评 述

生物有机指标在气候和环境变化研究中的应用进展专题

中国边缘海环境中 GDGT 的研究进展

葛黄敏^{①②}, 张传伦^{②*}^① 上海海洋大学深渊科学技术研究中心, 上海深渊科学技术研究中心, 上海 201306;^② 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

* 通讯作者, E-mail: archaeazhang_l@tongji.edu.cn

收稿日期: 2015-08-19; 接受日期: 2015-10-30; 网络版发表日期: 2016-03-24

上海深渊科学技术研究中心筹建项目(编号: 14DZ2250900)、上海叔同深渊科学技术专项基金会和上海海洋大学学科建设联合资助项目(编号: HAST-S-2015-01)、国家重点基础研究计划项目(编号: 2013CB955703)及国家自然科学基金南海深部计划项目(批准号: 91028005, 91428308)资助

摘要 甘油二烷基甘油四醚(glycerol dialkyl glycerol tetraethers, GDGTs)作为古菌和细菌的生物标志物, 广泛存在于陆地(土壤、泥炭、石笋、湖泊、河流和热泉等)和海洋环境中. 近年来, 基于这些化合物的环境指标(如表层海水温度指标 TEX₈₆, 陆源输入指标 BIT, 平均大气温度指标 MBT/CBT)已经被广泛应用于大洋和陆相环境, 成为研究古环境和生物地球化学过程强有力的工具. 相对而言, 这些指标在边缘海尚未得到充分应用, 主要是由于边缘海沉积环境复杂、物源多样且受人类活动影响. 本文总结了已发表的关于中国边缘海(南海、东海和黄海)及主要大河河口(珠江口和长江口)的 GDGTs 研究结果, 以更好地理解 GDGTs 及相关环境指标在中国边缘海的分布特征和应用潜力.

关键词 GDGT, TEX₈₆, MBT/CBT, BIT, 中国边缘海

1 引言

作为海洋中重要的生命形式, 海洋微生物在海洋碳循环中扮演着重要角色. 过去20多年的研究表明, 海洋浮游古菌广泛分布于全球海洋环境, 构成了海洋原核生物的主要成分. 这一生物群体种类繁多, 代谢类型多样化, 在海洋生态的物质循环、能量交换和信息传递中起着至关重要的作用(Fuhrman等, 1992; Karner等, 2001; Herndl等, 2005; Könneke等, 2005; Francis等, 2005; DeLong等, 2006; Agogue等,

2008; Hatzenpichler等, 2008; Martens-Habbenha等, 2009).

古菌和细菌细胞膜结构在维持生物功能和记录环境变化上发挥了重要作用, 典型的细胞膜由脂类和蛋白质组成, 其中极性脂类(Intact Polar Lipids, IPLs)主要由三部分组成: 极性头(polar headgroups), 甘油脊(glycerol backbones)及中心脂(Core Lipids, CLs)(图1). IPLs通常不稳定, 在微生物死后会快速降解, 转化为更为稳定的CLs, 进而在各种环境载体(比如海底沉积物)中长期保存(Lipp等, 2008; Pitcher等,

中文引用格式: 葛黄敏, 张传伦. 2016. 中国边缘海环境中 GDGT 的研究进展. 中国科学: 地球科学, 46: 473–488. doi: 10.1360/07SCES-2015-0133

英文引用格式: Ge H M, Zhang C L. 2016. Advances in GDGT research in Chinese Marginal Seas: A review. Science China Earth Sciences, 59, doi: 10.1007/s11430-015-5242-z

图1 膜脂结构示意图及三大生命域的典型膜脂结构

2009; Kuypers等, 2001).

作为一种典型的中心脂, 甘油二烷基甘油四醚 (Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers, GDGTs) 广泛分布于海洋和陆地环境中 (Schouten等, 2000, 2013a). 其中, 古菌膜脂类化合物 (isoprenoid GDGTs, iso-GDGTs) 的碳链骨架具有独特的类异戊烯烃结构, 且与甘油分子以醚键形式相连, 而目前已知的细菌 (如酸杆菌) 膜脂类化合物 (branched GDGTs, brGDGTs) 的碳链骨架均是链烷烃结构, 且与甘油分子以酯键形式相连. Iso-GDGTs 包含多种化合物, 主要含有 0~4 个五元环, 但在某些情况也会含有 4~6 个五元环, 而泉古菌醇 (crenarchaeol) 具有 4 个五元环和 1 个六元环, 是一个独特的 GDGT 化合物, 通常认为是海洋奇古菌的标志物 (DeLong等, 1998; Schouten等, 2000, 2002; Pearson等, 2001; Sinninghe Damsté等, 2002; Zhang等, 2003). BrGDGTs 根据碳链上的甲基数可分为三类, 其中每一类又可根据五元环数目分为三小类, 通常被认为是土壤细菌的生物标志物 (Schouten等, 2000, 2002, 2013a; Hopmans等, 2004; Weijers等, 2006a, 2006b; Zhang等, 2012; Hedlund等, 2013; Li等, 2014) (图2).

通过对海洋、陆地、湖泊和河流等环境中的 iso-GDGTs 和 brGDGTs 进行研究, 研究人员发现它们

的结构形式, 环境丰度和时空分布包含了丰富的环境信息, 由此提出了一系列的环境指标 (参考 Pearson 和 Ingalls, 2013; Schouten等, 2013a). 例如 iso-GDGTs 的平均五元环数与古菌的生长温度有明显的相关性 (Schouten等, 2002, 2013a; Wuchter等, 2004; Kim等, 2008, 2010). Schouten等 (2002) 研究了全球 44 个大洋表层沉积物的 iso-GDGTs, 发现其五元环数目与年平均表层海水温度 (SST) 有良好的线性关系, 由此建立了表征 SST 的指标 TEX_{86} (TEtraether index of tetraethers consisting of 86 carbons) (Schouten等, 2002), 随后研究人员通过对不同环境体系开展研究, 逐步完善了 TEX_{86} -SST 的全球和区域校正公式 (Kim等, 2008, 2010; Trommer等, 2009; Jia等, 2012; Tierney 和 Tingley, 2014).

然而, 随着 TEX_{86} 指标的广泛应用, 越来越多的问题暴露出来. 特别是关于这一指标到底反映何种温度信号, 争议不断, 例如 TEX_{86} 在开放大洋反映的是年平均 SST (Huguet等, 2006a; Blaga等, 2011; Zhu等, 2011), 还是夏季 SST (Leider等, 2010; Castañeda等, 2010; Shintani等, 2011)? TEX_{86} 在边缘海/近海区反映的是年平均 SST (Zhu等, 2011), 季节性 SST (Leider等, 2010; Wei等, 2011; Ge等, 2013; Lü等, 2014), 又或者是次表层水体温度 (Ingalls等, 2006;

图2 常见古菌和细菌 GDGTs 的分子结构和质荷比(质量与电荷数的比值)

Huguet等, 2007; Lopes dos Santos等, 2010; Richey等, 2010; Jia等, 2012; Kim等, 2012b; Nakanishi等, 2012; Li D W等, 2013)?

一系列的因素可能导致 TEX_{86} 温度指标出现偏差, 包括古菌群落在海洋表层和深层、以及季节性的差异, 各种GDGTs化合物在沉降、水体和沉积物中的分解和保存差异等(Turich等, 2007; Wei等, 2011; Yamamoto等, 2012; Pearson和Ingalls, 2013; Schouten等, 2013a), 具体来说, 包括混合层以下原位自生GDGTs的增加(Karner等, 2001; Herndl等, 2005; Agogue等, 2008; Reinthaler等, 2010; Sinninghe Damsté等, 2002; Lengger等, 2014), 浮游奇古菌季节性的增长(Leider等, 2010; Wei等, 2011; Ge等, 2013; Yang等, 2013; Zhang等, 2013; Lü等, 2014; Park等, 2014), 不同水深的浮游奇古菌和广古菌在生态学上的差异性及海洋广古菌合成GDGTs的可能性(Turich等, 2007; Lincoln等, 2013; Wang等, 2015a, 2015b), 沉积物的再悬浮、搬运和沉积, 以及选择性沉降等(Huguet等, 2009; Zhu等, 2011; Lengger等, 2013,

2014). 此外, 在近岸海域, 河流输入的iso-GDGTs也可能使 TEX_{86} 出现偏差, 这一影响可以通过陆源输入指标BIT(Branched vs Isoprenoid Tetrether)进行评估(Weijers等, 2006a; Zhu等, 2011).

Hopmans等(2004)对全球海洋、湖泊和土壤样品进行了研究, 发现海洋沉积物以iso-GDGTs为主, 而土壤以brGDGTs为主, 由此提出了一个陆源输入指标, 即BIT(Branched vs Isoprenoid Tetrether), 用于指示水体环境中土壤有机碳的贡献(Sinninghe Damsté等, 2002; Hopmans等, 2004; Schouten等, 2002; Weijers等, 2006a, 2007). BIT在开放大洋接近于0, 在土壤环境中则近乎于1, 在边缘海和湖泊等环境中, 由于海陆物质的混合, BIT值介于0~1. 因此, BIT值越高, 说明陆源输入对水体中有机质的贡献量越大, 反之, 则说明水体环境受陆源物质影响越小(Hopmans等, 2004; Herfort等, 2006; Weijers等, 2006a; Walsh等, 2008; Schouten等, 2013a). 尽管BIT指标自提出后得到了广泛的应用, 然而有研究表明水体中也存在原位生产的brGDGTs(Peterse等, 2009; Zhu等, 2011;

Kim等, 2012b; Zell等, 2013; Tierney和Russell, 2009; Bechtel等, 2010; Wang等, 2012; Sinninghe Damsté等, 2009; Tierney等, 2010; Zhang等, 2012; Hedlund等, 2013; Zhang等, 2013), 且在由陆到海的输入过程中, 土壤来源的brGDGTs可能经历不同程度的降解, 进而影响BIT指标的准确性(Weijers等, 2007; Zhang等, 2012; Zhu等, 2011; Kim等, 2012a; Zhou等, 2014).

基于brGDGTs的环境指标还包括甲基化指标MBT(methylation of branched tetraethers)和环化指标CBT(cyclization of branched tetraethers), 其中CBT可以反映土壤的pH变化, 而MBT/CBT相结合可用来重建平均大气温度MAT(Weijers等, 2007; Peterse等, 2012). 对于不同的沉积环境, 该温度指标的校正公式有所区别(Sun等, 2011; Weijers等, 2007a; Peterse等, 2012).

MBT/CBT指标已广泛应用于土壤环境(Weijers等, 2007; Peterse等, 2010), 湖泊环境(Tyler等, 2010; Fawcett等, 2011), 以及有大量陆源输入的浅海环境(Rueda等, 2009; Zhu等, 2011; Ge等, 2013, 2014). 但是在浅海, 尤其是有大河输入的边缘海(例如中国东海), 河流原位产生的brGDGTs以及河流流经的不同气候环境区域所带来的混合信号都会干扰该指标的应用(Weijers等, 2007; Blaga等, 2010; Zhu等, 2011; Schouten等, 2013a; Zhou等, 2014). 此外, 随着2D液相色谱检测技术的发展, 含6个甲基的brGDGTs可以有效地从含5个甲基的brGDGTs中分离出来, 暗示MAT可能只跟MBT相关, 而跟CBT无关(De Jonge等, 2013; Yang等, 2015), 这可能是造成之前研究中MAT误差较大的原因(5°C , R^2 约等于0.5), 分析技术的提高也可能会引起brGDGT新一轮的研究热潮.

中国边缘海(CMS)的GDGT研究起步较晚, 但发展很快(Wei等, 2011; Shintani等, 2011; Sun等, 2011; Jia等, 2012; Strong等, 2012; Ge等, 2013, 2014; Li D W等, 2013; Yamamoto等, 2013; Zhu等, 2011, 2013; Zhang等, 2012; Fan等, 2014; Lü等, 2014; Wu等, 2014; Xie等, 2014; Xing等, 2014; Xu等, 2014; Zhou等, 2014; Dong等, 2015a, 2015b; Wang等, 2015a, 2015b; 葛黄敏等, 2016). 这些研究涵盖了关于CMS的大量表层沉积物、水体和柱状沉积物的研究(图3), 本次工作对这些研究结果进行初步总结, 评估GDGT的丰度和分布特征, 及相关环境指标在CMS的适用性.

2 中国边缘海简介

中国边缘海(从南向北依次包括南海、东海和黄海)共跨越40个纬度, 包括温带、亚热带和热带海洋(图3). 这些海域无论是陆源物质供给, 还是海洋生产力, 都存在明显的纬向和垂向上的差异, 其沉积物也因此保存了丰富的气候和海平面变化、洋流活动、沉积演化及生物地球化学过程等信息, 为建立海-陆-气相互作用(欧亚大陆与西太平洋)模型, 提供了珍贵的研究材料(Driscoll等, 2000).

从古环境角度来说, CMS记录了第四纪冰期-间冰期旋回, 海平面波动和海洋环流变化, 以及全球性快速气候变化, 例如新仙女木事件YD(参考Wang和Li, 2009). 作为欧亚大陆和西太平洋之间最大的边缘海, 南海的年平均气温在 $25\sim 29^{\circ}\text{C}$, 受东亚冬季风(East Asian Winter Monsoon, EAWM)影响显著, 对环境变化敏感, 是研究海陆相互作用的绝佳海域(Wang和Li, 2009). 相对来说, 中国东部海岸(包括渤海、黄海和东海)则发育了宽广的大陆架, 并接收大量河流带来的陆源物质(长江, 黄河为主, 中国大陆、台湾岛和朝鲜半岛的诸多小河流为辅), 是典型的受控于大型河流输入影响的大陆架边缘海体系(Liu等, 2007). 晚第四纪以来该区域的海陆作用强烈, 发育了全球罕见的沉积物输送和沉积体系, 具体来说, 在新生代地质构造运动、季风气候与台风、人类活动等多重因素影响下, 该海区发育两类陆源物质入海的源汇体系, 分别是以长江、黄河为代表的“大河-大三角洲-宽广陆架-强烈人类活动影响”的源汇体系, 和以台湾与浙闽沿岸小河流为代表的“小河流-瞬时大通量-极端气候影响-快速物质转换”的源汇体系(Liu等, 2007).

3 中国边缘海的 GDGT

3.1 表层和柱状沉积物中 GDGT 的丰度和分布特征

在南海北部表层沉积物中, iso-GDGTs的浓度(单位 ng/g 沉积物干重, 统一缩写为 ng/g dsw)随水深增加, 分布范围在 $200\sim 1300\text{ng/g dsw}$, 而brGDGTs在所有站位中都保持较低的浓度($20\sim 60\text{ng/g dsw}$)(Wei等, 2011; Jia等, 2012; Ge等, 2013; Zhou等, 2014). Iso-

图3 中国大陆和边缘海地形图

CMS 包括南海、东海和黄海, 渤海为内陆海. 中国三大河流为珠江、长江和黄河. 其中, 已开展 GDGT 研究的站点如下: 红点代表柱状沉积物, 黑点阴影代表南海(Wei 等, 2011; Strong 等, 2012; Jia 等, 2012; Ge 等, 2013)和东部陆架海(Zhu 等, 2011; Lü 等, 2014; Xing 等, 2014; Fan 等, 2014)的表层沉积物和水体样品

GDGTs以GDGT-0(Ge等, 2013, 16~23%; Jia等, 2012, (19±3)%; Zhou等, 2014, 14~19%)和crenar- chaeol(Ge 等, 2013, 57~69%; Jia等, 2012, (62±3)%; Zhou等, 2014, 39~47%)为主, 根据水深显示出不同的变化特征(图4). 具体来说, 当水深<100m时, GDGT-0和 crenarchaeol的相对丰度随水深小幅度降低, 当水深位于1000~3000m时, 两者在一定幅度内波动, 而当水深>3000m时, 两者呈现相反的变化趋势, GDGT-0随水深减少, crenarchaeol随水深增加. 鉴于不同实验室LC-MS所测数据的偏差(Schouten等, 2013b), 本综述旨在抛砖引玉, 在有限的条件下总结出GDGT在CMS的丰度和分布特征.

在南海南部柱状沉积物中, iso-GDGTs的浓度分

布在200~2000ng/g dsw, 也以GDGT-0和crenar- chaeol为主要组成, 而brGDGTs的浓度则分布在20~160ng/g dsw, 间冰期时出现高值(Dong等, 2015a).

中国东部陆架海的表层及柱状沉积物中的iso- GDGTs也以GDGT-0和crenar- chaeol为主(60~96%), 其他组分所占比重在不同环境中均呈现持续低值(Zhu等, 2011; Lü等, 2014; Ge等, 2014)(图4). 此外, Zhu等(2011)发现源于产甲烷古菌的GDGTs在河流相表层沉积物样品中含量显著, 而在东海陆架则几近消失, 在上升流区域(例如黄海中部, 长江口) iso-GDGTs也呈现高值, 表明营养盐是影响古菌群落活动的主要因素之一(Mollenhauer等, 2007, 2008; Kim等, 2008; Schouten等, 2008; Shah等, 2008; Ge等,

图4 表层沉积物中总 iso-GDGTs、brGDGTs、GDGT-0 和 crenarchaeol 的浓度((a), (b))以及表层沉积物中 GDGT-0 和 crenarchaeol 在总 iso-GDGTs 的相对丰度((c), (d))

(a) 南海(数据来源于 Ge 等, 2013; Zhou 等, 2014); (b) 东部陆架海(数据来源于 Lü 等, 2014; Zhou 等, 2014); (c) 南海(数据来源于 Jia 等, 2012; Ge 等, 2013; Zhou 等, 2014); (d) 东部陆架海(数据来源于 Lü 等, 2014; Zhou 等, 2014)

2014). Lü等(2014)在东部陆架海的表层沉积物中发现无环的GDGT-0在高纬度地区含量偏高, 而有环的其他GDGTs, 例如crenarchaeol则显示相反的变化趋势。

Zhu等(2011)认为河口约95%的brGDGTs在进入东海之前就已经被降解, 而Lü等(2014)和Ge等(2014)则发现无环的brGDGTs(brGDGT-I+brGDGT-II+brGDGT-III)明显高于有环的brGDGTs(例如brGDGT-Ib, brGDGT-Ic)。上述发现为了解GDGTs在CMS的分布特征提供了基础, 有助于更好地理解和应用GDGTs指标进行古环境和古气候重建。

3.2 中国边缘海的 GDGTs 来源

在中国边缘海, iso-GDGTs主要来自海洋奇古菌, 少部分来自海洋广古菌, 而陆相生成的iso-GDGTs很少, 这可能是与陆相GDGT运输过程的降解作用有关(参考Zhu等, 2011)。相比iso-GDGTs, brGDGTs的来

源要更为复杂。在南海表层沉积物中, brGDGTs以陆源输入为主, 浓度梯度未随水深出现明显变化, 可能是由于: (1) 陆源brGDGTs在前期搬运过程(陆地-河流-入海口)中经历了大幅度的降解(参考Zhu等, 2011), 只有很少一部分能够到达近海, 因此其分布未出现明显的离岸降低趋势; (2) 水体原位产生的brGDGTs的贡献(Zhu等, 2011; Zhang等, 2012; Zhou等, 2014), 弥补了陆源brGDGTs在入海过程中的降解损耗。Zhu等(2011)发现从长江输入的陆源brGDGTs主要沉降在河口湾区域, 这一点得到Hu等(2012)的验证, 他们发现通过长江输入的陆源悬浮有机物主要集中在东海沿岸的泥质沉积区。以上结论与邻近海域的研究结果基本一致。例如, Wu等(2014)对黄河下游的表层沉积物开展研究, 发现brGDGTs主要源于陆相环境, 且受黄土高原风化作用影响显著, 而iso-GDGTs则主要源于水体自生。Park等(2014)在楚

科奇海和白令海发现了不同来源的brGDGTs, 解释为陆相土壤和水体自生两种来源. 目前只知道这一贡献量很有限, 不会影响brGDGTs相关环境指标的应用, 但还缺乏定量分析.

3.3 Iso-GDGTs 和 brGDGTs 耦合所指示的环境意义

在CMS的表层沉积物中, iso-GDGTs和brGDGTs呈现出显著的耦合关系(R^2 : 0.7~0.9, $P<0.001$; 图5)

图 5 Iso-GDGTs 和 brGDGTs 在南海(a)、东海(b)和黄海(c)的耦合关系

(a) 数据来源于 Dong 等(2015a); (b) 数据来源于 Ge 等(2016); (c) 数据来源于 Ge 等(2014)

(Ge等, 2014; Dong等, 2015a), 该结果与Fietz等(2012)在全球尺度上的结果一致(R^2 : 0.57~0.99, $P<0.01$). 这种耦合性通常被认为是GDGTs的混合型来源所致, 但在CMS可能与海流活动、陆源输入及古菌群落随营养盐的变化相关(Ge等, 2014, 2016)

目前有两种假说解释iso-GDGTs和brGDGTs的耦合关系: (1) 陆源输入不仅带来了brGDGTs, 也带来营养盐(例如铵盐), 会提高海洋古菌的生物量, 产生更多的iso-GDGTs; (2) 陆源营养盐的输入也可能刺激海洋里产生brGDGTs的微生物群落的活跃性. 至于何种机制起主导作用还需要更多工作来验证.

4 GDGT 指标在中国边缘海的应用

4.1 TEX₈₆-SST

古温度是恢复海气作用、气候变化和海洋动力过程的重要指标, 基于iso-GDGTs的TEX₈₆是古温度重建的一个重要手段(Schouten等, 2002, 2013a), 然而, 相较于传统的SST指标($\delta^{18}\text{O}$, U^{K}_{37})及卫星实测SST, TEX₈₆指标具有明显的不确定性(Huguot等, 2006a, 2006b; Rueda等, 2009; Mutterlose等, 2010; Harada等, 2012; Zhu等, 2011; Hu等, 2012; Fallet等, 2012). 以CMS为例, 在南海深部, 大多研究认为代表年平均SST(Wei等, 2011; Ge等, 2013; Zhang等, 2013), 也有研究认为反映的是夏季SST(Shintani等, 2011), 或者次表层海水温度(Jia等, 2012; Li D W等, 2013; Dong等, 2015a, 2015b). 在南海近岸区, TEX₈₆-SST值偏低, 被解释为冬季SST(Wei等, 2011; Ge等, 2013; Zhang等, 2013), 近来又有新的研究表明珠江口沉积物样品中检测到的TEX₈₆-SST低值可能是因为GDGTs来源于MG II广古菌(Wang等, 2015a, 2015b), 而非通常以为的海洋奇古菌, 这些发现对TEX₈₆指标指示SST提出了挑战. 同样, TEX₈₆-SST在中国东部陆架海的解释也存在争议, 包括年平均SST(Zhu等, 2011), 夏季SST(Lü等, 2014), 以及冬季SST(Ge等, 2014). 引起TEX₈₆在CMS应用偏差的原因包括不同海域的洋流系统、古菌群落活动的空间性和季节性特征等. 因此, 该指标在CMS需谨慎使用.

从全球角度来说, Herfort等(2006)对北海表层沉积物进行研究, 发现TEX₈₆-SST值跟冬季SST吻合, 解释为冬季时生产力下降, 缺少竞争, 古菌群落活动

活跃所致. Turich等(2007)则认为温度不是影响GDGTs组成和化学结构的唯一因素, 海洋环境、营养盐浓度和古菌群落喜好等也是干扰因素. Trommer等(2009)通过研究红海的沉积物发现TEX₈₆跟SST并不成线性关系, 对全球性的校正公式(Schouten等, 2002)提出质疑.

以上全球范围内出现的TEX₈₆指标应用分歧表明, 未来需要更多工作从分子生物学角度及有机化学角度对上述过程中的古菌及GDGTs的环境感应特征进行探究, 以更好地建立环境指标并准确用于古环境和现代过程重建.

4.2 MBT/CBT-MAT

用海洋沉积物来反演陆相气候变化, 受控于很多因素, 在CMS开展的一系列基于brGDGTs的MBT/CBT指标恢复MAT的研究工作证实了这一说法.

Strong等(2012)通过研究珠江口的样品发现, MBT/CBT-MAT分布在16.1~18.6℃, 低于珠江下游流域的温度(19~23℃, Chen等, 1999; Wu等, 2009), 更接近于上游流域(16~18℃, Ye和Liu, 2005), 他们因此认为珠江口的大部分有机物来源于上游地区土壤和河岸的剥蚀作用.

Dong等(2015a)在南海南部的沉积物研究中发现MBT/CBT-MAT在间冰期(4~16℃, 平均值~5.3℃)时温度反而低于冰期(11~16℃, 平均值~13.5℃), 对此他们解释为间冰期时, MBT/CBT-MAT低值反映的是底层水的温度, brGDGTs主要源于海相自生, 而冰期时海平面偏低导致陆源输入明显增加, MBT/CBT-MAT高值则反映了陆相温度信号.

Zhu等(2011)发现CBT和MBT在长江口的表层沉积物中, 存在小范围波动(分别为0.31~0.38和0.34~0.39), 在东海陆架, MBT值略高, 且波动更明显(约0.37~0.51), 而CBT值则朝海方向递减(约0.01~0.48). MBT/CBT-MAT在长江河口沉积物中反映的温度(8.8±0.8℃是上游的温度信号(4~10℃), 而非中下游(14~18℃). 对此, Ge等在南黄海(2014)和东海(2016)的研究则认为MBT/CBT指标在东部陆架海可分别用于指示黄河和长江中下游的大气温度.

Wu等(2014)把GDGT研究从黄河流域扩展到黄河河口及黄海海岸带, 结果表明, MBT值从黄河(0.25~0.35)到现代河口湾(0.28~0.32)及旧河口湾

(0.28~0.40), 再到海岸带(0.34~0.39)呈现递增趋势, 而MBT/CBT-MAT($\sim 11^\circ\text{C}$)在这一切面上则跟黄河中游盆地的平均大气温度一致, 符合黄土高原是黄河沉积物的主要来源这一事实。

总的来说, MBT/CBT-MAT在CMS显示了作为陆源环境指标的潜力, 而MBT/CBT-MAT与 TEX_{86} -SST这两个温度指标之间的耦合作用, 也是值得深入探索的方向。

4.3 BIT

尽管被定义为陆源输入指标, BIT在CMS未能真实地反映源于陆相环境brGDGTs含量的变化。在南海北部表层沉积物样品中, BIT值分布在0.03~0.25(Jia等, 2012; Ge等, 2013), 在长江到东海的表层沉积物中, BIT值则从河流相的高值(0.93~0.96)快速降低到河口湾相的低值(~ 0.15), 而到东海大陆架中部则维持极低值(0.04~0.08), 内陆架的分布特征表现为沿着海岸线为0.2~0.25, 且随水深降低。上述变化规律可能源于降解作用, 而海相自生的brGDGTs则也可能存在于开放大陆架(Zhu等, 2011)。东部陆架海的表层沉积物中, 除了水深 $<18\text{m}$ 或低氧区的BIT值相对较高外, 其他站位的样品均偏低(0.02~0.29)(Lü等, 2014)。Wu等(2014)发现黄河下游以及现代河口区的BIT值(0.8 ± 0.1)高于旧河口(0.59 ± 0.12)和海岸带(0.36 ± 0.14), 表明陆源物质离岸越远, 输入越少。

BIT值在CMS的柱状沉积物中也表现复杂, 在南海南部, Dong等(2015a)发现BIT值在过去18万年的沉积记录中波动明显, 其中MIS(氧同位素分期)1和MIS 5中很低(~ 0.05), 在MIS 3中略高(~ 0.3), 且BIT跟海平面呈反相变化, 这一点与Ge等(2016)所得结果一致。Sluijs等(2011)也发现在间冰期时, 海平面上升, 研究站位距离河口更远, BIT值偏低。关于南黄海的柱状沉积物的研究则发现, BIT值分布在0.14~0.31, 主要受crenarchaeol影响, 而非brGDGT(Ge等, 2014)。

5 GDGT 指标在中国边缘海的环境指示意义

5.1 南海的温盐环流变化

南海上层水温度的垂向梯度受厄尔尼诺-南方涛动以及东亚季风的影响, 表现为温跃层深度的变化, 一般利用表层及次表层的浮游有孔虫的属种分

析、转换函数及氧同位素变化来反演温跃层的变化(Jian等, 2009)。

Jia等(2012)研究了南海表层沉积物, 发现相比表层海水(0~30m)的年平均温度, $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ 与次表层水体(30~125m)的年平均温度更为接近, 因此提出 U_{37}^{K} (反映0~30m混合层温度)和 $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ (反映30~125m次表层温度)的温度差值($\Delta T_{\text{Alkenone-GDGT}}$)可用于重建南海温跃层的变化。Li D W等(2013)据此重建了南海北部356ka BP的沉积记录, 发现 $\Delta T_{\text{Alkenone-GDGT}}$ 在间冰期时高值, 冰期时相对低值, 解释为东亚冬季风的影响, 即东亚冬季风越强, 混合层越深, $\Delta T_{\text{Alkenone-GDGT}}$ 值越小。Dong等(2015b)也利用该指标重建了南海南部18万年以来温跃层深度的演化, 呈现冰期浅、间冰期深的规律。他们认为南海南部上层水体结构主要受东亚冬季风驱动的局部上升流控制, 同时受类厄尔尼诺现象导致的信风叠加效应影响, 具体表现为冰期冬季风增强, 拉尼娜现象增多, 信风增强, 从而使得温跃层抬升。

5.2 东亚冬季风变化

除了海平面和洋流系统的变化, 作为全球热量和水汽交换的一个重要载体, 季风系统对植被变化、河流输入和沉积物搬运等也起着非常关键的影响(Chen, 2009; Sun等, 2011), 同时也通过上述途径间接影响海洋环境, 例如河流输入的沉积物对海洋中营养盐、有机质分布、盐度等均造成干扰, 季风也会导致海洋环流的变化等(Jian等, 2000; Liu等, 2006; Wu等, 2012)。东亚气候受东亚季风系统影响, 夏季盛行温暖潮湿的东南风, 冬季盛行干冷的西北风, 前人通过岩相特征、微体古生物等手段对东亚季风在晚第四纪以来的波动进行了大量的探究(Xiang等, 2008; Liu等, 2009; Xing等, 2012; Hu等, 2012)。

结合 TEX_{86} 和MBT/CBT两个温度指标可以同时还原某一区域的海洋与大气温度, 有助于了解海洋环流与陆地气候的相关性(Rueda等, 2009)。Ge等(2014)在南黄海的研究中发现, 当东亚冬季风增强时, $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ -SST增高, MBT/CBT-MAT降低, 这三者之间的耦合关系表明东亚冬季风通过影响黄海沿岸流和黄海暖流的强度, 在南黄海的水动力环境和物质能量交换中扮演着重要角色(王利波等, 2009, 2011)。具体来说, 当东亚冬季风增强时, 强劲的西北

风触发了更高强度和更大流量的黄海沿岸流, 作为黄海沿岸流的补偿流, 黄海暖流也对应增强, 并北上到达甚至越过本次工作的研究区域, 因黄海暖流带来的温度和盐度都偏高的海水及其中的沉积物反映在研究区域的环境指标上即是 $\text{TEX}_{86}^{\text{H}}$ -SST高值. 此外, 两个水流交锋的地方可能会引起上升流, 将深层海水丰富的营养盐带至表层, 促发海洋表层生产力的提高, 进一步将冬季风的信号记录下来(Naimiea等, 2001; Liu等, 2009). 而基于MBT/CBT的MAT降低可能源于两方面: (1) 以Ge等(2014)的研究区域为基线, 越往北方的陆源物质记载的是越冷的信号, 强劲北风可能带来更多来源于北部的陆源输入; (2) 冬季风增强, 导致整个陆地气候变冷, 通过环境指标反演的陆地温度自然也偏低.

5.3 GDGTs 指标记录的古海洋变化及快速气候事件

南黄海现代海流系统的形成是该区域全新世以来最重要的事件之一, 其中黄海暖流的形成时间至今仍存争议, 主流观点认为该暖流形成于6.5~6ka BP(Liu等, 2007; 王利波等, 2009)或4.3~3.5ka BP(Kong等, 2006). Ge等(2014)对南黄海柱状沉积物进行研究发现, TEX_{86} -SST在~6.4ka BP出现了最大值, 可能是源于黄海暖流的入侵, 因此黄海暖流的形成时间应该早于6.4ka BP. 该研究站位的粒度分析表明, 从距今6.4千年开始, 来自长江的陆源输入减少, 同样归因于南黄海现代海流系统的形成(Li X X等, 2013). 此外, Li X X等(2013)通过对浮游和底栖有孔虫的属种分析, 重建了科氏流和对马暖流进入中国东海和南黄海并形成暖流体系的过程, 其结果跟Ge等(2014)得出的时间节点吻合, 进一步支撑了上述观点.

全球或区域气候规律和气候变化事件, 在CMS的GDGTs记录中都得到了一定程度的反映, 例如冰期间冰期循环(Strong等, 2012; Li等, 2014; Dong等, 2015a), 快速冰融水事件(Ge等, 2016), 8.2ka变冷事件(Ge等, 2016), 中全新世暖期, 黄海暖流及现代水流系统的形成, 以及隋唐史上的小暖期事件(Ge等, 2014). 这些发现表明GDGTs在CMS的古环境重建上具有很大的发展前景.

5.4 对 GDGTs 指标的新认识

通常来说, GDGT-0和crenarchaeol的比值 $R_{0/5}$ 被用于判断所检测到的GDGTs中是否有产甲烷古菌的贡献, 其中产甲烷古菌的 $R_{0/5}$ 值大于2, 而海洋奇古菌的 $R_{0/5}$ 值则处于0.2~2(Schouten等, 2002; Blaga等, 2009; Sinnighe Damsté等, 2009). 在海洋环境中, Turich等(2007)发现深水区的 $R_{0/5}$ (≈ 1)要高于中层水(≈ 0.5), 由此提出海洋沉积物中有相当一部分iso-GDGTs来源于MGII即广古菌.

已有的研究表明, $R_{0/5}$ 从长江(1.96 ± 0.37)进入河口区和海岸带(0.44 ± 0.07)会出现明显下降, 其中河流相样品一半以上的 $R_{0/5}$ 值大于2(Zhu等, 2011). $R_{0/5}$ 值在黄河流域的变化规律也表现为下降趋势: 黄河下游(1.62 ± 0.59), 现代黄河河口湾(1.06 ± 0.23), 古代黄河河口湾(0.82 ± 0.27), 海岸带(0.60 ± 0.14)(Wu等, 2014), 这个规律得到了分子生物学数据的支持, 即从陆向海产甲烷古菌逐渐减少, 海洋奇古菌逐渐增加(Xie等, 2015). 源自长江口水下三角洲的一个柱状岩芯的研究工作表明, 8千年以前, $R_{0/5}$ 在高值区间剧烈波动, 三分之一的样品中 $R_{0/5} > 2$, 其变化趋势跟快速气候变化事件(例如YD)保持高度一致, 可用于指示边缘海由海平面变化引起的海进海退现象, 但该说法在其他边缘海是否具有普适性仍需要进一步验证.

6 结论

在中国边缘海, iso-GDGTs主要来自海相奇古菌, 而brGDGTs则主要源于河流(例如珠江、长江和黄河等)陆源物质的输入, 尽管越来越多的研究工作证实了海相自生brGDGTs的存在, 但所占比重不大, 不影响brGDGTs指标的使用. 未来需要更多工作来定量研究海相自生的brGDGTs及其对海洋环境的指示作用.

温度指标 TEX_{86} 在中国边缘海所记录的环境信号有明显的时空差异, 需谨慎使用, 而MBT/CBT在东海和南黄海分别反映了长江和黄河中下游流域的MAT变化, 可用于重建源区的古大气温度, 这也侧面证明了东海和黄海受长江和黄河输入影响显著. 对南海柱状沉积物的研究结果表明, MBT/CBT指标在间冰期时指示深水区自生brGDGTs, 冰期时则反

映了陆地古水文变化,为古环境研究和重建提供了新思路。TEX₈₆和MBT/CBT这两个温度指标还显示了显著的负相关性,可能与东亚季风变化引起的黄海沿岸流和黄海暖流耦合变化有关。最后,陆源输入指标BIT在中国边缘海未能得到很好地应用,这说明只有对海相自生brGDGTs进行充分了解后,才能更准确地理解该指标所包含的环境意义。

总的来说,基于GDGTs的环境指标在古环境和古气候重建上具有一定的潜力,为理解东亚冬季风和海流系统的多样性,及全球和区域气候变化(例如海平面升降、气候冷暖变化等)提供了新途径。

致谢 感谢李超博士和许云平博士在中文稿修正过程中提出的宝贵意见。

参考文献

- 葛黄敏, 张传伦, Gerard J M VERSTEEGH, 陈玲玲, 范代读, 董良, 刘晶晶. 2016. 中国东海过去1.4万年以来的沉积演化: 基于脂类标记物的古环境重建. 中国科学: 地球科学, 46: 127–140
- 王利波, 杨作升, 赵晓邢, 邢磊, 赵美训, Yoshiki Saito, 范德江. 2009. 南黄海中部泥质区YE-2孔8.4 ka B.P.以来的沉积特征. 海洋地质与第四纪地质, 29: 1–11
- 王利波, 杨作升, 张荣平, 范德江, 赵美训, 胡邦琦. 2011. 南黄海中部泥质区ZY2孔6200年以来的海表温度记录及黄海暖流变化的影响. 科学通报, 56: 1213–1220
- Agogué H, Brink M, Dinasquet J, Herndl G J. 2008. Major gradients in putatively nitrifying and non-nitrifying Archaea in the deep North Atlantic. *Nature*, 456: 788–791
- Bechtel A, Smittenberg R H, Bernasconi S M, Schubert C J. 2010. Distribution of branched and isoprenoid tetraether lipids in an oligotrophic and a eutrophic Swiss lake: Insights into sources and GDGT-based proxies. *Org Geochem*, 41: 822–832
- Blaga C I, Reichart G J, Heiri O, Sinninghe Damsté J S. 2009. Tetraether membrane lipid distributions in lake particulate matter and sediments: A study of 47 European lakes along a North-South transect. *J Paleolimnol*, 41: 523–540
- Blaga C I, Reichart G J, Schouten S, Lotter A F, Werne J P, Kosten S, Mazzeo N, Lacerot G, Sinninghe Damsté J S. 2010. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in lake sediments: Can they be used as temperature and pH proxies? *Org Geochem*, 41: 1225–1234
- Blaga C I, Reichart G J, Vissers E W, Lotter A F, Anselmetti F S, Sinninghe Damsté J S. 2011. Seasonal changes in glycerol dialkyl glycerol tetraether concentrations and fluxes in a perialpine lake: Implications for the use of the TEX₈₆ and BIT proxies. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 6416–6428
- Castañeda I S, Schefuß E, Pätzold J, Sinninghe Damsté J S, Weldeab S, Schouten S. 2010. Millennial-scale sea surface temperature changes in the Eastern Mediterranean (Nile River Delta Region) over the last 27000 years. *Paleoceanography*, 25: PA1208, doi: 10.1029/2009PA001740
- Chen C T A. 2009. Chemical and physical fronts in the Bohai, Yellow and East China seas. *J Mar Syst*, 8: 394–410
- Chen T, Qian G, Zeng X. 1999. On the temperature trend in Hong Kong, Macao and Guangzhou during recent hundred years. *Res Dev South China Sea*, 1: 12–17
- De Jonge C, Hopmans E C, Stadnitskaia A, Rijpstra W I C, Hoflandb R, Tegelaar E, Sinninghe Damsté J 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
- DeLong E F, Preston C M, Mincer T, Rich V, Hallam S J, Frigaard N U, Martinez A, Sullivan M B, Edwards R, Brito B R, Chisholm S W, Karl D M. 2006. Community genomics among stratified microbial assemblages in the ocean's interior. *Science*, 311: 496–503
- DeLong E F, King L L, Massana R, Cittone H, Murray A, Schleper C, Wakeham S G. 1998. Dibiphytanyl ether lipids in nonthermophilic Crenarchaeotes. *Appl Environ Microbiol*, 64: 1133–1138
- Dong L, Li Q Y, Li L, Zhang C L. 2015a. Glacial-interglacial contrast in MBT/CBT proxies in the South China Sea: Implications for marine production of branched GDGTs and continental teleconnection. *Org Geochem*, 79: 74–82
- Dong L, Li L, Li Q Y, Wang H, Zhang C L. 2015b. Hydroclimate implications of thermocline variability in the southern South China Sea over the past 180000 yr. *Quat Res*, 83: 370–377
- Driscoll N W, Weissel J K, Goff J A. 2000. Potential for largescale submarine slope failure and tsunami generation along the US mid-Atlantic coast. *Geology*, 28: 407–410
- Fallet U, Castañeda I S, Edwards A H, Richter T O, Boer W, Schouten S, Brummer G J. 2012. Sedimentation and burial of organic and inorganic temperature proxies in the Mozambique Channel, SW Indian Ocean. *Deep-Sea Res Part I-Oceanogr Res Pap*, 59: 37–53
- Fan L, Lan J, Li H J, Cao Y L, Zhao Z S, Wang J K, Zhao M X, Jiang G B. 2014. Use of lipid biomarkers for identification of regional sources and dechlorination characteristics of polychlorinated biphenyls in the East China Sea. *Sci Total Environ*, 490: 766–775
- Fawcett P J, Werne J P, Anderson R S, Heikoop J M, Brown E T, Berke M A, Smith S J, Goff F, Donohoo-Hurley L, Cisneros-Dozal L M, Schouten S, Sinninghe Damsté J S, Huang Y, Toney J, Fessenden J, WoldeGabriel G, Atudorei V, Geissman J W,

- Allen C D. 2011. Extended megadroughts in the Southwestern United States during Pleistocene interglacials. *Nature*, 470: 518–521
- Fietz S, Huguet C, Bendle J, Escalaa M, Gallacher M, Herfort L, Jamieson R, Martínez-Garciaa A, McClymont E L, Peck V L, Prahl F G, Rossi S, Rueda G, Sanson-Barrera A, Rosell-Melé A. 2012. Co-variation of crenarchaeol and branched GDGTs in globally-distributed marine and freshwater sedimentary archives. *Global Planet Change*, 92–93: 275–285
- Francis C A, Roberts K J, Beman J M, Santoro A E, Oakley B B. 2005. Ubiquity and diversity of ammonia-oxidizing archaea in water columns and sediments of the ocean. *Proc Natl Acad Sci USA*, 102: 14683–14688
- Fuhrman J A, McCallum K, Davis A A. 1992. Novel major archaeobacterial group from marine plankton. *Nature*, 356: 148–149
- Ge H M, Zhang C L, Dang H Y, Zhu C, Jia G. 2013. Distribution of tetraether lipids in surface sediments of the northern South China Sea: Implications for TEX₈₆ proxies. *Geosci Front*, 4: 223–229
- Ge H M, Zhang C L, Li J, Versteegh G J M, Hu B Q, Zhao J T, Dong L. 2014. Tetraether lipids from the southern Yellow Sea of China: Implications for the variability of East Asia Winter Monsoon in the Holocene. *Org Geochem*, 70: 10–19
- Harada N, Satoa M, Seki O, Timmermann A, Moossen H, Bendle J, Nakamura Y, Kimoto K, Okazaki Y, Nagashima K, Gorbarenko S A, Ijiri A, Nakatsuka T, Menviel L, Chikamotoa M O, Abe-Ouchi A, Schouten S. 2012. Sea surface and subsurface temperature changes in the Okhotsk Sea and adjacent North Pacific during the Last Glacial Maximum and deglaciation. *Deep-Sea Res Part II-Top Stud Oceanogr*, 61–64: 93–105
- Hatzenpichler R, Lebedeva E V, Spieck E, Stoecker K, Richter A, Daims H, Wagner M. 2008. A moderately thermophilic ammoniaoxidizing crenarchaeote from a hot spring. *Proc Natl Acad Sci USA*, 105: 2134–2139
- Hedlund B P, Li W J, Zhang C L. 2013. Addressing Questions on Life in Terrestrial Geothermal Systems. *Eos*, 94: 10
- Herfort L, Schouten S, Boon J P, Woltering M, Baas M, Weijers J W H, Sinninghe Damsté J S. 2006. Characterization of transport and deposition of terrestrial organic matter in the southern North Sea using the BIT index. *Limnol Oceanogr*, 51: 2196–2205
- Herndl G, Reinthaler T, Teira E, van Aken H, Veth C, Pernthaler A, Pernthaler J. 2005. Contribution of Archaea to total prokaryotic production in the deep Atlantic Ocean. *Appl Environ Microbiol*, 71: 2303–2309
- Hopmans E C, Weijers J W H, Schefuss E, Herfort L, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth Planet Sci Lett*, 24: 107–116
- Hu B Q, Yang Z S, Zhao M X, Saito Y, Fan D J, Wang L B. 2012. Grain size records reveal variability of the East Asian Winter Monsoon since the Middle Holocene in the Central Yellow Sea mud area, China. *Sci China Earth Sci*, 55: 1656–1668
- Huguet C, Cartes J E, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2006a. Marine crenarchaeotal membrane lipids in decapods: implications for the TEX₈₆ paleothermometer. *Geochem Geophys Geosyst*, 7: doi: 10.1029/2006GC001305
- Huguet C, Kim J H, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2006b. Application of the TEX₈₆ temperature proxy in the reconstruction of glacial-interglacial sea surface temperature in the Arabian Sea. *Paleoceanography*, 21: PA3003, doi: 10.1029/2005PA001215
- Huguet C, Schimmelmanna A, Thunell R, Lourens L J, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2007. A study of the TEX₈₆ paleothermometer in the water column and sediments of the Santa Barbara Basin, California. *Paleoceanography*, 22: 150–173
- Huguet C, Kim J H, de Lange G J, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2009. Effects of long-term oxic degradation on the U^K₃₇, TEX₈₆ and BIT organic proxies. *Org Geochem*, 40: 1188–1194
- Ingalls A E, Shah S R, Hansman R L, Aluwihare L I, Santos G M, Druffel E R, Pearson A. 2006. Quantifying archaeal community autotrophy in the mesopelagic ocean using natural radiocarbon. *Proc Natl Acad Sci USA*, 103: 6442–6447
- Jia G D, Zhang J, Chen J F, Peng P A, Zhang C L. 2012. Archaeal tetraether lipids record subsurface water temperature in the South China Sea. *Org Geochem*, 50: 68–77
- Jian Z M, Wang P X, Saito Y, Wang J L, Pflaumann U, Oba T, Cheng X R. 2000. Holocene variability of the Kuroshio Current in the Okinawa Trough, northwestern Pacific Ocean. *Earth Planet Sci Lett*, 184: 305–319
- Jian Z M, Tian J, Sun X J. 2009. Upper Water Structure and Paleo-Monsoon. In: Wang P X, Li Q Y, eds. *The South China Sea: Paleoceanography and Sedimentology*. Rotterdam: Springer. 297–394
- Karner M B, DeLong E F, Karl D M. 2001. Archaeal dominance in the mesopelagic zone of the Pacific Ocean. *Nature*, 409: 507–510
- Kim J H, Schouten S, Hopmans E C, Donner B, Sinninghe Damsté J S. 2008. Global core-top calibration of the TEX₈₆ paleothermometer in the ocean. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 1154–1173
- Kim J H, van der Meer J, Schouten S, Helmke P, Willmott V, Sangiorgi F, Koç N, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. 2010b. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: implications for past sea surface temperature reconstructions. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 4639–4654
- Kim J H, Zell C, Moreira-Turcq P, Pérez M A P, Abril G, Mortillaro J M, Weijers J W H, Meziane T, Sinninghe Damsté J S. 2012a. Tracing soil organic carbon in the lower Amazon River and its tributaries using GDGT distributions and bulk organic matter

- properties. *Geochim Cosmochim Acta*, 90: 163–180
- Kim J H, Romero O E, Lohmann L, Donner B, Laepple T, Haam E, Sinninghe Damsté J S. 2012b. Pronounced subsurface cooling of North Atlantic waters off Northwest Africa during Dansgaard-Oeschger interstadials. *Earth Planet Sci Lett*, 339–340: 95–102
- Kong G S, Park S C, Han H C, Chang J H, Mackensen A. 2006. Late quaternary paleoenvironmental changes in the southeastern Yellow Sea, Korea. *Quat Int*, 144: 38–52
- Könneke M, de la Torre A E, Walker J R, Walker C B, Waterbury J B, Stahl D A. 2005. Isolation of an autotrophic ammonia-oxidizing marine archaeon. *Nature*, 437: 543–546
- Kuypers M M M, Blokker P, Erbacher J, Kinkel H, Pancost R D, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. 2001. Massive expansion of marine archaea during a mid-Cretaceous oceanic anoxic event. *Science*, 293: 92–94
- Leider A, Hinrichs K U, Mollenhauer G, Versteegh G J M. 2010. Core-top calibration of the lipid-based U^{K}_{37} and TEX_{86} temperature proxies on the southern Italian shelf (SW Adriatic Sea, Gulf of Taranto). *Earth Planet Sci Lett*, 300: 112–114
- Lengger S K, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2014. Impact of sedimentary degradation and deep water column production on GDGT abundance and distribution in surface sediments in the Arabian Sea: Implications for the TEX_{86} paleothermometer. *Geochim Cosmochim Acta*, 142: 386–399
- Lengger S K, Kraaij M, Tjallingii R, Baas M, Stuut J B, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2013. Differential degradation of intact polar and core glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids upon post-depositional oxidation. *Org Geochem*, 65: 83–93
- Li D W, Zhao M X, Tian J, Li L. 2013. Comparison and implication of TEX_{86} and U^{K}_{37} temperature records over the last 356 kyr of ODP Site 1147 from the northern South China Sea. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoeconol*, 376: 213–223
- Li F Y, Zhang C L, Wang S, Chen Y F, Sun C J, Dong H L, Li W J, Klotz M G, Hedlund B P. 2014. Production of branched tetraether lipids in Tibetan hot springs: A possible linkage to nitrite reduction by thermotolerant or thermophilic bacteria? *Chem Geol*, 386: 209–217
- Li X X, Bianchi T S, Allison M A, Chapman P, Yang G P. 2013. Historical reconstruction of organic carbon decay and preservation in sediments on the East China Sea shelf. *J Geophys Res*, 118: 1–15
- Lincoln S A, Bradley A S, Newman S A, Summons R E. 2013. Archaeal and bacterial glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids in chimneys of the Lost City Hydrothermal Field. *Org Geochem*, 60: 45–53
- Lipp J S, Morono Y, Inagaki F, Hinrichs K U. 2008. Significant contribution of Archaea to extant biomass in marine subsurface sediments. *Nature*, 454: 991–994
- Liu J P, Li A C, Xu K H, Velozzi D M, Yang Z S, Milliman J D, DeMaster D J. 2006. Sedimentary features of the Yangtze River-derived along-shelf clinoform deposit in the East China Sea. *Cont Shelf Res*, 26: 2141–2156
- Liu J, Saito Y, Kong X H, Wang H, Zhao L. 2009. Geochemical characteristics of sediment as indicators of post-glacial environmental changes off the Shandong Peninsula in the Yellow Sea. *Cont Shelf Res*, 29: 846–855
- Liu J P, Xu K H, Li A C, Milliman J D, Velozzi D M, Xiao S B, Yang Z S. 2007. Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea. *Geomorphology*, 85: 208–224
- Lopes dos Santos R, Prange M, Castañeda I S, Schefuß E, Mulitza S, Schulz M, Niedermeyer E M, Sinninghe Damsté J S, Schouten S. 2010. Glacial-interglacial variability in Atlantic meridional overturning circulation and thermocline adjustments in the tropical North Atlantic. *Earth Planet Sci Lett*, 300: 407–414
- Lü X X, Yang H, Song J M, Versteegh J M G, Li X G, Yuan H M, Li N, Yang C B, Yang Y, Ding W H, Xie S C. 2014. Sources and distribution of isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers (GDGTs) in sediments from the east coastal sea of China: Application of GDGT-based paleothermometry to a shallow marginal sea. *Org Geochem*, 75: 24–35
- Martens-Habben W, Berube P M, Urakawa H, de la Torre J R, Stahl D A. 2009. Ammonia oxidation kinetics determine niche separation of nitrifying Archaea and Bacteria. *Nature*, 461: 976–978
- Mollenhauer G, Inthorn M, Vogt T, Zabel M, Jaap S. Sinninghe Damsté J S, Eglinton T I. 2007. Aging of marine organic matter during cross-shelf lateral transport in the Benguela upwelling system revealed by compound-specific radiocarbon dating. *Geochem Geophys Geosyst*, 8: doi: 10.1029/2007GC001603
- Mollenhauer G, Eglinton T I, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. 2008. Organic radiocarbon-based assessment of the preservation characteristics of crenarchaeol and alkenones from continental margin sediments. *Org Geochem*, 39: 1039–1045
- Mutterlose J, Malkoc M, Schouten S, Sinninghe Damsté J S, Forster A. 2010. TEX_{86} and stable ^{18}O paleothermometry of early Cretaceous sediments: Implications for belemnite ecology and paleotemperature proxy application. *Earth Planet Sci Lett*, 298: 286–298
- Naimiea C E, Blainb C A, Lynch D R. 2001. Seasonal mean circulation in the Yellow Sea a model-generated climatology. *Cont. Shelf Res*, 21: 667–695
- Nakanishi T, Yamamoto M, Irino T, Tada R. 2012. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers, alkenones and polyunsaturated fatty acids in suspended particulate organic matter in the East China Sea. *J Oceanogr*, 68: 959–970
- Park Y H, Yamamotoa M, Nam S, Irino T, Polyak L, Harada N,

- Nagashima K, Khim B K, Chikita K, Saitoh S I. 2014. Distribution, source and transportation of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface sediments from the western Arctic Ocean and the northern Bering Sea. *Mar Chem*, 165: 10–24
- Pearson A, Ingalls A E. 2013. Assessing the use of archaeal lipids as marine environmental proxies. *Ann Rev Earth Planet Sci*, 41: 1–26
- Pearson A, McNichol A P, Benitez-Nelson B C, Hayer J M, Eglinton T I. 2001. Origins of lipid biomarkers in Santa Monica Basin surface sediment: A case study using compound-specific $\Delta^{14}\text{C}$ analysis. *Geochim Cosmochim Acta*, 65: 3123–3127
- Peterse F, Kim J H, Schouten S, Klitgaard Kristensen D, Koç N, Sinninghe Damsté J S. 2009. Constraints on the application of the MBT/CBT paleothermometer in high latitude environments (Svalbard, Norway). *Org Geochem*, 40: 692–699
- Peterse F, Nicol G W, Schouten S, Sinninghe Damsté J 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, Sinninghe Damsté J S. 2012. Revised calibration of the MBT-CBT paleotemperature proxy based on branched tetraether membrane lipids in surface soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 96: 215–229
- Pitcher A, Hopmans E C, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. 2009. Separation of core and intact polar archaeal tetraether lipids using silica columns: Insights into living and fossil biomass contributions. *Org Geochem*, 40: 12–19
- Reinthal T, Aken H M, Herndl G J. 2010. Major contribution of autotrophy to microbial carbon cycling in the North Atlantic's interior. *Deep-Sea Res Part II-Top Stud Oceanogr*, 57: 1572–1580
- Richey J N, Hollander D J, Flower B P, Eglinton T I. 2010. Merging late Holocene molecular organic and foraminiferal-based geochemical records of sea surface temperature in the Gulf of Mexico. *Paleoceanography*, 26: doi: 10.1029/2010PA002000
- Rueda G, Rosell-Melé A, Escala M, Gyllencreutz R, Backman J. 2009. Comparison of instrumental and GDGT-based estimates of sea surface and air temperatures from the Skagerrak. *Org Geochem*, 40: 287–291
- Schouten S, Hopmans E C, Pancost R D, Sinninghe Damsté J S. 2000. Widespread occurrence of structurally diverse tetraether membrane lipids: Evidence for the ubiquitous presence of low-temperature relatives of hyperthermophiles. *Proc Natl Acad Sci USA*, 97: 14421–14426
- Schouten S, Hopmans E C, Schefuß E, Sinninghe Damsté J S. 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: A new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth Planet Sci Lett*, 204: 265–274
- Schouten S, Baas M, Hopmans E C, Boumann H, Standfest S, Könneke M, Stahl D A, Sinninghe Damsté J S. 2008. Tetraether membrane lipids of 'Candidatus Aciduliprofundum boonei', a cultivated obligate thermoacidophilic euryarchaeote from deep-sea hydrothermal vents. *Extremophiles*, 12: 119–124
- Schouten S, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. 2013a. The Organic Geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. *Org Geochem*, 54: 19–61
- Schouten S, Hopmans E C, Rosell-Melé A, Pearson A, Adam P, Bauersachs T, Bard E, Bernasconi S M, Bianchi T S, Brocks J J, Carlson L T, Castañeda I S, Derenne S, Selver A D, Dutta K, Eglinton T, Fosse C, Galy V, Grice K, Hinrichs K U, Huang Y S, Huguet A, Huguet C, Hurley S, Ingalls A, Jia G D, Keely B, Knappy C, Kondo M, Krishnan S, Lincoln S, Lipp J, Mangelsdorf K, Martínez-García A, Ménot G, Mets A, Gesine Mollenhauer, Ohkouchi N, Ossebaar J, Pagani M, Pancost R D, Pearson E J, Peterse F, Reichart G J, Schaeffer P, Schmitt G, Schwark L, Shah S R, Smith R W, Smittenberg R H, Summons R E, Takano Y, Talbot H M, Taylor K W R, Taroza R, Uchida M, van Dongen B E, Van Mooy B A S, Wang J X, Warren C, Weijers J W H, Werne J P, Woltering M, Xie S C, Yamamoto M, Yang H, Zhang C L, Zhang Y G, Zhao M X, Sinninghe Damsté J S. 2013b. An interlaboratory study of TEX₈₆ and BIT analysis of sediments, extracts, and standard mixtures. *Geochem Geophys Geosys*, 14: 5263–5285
- Shah S R, Mollenhauer G, Ohkouchi N, Eglinton T I, Pearson A. 2008. Origins of archaeal tetraether lipids in sediments: Insights from radiocarbon analysis. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 4577–4594
- Shintani T, Yamamoto M, Chen M T. 2011. Paleoenvironmental changes in the northern South China Sea over the past 28000 years: A study of TEX₈₆-derived sea surface temperatures and terrestrial biomarkers. *J Asian Earth Sci*, 40: 1221–1229
- Sinninghe Damsté J S, Hopmans E C, Schouten S, van Duin A C T, Geenevasen J A J. 2002. Crenarchaeol: The characteristic core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota. *J Lipid Res*, 43: 1641–1651
- Sinninghe Damsté J S, Ossebaar 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 branched tetraether lipids in lacustrine settings. *Geochim Cosmochim Acta*, 73: 4232–4249
- Sluijs A, Bijl P K, Schouten S, Röhl U, Reichart G J, Brinkhuis H. 2011. Southern Ocean warming, sea level and hydrological change during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Clim Past*, 7: 47–61
- Strong D J, Flecker R, Valdes P J, Wilkinson I P, Rees J G, Zong Y Q, Lloyd J M, Garrett E, Pancost R D. 2012. Organic matter distribution in the modern sediments of the Pearl River Estuary. *Org Geochem*, 49: 68–82

- Sun Q, Chu G Q, Liu M, Xie M, Li S, Ling Y, Wang X, Shi L, Jia G D, Liu H. 2011. Distributions and temperature dependence of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in recent lacustrine sediments from China and Nepal *J Geophys Res*, 116, G01008, doi: 10.1029/2010JG001365
- Tierney J E, Tingley M P. 2014. A Bayesian, spatially-varying calibration model for the TEX₈₆ proxy. *Geochim Cosmochim Acta*, 127: 83–106
- 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, Eggemont H, Hopmans E C, Verschuren D, Sinninghe Damsté J S. 2010. Environmental controls on branched tetraether lipid distributions in tropical East African lake sediments: A new lacustrine paleothermometer? *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 4902–4918
- Trommer G, Sicca M, van der Meer M T J, Schouten S, Sinninghe Damsté J S, Schulz H, Hemleben C, Kucera M. 2009. Distribution of Crenarchaeotal tetraether membrane lipids in surface sediments from the Red Sea. *Org Geochem*, 40: 724–731
- Turich C, Freeman K H, Bruns M A, Conte M, Jones A D, Wakeham S G. 2007. Lipids of marine Archaea: patterns and provenance in the water-column and sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 3272–3291
- Tyler J J, Nederbragt A J, Jones V J, Thurow J W. 2010. Assessing past temperature and soil pH estimated from bacterial tetraether membrane lipids: Evidence from the recent lake sediments of Lochnar, Scotland. *J Geophys Res*, 115: G01015
- Walsh E M, Ingalls A E, Keil R G. 2008. Sources and transport of terrestrial organic matter in Vancouver Island fjords and the Vancouver-Washington Margin: A multiproxy approach using ¹³C_{org}, lignin phenols, and the ether lipid BIT index. *Limnol Oceanogr*, 53: 1054–1063
- 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 (GDGTs) in surface sediments of Lake Qinghai and surrounding soils. *Org Geochem*, 47: 78–87
- Wang J X, Wei Y L, Wang P, Hong Y G, Zhang C L. 2015a. Unusually low TEX₈₆ values in the transitional zone between Pearl River estuary and coastal South China Sea: Impact of changing archaeal community composition. *Chem Geol*, 402: 18–29
- Wang J X, Zhang C L, Xie W, Zhang Y G, Wang P. 2015b. Contribution of Marine Group II Euryarchaeota to cyclopentyl tetraethers in the Pearl River estuary and coastal South China Sea: Impact on the TEX₈₆ paleothermometer. *Biogeosci Discuss*, 12: 12455–12484
- Wang P X, Li Q Y. 2009. *The South China Sea-Paleoceanography and Sedimentology*. Dordrecht: Springer
- Wei Y L, Wang J X, Liu J, Dong L, Li L, Wang H, Wang P X, Zhao M X, Zhang C L. 2011. Spatial variations in Archaeal lipids of surface water and core-top sediments in the South China Sea: Implications for paleoclimate studies. *Appl Environ Microbiol*, 77: 7479–7489
- Weijers J W H, Schouten S, Spaargaren O C, Sinninghe Damsté J S. 2006a. 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, Geenevasen J A J, David O R P, Coleman J, Pancost R D, Sinninghe Damsté J S. 2006b. Membrane lipids of mesophilic anaerobic bacteria thriving in peats have typical archaeal traits. *Environ Microbiol*, 8: 648–657
- Weijers J W H, Schouten S, van Den Donker J C, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 703–713
- Wu W C, Tan W B, Zhou L P, Yang H, Xu Y P. 2012. Sea surface temperature variability in southern Okinawa Trough during last 2700 years. *Geophys Res Lett*, 39: doi: 10.1029/2012GL052749
- Wu W C, Ruan J P, Ding S, Zhao L, Xu Y P, Yang H, Ding W H, Pei Y D. 2014. Source and distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers along lower Yellow River-estuary-coast transect. *Mar Chem*, 158: 17–26
- Wu Y, Ma B, Zhou L, Wang H Z, Xu J M, Kemmitt S, Brookes P C. 2009. Changes in the soil microbial community structure with latitude in eastern China, based on phospholipid fatty acid analysis. *Appl Soil Ecol*, 43: 234–240
- Wuchter C, Schouten S, Coolen M J L, Sinninghe Damsté J S. 2004. Temperature dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX₈₆ paleothermometry. *Paleoceanography*, 19: PA4028, doi: 10.1029/2004PA001041
- Xiang R, Yang Z S, Saito Y. 2008. Paleoenvironmental changes during the last 8400 years in the southern Yellow Sea: Benthic foraminiferal and stable isotopic evidence. *Mar Micropaleontol*, 67: 104–119
- Xie W, Zhang C L, Zhou X D, Wang P. 2014. Salinity-dominated change in community structure and ecological function of Archaea from the lower Pearl River to coastal South China Sea. *Appl Microbiol Biotechnol*, 98: doi: 10.1007/s00253-014-5838-9
- Xie W, Zhang C L, Ma C L. 2015. Temporal variation in community structure and lipid composition of Thaumarchaeota from subtropical soil: Insight into proposing a new soil pH proxy. *Org Geochem*, 83–84: 54–64
- Xing L, Zhao M X, Gao W X, Wang F, Zhang H L, Li L, Liu J, Liu Y G. 2014. Multiple proxy estimates of source and spatial variation in organic matter in surface sediments from the southern Yellow Sea. *Org Geochem*, 76: 72–81

- Xing L, Zhao M X, Zhang H, Wang F, Zhang H L, Li L, Liu J, Liu H G. 2012. Biomarker evidence for paleoenvironmental changes in the southern Yellow Sea over the last 8200 years. *Chin J Oceanol Limnol*, 30: 1–11
- Xu S D, Jia G D, Deng W F, Wei G J, Chen W F, Huh C-A. 2014. Carbon isotopic disequilibrium between seawater and air in the coastal Northern South China Sea over the past century. *Estuar Coast Shelf S*, 149: 38–45
- Yamamoto M, Shimamoto A, Fukuhara T, Tanaka Y, Ishizaka J. 2012. Glycerol dialkyl glycerol tetraethers and TEX₈₆ index in sinking particles in the western North Pacific. *Org Geochem*, 53: 52–62
- Yang G F, Zhang C L, Xie S C, Chen Z H, Gao M L, Ge Z L, Yang Z. 2013. Microbial glycerol dialkyl glycerol tetraethers from river water and soil near the Three Gorges Dam on the Yangtze River. *Org Geochem*, 56: 40–50
- Yang H, Lü X X, Ding W H, 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
- Ye H, Liu J H. 2005. Population dynamics of the oriental fruit fly, *Bactrocera dorsalis* (Diptera: Tephritidae) in the Kunming area, southwestern China. *Insect Sci*, 12: 387–392
- Zell C, Kim J H, Moreira-Turcq P, Abril G, Hopmans E C, Bonnet M P, Lima Sobrinho R, Sinninghe Damsté J S. 2013. Disentangling the origins of branched tetraether lipids and crenarchaeol in the lower Amazon River: Implications for GDGT-based proxies. *Limnol Oceanogr*, 58: 343–353
- Zhang C L, Pancost R D, Sassen R, Qian Y, Macko S A. 2003. Archaeal lipid biomarkers and isotopic evidence of anaerobic methane oxidation associated with gas hydrates in the Gulf of Mexico. *Org Geochem*, 34: 827–836
- Zhang C L, Wang J X, Wei Y, Zhu C, Huang L Q, Dong H L. 2012. Production of branched tetraether lipids in the Lower Pearl River and Estuary: Effects of extraction methods and impact on bGDGT proxies. *Front Microbiol*, 2: 274
- Zhang J, Bai Y, Xu S D, Lei F, Jia G D. 2013. Alkenone and tetraether lipids reflect different seasonal seawater temperatures in the coastal northern South China Sea. *Org Geochem*, 58: 115–120
- Zhou H D, Hu J F, Spiro B, Peng P A, Tang J H. 2014. Glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surficial coastal and open marine sediments around China: Indicators of sea surface temperature and effects of their sources. *Paleogeogr Paleoclimatol Paleoecol*, 395: 114–121
- Zhu C, Weijers J W H, Wagner T, Pan J M, Chen J F, Pancost R D. 2011. Sources and distributions of tetraether lipids in surface sediments across a large riverdominated continental margin. *Org Geochem*, 42: 376–386
- Zhu C, Wagner T, Talbot H M, Weijers J W H, Pan J M, Pancost R D. 2013. Mechanistic controls on diverse fates of terrestrial organic components in the East China Sea. *Geochim Cosmochim Acta*, 117: 129–143