温度、表层湖水盐度以及溶解氧的贡献, PC2轴主要反映了表层湖水pH以及大气年均温的贡献. PCA排序图可以将27个湖泊表层沉积物样品根据湖泊所在地的气候条件或湖水水化学参数有效区分, 例如第二象限湖泊所在地的年均气温较高(如位于柴达木盆地的大苏干湖和托素湖), 位于第三象限的湖泊全部为半咸水-咸水湖(阿翁错、别若则错、洞错和拉果错等), 位于第四象限湖泊所在地的气候相对湿润等(江错、兹格塘错等). PCA排序图同时反映了基于GDGTs的气候代用指标与气候环境因子之间的关系. 如PC1轴可以一定程度上解释MBT和CBT的变化, 即MBT和CBT受气象因素(温度与降水)影响, PC2轴可以解释TEX₈₆的变化, 反映TEX₈₆明显受湖水pH及近地表大气温度影响.

iGDGTs的RDA排序结果显示, RDA1和RDA2轴对不同iGDGTs组分变化的解释量分别为71.01%和25.00%(图5(b)). RDA1轴主要反映溶解氧和夏季湖水表层温度, RDA2轴主要反映湖水pH和降水. 随着湖水盐度上升, GDGTs化合物的五元环数量逐渐增加. 除了GDGT-0和GDGT-1, 其他iGDGTs含量主要受到夏季表层湖水温度的影响. Monte Carlo置换检验结果显示, $P=0.002$, 说明气候环境因子对iGDGTs的影响达到显著水平. bGDGTs的RDA结果显示, RDA1和RDA2对不同bGDGTs含量变化的解释量分别为96.36%和2.86%(图5(c)), 其中RDA1主要反映湖水溶解氧和盐度的贡献, RDA2主要反映温度和降水的贡献. bGDGTs化合物的含量沿RDA2轴发生变化, 随着温度升高, 甲基的个数逐渐减少, 且与RDA1轴没有显著关系. Monte Carlo置换检验结果显示, $p=0.001$, 说明气候环境因子对bGDGTs的影响通过显著性检验.

3.3 湖泊表层沉积物 GDGTs 与年均气温的转换方程

本文基于气候代用指标(MBT、CBT)及bGDGTs化合物组分丰度(fractional abundance, f_{abun})分别与近地表大气年均温(MAAT)建立适用于青藏高原湖泊的GDGTs-温度转换方程(图6). 多元回归拟合结果显示, 利用气候代用指标或GDGTs组分丰度建立的回归方程相关系数R都达到0.8以上. 建立的转换方程分别为

图4 青藏高原湖泊表层沉积物 GDGTs 百分含量示意图

图5 青藏高原湖泊表层沉积物 GDGTs 排序结果

(a) PCA 分析; (b) iGDGTs 化合物 RDA 分析; (c) bGDGTs 化合物 RDA 分析

图6 青藏高原湖泊表层沉积物 MBT, CBT 及年均气温多元线性拟合

$$\text{MAAT} = -3.75 + 40.92 \times \text{MBT} - 6.03 \times \text{CBT} \quad (1)$$

($n=27$, $R=0.80$, $\text{RMSE}=1.47^\circ\text{C}$, $P<0.01$).

$$\text{MAAT} = -0.55 - 0.17 \times f(\text{III}) - 28.39 \times f(\text{II}) + 43.51 \times f(\text{I}) + 115.50 \times f(\text{Ib}) \quad (2)$$

($n=27$, $R=0.82$, $\text{RMSE}=1.46^\circ\text{C}$, $P<0.01$).

4 讨论

4.1 GDGTs 来源

早期研究认为iGDGTs主要由湖泊水体的奇古菌(thaumarchaeota)(原为泉古菌crenarchaeota, 现已归为奇古菌)产生(Powers等, 2004), bGDGTs主要由土壤中的细菌产生(Weijers等, 2006a, 2007, 2009). 越来越多的研究证明bGDGTs也可由湖泊环境产生(Damsté等, 2009; Tierney和Russell, 2009; Blaga等, 2010; Loomis等, 2011, 2014b; Naeher等, 2014; Colcord等, 2015; Huguet等, 2015), 而陆源输入对湖泊沉积物iGDGTs的贡献也不可忽略(Tierney等, 2012; Wang等, 2012). 因此利用GDGTs定量重建陆地过去温度变化前首先应该对研究区的GDGTs进行现代过程调查.

本研究虽然缺少湖水悬浮颗粒有机质GDGTs数据, 无法验证湖泊自生环境对沉积物bGDGTs的贡献, 但表土GDGTs分布特征支持iGDGTs同时来自湖

泊环境和陆源输入(图3和4). 对青藏高原不同湖泊流域土壤样品GDGTs分析发现, iGDGTs所占比例可达30%以上(图3(a)和(d)), 在所有土壤样品和80%以上的湖泊表层沉积物中同时检测到cren和cren'. 在班公错主要入湖河流附近采集的5个土壤具有一定代表性, 相比湖泊表层沉积物, 5个样品iGDGTs含量明显偏高, 表明陆源输入对湖泊沉积物iGDGTs的贡献不能忽略. 样品BH-24-2中GDGT-0所占比例接近90%, 而相邻采样点样品BH-24-1的GDGT-0比例只有30%(图3(a)). 造成两个样品GDGTs分布差异明显的原因目前还不清楚, 其中BH-24-2采样点更靠近乌江村, 是否与样点位置有关还需证实. 其余5个流域采集的表土数量有限, 可能并不具有代表性, 但也可以反映陆源输入对湖泊沉积物iGDGTs的贡献. 对于恰归错, 土壤样品iGDGTs含量高于bGDGTs, GDGT-0所占比例超过40%(图3(d)). 除了班公错和恰归错流域, 其余4个湖泊流域湖泊沉积物和表土样品GDGTs分布没有显著差异(图3(b), (c), (e), (f)), 也说明青藏高原不同流域湖泊沉积物GDGTs的来源并不相同.

4.2 气候环境因素对 GDGTs 分布的影响

4.2.1 iGDGTs

排序分析及相关分析结果显示, 湖水pH、盐度和近地表大气温度是影响iGDGTs分布的主要因素(图5(a)和(b), 图7(b)和(c)).

(1) 湖水pH. TEX_{86} 与湖水pH之间的相关系数 $R=0.69$ (图7(b)), 反映了iGDGTs的分布明显受湖水pH影响. 前人关于GDGTs与pH的讨论主要集中在pH对bGDGTs分布的影响, 如表土CBT和表土pH的关系(Weijers等, 2007; Peterse等, 2010, 2012)或湖泊沉积物CBT和湖水pH的关系(Sun等, 2011; Schoon等, 2013; Günther等, 2014; Loomis等, 2014a). 关于pH对iGDGTs分布影响的讨论较少. Pearson等(2008)通过对热泉研究发现, pH可以影响iGDGTs的分布. 相对热泉, 低温的湖泊环境中湖水pH对iGDGTs分布影响的分析涉及较少. 湖水pH主要受到流域基岩风化、浮游生物量及溶解氧等因素的控制, 而基岩风化又与陆源输入有关, 因此湖水pH与陆源输入存在内在联系. 虽然其机制还不清楚, 但湖水pH对iGDGTs分布的影响是显著的($P<0.01$). 若剔除面积最大的湖泊纳

图7 基于 GDGTs 的不同气候代用指标与气候环境要素相关性分析

木错, TEX_{86} 与湖水pH的相关系数 R 可提升至0.72, 我们推断对于青藏高原湖泊, 尤其是小型湖泊, TEX_{86} 有可能反映湖水pH的变化. 本文对比同一流域土壤和湖泊表层沉积物GDGTs分布特征, 结果显示陆源输入对表层沉积物iGDGTs的贡献不能忽略, 因此除了湖水pH可能影响iGDGTs分布外, 在土壤被搬运至湖盆前, 土壤pH影响iGDGTs分布也可能是原因之一, 这也在已发表的文献中有所表述(Weijers等, 2006b; 杨欢等, 2012; Yang等, 2014a).

(2) 湖水盐度. 表层湖水盐度在总体趋势上与 TEX_{86} 不具有显著相关(图7(c)), 但是在盐度大于2 g/L的半咸水-咸水湖泊中, TEX_{86} 与盐度之间呈现较明显的负相关(图7(c), $R=0.52$, $n=18$, $P<0.05$). 我们推测高原湖泊中奇古菌对湖水盐度有一个响应范围, 当盐度<2 g/L时, 盐度对iGDGTs分布的影响较小, 而在大于2 g/L的半咸水-咸水湖, 盐度可能是影响古菌的重要因素. 这一点与Wuchter等(2004)的培养实验结果并不一致, 该研究认为盐度对GDGTs分布的影响可以忽略. 但是Wuchter等(2004)模拟的是海水

环境, 盐度变化范围仅为27‰~35‰. 本研究调查的半咸水-咸水湖泊湖水表层盐度梯度大(4.06‰~46.25‰), 因此可以理解盐度可能是影响iGDGTs分布的主要因素.

(3) 湖水表层温度. 虽然早期的研究认为湖泊与海洋环境类似, TEX_{86} 与湖水表层温度(LST)存在正相关(Powers等, 2004, 2010; Blaga等, 2009), 但本文对27个湖泊表层沉积物分析后发现, 在调查的高原湖泊沉积物中, TEX_{86} 和夏季湖水表层温度(SLST)并不存在显著相关(图7(a)). 可能原因之一是在调查的27个湖泊中, 除了纳木错(面积1920 km²)和班公错(面积604 km²)面积较大, 其余25个湖泊面积都小于300 km²(表1), 陆源有机质输入明显, 影响两者之间的相关性(Weijers等, 2006b), 因此本文认为对于高原分布的小型湖泊, TEX_{86} 可能无法反映湖水表层温度变化.

关于不同季节湖水温度对iGDGTs分布的影响, Blaga等(2009)通过对欧洲湖泊表层沉积物GDGTs分析发现, TEX_{86} 与湖水表层年均温(ALST)以及冬季湖面平均温度(WLST)都存在显著正相关, 且 TEX_{86} 与

后者相关性更好,可能指示iGDGTs的生产者(奇古菌)在冬季产率更高.对于青藏高原湖泊,目前绝大多数湖泊还没有开展连续的湖水温度现代过程监测,缺少不同季节温度数据,无法讨论湖水温度的季节性变化对iGDGTs分布的影响,因此开展高原湖泊湖水温度的现代过程监测也有助于理解温度对iGDGTs分布的影响(王明达等, 2014).

除了陆源输入以及湖水温度季节性变化的影响外,目前对于最适宜古菌生存的水深还不明确,因此利用沉积物捕获器开展现代过程监测也有助于理解古菌与营养盐等环境因子之间的关系,并进一步明确TEX₈₆的指示意义(Woltering等, 2012).

(4) 近地表大气年均温度. PCA分析结果显示,TEX₈₆与MAAT之间存在负相关(图5(a)).目前由于缺少培养实验,还无法对其机制进行阐述.我们推测导致两者呈现负相关的原因主要有两点,(1) 陆地环境下影响iGDGTs化合物分布的因素与水体不同:在青藏高原(尤其是高原西部),大气年均气温较低,相比水体环境中营养盐、pH等因素的影响,温度可能是影响陆地环境(土壤)古菌生长的主要原因;(2) 本文调查的27个高原湖泊中绝大多数湖泊的陆源输入明显:即在本文选取的27个湖泊中,除了纳木错和班公错,其他湖泊的面积均小于250 km².通过对比同一湖泊流域土壤和表层沉积物样品也发现,陆源输入对湖泊表层沉积物iGDGTs的贡献不能忽略.

4.2.2 bGDGTs

排序分析及相关分析结果显示,空气年均温度、年均降水量是影响湖泊表层沉积物bGDGTs分布的主要因素(图5(a), 5(c), 图7(d), 7(e)).

(1) 近地表大气年均温度. MBT与空气年均温度存在正相关($R=0.70$, 图7(d)),这与前人研究结果相似(Zink等, 2010). Zink等(2010)对新西兰11个湖泊调查后发现,MBT与空气年均温度存在显著正相关(相关系数 $R=0.86$, $P<0.01$).与前人结果相比,本文MBT与空气年均温度相关系数略低,其可能原因是:(1) 高原湖泊沉积物bGDGTs来源较复杂;(2) 除了温度,其他气候环境因素(如降水、湖水pH等)也可能影响bGDGTs的分布.

(2) 年均降水量. 大气年均降水与MBT呈现弱负相关($R=0.40$, 图7(e)).虽然回归结果显示两者具

有一定相关,但在青藏高原大多数地区,温度与降水在年际尺度内同步变化,因此无法排除“降水是通过影响近地表温度间接影响GDGTs分布”这种可能(Weijers等, 2006b).最近的一些研究表明,在一些特定区域(如气候较干旱的黄土高原或青藏高原),降水可能影响bGDGTs的分布(Xie等, 2012; Günther等, 2014; Wang等, 2014). Wang等(2014)通过对黄土高原表土bGDGTs分析认为,对于干旱-半湿润区的碱性土壤,降水量或土壤含水量是控制bGDGTs分布的主要因素.本文推测对于青藏高原,尤其是气候干旱的高原西部地区,bGDGTs分布也受到降水的影响.

(3) 湖水pH. 已有的研究认为环化指数CBT与土壤pH(Weijers等, 2006b)或湖水pH(Günther等, 2014; Loomis等, 2014a)具有显著相关,但不同研究对于湖泊表层沉积物CBT和湖水pH的相关关系的认识还存在差异(Günther等, 2014; Loomis等, 2014a). Loomis等(2014a)综合了已发表的东非湖泊表层沉积物GDGTs及表层湖水pH数据(Tierney等, 2010; Loomis等, 2012),发现湖泊沉积物CBT与湖水pH存在负相关;Günther等(2014)对青藏高原湖泊沉积物调查发现沉积物CBT和湖水pH呈现正相关.

本文与上述研究结果都不一致,湖泊沉积物CBT与表层湖水pH并不存在显著相关(图7(f)).前人在对表土GDGTs与土壤pH关系进行调查时发现,对于碱性土壤,CBT和土壤pH相关系数很低(Wang等, 2014; Yang等, 2014a).本文调查的27个湖泊的湖水全部呈碱性($pH=8.1\sim10.0$),因此高原湖水pH偏高可能是导致两者之间不具相关的原因之一.

(4) 6-甲基bGDGTs的影响. 对不同沉积载体(如黄土、泥炭及海洋沉积物)GDGTs分布特征研究发现,bGDGTs存在一系列同分异构体(Zech等, 2012; Becker等, 2013; De Jonge等, 2013).根据甲基位置的不同,bGDGTs同时包含5-甲基bGDGTs和6-甲基bGDGTs.近年来,随着色谱分离技术的改进,5-甲基和6-甲基bGDGTs可在一定程度上被分离(De Jonge等, 2014a, 2014b, 2015; Ding等, 2015; Weber等, 2015; Yang等, 2015).这不但有助于理解bGDGTs与气候环境要素之间的复杂关系,同时可以修正bGDGTs与气候环境要素的转换方程,提高古气候定量重建结果的准确度.

De Jonge等(2014b)对叶尼塞河悬浮颗粒有机质

bGDGTs 进行调查发现, 6-甲基bGDGTs 所占比例很高, 同时发现基于已有转换方程重建的土壤pH及流域内气温与实测值相差较大, 因此文章作者认为该河流颗粒有机质bGDGTs 主要由原位产生, 同时也提出在利用海洋沉积物开展古气候重建前有必要对已有的GDGTs 转换方程进行重新校正. 基于此, De Jonge等(2014a)在Peterse等(2012)工作的基础上, 重新对全球土壤样品进行调查, 有效分离了5-甲基和6-甲基bGDGTs 化合物, 结果显示: 6-甲基bGDGTs 组分丰度与土壤pH呈现更显著相关, 而5-甲基bGDGTs 主要受控于年均气温, 与土壤pH不相关. 这一认识也得到了区域土壤样品bGDGTs 结果的支持(Ding等, 2015; Yang等, 2015). 土壤pH对6-甲基bGDGTs 分布影响的机制目前还不明确, 针对bGDGTs 对pH变化的响应, 目前主要认识有两点, (1)产生bGDGTs 的细菌通过环化作用适应pH变化(Weijers等, 2007); (2)细菌通过改变甲基官能团的位置适应pH变化(Ding等, 2015).

4.3 不同“GDGTs-温度”转换方程对高原湖泊的适用性

建立气候代用指标与气候环境要素之间的转换方程是古气候定量重建的前提. 已有的研究一般基于表土或湖泊表层沉积物GDGTs 分布特征, 计算得到代用指标(如TEX₈₆, MBT和CBT等), 并建立其与气候环境要素之间的转换方程. 将基于土壤GDGTs 建立的转换方程应用于湖泊沉积物并重建古气候的前提是湖泊沉积物中bGDGTs 全部来自陆源输入(Peterse等, 2014). 然而越来越多的研究发现bGDGTs 同时来源于陆源输入和湖泊水体环境(Damsté等, 2009; Tierney和Russell, 2009; Loomis等, 2011; Weber等, 2015), 利用基于土壤样品建立的GDGTs-温度转换方程会导致重建结果明显低于实际值(De Jonge等, 2014b), 因此下文的对比讨论全部基于湖泊表层沉积物.

目前已发表的基于湖泊表层沉积物GDGTs 与气候环境要素之间的转换方程可分为两大类: (1)基于iGDGTs 分布特征, 建立TEX₈₆与湖水表层温度(LST)的转换方程(Powers等, 2005; Powers等, 2010); (2)基于bGDGTs 分布建立MBT与近地表气温(MAAT)的转换方程(Zink等, 2010). 对于后者, 目前的研究采用多

元线性回归的手段, 建立MBT(MBT')、CBT或不同GDGTs 组分丰度(f_{abun})与MAAT之间的转换方程(Tierney等, 2010; Sun等, 2011; Loomis等, 2012; Günther等, 2014).

为验证本文建立的转换方程与已发表的GDGTs-温度转换方程对青藏高原湖泊的适用性, 本文选取班公错作为验证对象, 理由如下: (1)中国气象科学数据服务网可以提供狮泉河镇(距离班公错110 km)近地表年均气温数据, 同时中国科学院阿里荒漠环境综合观测研究站(距班公错12 km)已开展了近地表气温的现代连续监测; (2)在班公错已开展了湖水温度的现代连续监测(王明达等, 2014), 同时结合YSI现场实测数据获取班公错夏季湖水表层温度数据.

基于班公错湖泊表层沉积物bGDGTs 数据, 计算得到MBT, CBT以及不同bGDGTs 化合物的组分丰度 f_{bGDGT} , 分别代入式(1)和(2)计算得到重建的班公错湖区气温. 图8显示, 利用本文建立的转换方程(I和J)以及Günther等(2014)(B)重建的大气年均温度与狮泉河镇年均气温(0.69°C, 1961~2013)十分接近; 利用Pearson等(2011)(F)重建的夏季湖水表层温度与实测值相比偏低3~4°C. 此外, 利用本文新建的转换方程重建的温度与实测温度具有较好的线性关系(图9). 基于上述结果, 我们认为本文建立的两个转换方程与Günther等(2014)基于青藏高原湖泊建立的方程对于班公错都是适用的. 相比前人的研究, 本文建立的转换方程不仅湖泊样品数更大, 在相同的温度梯度

图8 利用不同转换方程重建班公错湖区温度结果对比

(A) Zink 等(2010); (B) Günther 等(2014); (C) Sun 等(2011); (D) Tierney 等(2010)(MBT, CBT); (E) Tierney 等(2010) (f_{abun}); (F) Pearson 等(2011); (G) Loomis 等(2012)(MBT, CBT); (H) Loomis 等(2012) (f_{abun}); (I) 本文(MBT, CBT); (J) 本文(f_{abun})

图9 基于不同转换方程(本文建立)重建温度与实测温度对比

下RMSE更小, 因此对于青藏高原古气候的定量重建精度更高.

5 结论

通过对青藏高原27个湖泊表层沉积物及部分流域表土样品GDGTs分析, 得到以下认识: 湖泊表层沉积物主要以bGDGTs为主, crenarchaeol和GDGT-0含量较低; 已调查的6个湖泊流域中, 4个流域的湖泊表层沉积物与表土GDGTs分布没有显著差异, 表明iGDGTs可能同时来源于湖泊水体环境和陆源输入; iGDGTs分布主要受湖水水化学参数(pH和盐度)影响, 其中对于青藏高原小型湖泊, TEX_{86} 可能反映了湖水pH的变化; bGDGTs分布主要受控于气候要素, 本文分别建立了MBT, CBT及不同bGDGTs组分丰度(f_{bGDGT})与近地表气温之间的转换方程. 利用新建立的转换方程重建的结果与温度实测值十分接近, 因此可以认为上述两个方程适用于青藏高原湖泊古温度的定量重建.

致谢 感谢中国科学院青藏高原研究所张宏波博士在气象数据提取过程中的帮助, 感谢两名审稿专家提出的宝贵意见及建议.

参考文献

陈建徽, 陈发虎, 张恩楼, Stephen J Brooks, 周爱锋, 张家武. 2009. 柴达木盆地苏干湖年纹层岩芯摇蚊记录的去1000年干旱区湿度变化及其意义. 科学通报, 20: 3127–3135

- 何杰, 阳坤. 2011. 中国区域高时空分辨率地面气象要素驱动数据集. 寒区旱区科学数据中心
- 侯学煜. 2001. 1:1000000 中国植被图集. 北京: 科学出版社. 260
- 何毓新, 刘卫国, 赵成, 王政, 王欢业, 刘毅, 秦先燕, 胡启后, 安芷生, 柳中晖. 2013. 青藏高原北部太阳辐射影响的晚全新世温度变化. 科学通报, 58: 1681–1681
- 鞠建廷, 朱立平, 黄磊, 杨瑞敏, 马庆峰, 胡星, 王永杰, 甄晓林. 2015. 基于监测的藏东南然乌湖现代过程: 湖泊对冰川融水的响应程度. 科学通报, 60: 16–26
- 刘东生, 郑绵平, 郭正堂. 1998. 亚洲季风系统的起源和发展及其与两极冰盖和区域构造运动的时代耦合性. 第四纪研究, 18: 194–204
- 王明达, 侯居峙, 类延斌. 2014. 青藏高原不同类型湖泊温度季节性变化及其分类. 科学通报, 59: 3095–3103
- 杨欢, 丁伟华, 王金祥, 金承胜, 何钢强, 秦养民, 谢树成. 2012. 中国土壤pH对微生物四醚膜脂分布特征及陆源输入指数BIT的影响. 中国科学: 地球科学, 42: 736–746
- 张恩楼, 沈吉, 王苏民, 尹宇, 朱育新, 夏威夷. 2004. 近0.9 ka来青海湖湖水盐度的定量恢复. 科学通报, 49: 697–701
- Ajioka T, Yamamoto M, Murase J. 2014. Branched and isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils and lake/river sediments in Lake Biwa basin and implications for MBT/CBT proxies. Org Geochem, 73: 70–82
- An Z S, Colman S M, Zhou W J, Li X Q, Brown E T, Jull A J, Cai Y J, Huang Y S, Lu X F, Chang H, Song Y G, Sun Y B, Xu H, Liu W G, Jin Z D, Liu X D, Cheng P, Liu Y, Ai L, Li X Z, Liu X J, Yan L B, Shi Z G, Wang X L, Wu F, Qiang X K, Dong J B, Lu F Y, Xu X W. 2012. Interplay between the Westerlies and Asian monsoon recorded in Lake Qinghai sediments since 32 ka. Sci Rep, 2: 619
- An Z S, Kutzbach J E, Prell W L, Porter S C. 2001. Evolution of Asian monsoons and phased uplift of the Himalaya-Tibetan plateau since Late Miocene times. Nature, 411: 62–66

- Becker K W, Lipp J S, Zhu C, Liu X L, Hinrichs K U. 2013. An improved method for the analysis of archaeal and bacterial ether core lipids. *Org Geochem*, 61: 34–44
- Benn D I, Owen L A. 1998. The role of the Indian summer monsoon and the mid-latitude westerlies in Himalayan glaciation: Review and speculative discussion. *J Geol Soc*, 155: 353–363
- Blaga C I, Reichart G J, Heiri O, Damste J S S. 2009. Tetraether membrane lipid distributions in water-column particulate matter and sediments: A study of 47 European lakes along a north-south transect. *J Paleolimn*, 41: 523–540
- Blaga C I, Reichart G J, Schouten S, Lotter A F, Werne J P, Kosten S, Mazzeo N, Lacerot G, Damsté J S S. 2010. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in lake sediments: Can they be used as temperature and pH proxies? *Org Geochem*, 41: 1225–1234
- Colcord D E, Cadieux S B, Brassell S C, Castaneda I S, Pratt L M, White J R. 2015. Assessment of branched GDGTs as temperature proxies in sedimentary records from several small lakes in southwestern Greenland. *Org Geochem*, 82: 33–41
- Damsté J S S, Ossebaer J, Abbas B, Schouten S, Verschuren D. 2009. Fluxes and distribution of tetraether lipids in an equatorial African lake: Constraints on the application of the TEX₈₆ palaeothermometer and BIT index in lacustrine settings. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 4232–4249
- De Jonge C, Hopmans E C, Stadnitskaia A, Rijpstra W I C, Hofland R, Tegelaar E, Damsté J S S. 2013. Identification of novel penta- and hexamethylated branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in peat using HPLC-MS², GC-MS and GC-SMB-MS. *Org Geochem*, 54: 78–82
- De Jonge C, Hopmans E C, Zell C I, Kim J H, Schouten S, Damsté J S S. 2014a. Occurrence and abundance of 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils: Implications for palaeoclimate reconstruction. *Geochim Cosmochim Acta*, 141: 97–112
- De Jonge C, Stadnitskaia A, Hopmans E C, Cherkashov G, Fedotov A, Damsté J S S. 2014b. *In situ* produced branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in suspended particulate matter from the Yenisei River, Eastern Siberia. *Geochim Cosmochim Acta*, 125: 476–491
- De Jonge C, Stadnitskaia A, Hopmans E C, Cherkashov G, Fedotov A, Streletskaia I D, Vasiliev A A, Damsté J S S. 2015. Drastic changes in the distribution of branched tetraether lipids in suspended matter and sediments from the Yenisei River and Kara Sea (Siberia): Implications for the use of brGDGT-based proxies in coastal marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 165: 200–225
- Ding S, Xu Y P, Wang Y H, He Y, Hou J Z, Chen L T, He J S. 2015. Distribution of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface soils of the Qinghai-Tibetan Plateau: Implications of brGDGTs-based proxies in cold and dry regions. *Biogeosciences*, 12: 3141–3151
- Günther F, Thiele A, Gleixner G, Xu B Q, Yao T D, Schouten S. 2014. 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. *Org Geochem*, 67: 19–30
- Günther F, Witt R, Schouten S, Mäusbacher R, Daut G, Zhu L P, Xu B Q, Yao T D, Gleixner G. 2015. Quaternary ecological responses and impacts of the Indian Ocean Summer Monsoon at Nam Co, Southern Tibetan Plateau. *Quat Sci Rev*, 112: 66–77
- Herzschuh U, Kramer A, Mischke S, Zhang C J. 2009. Quantitative climate and vegetation trends since the late glacial on the northeastern Tibetan Plateau deduced from Koucha Lake pollen spectra. *Quat Res*, 71: 162–171
- Herzschuh U, Kurschner H, Mischke S. 2006. Temperature variability and vertical vegetation belt shifts during the last similar to 50000 yr in the Qilian Mountains (NE margin of the Tibetan Plateau, China). *Quat Res*, 66: 133–146
- Huguet A, Grossi V, Belmahdi I, Fosse C, Derenne S. 2015. Archaeal and bacterial tetraether lipids in tropical ponds with contrasted salinity (Guadeloupe, French West Indies): Implications for tetraether-based environmental proxies. *Org Geochem*, 83–84: 158–169
- Kutzbach J E, Prell W L, Ruddiman W F. 1993. Sensitivity of Eurasian Climate to surface uplift of the Tibetan Plateau. *J Geol*, 101: 177–190
- Leipe C, Demske D, Tarasov P E, HIMPAC Project Members. 2014. A Holocene pollen record from the northwestern Himalayan lake Tso Moriri: Implications for palaeoclimatic and archaeological research. *Quat Int*, 348: 93–112
- Li X M, Liang J, Hou J Z, Zhang W J. 2015. Centennial-scale climate variability during the past 2000 years on the central Tibetan Plateau. *Holocene*, 25: 892–899
- Liu X D, Chen B D. 2000. Climatic warming in the Tibetan Plateau during recent decades. *Int J Climatol*, 20: 1729–1742
- Liu X Q, Yu Z T, Dong H L, Chen H F. 2014a. A less or more dusty future in the Northern Qinghai-Tibetan Plateau? *Sci Rep*, 4: 6672
- Liu Z H, Henderson A C G, Huang Y S. 2006. Alkenone-based reconstruction of late-Holocene surface temperature and salinity changes in Lake Qinghai, China. *Geophys Res Lett*, 33: L09707
- Liu Z Y, Zhu J, Rosenthal Y, Zhang X, Otto-Bliesner B L, Timmermann A, Smith R S, Lohmann G, Zheng W P, Elison Timm O. 2014b. The Holocene temperature conundrum. *Proc Natl Acad Sci USA*, 111: 3501–3505
- Loomis S E, Russell J M, Damste J S S. 2011. Distributions of branched GDGTs in soils and lake sediments from western Uganda: Implications for a lacustrine paleothermometer. *Org*

- Geochem, 42: 739–751
- Loomis S E, Russell J M, Eggermont H, Verschuren D, Damste J S S. 2014a. Effects of temperature, pH and nutrient concentration on branched GDGT distributions in East African lakes: Implications for paleoenvironmental reconstruction. *Org Geochem*, 66: 25–37
- Loomis S E, Russell J M, Heures A M, D'Andrea W J, Damste J S S. 2014b. Seasonal variability of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers (brGDGTs) in a temperate lake system. *Geochim Cosmochim Acta*, 144: 173–187
- Loomis S E, Russell J M, Ladd B, Street-Perrott F A, Damste J S S. 2012. Calibration and application of the branched GDGT temperature proxy on East African lake sediments. *Earth Planet Sci Lett*, 357: 277–288
- Lu H Y, Wu N Q, Liu K B, Zhu L P, Yang X D, Yao T D, Wang L, Li Q, Liu X Q, Shen C M, Li X Q, Tong G B, Jiang H. 2011. Modern pollen distributions in Qinghai-Tibetan Plateau and the development of transfer functions for reconstructing Holocene environmental changes. *Quat Sci Rev*, 30: 947–966
- Marcott S A, Shakun J D, Clark P U, Mix A C. 2013. A reconstruction of regional and global temperature for the past 11300 years. *Science*, 339: 1198–1201
- Mölg T, Maussion F, Scherer D. 2014. Mid-latitude westerlies as a driver of glacier variability in monsoonal High Asia. *Nat Clim Change*, 4: 68–73
- Naeher S, Peterse F, Smittenberg R H, Niemann H, Ziegler P K, Schubert C J. 2014. 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. *Org Geochem*, 66: 164–173
- Oksanen J, Blanchet F G, Kindt R, Legendre P, Minchin P R, O'Hara R B, Simpson G L, Solymos P, Stevens M H H, Wagner H. 2015. Package 'vegan', Community Ecology Package, R package version 2.2-1
- Pearson A, Pi Y D, Zhao W D, Li W J, Li Y L, Inskeep W, Perevalova A, Romanek C, Li S G, Zhang C L. 2008. Factors controlling the distribution of archaeal tetraethers in terrestrial hot springs. *Appl Environ Microbiol*, 74: 3523–3532
- Pearson E J, Juggins S, Talbot H M, Weckstrom J, Rosen P, Ryves D B, Roberts S J, Schmidt R. 2011. A lacustrine GDGT-temperature calibration from the Scandinavian Arctic to Antarctic: Renewed potential for the application of GDGT-paleothermometry in lakes. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 6225–6238
- Peterse F, Nicol G W, Schouten S, Damste J S S. 2010. Influence of soil pH on the abundance and distribution of core and intact polar lipid-derived branched GDGTs in soil. *Org Geochem*, 41: 1171–1175
- Peterse F, van der Meer J, Schouten S, Weijers J W H, Fierer N, Jackson R B, Kim J H, Damste J S S. 2012. Revised calibration of the MBT-CBT paleotemperature proxy based on branched tetraether membrane lipids in surface soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 96: 215–229
- Peterse F, Vonk J E, Holmes R M, Giosan L, Zimov N, Eglinton T I. 2014. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in Arctic lake sediments: Sources and implications for paleothermometry at high latitudes. *J Geophys Res*, 119: 1738–1754
- Powers L, Werne J P, Vanderwoude A J, Damsté J S S, Hopmans E C, Schouten S. 2010. Applicability and calibration of the TEX₈₆ paleothermometer in lakes. *Org Geochem*, 41: 404–413
- Powers L A, Johnson T C, Werne J P, Castaneda I S, Hopmans E C, Damsté J S S, Schouten S. 2005. Large temperature variability in the southern African tropics since the Last Glacial Maximum. *Geophys Res Lett*, 32: L08706
- Powers L A, Werne J P, Johnson T C, Hopmans E C, Damsté J S S, Schouten S. 2004. Crenarchaeotal membrane lipids in lake sediments: A new paleotemperature proxy for continental paleoclimate reconstruction? *Geology*, 32: 613–616
- Raymo M E, Ruddiman W F. 1992. Tectonic forcing of Late Cenozoic climate. *Nature*, 359: 117–122
- Schiemann R, Luthi D, Schar C. 2009. Seasonality and interannual variability of the westerly jet in the Tibetan Plateau region. *J Clim*, 22: 2940–2957
- Schoon P L, de Kluijver A, Middelburg J J, Downing J A, Damste J S S, Schouten S. 2013. Influence of lake water pH and alkalinity on the distribution of core and intact polar branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) in lakes. *Org Geochem*, 60: 72–82
- Schouten S, Hopmans E C, Damste J S S. 2013. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. *Org Geochem*, 54: 19–61
- Schouten S, Hopmans E C, Schefuß E, Damste J S S. 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: A new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth Planet Sci Lett*, 204: 265–274
- Shanahan T M, Hughen K A, Van Mooy B A S. 2013. Temperature sensitivity of branched and isoprenoid GDGTs in Arctic lakes. *Org Geochem*, 64: 119–128
- Sun Q, Chu G Q, Liu M M, Xie M M, Li S Q, Ling Y, Wang X H, Shi L M, Jia G D, Lü H Y. 2011. Distributions and temperature dependence of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in recent lacustrine sediments from China and Nepal. *J Geophys Res*, 116: G01008
- Tian L D, Masson-Delmotte V, Stievenard M, Yao T D, Jouzel J. 2001. Tibetan Plateau summer monsoon northward extent revealed by measurements of water stable isotopes. *J Geophys Res*, 106: 28081–28088
- Tian L D, Yao T D, MacClune K, White J W C., Schilla A, Vaughn

- B, Vachon R, Ichiyanagi K. 2007. Stable isotopic variations in west China: A consideration of moisture sources. *J Geophys Res*, 112: D10112
- Tierney J E, Russell J M. 2009. Distributions of branched GDGTs in a tropical lake system: Implications for lacustrine application of the MBT/CBT paleoproxy. *Org Geochem*, 40: 1032–1036
- Tierney J E, Russell J M, Eggermont H, Hopmans E C, Verschuren D, Damsté J S S. 2010. Environmental controls on branched tetraether lipid distributions in tropical East African lake sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 4902–4918
- Tierney J E, Schouten S, Pitcher A, Hopmans E C, Damsté J S S. 2012. Core and intact polar glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) in Sand Pond, Warwick, Rhode Island (USA): Insights into the origin of lacustrine GDGTs. *Geochim Cosmochim Acta*, 77: 561–581
- Wang H Y, Liu W G, Zhang C L. 2014a. 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*, 11: 6755–6768
- Wang H Y, Dong H L, Zhang C L, Jiang H C, Liu Z H, Zhao M X, Liu W G. 2015. Deglacial and Holocene archaeal lipid-inferred paleohydrology and paleotemperature history of Lake Qinghai, northeastern Qinghai-Tibetan Plateau. *Quat Res*, 83: 116–126
- Wang H Y, Liu W G, Zhang C L, Wang Z, Wang J X, Liu Z H, Dong H L. 2012. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface sediments of Lake Qinghai and surrounding soil. *Org Geochem*, 47: 78–87
- Wang J B, Zhu L P, Daut G, Ju J T, Lin X, Wang Y, Zhen X L. 2009. Investigation of bathymetry and water quality of Lake Nam Co, the largest lake on the central Tibetan Plateau, China. *Limnology*, 10: 149–158
- Wang R L, Zheng M P. 1997. Occurrence and environmental significance of long-chain alkenones in Tibetan Zabuye Salt Lake, SW China. *Int J Salt Lake Res*, 6: 281–302
- Weber Y, De Jonge C, Rijpstra W I C, Hopmans E C, Stadnitskaia A, Schubert C J, Lehmann M F, Damsté J S S, Niemann H. 2015. Identification and carbon isotope composition of a novel branched GDGT isomer in lake sediments: Evidence for lacustrine branched GDGT production. *Geochim Cosmochim Acta*, 154: 118–129
- Weijers J W H, Schouten S, Hopmans E C, Geenevasen J A, David O.R.P, Coleman J M, Pancost R D, Damsté J S S. 2006a. Membrane lipids of mesophilic anaerobic bacteria thriving in peats have typical archaeal traits. *Environ Microbiol*, 8: 648–657
- Weijers J W H, Panoto E, van Bleijswijk J, Schouten S, Rijpstra W I C, Balk M, Stams A J M, Damsté J S S. 2009. Constraints on the biological source(s) of the orphan branched tetraether membrane lipids. *Geomicrobiol J*, 26: 402–414
- Weijers J W H, Schouten S, Spaargaren O C, Damsté J S S. 2006b. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: Implications for the use of the TEX₈₆ proxy and the BIT index. *Org Geochem*, 37: 1680–1693
- Weijers J W H, Schouten S, van den Donker J C, Hopmans E C, Damsté J S S. 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 703–713
- Woltering M, Werne J P, Kish J L, Hicks R, Damsté J S S, Schouten S. 2012. Vertical and temporal variability in concentration and distribution of thaumarchaeotal tetraether lipids in Lake Superior and the implications for the application of the TEX₈₆ temperature proxy. *Geochim Cosmochim Acta*, 87: 136–153
- Wu X, Dong H L, Zhang C L, Liu X Q, Hou W G, Zhang J, Jiang H C. 2013. Evaluation of glycerol dialkyl glycerol tetraether proxies for reconstruction of the paleo-environment on the Qinghai-Tibetan Plateau. *Org Geochem*, 61: 45–56
- Wuchter C, Schouten S, Coolen M J, Damsté J S S. 2004. Temperature-dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX₈₆ paleothermometry. *Paleoceanography*, 19: PA4028
- Xie S C, Pancost R D, Chen L, Evershed R P, Yang H, Zhang K X, Huang J H, Xu Y D. 2012. Microbial lipid records of highly alkaline deposits and enhanced aridity associated with significant uplift of the Tibetan Plateau in the Late Miocene. *Geology*, 40: 291–294
- Yang H, Lu X X, Ding W H, Lei Y Y, Dang X Y, Xie S C. 2015. The 6-methyl branched tetraethers significantly affect the performance of the methylation index (MBT') in soils from an altitudinal transect at Mount Shennongjia. *Org Geochem*, 82: 42–53
- Yang H, Pancost R D, Dang X Y, Zhou X Y, Evershed R P, Xiao G Q, Tang C Y, Gao L, Guo Z T, Xie S C. 2014a. Correlations between microbial tetraether lipids and environmental variables in Chinese soils: Optimizing the paleo-reconstructions in semi-arid and arid regions. *Geochim Cosmochim Acta*, 126: 49–69
- Yang H, Pancost R D, Tang C Y, Ding W H, Dang X Y, Xie S C. 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. *Org Geochem*, 66: 70–79
- Yang W, Yao T D, Guo X F, Zhu M L, Li S H, Kattel D B. 2013. Mass balance of a maritime glacier on the southeast Tibetan Plateau and its climatic sensitivity. *J Geophys Res*, 118: 9579–9594
- Yao T D, Masson-Delmotte V, Gao J, Yu W S, Yang X X, Risi C, Sturm C, Werner M, Zhao H B, He Y, Ren W, Tian L D, Shi C M, Hou S G. 2013. A review of climatic controls on $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation over the Tibetan Plateau: Observations and simulations. *Rev Geophys*, 51: 525–548

- Yao T D, Thompson L, Yang W, Yu W S, Gao Y, Guo X J, Yang X X, Duan K Q, Zhao H B, Xu B Q, Pu J C, Lu A X, Xiang Y, Kattel D B, Joswiak D. 2012. Different glacier status with atmospheric circulations in Tibetan Plateau and surroundings. *Nat Clim Change*, 2: 663–667
- Zech R, Gao L, Tarozi R, Huang Y. 2012. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in Pleistocene loess-paleosol sequences: Three case studies. *Org Geochem*, 53: 38–44
- Zhao C, Liu Z H, Rohling E J, Yu Z C, Liu W G, He Y X, Zhao Y, Chen F H. 2013. Holocene temperature fluctuations in the northern Tibetan Plateau. *Quat Res*, 80: 55–65
- Zhu L P, Lü X M, Wang J B, Peng P, Kasper T, Daut G, Haberzettl T, Frenzel P, Li Q, Yang R M, Schwalb A, Mäusbacher R. 2015. Climate change on the Tibetan Plateau in response to shifting atmospheric circulation since the LGM. *Sci Rep*, 5: 13318
- Zink K G, Vandergoes M J, Mangelsdorf K, Dieffenbacher-Krall A C, Schwark L. 2010. Application of bacterial glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) to develop modern and past temperature estimates from New Zealand lakes. *Org Geochem*, 41: 1060–1066