



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

支链四醚膜脂在中国土壤中的分布: 对 MBT/CBT 指标作为古环境指标可靠性的评估

郑峰峰^①, 张传伦^{①*}, 陈雨霏^①, 李芙嫣^①, 马岑玲^①, 蒲阳^②, 朱元清^{①③},
王永莉^④, 刘卫国^⑤

① 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092;

② 南京信息工程大学地理与遥感学院, 南京 210044;

③ 上海市地震局, 上海 200062;

④ 中国科学院地质与地球物理研究所油气资源研究重点实验室, 兰州 730000;

⑤ 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710075

* 通讯作者, E-mail: archaeazhang_1@tongji.edu.cn

收稿日期: 2015-09-06; 接受日期: 2015-12-31; 网络版发表日期: 2016-05-23

国家自然科学基金项目(批准号: 41373072, 40873011, 41030211)和上海科学技术委员会科研计划项目(编号: 13JC1405200)资助

摘要 土壤环境中广泛存在的支链甘油二烷基甘油四醚脂化合物(brGDGTs), 为古气候与古环境重建研究提供了新的指标. brGDGTs 的甲基化指数与环化指数分别用 MBT 和 CBT 表示, 被认为主要受到年平均大气温度(MAAT)和土壤 pH 的控制. 然而在综合不同环境样品的条件下, brGDGTs 指标重建的温度和土壤 pH 与真实值之间存在着较大的偏差. 本文报道了分别代表湿润气候(西双版纳、广州、上海)、半干旱气候(东营)以及干旱气候(兰州、青藏高原)环境下超过 300 个土壤样品中 brGDGTs 化合物随中国气候带的变化特征. 总体数据表明, 在湿润与非碱性环境下 MBT/CBT 指标重建的温度与真实温度的吻合比干旱/半干旱(MAP<500mm/a)及碱性环境下(pH>7.0~7.5)表现得更好. 同样地, CBT 指标在湿润与非碱性环境中可以较好地反映土壤 pH 的变化. 与此相反的是, 在干旱/半干旱与碱性环境下, CBT 指标与 pH 之间趋于正相关关系. 本文的结果表明了土壤 pH、年均大气温度及降水量是控制 brGDGTs 在不同气候带分布的主要环境因素, 并且土壤电导率、总有机碳、总有机氮与含水率在区域环境中同样起着重要作用. 通过在 CBT 指标计算中去除 brGDGT-II 化合物得到了一个新的 CBT 指标. 该指标可以提供更准确的 pH 估算, 特别是在干旱/半干旱与碱性环境下. 本文大量的中国土壤数据表明 brGDGTs 指标恢复的陆地大气温度与真实值之间可能存在较大偏差, 因此在应用这一指标重建古气候或古环境时应相当谨慎.

关键词 brGDGTs, MAAT, 土壤 pH, MAP, 中国土壤, 青藏高原, 黄土高原

中文引用格式: 郑峰峰, 张传伦, 陈雨霏, 李芙嫣, 马岑玲, 蒲阳, 朱元清, 王永莉, 刘卫国. 2016. 支链四醚膜脂在中国土壤中的分布: 对 MBT/CBT 指标作为古环境指标可靠性的评估. 中国科学: 地球科学, 46: 782–798, doi: 10.1360/07SCES-2015-0120

英文引用格式: Zheng F F, Zhang C L, Chen Y F, Li F Y, Ma C L, Pu Y, Zhu Y Q, Wang Y L, Liu W G. 2016. Branched tetraether lipids in Chinese soils: Evaluating the fidelity of MBT/CBT proxies as paleoenvironmental proxies. Science China Earth Sciences, 59: 1353–1367, doi: 10.1007/s11430-016-5268-x

1 引言

液相色谱质谱联用技术的飞速发展使我们可以对来自细菌(Weijers等, 2006)的支链甘油二烷基甘油四醚化合物(brGDGTs; 图1)进行分离与定量. 大量土壤环境中brGDGTs的研究表明, 其分布特征可以用甲基化指数(methylation index of branched tetraethers, MBT)与环化指数(cyclisation ratio of branched tetraethers, CBT)来表示. MBT指标与CBT指标被认为分别受到年均大气温度(mean annual air temperature, MAAT)及土壤pH控制(Weijers等, 2007a). 这为古气候及全球变化研究提供了新的古陆地温度及土壤pH代替指标. 例如, MBT/CBT重建的温度与CBT指标重建的pH记录了热带非洲自末次冰消期以来的水热耦合演化过程(Weijers等, 2007b)以及美国西南部在更新世冰期扩大的干旱化事件(Fawcett等, 2011). 同样地, CBT指标以及 $R_{i/b}$ 指标(iGDGTs与brGDGTs之间的比值)记录了晚中新世伴随着青藏高原隆升而形成的干旱化事件(Xie等, 2012).

然而更多的研究发现, brGDGTs指标估算得到的温度和pH在现代土壤中与真实值之间存在偏差, 导致MBT/CBT指标的可靠性受到质疑. 更多的证据表明土壤含水率(soil water content, SWC)或降水量(mean annual precipitation, MAP)同样可能强烈地影响brGDGTs化合物在干旱/半干旱环境中的分布(Peterse等, 2012; Dirghangi等, 2013; Wang等, 2014). 另外, 目前在自然环境中可以产生全部brGDGTs化合物的微生物还没有被鉴定出来. 这些不确定性导致了原始MBT/CBT指标与年大气温度(MAAT)之间关系的不断校正, 而每次校正都试图从各方面对偏差产生的机制进行探讨. 比如Peterse等(2012)通过对全球大约280个样品的研究, 重新校正了最初的MBT/CBT指标并指出校正过程中产生的偏差并不能完全用区域因素或季节性来解释. Anderson等(2014)对哥伦比亚Eastern Cordillera山脉土壤的研究, 利用具有沿海海拔梯度变化的原位土壤温度来确定校正偏差的来源. 他们指出含水率及营养物质等环境变量的区域性和短暂性变化可能是造成估算温度偏差的来源之一.

中国具有辽阔的国土面积, 不仅有从南到北显

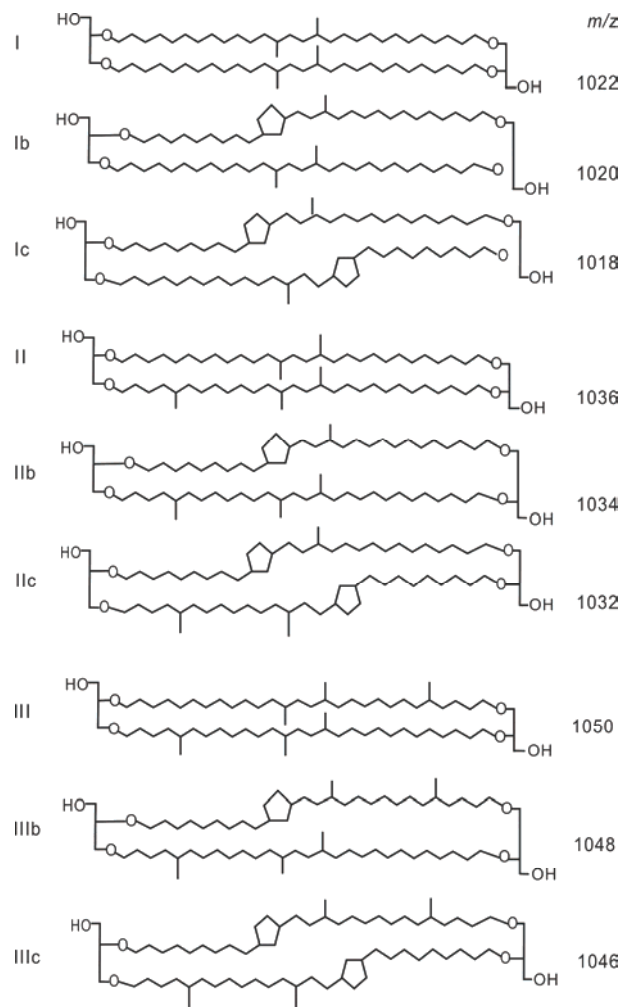


图1 brGDGTs 结构与质子化后质核比

著不同的气候带, 而且也存在着东亚气候所特有的青藏高原及黄土高原地区. 近年来, 诸多的研究对这些环境中brGDGTs的出现与分布进行了报道(例如, Wang等, 2012; Zhang等, 2012; Liu等, 2013; Yang等, 2014; Ding等, 2015). 特别是Yang等(2014)对中国不同气候带, 特别是干旱/半干旱区域超过100个土壤样品进行了研究. 在此基础上提出了适用于中国区域的新的温度与pH校正模型. Ding等(2015)则重点关注了青藏高原干冷区域并且重新建立了适用于这一区域的MBT/CBT与年均大气温度MAAT之间的关系模型(根均方误差RMSE=4.2°C). 以上研究均表明在中国干旱及半干旱区域应用brGDGTs指标时进行区域校正的必要性, 同时也需要对这一指标在中国不同土壤环境的应用, 特别是青藏高原与黄土高原干旱/

半干旱区域应用进行全面的评价。

为此, 我们对中国不同区域的土壤进行了大量的采样(超过300个土壤样品), 这些采样区域具有较大的温度、pH、植被及含水率的变化范围。本文的研究目的是通过目前中国区域最多的土壤样品来表明区域性或地理因素对brGDGTs分布的影响, 同时检验brGDGTs指标的可靠性。

2 材料与方法

2.1 样品采集与基本土壤参数测试

2011~2013年期间, 分别采集了中国6个区域的土壤, 包括西双版纳(XSBN)、广州(GZ)、上海(SH)、东营(DY)、兰州(LZ)、青藏高原(TP)(图2)。详细的样

品信息见网络版附表1(<http://earthcn.scichina.com>)。在去除表层落叶及植物根茎后, 采集混合后的表层5cm土壤样品。采集后的样品在野外保存于干冰中, 运输到实验室后-20℃保存直到进一步的处理。

土壤pH测试参照Chu等(2010)提到的方法并做了部分修改。冷冻的样品在室温解冻后, 称取4g土壤与超纯水以1:2.5的比例(w/v, g/mL)混合。在剧烈震荡30min后再3000r/min离心10min。用pH计(METTLER TOLEDO)测定上清液的pH, 每个样品测定3次并取平均值作为最后的pH。3次pH测量的标准偏差为(± 0.05)pH单位。

采用便携式电导率/盐度仪(METTLER TOLEDO)测定土壤提取物的电导率。大约5g冷冻的样品与超纯水以1:5(w/v, g/mL)的比例混合并震荡30min。

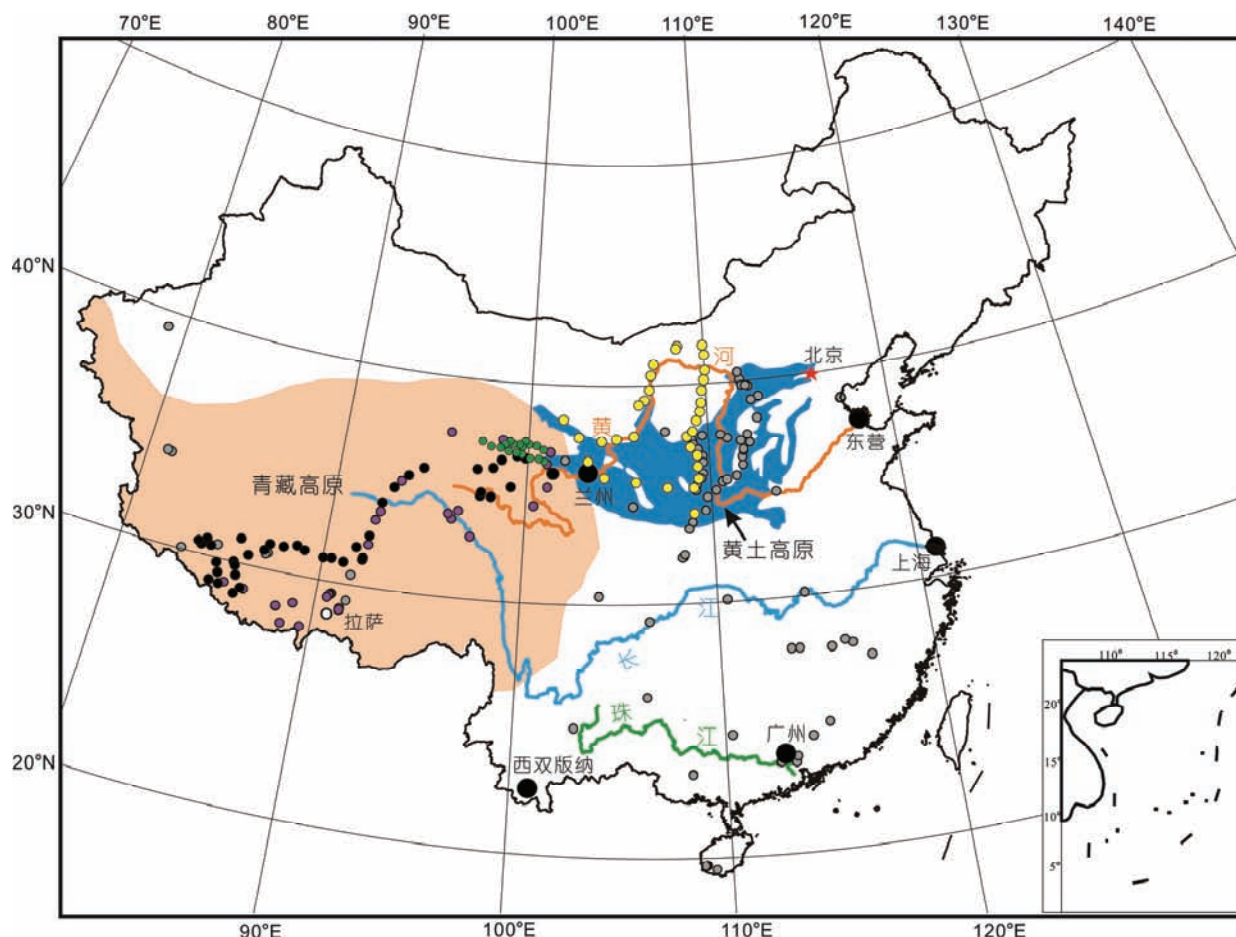


图2 采样点示意图

黑色圆点为本文采样点, 其中较大圆点代表在每个地点分别采集了多个样品(≥ 30)。灰色圆点代表 Yang 等(2014)及其参考文献报道的样品。紫色圆点为 Ding 等(2015)中样品。黄色圆点为 Wang 等(2012)中样品。绿色圆点代表 Sun 等(2016)

在混合液以20000g离心10min后进行测定. 大多数土壤的两次测定误差 $<0.01\text{ms/cm}$, 而盐碱土壤($>1\text{ms/cm}$)的两次测量误差 $<0.1\text{ms/cm}$.

土壤含水率(soil water content, SWC)通过称量土壤样品在 105°C 烘干24h前后土壤重量变化来测定(Nocita等, 2013; Guntiñas等, 2012).

总有机碳(TOC)及总氮(TN)的测定根据Zhang等(2012)修改后的方法. 在少量冷冻干燥后的样品中加入10%的盐酸来去除碳酸盐. 剩余残渣用去离子水清洗直到pH呈中性并在 45°C 烘干. 大约10mg的残渣在元素分析仪(Vario Cube Elemental Analyzer)上进行TOC和TN的测定. 每11个样品进行重复测量来验证测量的准确性. TOC和TN的测量误差分别为0.08%和0.006%.

2.2 MAAT 与 MAP 的获取

1981~2010年间的年均大气温度(MAAT)与降水量(MAP)数据来源于中国气象数据共享系统(<http://cdc.cma.gov.cn/>). 在气象站点数据的基础上, 利用ARCGIS软件(v10.2)中克里金(Kriging)插值的方法来获取整个中国区域的年均大气温度MAAT及降水量MAP值. 随后每个站点的MAAT及MAP值, 通过ARCGIS软件空间分析工具包(Spatial Analyst Tools)提取完成. 同Ding等(2015), 我们同样提取了Günther等(2014)及Yang等(2014)报道站点的MAAT及MAP值. 在共计131个站点中, 其中127个站点与之前报道的MAAT($R^2=0.94$)及MAP值($R^2=0.95$)之间具有很强的相关性. 这表明在探究中国土壤中环境变量与brGDGTs分布之间关系时, 我们利用插值的方法获取的气象数据是可靠的.

2.3 GDGTs 提取与检测

称取5~25g冷冻干燥并研磨的样品, 以二氯甲烷:甲醇(9:1, v/v)混合试剂作为溶剂, 利用快速溶剂萃取仪(ASE350, Dionex)在 100°C 的条件下进行类脂物的提取. 每循环提取5min, 共循环5次. 提取后的总类脂物在 N_2 下缓慢地吹干. 随后分别以正己烷:二氯甲烷混合溶液(9:1, v/v)和二氯甲烷:甲醇(1:1, v/v)混合溶液在活化后的硅胶柱上分离, 分别得到非极性组分和极性组分. 包含GDGTs的极性组分中加入

合成的 C_{46} GDGT作为内标, 在 N_2 下缓慢的吹干. 重新溶解于正己烷:异丙醇(99:1, v/v)混合溶剂中并通过 $0.45\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯(PTFE)滤膜去除颗粒物质. 将样品再次缓慢吹干后等待下一步的分析.

GDGTs的检测与定量在高效液相色谱-三重杆质谱仪(HPLC/APCI-MS-MS, Agilent)上完成. 仪器配备有大气压化学电离源(APCI)、自动进样器和化学工作站. 分析过程根据Zhang等(2012)对Schouten等(2007)报道进行修改后的方法. 进样量为 $10\mu\text{L}$, 色谱柱规格为 $150\text{mm}\times 2.1\text{mm}$, $3\mu\text{m}$ (Alltech Prevail Cyano column). 分析条件为: 在最初5min以90%的正己烷(A)和10%的正己烷:异丙醇(B)洗脱, 之后在45min内梯度增加B的比例到18%. 随后用100%的B冲洗色谱柱10min并在最后重新平衡为90%的A和10%的B. 质谱条件同Schouten等(2007)的报道. 选择单离子扫描模式(SIM)检测图1中brGDGTs化合物所对应的质子化离子 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (1050、1048、1046、1036、1034、1032、1022、1020、1018). 定量通过比较目标化合物和内标(C_{46})的峰面积完成.

甲基化指数MBT和环化指数CBT的计算根据Weijers等(2007a)的定义:

$$\text{MBT} = (\text{I} + \text{Ib} + \text{Ic}) / (\text{I} + \text{Ib} + \text{Ic} + \text{II} + \text{IIb} + \text{IIc} + \text{III} + \text{IIIb} + \text{IIIc}), \quad (1)$$

$$\text{CBT} = -\text{Log}((\text{Ib} + \text{IIb}) / (\text{I} + \text{II})). \quad (2)$$

只包含7个brGDGTs化合物的MBT'指标计算根据Peterse等(2012)的定义:

$$\text{MBT}' = (\text{I} + \text{Ib} + \text{Ic}) / (\text{I} + \text{Ib} + \text{Ic} + \text{II} + \text{IIb} + \text{IIc} + \text{III}), \quad (3)$$

其中, 罗马字母对应图1中brGDGT化合物的相应结构.

2.4 数据统计分析

brGDGTs的相对丰度与环境变量之间的关系通过RDA分析来确定. 同时进行了约束性RDA(partial RDA)来评价在同一区域这些环境变量独立解释brGDGTs分布的能力. RDA及约束性RDA根据Tierney等(2010)及Yang等(2014)中提到的方法, 在CANOCO(Windows v4.5)软件中完成. brGDGTs与环境变量之间的相关系数及p-值在SPSS软件(v21)中进行双变量相关分析获得. 对brGDGTs指标及相对丰度与环境变量之间关系所进行的线性及多元回归分析同样通过SPSS软件完成.

3 结果

3.1 土壤物理化学参数

本研究共计采集了中国6个区域的311个土壤样品, 其中每个区域分别包含有30~64个采集于不同位置的土壤样品(表1, 图2). 依据郭志华等(2007)的降水量划分, 我们将青藏高原及兰州划分为干旱/半干旱区域(200~500mm/a)和干旱区域(MAP<200mm/a), 东营为半干旱区域, 其他为湿润区域 (MAP>800mm/a)(表1).

湿润区域中, 西双版纳(20.2~21.9℃)和广州地区(21.0~22.1℃)年均大气温度(MAAT)均高于20℃. 在干旱/半干旱区域, 年均大气温度(MAAT)分别为东营13.1~13.3℃, 兰州(黄土高原)8.8~9.6℃以及青藏高原-4.9~6.6℃(表1).

西双版纳(4.6~8.2)和广州(4.6~7.8)地区土壤pH变化从低于5.0到高于7.0. 而在其他区域土壤中以偏中性(6.2~7.5)及碱性pH(高达9.4)为主(表1). 土壤含水率(SWC)变化从低于5%到接近70%, 并且在干旱/半干旱区域和湿润区域之间没有明显的差异. 土壤电导率变化范围较大, 其中最高值(~17.0ms/cm)出现在东营区域的盐碱土壤中. 随后为青藏高原和兰州区域最高为3.5ms/cm. 上海与广州区域土壤电导率的值均低于0.6ms/cm. 由于西双版纳区域样品没有被适当的保存, 并没有进行土壤电导率的测试.

土壤TOC变化从0.05%到10.38%, 其最高值出现在来自上海和西双版纳区域的样品中. 所有样品的TN均低于1.0%(表1).

3.2 土壤中 brGDGTs 丰度及分布特征

所有土壤样品中均可以检测到brGDGTs化合物, 其含量变化从低于1.0ng/g干重到超过2000ng/g干重.

较高含量出现在pH为5.0~8.5土壤中, 而在pH高于8.5及低于5.0的土壤中含量相对较低(图3a). 从区域分布上来看, 湿润区域(西双版纳、广州及上海)样品具有相同的5/95百分位变化范围. 但是西双版纳土壤(44.1ng/g干重, 中位值)相较于广州(74.6ng/g干重)或上海土壤(72.1ng/g干重)具有较低的brGDGTs含量中位值. 在干旱及半干旱区域(东营、兰州、青藏高原)中具有较低且相类似的brGDGTs含量的5/95百分位变化, 其中位值均小于11.0ng/g干重(图3b). 这表明, 与干旱及半干旱区域相比, brGDGTs化合物倾向于在较湿润区域土壤中合成.

全部9种brGDGTs化合物在大多数土壤中可以检出. 但是在一些样品, 特别是湿润环境样品中, brGDGT-IIIb及-IIIc化合物通常低于检出限. 总体来说, brGDGT-I的相对丰度从湿润地区(西双版纳)的接近70%下降到干旱区域的低于10%(青藏高原); 相反, brGDGT-II(12~38%)及brGDGT-III(1~32%)的相对丰度从湿润到干旱区域出现了明显的增加(图4). brGDGT-Ib及brGDGT-Ic之和(5~27%)在湿润区域, 从西双版纳到上海出现了增加; 然而在干旱及半干旱区域, 从东营到兰州及青藏高原出现了降低. 同样地, brGDGT-IIb和brGDGT-IIc之和(5~20%)在湿润区域存在增加趋势, 但在干旱及半干旱区域变化相对稳定(15~20%)(图4). 在所有区域中, brGDGT-IIIb和brGDGT-IIIc之和均未超过3%(图4).

对brGDGTs的相对丰度与环境变量进行的冗余分析(RDA)同样表明其分布具有区域性特征. 其中, 西双版纳及广州样品聚在一起; 相反的, 其他区域样品具有明显不同的区域分布特征(图5a). 另外, RDA分析鉴别出了3个主要的控制brGDGTs相对丰度的环境因子. brGDGT-I与降水量MAP($R^2=0.71$, $P=0.000$)及年均大气温度MAAT($R^2=0.59$, $P=0.000$)之间具有

表 1 样品信息概括表^{a)}

	站点	样品数	降水量(mm/a)	年均大气温度(℃)	土壤pH	SWC (%)	电导率(ms/cm)	TOC (%)	TN (%)
湿润区域	西双版纳	30	1178.10~1362.35	20.17~21.90	4.58~8.23	—	—	0.18~10.38	0.04~0.50
	广州	64	1496.03~1588.95	21.02~22.07	4.63~7.81	1.58~31.45	0.02~0.24	0.05~2.40	0.04~0.23
	上海	63	920.39~935.5	15.43~15.50	7.12~8.52	4.49~69.46	0.07~0.58	0.50~10.24	0.07~0.44
半干旱区域	东营	48	426.14~435.59	13.07~13.29	7.45~9.39	3.15~50.16	0.11~17.00	0.09~2.89	0.04~0.26
半干旱/干旱区域	兰州	40	167.27~301.65	8.77~9.56	7.66~9.13	1.80~30.82	0.05~3.46	0.09~2.82	0.03~0.18
	青藏高原	66	112.14~384.34	-4.87~6.62	6.15~9.03	1.18~47.68	0.02~3.34	0.22~4.97	0.05~0.56

a) 按照郭志华等(2007)提出的降水量范围, 将研究区域划分为半湿润-湿润区域(>800mm/a)、半干旱区域(200~800mm/a)以及干旱区域(<200mm/a). “—”表示数据不可得

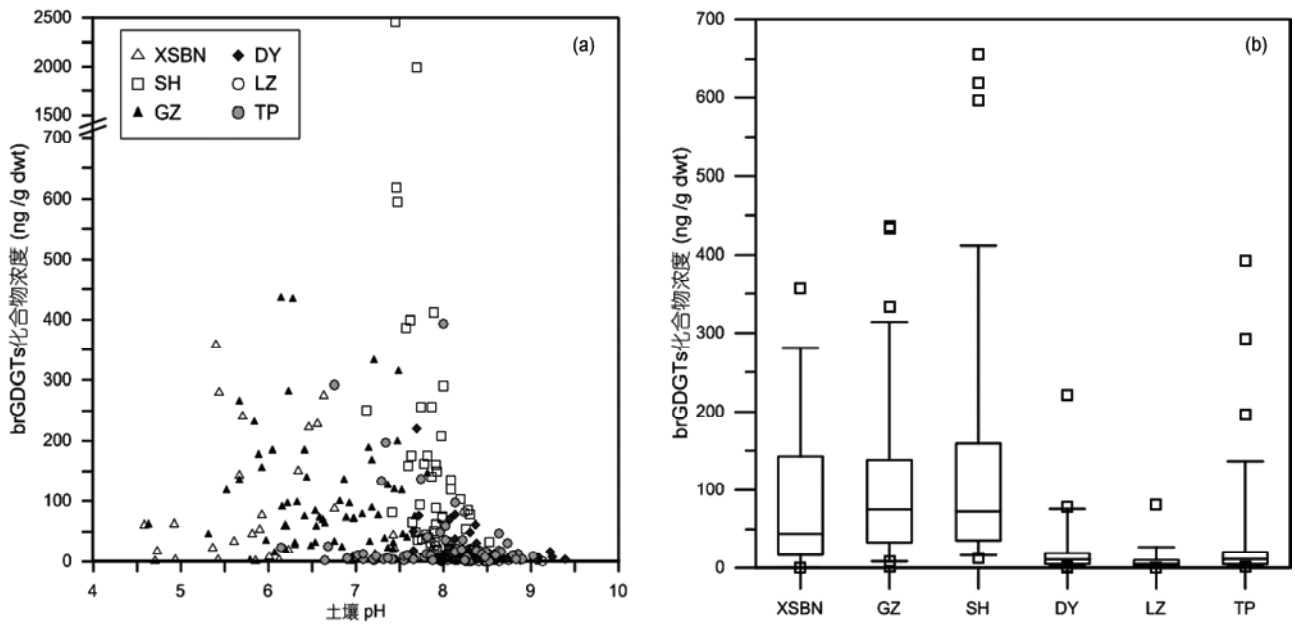


图 3 brGDGTs 含量随土壤 pH 的变化(a)和每个站点 brGDGTs 含量变化的箱式图(b)

上下边缘分别代表 95/5 百分位, 超过这一范围的被认为是离群值. 具有极高含量的 SH-19 以及 SH-62 没有被纳入统计以更好地对比每个站点的 brGDGTs 含量变化

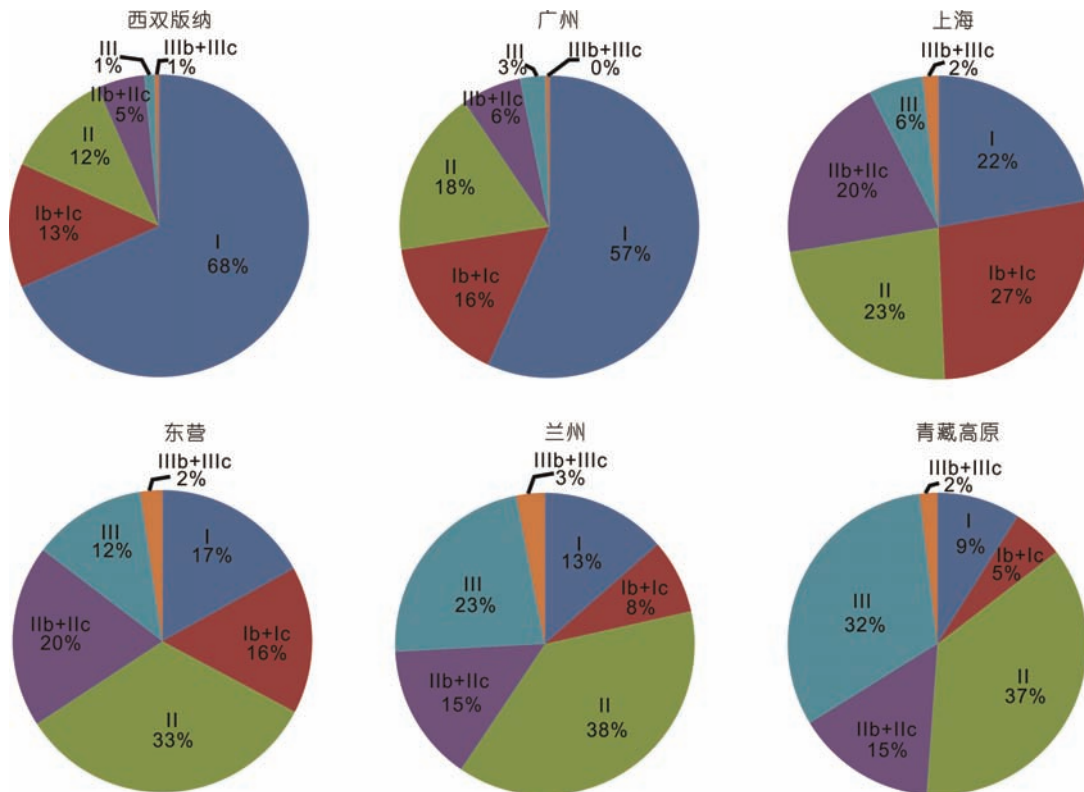


图 4 土壤样品 brGDGTs 的相对组成变化
对每个区域样品进行平均后

显著的正相关关系, 但与土壤pH之间具有显著的负相关关系($R^2=0.71$, $P=0.000$). brGDGT-II、-III和-IIIb均与降水量MAP($R^2>0.43$, $P<0.000$)及年均大气温度MAAT($R^2>0.31$, $P<0.001$)呈负相关关系, 而与土壤

pH之间呈正相关关系($R^2>0.25$, $P<0.001$). 另一方面, 含有戊元环brGDGTs的相对丰度与环境变量之间存在较弱的相关性(表2).

在RDA二元图上, brGDGT-I、-Ib及-Ic与降水量

表 2 brGDGTs 组分比及指标与环境变量的相关系数及 P 值^{a)}

		相关性											brGDGTs浓度 (ng/g干重)
		I	Ib	Ic	II	IIb	IIc	III	IIIb	IIIc	MBT	CBT	
年均大气 温度	相关系数	0.767	0.447	0.46	-0.721	-0.424	0.047	-0.862	-0.562	0.006	0.883	0.236	0.182
	<i>P</i> 值	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.412	0.000	0.000	0.919	0.000	0.000	0.001
降水量	相关系数	0.841	0.295	0.317	-0.78	-0.564	-0.144	-0.724	-0.657	-0.169	0.892	0.355	0.210
	<i>P</i> 值	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000
土壤pH	相关系数	-0.841	0.12	-0.013	0.625	0.668	0.172	0.508	0.647	0.105	-0.74	-0.688	-0.139
	<i>P</i> 值	0.000	0.039	0.820	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.071	0.000	0.000	0.016
SWC	相关系数	0.161	0.157	0.081	-0.187	-0.064	0.007	-0.178	-0.026	0.040	0.195	-0.018	0.495
	<i>P</i> 值	0.009	0.010	0.188	0.002	0.299	0.906	0.003	0.678	0.517	0.001	0.773	0.000
电导率	相关系数	-0.094	0.031	0.147	0.119	0.009	0.099	-0.002	-0.061	-0.015	-0.055	-0.055	-0.084
	<i>P</i> 值	0.134	0.617	0.018	0.057	0.882	0.113	0.970	0.327	0.816	0.377	0.378	0.178
TN	相关系数	0.030	0.075	-0.072	-0.084	-0.017	-0.234	0.023	-0.007	-0.206	0.045	0.010	0.413
	<i>P</i> 值	0.604	0.195	0.215	0.145	0.763	0.000	0.691	0.902	0.000	0.434	0.864	0.000
TOC	相关系数	0.074	0.083	-0.068	-0.086	-0.052	-0.214	-0.040	-0.081	-0.175	0.088	0.036	0.263
	<i>P</i> 值	0.202	0.151	0.242	0.134	0.370	0.000	0.488	0.159	0.002	0.126	0.537	0.000

a) 粗体代表相关系数 >0.5 且相关关系显著($P<0.05$)

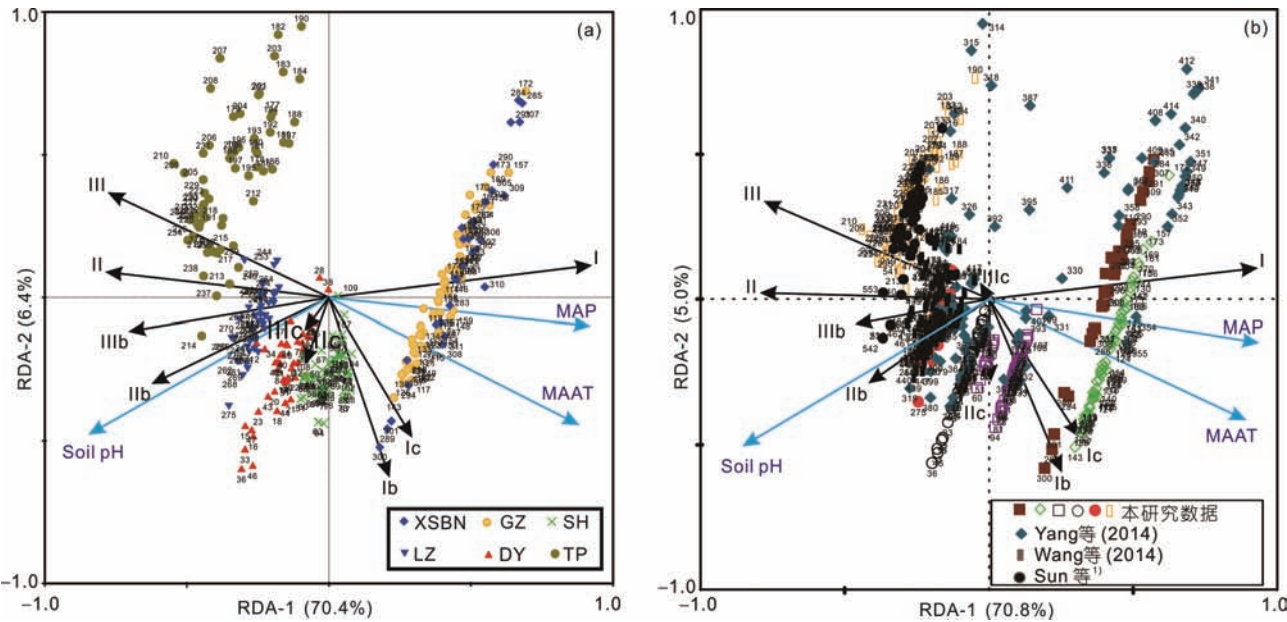


图 5 RDA 图展示了中国不同区域 brGDGTs 的分布特征以及它们同主要环境变量之间的关系
(a) 本文数据, (b) 结合其他已报道数据

MAP和年均大气温度MAAT分布在同一方向上, 而其他化合物与土壤pH分布在同一方向上(图5a). 相关性分析同样表明这几个化合物(除brGDGT-IIc和brGDGT-IIIc)与土壤pH之间存在显著的正相关性, 而和降水量MAP以及年均大气温度MAAT之间存在显著的负相关性(表2). RDA图中, 第一轴主要表征了年均大气温度MAAT与降水量MAP的变化. 因此, 我们推断brGDGTs在不同区域的分布差异主要由年均大气温度MAAT及降水量MAP差异引起, 而在特定区域土壤中在一定程度上由土壤pH变化所引起.

当我们限定在单个区域时, 西双版纳、广州、上海及东营每个区域的样品由于具有不变的年均大气温度MAAT及降水量MAP(网络版附表1), 因此在RDA图上没有显示出对brGDGTs分布的影响(网络版附图1a~d). 这些区域中, 西双版纳及广州样品中显示出土壤pH是唯一对brGDGT分布具有显著影响的

环境变量(表3和4). 而在上海或者东营样品中并不存在这一现象(表3). 在东营样品中, 电导率与brGDGT-I之间存在显著的正相关性($R^2=0.30$, $P<0.001$), 同时TOC或TN与brGDGT-II之间存在显著正相关关系(R^2 分别为0.30、0.51, $P<0.001$)(网络版附图1d). 在上海与兰州样品中, brGDGTs与环境变量之间的相关性较弱($R^2<0.25$)(表3). 尽管青藏高原地区具有较大的空间分布, 但brGDGTs分布与环境变量之间的相关性也较弱(网络版附图1f, 表3).

我们进一步分析了土壤pH在湿润及非湿润区域对brGDGTs分布的影响. 在湿润区域(例如西双版纳、广州及上海), brGDGT-I与土壤pH之间具有显著的负相关关系, 然而其他化合物与pH呈正相关关系(网络版附图2). 在非湿润区域(例如, 东营、兰州及青藏高原), 土壤pH与任何brGDGTs之间都不存在显著的相关性(网络版附图2).

表 3 RDA 分析展示了全部样品及单独区域样品中环境变量与 brGDGTs 组分比之间的关系^{a)}

环境变量	所有样品		XSBN		GZ		SH		DY		LZ		TP	
	轴1	轴2	轴1	轴2	轴1	轴2	轴1	轴2	轴1	轴2	轴1	轴2	轴1	轴2
年均大气温度	0.84	-0.29	—	—	—	—	—	—	—	—	0.46	-0.14	-0.06	0.39
降水量	0.88	-0.07	—	—	—	—	—	—	—	—	0.30	0.05	0.17	-0.08
土壤pH	-0.81	-0.31	0.81	0.13	-0.82	-0.03	0.07	-0.11	-0.02	-0.19	0.31	0.06	-0.46	-0.20
SWC	-0.12	-0.09	—	—	-0.25	0.14	0.41	-0.08	-0.07	-0.33	0.05	0.47	-0.29	-0.08
电导率	-0.12	-0.07	—	—	-0.2	0.3	0.35	-0.09	-0.12	0.58	0.15	-0.16	-0.37	0.20
TN	0.08	-0.04	-0.21	0.45	-0.11	0.12	0.39	0.01	0.79	0.01	-0.10	-0.13	-0.11	-0.10
TOC	0.11	-0.03	-0.14	0.32	-0.05	0.05	0.4	0.16	0.71	0.03	-0.03	-0.09	-0.14	-0.03
Cum.%变量, brGDGTs	70.4	76.4	59.8	60.9	62.9	63.8	22.8	24.3	29	42.5	28.3	32.3	25.1	32.2
Cum.%变量, brGDGTs-环境变量	90.9	99.1	97.7	99.5	98.5	99.8	88.7	94.6	64.8	95.1	79.9	94.7	75.1	96.3

a) 粗体代表显著相关($P<0.05$). “—”代表数据不可用

表 4 西双版纳、广州、上海及东营样品的约束性 RDA 分析结果^{a)}

环境变量	协变量	西双版纳		广州		上海		东营	
		% 变量	P值	% 变量	P值	% 变量	P值	% 变量	P值
电导率	None	—	—	4.30%	0.098	9.10%	0.008	11.70%	0.006
	Others	—	—	0.70%	0.292	5.20%	0.029	9.80%	0.004
TN	None	4.50%	0.242	1.20%	0.368	11.50%	0.002	28.60%	0.002
	Others	2.60%	0.206	1.80%	0.09	1.70%	0.264	6.40%	0.008
TOC	None	2.30%	0.404	0.30%	0.71	12.10%	0.004	23.10%	0.002
	Others	1.50%	0.34	0.10%	0.798	2.70%	0.131	0.50%	0.841
土壤 pH	None	57.30%	0.002	60.70%	0.002	0.60%	0.73	1.90%	0.41
	Others	53.30%	0.002	55%	0.002	1.60%	0.258	1.10%	0.428
SWC	None	—	—	5.70%	0.06	12.80%	0.001	4.40%	0.11
	Others	—	—	0.10%	0.858	6.80%	0.018	2.80%	0.074

a) None 代表将特定变量作为唯一限制性变量, 不包括其他协变量的条件下进行 RDA 分析; Others 代表将特定变量作为唯一限制性变量, 而其他所有变量作为协变量的条件下进行 RDA 分析. “—”代表数据不可用. 粗体代表显著相关($P<0.05$)

3.3 brGDGTs 指标的区域变化

当综合考虑所有区域时, MBT指标随着年均大气温度MAAT变化(>5℃时)呈现增加的趋势, 随土壤pH呈现降低趋势. 然而, MBT指标在特定的MAAT、MAP或土壤pH下, 存在较大的变化幅度(图6a~c). 事实上, MBT指标在每个区域随着MAAT或MAP均存在着较大的变化幅度(网络版附表2; 图6a和b). MBT指标随着pH的连续变化, 在pH>7.5时变得更加离散, 并且在青藏高原样品中斜率与其他区域样品明显不同(图6c).

另一方面, CBT指标随着MAAT或MAP变化不存在一致的变化趋势. CBT的最高值随着MAAT或者MAP从青藏高原到上海地区逐渐降低. 反之, 在MAAT或MAP变化幅度较小的广州或者西双版纳区域却存在着较大的变化范围(图6d和e). CBT指标在pH<7.0的土壤较pH>7.0的土壤中离散更小(图6f). CBT指标最大的变化出现在西双版纳或者广州土壤, 而这些土壤同时具有较大的土壤pH变化范围(分别为

4.58~8.23和4.63~7.82; 网络版附表2). 另外, 在更碱性土壤(如青藏高原、兰州、东营)较上海土壤中具有更高的CBT值(网络版附表2).

4 讨论

4.1 影响 brGDGTs 丰度及分布的环境因素

土壤pH被认为是影响土壤中brGDGTs化合物分布的重要环境因素之一(Weijers等, 2007a; Peterse等, 2010). 由于可能产生brGDGTs化合物的细菌被认为是异养的, 因此有机碳的含量被认为同样可以控制brGDGTs的丰度(Weijers等, 2010). 这与对一些中国土壤的观测是一致的, 例如brGDGTs的含量在青藏高原土壤中与pH之间存在显著的相关性(Ding等, 2015)以及在青海湖周边碱性土壤中与有机碳或者含水率之间存在显著的相关性(Wang等, 2013). 而在我们的样品中, brGDGTs的含量与任何环境变量(包括土壤pH、MAAT、MAP、土壤含水率、TOC等)之间

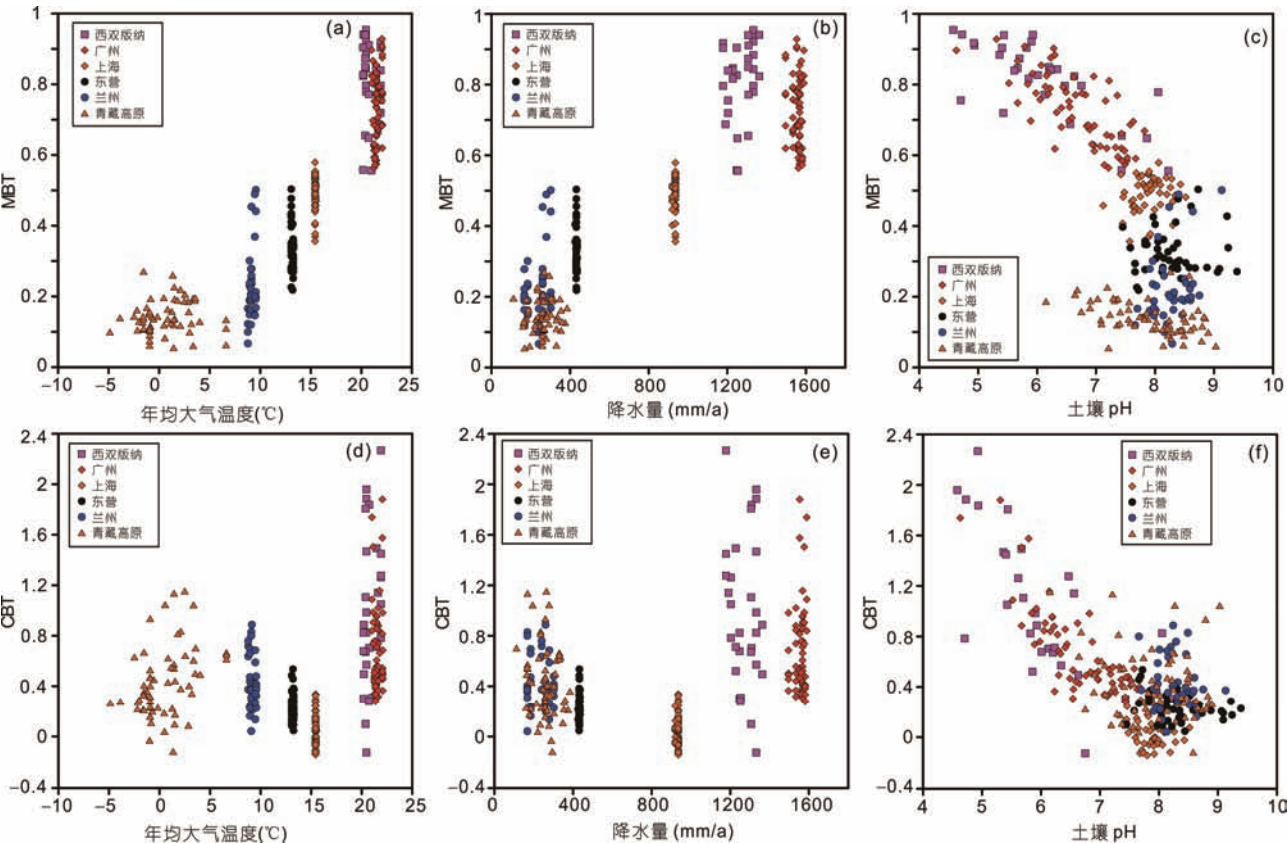


图6 MBT 指标和 CBT 指标随环境因子的变化

均不存在显著的相关性($R^2 < 0.25$). 这表明brGDGTs的绝对含量可能由多种环境变量所控制. 但从总体上来说, brGDGTs分布的区域变化似乎主要受控于气候带变化, 湿润地区土壤中通常具有较高含量的brGDGTs化合物(图3b).

从相对丰度来说, 尽管9种brGDGTs化合物可以在我们的样品中检出, 但brGDGTs-IIIb与-IIIc在一些样品中通常低于检测限或者低于1%. 这与先前的研究如Peterse等(2012)、Yang等(2014)以及Ding等(2015)所总结的相一致. 本文的数据与Peterse等(2012)一致的是, 无环的brGDGTs在土壤中占主导. 同时也观察到brGDGT-II与-III的相对丰度同步变化并且从湿润环境到干旱/半干旱逐渐增加, 而brGDGT-I的相对丰度不断降低(图4a和b).

4.2 影响指标不确定性的因素

Peterse等(2012)总结与评价了全球土壤中潜在的影响brGDGTs指标的因素, 随后Anderson等(2014)探讨了山区土壤原位温度的影响, Yang等(2014)及Ding等(2015)分别讨论了中国黄土高原和青藏高原地区可能影响到brGDGTs指标的环境因素. 总体上, 已经有大量的因素被证明可以影响到brGDGTs指标的可靠性. 这些因素可以概括为仪器因素, 环境因素和生物因素三个方面.

Zech等(2012)指出较差的HPLC色谱分离性可能造成不同的brGDGT化合物簇在一起作为一个化合物出现, 而通过纯化来对化合物簇进行更好地分离时产生了与未纯化时2.7°C的差异. 最近, 随着超高液相色谱(ultra-high performance liquid chromatography, UHPLC)或是改进的色谱方法的使用, 泥炭或土壤环境中2个带有6-甲基的brGDGTs化合物从5-甲基brGDGTs化合物中被分离出来(De Jonge等, 2013, 2014; Yang等, 2015), 而这类化合物可能改变MBT-MAAT或者CBT-pH之间的关系. 然而, 目前这一方法并没有在大多数实验室建立起来, 在今后的研究中应该得到进一步的推广.

Weijers等(2007a)已经观察到MAP与MBT指标之间存在相关性, 这种相关性也出现在我们的数据中(图7b). Weijers等(2007a)认为MAP对MBT的影响缺乏生理上的机制, 即降水量的增加可能并不会造成生物细胞膜脂组成的改变, 因此这种MAP与MBT之

间的相关性被认为是MAAT与MAP之间共同变化所造成的. 同时, MAP或土壤含水率与CBT指标之间在干旱/半干旱土壤中存在很好的相关性(Wang等, 2014), 被认为是产brGDGTs化合物的细菌需要通过维持细胞膜的致密性来保持细胞内的水分不被过度蒸发. 而这一过程可以通过合成戊元环来完成(Weijers等, 2007a; Wang等, 2014). 但是在我们的整合的数据中这种相关性并不显著, 当MAP>1200mm/a或者<500mm/a时, CBT指标存在较大的变化(图7e).

brGDGTs对温度的季节性响应被认为也可能是一种影响MBT/CBT指标变化的因素(Shanahan等, 2013; Peterse等, 2014). 这意味着在具有较长冰冻期及较短的适宜生物生长温暖期的区域, 例如青藏高原或者极地地区, 产生brGDGTs化合物的微生物可能在相对温暖的季节生长, 而在寒冷季节处于休眠状态. 需要指出的是, 目前在中纬度土壤中并没有观察到brGDGTs温度的季节性偏差(Weijers等, 2011).

大气温度(MAAT)与土壤温度之间的差异同样被认为是MBT/CBT指标偏差产生的原因之一(Weijers等, 2007a; Peterse等, 2012). 然而, Anderson等(2014)观察到分别利用原位土壤温度与线性插值得到的温度产生的校正偏差(RMSE)之间的差异非常小(只有0.29°C). 相反, 原位温度与最近气象站点得到的温度之间的差异更可能是造成区域与全球校正中偏差的来源.

其他环境因素, 诸如氧化还原电位(redox)、营养盐或者植被覆盖同样被认为可以影响MBT/CBT指标(Peterse等, 2009b; Huguet等, 2010, 2012; Loomis等, 2011; Zech等, 2012). 特别是人类活动对土壤的改造(如灌溉或施肥)可能同样会影响到MBT/CBT指标的变化. 例如, Mueller-Niggemann等(2015)指出水稻土相对于临近的旱地土壤具有更低的MBT值及计算得到的温度. 这一现象也存在于上海地区的土壤中, 水稻及湿地土壤具有较低MBT值及较高的CBT值这一特征. 另一方面, 农田土壤具有较高的MBT值以及较低的CBT值. 但这并不存在于东营土壤中, 东营盐碱湿地土壤具有最高的MBT值(网络版附图3). 这表明其他环境变量对MBT/CBT指标的影响可能更加复杂并且在不同土壤环境中可能存在差异性.

另外, 在门或者亚门的水平上, 碱性土壤中细菌群落与酸性土壤中的细菌可能存在不同, 因此碱性

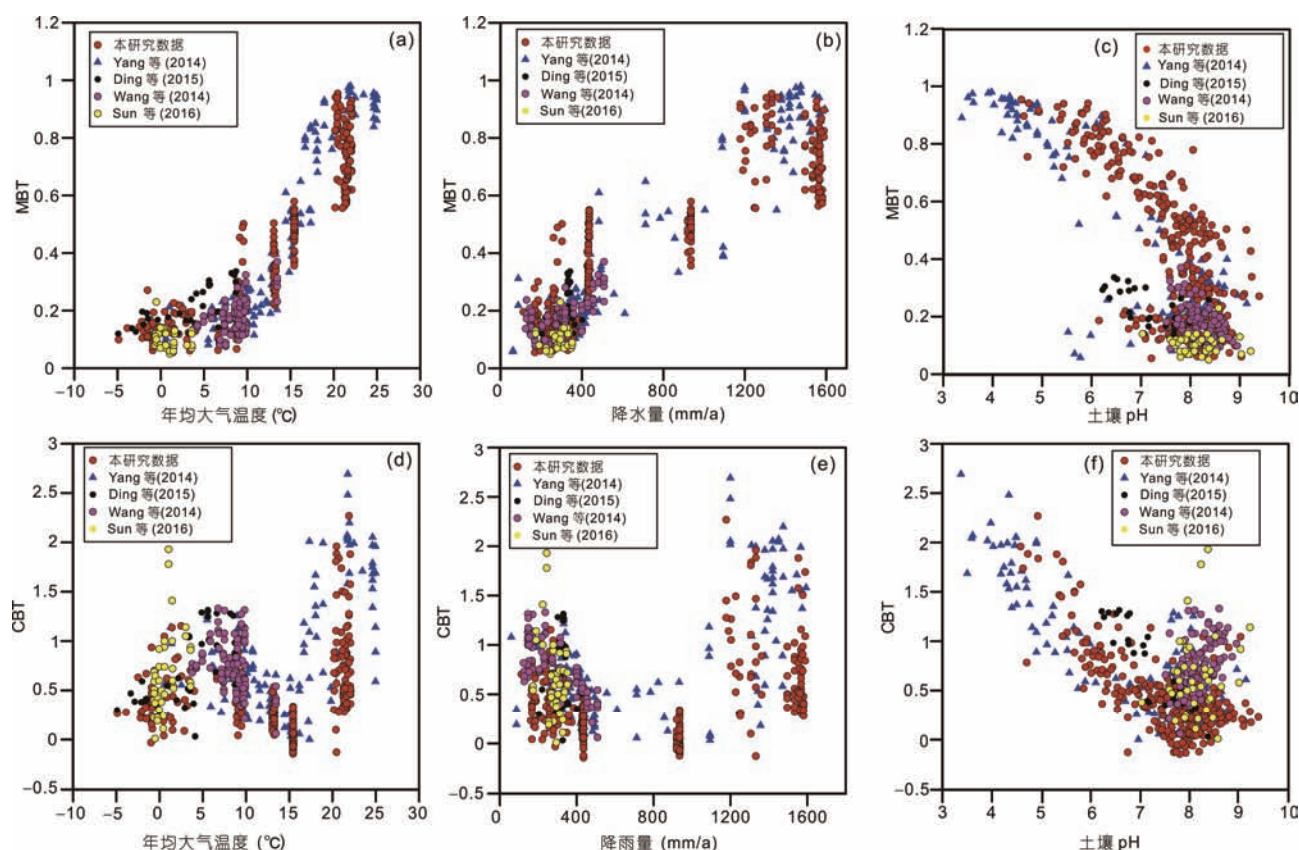


图7 所有中国土壤中 MBT 指标和 CBT 指标随环境因子的变化

土壤中产生brGDGTs化合物构成细胞膜的微生物与酸性土壤中可能并不相同。例如, *Acidobacteria* (sub-group 1)在酸性土壤中主要占主导,而在碱性土壤中 *Proteobacteria* 更加占优势(Rousk等, 2010)。Sun等(2016)发现属于 *Proteobacteria* 的亚硝酸盐还原菌可能为青藏高原土壤中产生brGDGTs化合物的生物源。同时,一些嗜热的 *Proteobacteria* 与 *Bacteroidetes* 被认为可能是温泉环境中brGDGTs的生物来源(Zhang等, 2013; Li等, 2014)。

目前,大多数对brGDGTs的研究关注于土壤pH或MAAT及其他环境变量对MBT/CBT指标恢复温度偏差的影响。其中,对MAAT和土壤pH对MBT/CBT指标的影响已经进行了大量的讨论(Peterse等, 2012; Yang等, 2014; Ding等, 2015等),因此本文将只针对中国土壤的数据进行总结(图7)。总体上,本文的MBT和CBT值变化均在前人报道的范围内(Wang等, 2014; Yang等, 2014; Ding等, 2015; Sun等(2016))。对MBT指标来说,最显著的是当MAAT低于5°C时MBT

指标将不再随温度变化而变化(图7a),同时MBT指标的变化随pH的增加将更加显著(图7c)。CBT指标在MAAT高于15°C时出现较大范围的变化。当MAAT在-5~15°C之间, CBT指标随温度变化出现了明显的转折并且峰值在5°C。CBT指标与pH关系在本文的数据和全部中国土壤数据中并没有明显的差异。

本研究的数据与先前发表数据(Yang等, 2014; Ding等, 2015)均认为MAP、土壤pH和MAAT为中国土壤中控制MBT/CBT指标最主要的环境因素(图5b)。同时MAP和土壤pH也可能是某些区域环境中造成计算的MAAT与测量或记录值之间偏差的原因。例如, MBT/CBT计算得到的温度明显的高估了青藏高原地区的温度,而在广州及西双版纳地区随着pH的增加出现了明显的低估(图8a)。这显然与青藏高原地区较低的MAP以及广州和西双版纳地区高的MAP相对应(图8b)。土壤pH与MAP之间复杂的关系导致很难去厘清究竟是pH还是MAP会对brGDGTs指标估测温度产生影响。同时土壤含水率、TOC/TN以及电导率等

其他环境因素的影响将导致这一问题更加复杂。

4.3 对 MBT/CBT 指标可靠性的改进

自 Weijers 等(2007a)之后, 许多研究对降低 MBT/CBT 指标估测温度偏差方面做了大量的尝试. Peterse 等(2012)在 Weijers 等(2007a)的基础上, 将全球土壤样品数增加到 278 个并且重新校正了 MBT/CBT 指标与年均大气温度之间的关系. 这些新的样品包括来自北美、法国、智利、荷兰、埃及以及乌干达等地的土壤. 同时也包括已被报道的土壤样品(亚马逊平原, Bendle 等, 2010; 贡嘎山, Peterse 等, 2009b; 高纬环境, Peterse 等, 2009a). 然而, 这些尝试并没有改善基于

MBT' 及 CBT 指标来估测的土壤 pH 及 MAAT 的准确性(表 5). Peterse 等(2012)同时进行了最小二乘法多元线性回归分析, 即通过对单个 brGDGTs 的相对丰度进行权重因子的分配来获取最高的 R^2 的方法(Peterse 等, 2012). 尽管在湖泊研究中表明该方法可以显著提高校正的准确性, 然而在土壤环境中提高却不明显(Peterse 等, 2012).

区域校正正在降低校正偏差方面似乎更有效(表 5). 例如, Bendle 等(2010)利用亚马逊平原的区域校正代替 Weijers 等(2007a)提出的全球校正, 更好地恢复了该区域过去 37 ka BP 以来的大气温度变化. Anderson 等(2014)通过哥伦比亚的 Eastern Cordillera 山脉区域

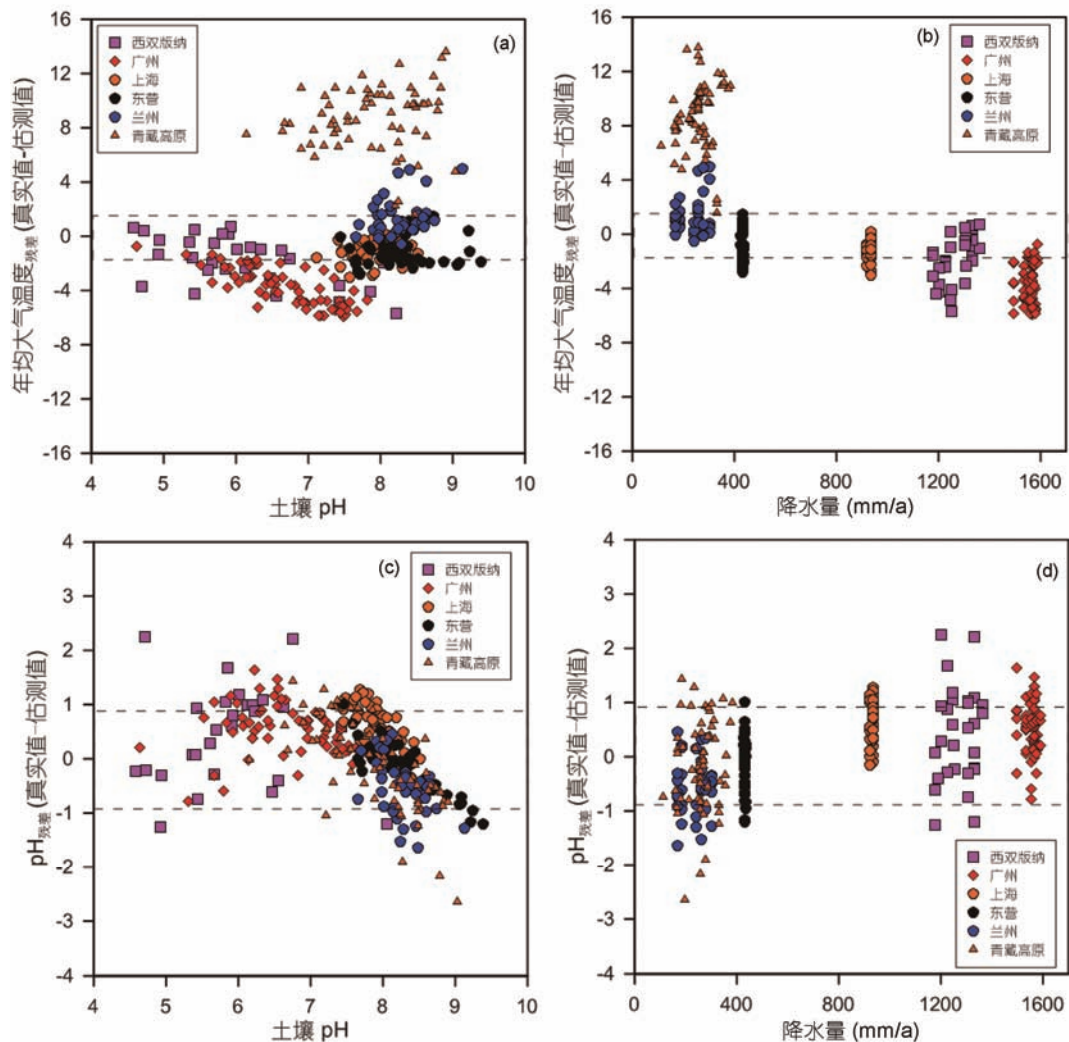


图 8 不同土壤 pH 以及降水量(MAP)下估测的年均大气温度(MAAT)及土壤 pH 残差变化

上下两条虚线分别代表 Yang 等(2014)校正公式的均方根残差

校正将校正偏差从全球校正的5℃降低到3℃. Yang等(2014)进一步将中国黄土高原地区的区域校正偏差降低到低于2℃. 其他一些研究同样倡导在古气候研究中使用区域校正(Damste等, 2008; Dirghangi等, 2013; Ding等, 2015). 同时, 区域校正显著降低了青藏高原地区pH估计的偏差(Ding等, 2015), 从全球校正的0.7~0.9pH单位降低到0.3pH单位(表5)(Peterse等, 2012).

本研究中, 较低的MBT值(<0.3)出现在干冷区域(MAAT为-4.87~6.62℃, MAP为112.14~384.34mm/a)并且在MAAT低于5℃时MBT指标变化较小. 这与Yang等(2014)观察到的MBT指标在干冷环境下并不能辨别MAAT变化的结论相一致. 同样在其他研究中已经观察到了降水量对MBT/CBT指标的影响(Dirghangi等, 2013; Anderson等, 2014; Wang等, 2014). 这表明MAP可能是限制MBT指标在全球土壤中应用的一个重要环境因素. 因此, 我们将Peterse等(2012)中报道的全球数据按降水量划分为干旱/半干旱区域(0~500mm/a)、半湿润区域(500~800mm/a)及湿润区域(>800mm/a). 在此基础上的校正结果表明, 湿润区域样品中MBT与年均大气温度MAAT之间的关

系较整体样品有了明显的提升($R^2=0.69$ vs 0.39)(图9a). 我们同样提出了一个适用于湿润区域的MAAT与MBT/CBT指标之间的线性回归模型:

$$\text{MAAT} = -4.07 + 28.94 \times \text{MBT} - 0.42 \times \text{CBT},$$
$$(R^2 = 0.70, n=139, \text{RMSE}=4.7^\circ\text{C}). \quad (4)$$

这表明全球校正可能在MAP大于800mm/a的地区是最可靠的, 而在其他气候环境下, 温度计算时区域校正是必要的.

中国土壤的数据表明CBT指标似乎并不能区分干旱及碱性环境中土壤pH的变化. 在这种环境下CBT与pH之间呈正相关关系或者平缓的趋势(Xie等, 2012; Wang等, 2014; Yang等, 2014). 这种CBT-pH之间关系的转变将阻碍CBT指标在干旱及碱性环境下作为土壤pH指标的应用(Xie等, 2012; Yang等, 2014). 在干旱及碱性土壤中, 这种较大的偏差被认为是由于年均大气温度MAAT(Yang等, 2014)或者土壤含水率/MAP(Wang等, 2014)造成的, 而不是土壤pH成为了控制CBT指标变化的最主要环境变量. 然而, 我们注意到单个brGDGT化合物对pH的响应在湿润与非湿润环境下存在差别. 因此我们通过CBT指标计算时分别移除它们来验证单个化合物对CBT指标与

表5 已发表 brGDGTs 指标与年均大气温度和土壤 pH 的全球与区域校正关系^{a)}

	校正公式	RMSE	样品分布	来源
全球校正	MBT=0.122+0.187×CBT+0.020×MAAT ($n=114, R^2=0.77$)	4.8℃	全球土壤	Weijers等(2007a)
	MAT= -0.64+22.9×MBT' ($n=176, R^2=0.47$)	5.7℃	全球土壤	Peterse等(2012)
	MAT= 0.81-5.67×CBT+31.0×MBT' ($n=176, R^2=0.59$)	5.0℃	全球土壤	Peterse等(2012)
区域校正	MBT=0.187+0.083×CBT+0.025×MAAT ($R^2=0.91$)	—	亚马逊土壤	Bendle等(2010)
	MBT=0.093+0.21×CBT+0.025×MAAT ($n=16, R^2=0.82$)	—	乞力马扎罗山	Damste等(2008)
	MAAT=1.2+22.3×MBT'+1.5×CBT ($n=31, R^2=0.69$)	3.1℃	哥伦比亚土壤	Anderson等(2014)
	MAAT=29.1-0.017×I-0.61×Log(Ib)-3.34×Log(Ic)-0.34×II-0.11×Log(IIb)+0.44×Log(IIc)-0.067×III ($n=31, R^2=0.77$)	2.9℃	哥伦比亚土壤	Anderson等(2014)
	MAAT=10.7×MBT'+5.5 ($n=67, R^2=0.60$)	—	美国土壤	Dirghangi等(2013)
	MBT=0.069×MAAT-0.5 ($n=130, R^2=0.85$)	1.9℃	中国土壤	Yang等(2014)
	MAAT=7.5+16.1×MBT-1.2×CBT ($n=126, R^2=0.86$)	1.8℃	中国土壤	Yang等(2014)
	MAAT=20.9-13.4×II-17.2×III-17.5×IIb+11.2×Ib ($n=120, R^2=0.87$)	1.7℃	中国土壤	Yang等(2014)
全球校正	CBT=3.33-0.38×pH ($n=114, R^2=0.70$)	0.7 pH单位	全球土壤	Weijers等(2007a)
	pH=7.90-1.97×CBT ($n=176, R^2=0.70$)	0.8 pH单位	全球土壤	Peterse等(2012)
	pH=8.49-0.043×I+0.013×Ib+0.019×Ic-0.037×II+0.045×IIb-0.18×IIc+0.02×III-1.97×CBT ($n=176, R^2=0.72$)	0.7 pH单位	全球土壤	Peterse等(2012)
	pH=8.13-1.89×CBT ($n=557, R^2=0.64$)	0.9 pH单位	全球土壤	Yang等(2014)
区域校正	CBT=4.23-0.58×pH ($R^2=0.75$)	—	亚马逊土壤	Bendle等(2010)
	pH=8.68-2.21×CBT ($n=124, R^2=0.70$)	0.9 pH单位	中国土壤	Yang等(2014)
	pH=8.33-1.43×CBT ($R^2=0.80$)	0.3 pH单位	中国青藏高原土壤	Ding等(2015)

a) “—”代表数据不可用

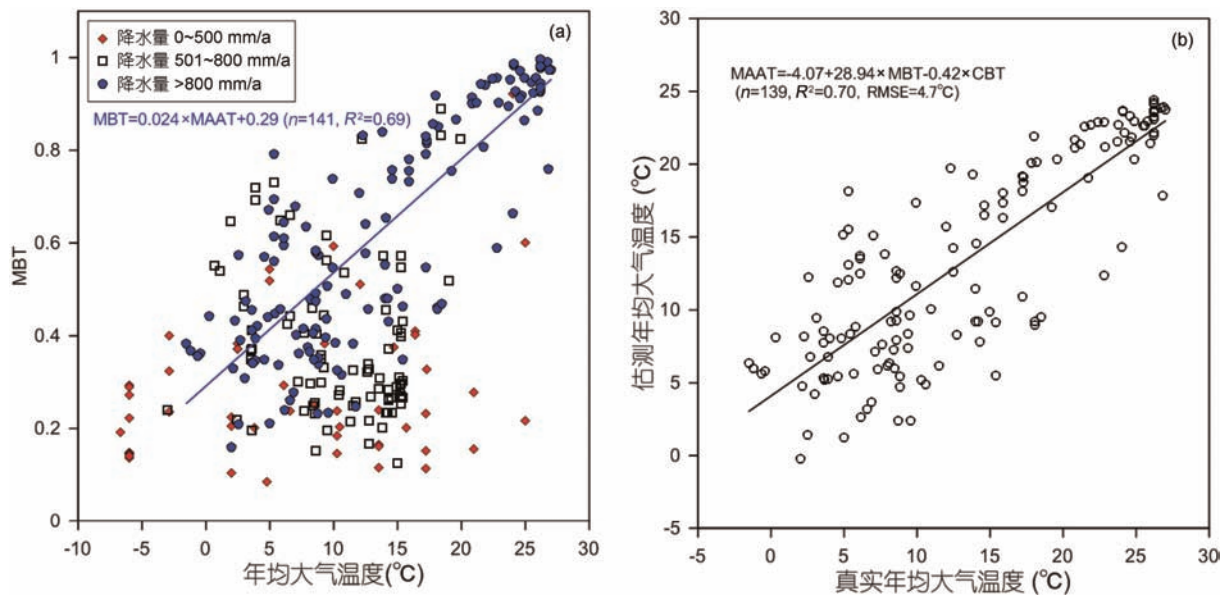


图9 不同降水量下 MBT 指标与年均大气温度之间在 Peterse 等(2012)报道全球土壤中的关系(a)和降水量大于 800mm/a 时 MBT/CBT 指标与年均大气温度的校正关系(b)

pH 之间关系的影响。结果表明, 当 brGDGT-II 被移除后, CBT 指标与 pH 之间的关系出现了明显的改进(网络版附图4)。为此我们重新定义了 rCBT 指标来表征土壤 pH 与 brGDGT 分布之间的关系:

$$rCBT = -\text{Log}((Ib + IIb)/I). \quad (5)$$

结合先前发表的中国土壤数据(Günther 等, 2014; Wang 等, 2014; Sun 等(2016); Yang 等, 2014), 我们将 rCBT 与土壤 pH 之间的数据总结为以下公式:

$$pH = 7.75 - 1.58 \times rCBT \quad (R^2 = 0.67, n = 539, P < 0.001, RMSE = 0.64). \quad (6)$$

在去除掉 brGDGT-II 后, CBT-pH 之间的关系出现了明显的改进($R = 0.67$ vs 0.38). 而且 rCBT 指标与土壤 pH 在所有 pH 范围内均呈现线性相关性。如果只考虑 Yang 等(2014)中报道的数据, 校正的决定系数(R^2)可以进一步的提升:

$$pH = 7.74 - 1.82 \times rCBT \quad (R^2 = 0.83, n = 108, P < 0.001, RMSE = 0.70). \quad (7)$$

总体来说, rCBT 指标可以反映所有 pH 范围内的 pH 变化, 这更加明确了土壤 pH 对 brGDGTs 环化率的影响是普遍存在的。

另一种用来表示土壤 pH 与 brGDGTs 分布之间关系的方法为利用 brGDGTs 的相对丰度与 pH 之间进行多元回归分析。该方法已被用来更加准确的估测 MAAT 或土壤 pH(Tierney 等, 2010; Pearson 等, 2011;

Peterse 等, 2012; Yang 等, 2014)。我们在中国土壤数据中利用这一方法得到了 brGDGTs 组成与 pH 之间如下公式:

$$pH = 9.94 - 2.21 \times III - 5.86 \times IIIb - 20.33 \times IIIc - 1.35 \times II - 1.79 \times IIb - 4.25 \times IIc - 5.54 \times I - 0.13 \times Ib - 3.54 \times Ic \quad (R^2 = 0.77, n = 404, P < 0.001, RMSE = 0.59). \quad (8)$$

新的校正模型与 Peterse 等(2012)全球校正具有类似的决定系数($R^2 = 0.77$ vs 0.72)及 RMSE 值(0.59 vs 0.70), 表明多元回归法在土壤 pH 估计中获取更高的决定系数方面是可行的。另一方面, 针对湿润区域, 我们提出了包含 5 种(III、II、IIb、I 和 Ib)与 pH 显著相关的 brGDGTs 化合物($R^2 > 0.5$)的校正模型(IIIb 在 > 20% 的湿润区域土壤中并不存在, 因此未被引入到模型中)。为了使化合物与 pH 之间呈线性关系, 除了 brGDGT-I 以外, 其他化合物均进行了 Log 转换。低于检测限的化合物在进行 Log 转换前通过线性插值法获取。

$$pH = 9.16 - 0.45 \times \text{Log}(III) + 1.00 \times \text{Log}(II) + 0.61 \times \text{Log}(IIb) - 2.13 \times I + 0.52 \times \text{Log}(Ib) \quad (R^2 = 0.88, n = 189, P < 0.001, RMSE = 0.45 \text{ pH units}). \quad (9)$$

5 结论

基于普遍存在的 brGDGTs 化合物的 MBT/CBT 指

标被广泛的应用于推测古陆地大气温度及土壤pH。然而, 其在古环境重建中的应用同样遭受到全球校正中存在的较大偏差的困扰。对中国土壤大范围的调查, 使得我们可以对brGDGTs在土壤中的分布及MBT/CBT指标作为古温度指标方面做出以下结论。

(1) brGDGTs化合物的丰度和分布具有明显的气候带特征。在湿润区域土壤中具有较高含量的brGDGTs化合物并且以brGDGTs-I、-Ib以及Ic化合物为主。相反, 在干旱及半干旱区域, 以brGDGTs-II、-IIb、-IIc及-III化合物为主。

(2) 在所有研究区域中, MAAT、土壤pH和MAP是影响brGDGTs化合物分布的最主要环境因子。在个别地区, 土壤含水率、电导率及总有机碳/氮含量都可以影响到brGDGTs化合物的分布。

(3) 通过整合本研究数据和前人发表数据, 我们得到了一个改进的CBT指标(rCBT)来反映土壤pH的变化: $\text{pH}=7.75-1.58 \times \text{rCBT}$ ($R^2=0.67$, $n=539$, $P<0.001$, $\text{RMSE}=0.64$)。另外, 同样建立了适用于湿润环境的brGDGTs相对丰度与土壤pH之间的关系: $\text{pH}=9.16-0.45 \times \text{Log(III)}+1.00 \times \text{Log(II)}+0.61 \times \text{Log(IIb)}-2.13 \times \text{I}+0.52 \times \text{Log(Ib)}$ ($R^2=0.88$, $n=189$, $P<0.001$, $\text{RMSE}=0.45$ pH units)。

(4) 在MAP大于800mm/a的湿润地区, Peterse等(2012)提出的温度校正是可用的: $\text{MAAT}=-4.07+28.94 \times \text{MBT}-0.42 \times \text{CBT}$ ($R^2=0.70$, $n=139$, $\text{RMSE}=4.7^\circ\text{C}$)。同时, 本研究及其他研究均表明, 相对于全球MBT/CBT-MAAT校正, 区域校正可以显著地降低校正偏差(2.8°C , RMSE)(从大约 5.1°C 平均下降到 2.3°C , 表5)。以上表明在古气候研究时选取区域校正是非常有必要的。

致谢 感谢审稿专家提出宝贵的修改意见。感谢吴应琴、胡邦奇以及Joanna Zhang在采样过程中提供的帮助以及Tommy Phelps教授在论文写作过程中提供的建议和评论。感谢中国气象科学数据共享服务网提供气象数据。

参考文献

- 郭志华, 刘祥梅, 肖文发, 王建力, 孟畅. 2007. 基于GIS的中国气候分区及综合评价. 资源科学, 6: 2-9
- Anderson V J, Shanahan T M, Saylor J E, Horton B K, Mora A R. 2014. Sources of local and regional variability in the MBT'/CBT

- paleotemperature proxy: Insights from a modern elevation transect across the Eastern Cordillera of Colombia. *Org Geochem*, 69: 42-51
- Bendle J A, Weijers J W H, Maslin M A, Sinninghe Damsté J S, Schouten S, Hopmans E C, Boot C S, Pancost R D. 2010. Major changes in glacial and Holocene terrestrial temperatures and sources of organic carbon recorded in the Amazon fan by tetraether lipids. *Geochem Geophys Geosyst*, 11: Q12007
- Chu H, Grogan P. 2010. Soil microbial biomass, nutrient availability and nitrogen mineralization potential among vegetation-types in a low arctic tundra landscape. *Plant Soil*, 329: 411-420
- Damsté J S S, Ossebaer J, Schouten S, Verschuren D. 2008. Altitudinal shifts in the branched tetraether lipid distribution in soil from Mt. Kilimanjaro (Tanzania): Implications for the MBT/CBT continental palaeothermometer. *Org Geochem*, 39: 1072-1076
- Ding S, Xu Y, Wang Y, He Y, Hou J, Chen L, He J S. 2015. Distributions of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface soils of Qinghai-Tibetan Plateau: Implications of GDGT-based proxies in cold and dry regions. *Biogeosci Discuss*, 12: 481-513
- Dirghangi S S, Pagani M, Hren M T, Tipple B J. 2013. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils from two environmental transects in the USA. *Org Geochem*, 59: 49-60
- De Jonge C, Hopmans E C, Stadnitskaia A, Rijpstra W I C, Hofland R, Tegelaar E, Sinninghe Damsté J S. 2013. Identification of novel penta- and hexa-methylated 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, Sinninghe Damsté J S. 2014. Occurrence and abundance of 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils: Implications for palaeoclimate reconstruction. *Geochim Cosmochim Acta*, 141: 97-112
- 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
- Günther F, Thiele A, Gleixner G, Xu B, Yao T, 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
- Gutiñas M E, Leirós M C, Trasar-Cepeda C, Gil-Sotres F. 2012. Effects of moisture and temperature on net soil nitrogen mineralization: A laboratory study. *Euro J Soil Biol*, 48: 73-80
- Huguet A, Fosse C, Metzger P, Fritsch E, Derenne S. 2010. Occurrence and distribution of extractable glycerol dialkyl

- glycerol tetraethers in podzols. *Org Geochem*, 41: 291–301
- Huguet A, Wiesenberg G L B, Gocke M, Fosse C, Derenne S. 2012. Branched tetraether membrane lipids associated with rhizoliths in loess: Rhizomicrobial overprinting of initial biomarker record. *Org Geochem*, 43: 12–19
- Li F, Zhang C L, Wang S, Chen Y, Sun C, Dong H, Li W, 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
- Liu W G, Wang H Y, Zhang C L L, Liu Z H, He Y X. 2013. Distribution of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids along an altitudinal transect on Mt. Xiangpi, NE Qinghai-Tibetan Plateau, China. *Org Geochem*, 57: 76–83
- Loomis S E, Russell J M, Sinninghe Damsté J S. 2011. Distributions of branched GDGTs in soils and lake sediments from western Uganda: Implications for a lacustrine paleothermometer. *Org Geochem*, 42: 739–751
- Mueller-Niggemann C, Utami S R, Marxen A, Mangelsdorf K, Bauersachs T, Schwark L. 2015. Distribution of tetraether lipids in agricultural soils-differentiation between paddy and upland management. *Biogeosci Discuss*, 12: 16709–16754
- Nocita M, Stevens A, Noon C, van Wesemael B. 2013. Prediction of soil organic carbon for different levels of soil moisture using Vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, 199: 37–42
- 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, Kim J H, Schouten S, Kristensen D K, Koc N, Sinninghe Damsté J S. 2009a. Constraints on the application of the MBT/CBT palaeothermometer at 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
- Peterse F, van Der Meer M, Schouten S, Jia G, Ossebaar J, Blokker J, Sinninghe Damsté J S. 2009b. Assessment of soil *n*-alkane δD and branched tetraether membrane lipid distributions as tools for paleoelevation reconstruction. *Biogeosciences*, 6: 2799–2807
- 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
- Rousk J, Baath E, Brookes P C, Lauber C L, Lozupone C, Caporaso J G, Knight R, Fierer N. 2010. Soil bacterial and fungal communities across a pH gradient in an arable soil. *ISME J*, 4: 1340–1351
- Schouten S, Huguet C, Hopmans E C, Kienhuis M V, Sinninghe Damsté J S. 2007. Analytical methodology for TEX₈₆ paleothermometry by high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry. *Anal Chem*, 79: 2940–2944
- 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 C J, Zhang C L L, Li F Y, Wang H Y, Liu W G. Distribution of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils on the Northeastern Qinghai-Tibetan Plateau and possible production by nitrite-reducing bacteria. *Sci China Earth Sci*, doi: 10.1007/S11430-015-0230-2
- Tierney J E, Russell J M, Eggermont H, Hopmans E C, Verschuren D, Sinninghe Damsté J S. 2010. Environmental controls on branched tetraether lipid distributions in tropical East African lake sediments. *Geochim Cosmochim Acta*, 74: 4902–4918
- Wang H Y, Liu W G, Zhang C L. 2014. Dependence of the cyclization of branched tetraethers (CBT) on soil moisture in the Chinese Loess Plateau and the adjacent areas: Implications for palaeorainfall reconstructions. *Biogeosciences*, 11: 10015–10043
- Wang H Y, Liu W G, Zhang C L L, Liu Z H, He Y X. 2013. Branched and isoprenoid tetraether (BIT) index traces water content along two marsh-soil transects surrounding Lake Qinghai: Implications for paleo-humidity variation. *Org Geochem*, 59: 75–81
- Wang H Y, Liu W G, Zhang C L 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
- Weijers J W H, Schouten S, van den Donker J C, Hopmans E C, Sinninghe Damsté J S. 2007a. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 703–713
- Weijers J W H, Schefuss E, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. 2007b. Coupled thermal and hydrological evolution of tropical Africa over the last deglaciation. *Science*, 315: 1701–1704
- Weijers J W H, Schouten S, Hopmans E C, Geenevasen J A, David O R, Coleman J M, Pancost R D, Sinninghe Damsté J S. 2006. Membrane lipids of mesophilic anaerobic bacteria thriving in peats have typical archaeal traits. *Environ Microbiol*, 8: 648–657
- Weijers J W H, Wiesenberg G L B, Bol R, Hopmans E C, Pancost R D. 2010. Carbon isotopic composition of branched tetraether

- membrane lipids in soils suggest a rapid turnover and a heterotrophic life style of their source organism(s). *Biogeosciences*, 7: 2959-2973
- Weijers J W H, Bernhardt B, Peterse F, Werne J P, Dungait J A J, Schouten S, Sinninghe Damsté J S. 2011. Absence of seasonal patterns in MBT-CBT indices in mid-latitude soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 75: 3179–3190
- 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, Pancost R D, Dang X, Zhou X, Evershed R P, Xiao G, Tang C, Gao L, Guo Z, Xie S. 2014. 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, Lü X, Ding W, Lei Y, Dang X, Xie S. 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
- Zech R, Gao L, Taroza R, Huang Y. 2012. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in Pleistocene loess-paleosol sequences: Three case studies. *Org Geochem*, 53: 38–44
- Zhang C L, Wang J, Dodsworth J A, Williams A J, Zhu C, Hinrichs K U, Zheng F, Hedlund B P. 2013. *In situ* production of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in a great basin hot spring (USA). *Front Microbiol*, 4: 181
- Zhang C L, Wang J, Wei Y, Zhu C, Huang L, Dong H. 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