

文章编号: 1000-0550(2009)06-1191-08

滇池湖泊沉积物中甘油二烷基甘油四醚脂的组成特征^①

熊永强¹ 吴丰昌² 王铜山³ 李 芸¹ 房吉敦² 王丽芳² 陈华山¹

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室 广州 510640)

2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002 3. 中国石油勘探开发研究院 北京 100083)

摘 要 以云贵高原浅水湖泊—滇池作为研究对象, 在对湖心一个 63 cm 沉积物柱样的有机质总体及分子有机地球化学研究的基础上, 对沉积物有机质中甘油二烷基甘油四醚脂 (GDGTs) 组成进行了测定。研究结果表明, 滇池湖泊沉积物中具有丰富的 GDGTs, 且以反映陆相土壤来源的支链类 GDGTs 为主。该沉积柱样中支链类 GDGTs 的环化指标 (CBT) 和甲基化指标 (MBT) 揭示出: 1) 整个沉积阶段滇池流域土壤的 pH 值主要介于 7.5~8.2 相对中、下部层段, 上部层段 pH 值呈现略微减小的趋势; 2) 基于 CBT/MBT 重建的滇池流域内年平均气温呈现由早期的温暖潮湿气候逐渐向寒冷干燥气候变化, 近来又有所回暖的变化过程, 这可以很好地解释该沉积柱中、下层段记录的总体有机质主要特征的演化规律。

关键词 甘油二烷基甘油四醚脂 BIT CBT MBT 湖相沉积物 滇池

第一作者简介 熊永强 男 1967 年出生 研究员 有机地球化学 E-mail: xiongycq@gsc.ac.cn

中图分类号 P593 **文献标识码** A

0 前言

湖相沉积物是研究陆相生态系统的重要记录, 其有机质的组成特征可用于揭示陆源植物、藻类和细菌对沉积物中有机质的贡献, 提供有助于重建古环境特征和评价人类对局部生态系统影响的信息^[1]。沉积记录中有机质的保存质量是古气候古环境研究中的一个重要限制因素。通常保存到沉积物中的有机质只占初级生产者生成的有机质中非常少的一部分 (<5%)。这部分组分在沉积过程中, 由于温压条件的变化以及生物作用的影响会发生显著的变化。一些不稳定的、具有特征性的碳骨架结构可能会被丢失, 从而降低其在古气候古环境研究中的重要价值。此外, 早期成岩作用会优先降解短链有机质组分, 从而影响有机质的来源判定。

随着人们对各种极端环境中微生物活动的研究, 甘油二烷基甘油四醚脂 (Glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids 缩写 GDGTs) 逐渐成为生物地球化学领域的研究热点之一^[2~7]。GDGTs 在各种沉积物中被检出, 如海相沉积物^[5], 湖相沉积物^[4], 各种土壤^[8], 30~70 Ma 的古代沉积物^[9], 冷泉^[10] 和泥火山沉积物^[11] 等。目前研究较多的 GDGTs 主要涉及支链类 (I~III) 和类异戊二烯链类 (IV~IX) 两大类, 其分

子结构如图 1 所示。具类异戊二烯结构的甘油二烷基甘油四醚膜脂被认为是古菌 (archaea) 细胞质膜中所特有的, 它主要由类异戊二烯单元通过醚键结合到甘油结构上组成, 因此类异戊二烯链类 GDGTs 被作为古菌存在的生物标志化合物^[2]。传统上认为古菌是繁盛在极端环境, 如高盐、高温、强酸和缺氧条件下的生物。然而, 最近的研究显示 Crenarchaeota (IV) 也是源于非嗜热的泉古菌 (Crenarchaeota) 中的一个特征性的类异戊二烯链类膜脂^[5, 12], 在海相^[13] 和湖相^[4] 环境中普遍存在, 并且泉古菌也生成带 0~3 个环戊烷的 GDGTs (V~VIII)。另外, 羟基^[14]、不饱和键^[15] 也被发现在类异戊二烯长链上。支链类 GDGTs (I~III) 的来源目前还不是很清楚, 可能主要来源于陆地土壤和泥炭中的细菌或古菌^[3, 5]。

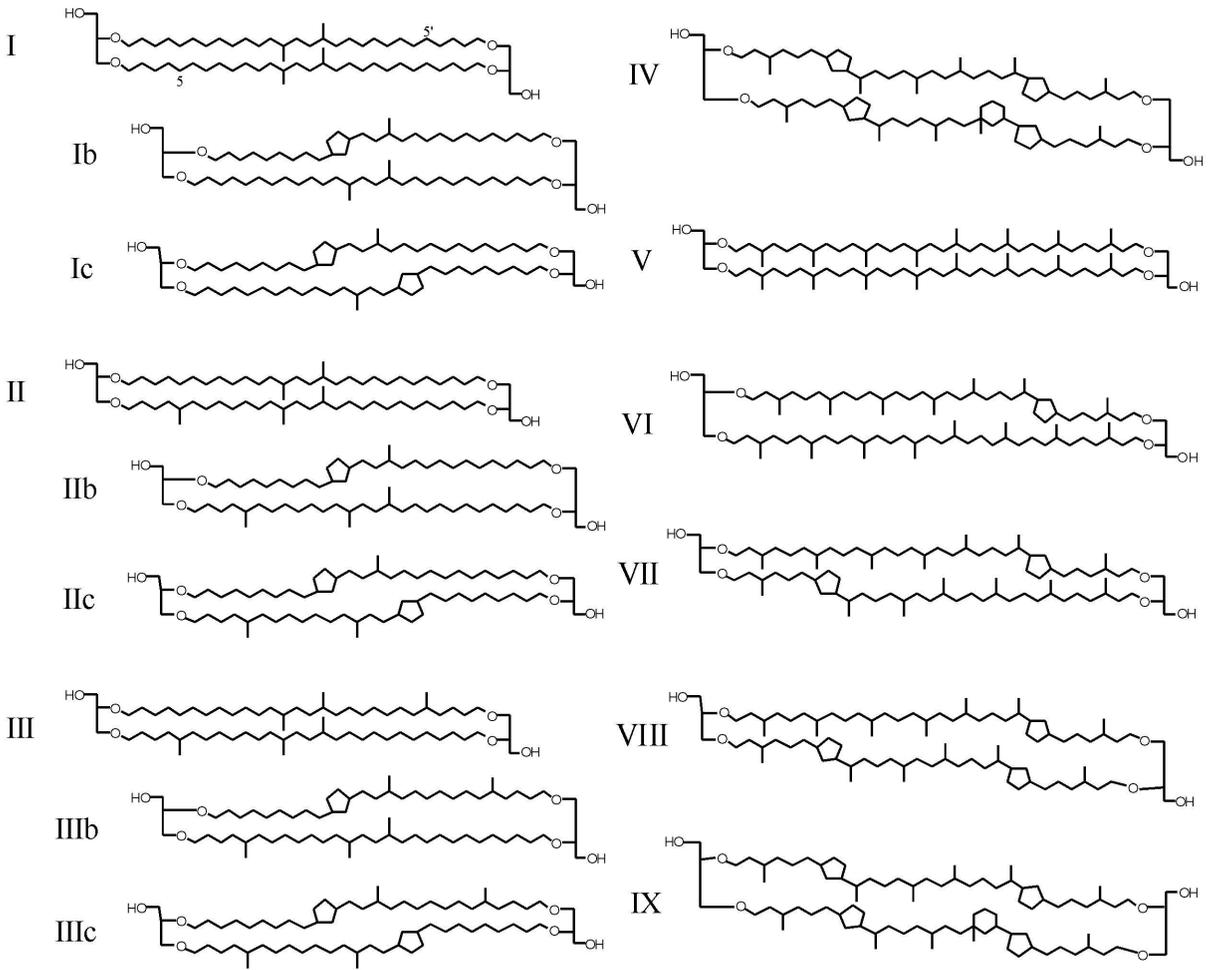
目前, GDGTs 研究的主要应用在下面两个方面:

1) 来源判别

支链类 GDGTs (I~III) 被认为可能主要来源于陆地土壤和泥炭中的细菌或古菌, 通过河流输入到海相或湖相沉积物中^[3]; 属于类异戊二烯链类 GDGTs 的 crenarchaeota (IV) 则主要来源于海洋和湖相环境中广泛存在的泉古菌 (Crenarchaeota)。于是一个新的基于二甘油四醚组成分布的陆源判别指标 (Branched and isoprenoid tetraether BIT) 被提出^[3]。

^① 国家自然科学基金项目 (批准号: 40525011, 40632011) 资助。

收稿日期: 2008-10-29 收修日期: 2009-01-12

图 1 甘油二烷基甘油四醚脂的分子结构图^[3,7]

IV. crenarchaeol IX. crenarchaeol 异构体

Fig 1 Molecular structure of glycerol diglycerol tetraether lipids

$$BII = (I + II + III) / (I + II + III + IV) \quad (1)$$

式中 I ~ IV 表示的 GDGT 分子结构见图 1 所示。Hornan 等提出 BII 值从 0~1 的变化可以清楚地揭示海相和湖相沉积物中通过河流输入的陆源有机质所占的比例。高的 BII 值主要反映河流输入的陆源有机质相对较多；低的 BII 值表明以水生有机质为主^[3]。与其它判别有机质来源的总体和分子指标相比，BII 指标具有以下几个优点：1) 代表陆源的支链类 GDGTs 与水生的类异戊二烯链类 GDGTs 具有相似的化学结构，因此在沉积物的成岩过程中它们具有相同的降解速率；2) 产生支链类 GDGT 的生物在陆相环境中普遍存在，同样，可生成类异戊二烯链类 GDGT 的泉古菌在海相和湖相环境中广泛分布；3) BII 指标比较容易测定，GDGT 分析不需要特殊的化学降解过程；4) BII 指标的适用范围至少可以延展到白垩系。因此，BII 比值可能是湖相、河口和滨浅海

环境沉积物研究中辨识有机质来源的一个有用指标。

2) 古气候古环境重建

由于缺少独立的古温度指标一直制约着大陆环境的古气候研究^[4]。基于特定 haptoPhyte 海藻生成的 C₃₇ 长链不饱和酮组成分布的 U₃₇^k 被认为是重建年平均海水表面温度 (SST) 的一个重要指标^[16-17]。尽管长链不饱和酮在一些湖相沉积物中被发现^[18-20]，但因为产长链不饱和酮的 haptoPhyte 海藻只在高盐环境中生长，因此长链不饱和酮在湖相的分布还是非常稀少的，并且对于湖相沉积物缺少可靠的温度校正。所以在湖相沉积物研究中 U₃₇^k 不可能成为一个重要的工具^[4]。针对海洋系统，近年来，一个新的基于 GDGTs 的温度指标 (TEX₈₆—Tetraether index of lipids with 86 carbons) 被建立^[6,21]，它是基于海洋环境中普遍存在的非嗜热的泉古菌 (Crenarchaeota) 中

膜脂结构对其形成温度变化的响应而建立的。冷的地区, GDGTs 以 *crenarchaeo* 为主, 不含或含少量具有环戊烷结构的组分; 暖的地区, 含有较高的具有 1~3 个环戊烷结构的 GDGTs 组分以及一个 *crenarchaeo* 的位置异构体 (IX)。Wuchte 等实验证明了海洋 *Crenarchaeota* 合成的类异戊二烯链类 GDGTs 中的环戊烷数与周围海水温度有关^[22]。

$$TEX_{86} = (VII + VIII + IX) / (VI + VII + VIII + IX) \quad (2)$$

式中 VI~IX 表示的 GDGTs 分子结构见图 1 所示。年平均海水表面温度 (SST) 可以通过下式计算得到: $T = (TEX_{86} - 0.28) / 0.015^{[6]}$ 。不同类型湖相环境的表层沉积物中古菌膜脂的分析表明, 嗜热的 *Crenarchaeota* 在湖相系统中也普遍存在, 并且不局限于高盐环境。TEX₈₆ 指标同样可以应用于较广的湖相系统^[4]。因此, 这个指标的发展将为研究陆相环境的温度变化以及与气候变化的关系提供一个重要的工具。

另外, 研究表明土壤中支链类 GDGTs 的环化指标 (CBT) 和甲基化指标 (MBT) 是与土壤的 pH 和年平均气温 (MAT) 密切相关的^[7, 23]。因此, GDGTs 的研究可能将为陆相环境古气候古环境的重建提供重要的信息。

$$CBT = - \log \left(\frac{[I] + [II]}{[I] + [II]} \right) \quad (3)$$

$$MBT = \frac{[II] + [III]}{[I] + [II] + [III]} \quad (4)$$

以往 GDGTs 的测定方法主要包括: 高温色谱^[24], 降解色谱^[25], 超临界流体色谱法^[26], 高压液相色谱^[27]等。然而, Ba 和 Zelles 指出因为醚脂分子量较大, 气相色谱柱很难流出; 加上含有一或二个羟基, 色谱分析中不稳定; 缺少特殊的官能团, HPLC 分离后一般的方法难以检测; 另外降解方法不仅费时, 而且会造成组分较大的损失并且许多结构信息会被丢失^[28]。完整的甘油二烷基甘油四醚脂类化合物 (intact GDGTs) 的测定可以提供比降解产物更准确的来源和古气候古环境信息。目前, 一个针对完整的甘油二烷基甘油四醚的分析方法已被发展^[3]。

滇池 (102°36'~102°47' E, 24°40'~25°02' N) 位于昆明市南郊, 面积 306 km², 最大水深 8.0 m, 是一个典型的高原湖泊, 也是我国富营养化问题较为严重的湖泊之一。重建滇池沉积物中有机质的来源及其古环境信息对了解该地区古气候古环境的演化具有重

要的意义。本研究选择滇池一个沉积物柱样作为研究对象, 在对其有机质的总体特征及常规分子有机地球化学指标研究的基础上, 对其 GDGTs 组成进行测定, 探讨其在湖相沉积物研究中的应用。

1 样品和实验

1.1 样品采集

沉积物柱样 (DC4) 于 2006 年 5 月采自云南滇池, 采样点位置如图 2 所示。野外现场按照 1 cm 间隔对沉积柱芯进行精细分样 (从上至下编号为 0~63) 分别装入 100 mL 离心管, 封口胶密封。带回实验室冷冻干燥, 除去植物和贝类等残体, 研磨, 过 100 目 (0.149 mm) 筛, 备用。

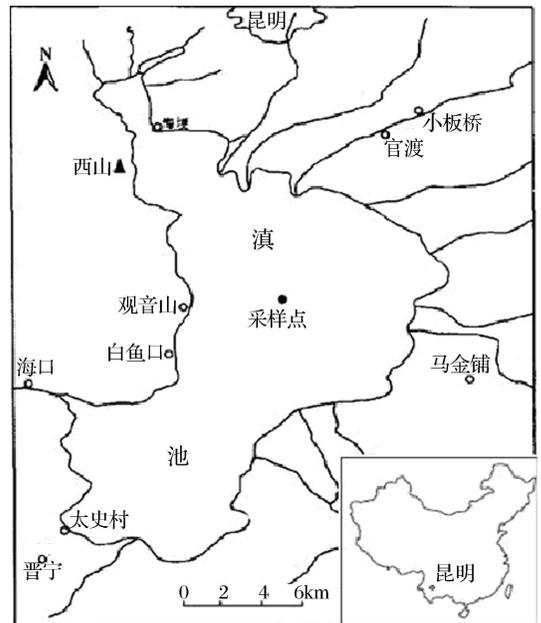


图 2 滇池及采样点位置

Fig. 2 Site of the sampling core and the Lake Dianchi

1.2 实验

有关柱样中总有机碳 (TOC)、总氮 (TN)、 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{15}N$ 及可溶有机质中正构烷烃、脂肪醇和脂肪酸等组分的测定及组成变化特征见另文^[29], 本文主要讨论该柱样中的 GDGT 部分。

1.2.1 样品预处理

选取其中 6 个样品 (6 mL, 16 mL, 30 mL, 40 mL, 49 mL 和 61 mL) 进行 GDGTs 测定。首先用甲醇 (3×)、二氯甲烷/甲醇 (1:1 v/v) (3×) 和二氯甲烷 (3×) 对沉积物进行超声抽提, 水洗去除水溶性的物质, 过无水硫酸钠柱除水, 二氯甲烷作为洗脱液; 对得到的总类脂抽提物 (TLE) 进行氧化铝柱色谱分离, 正

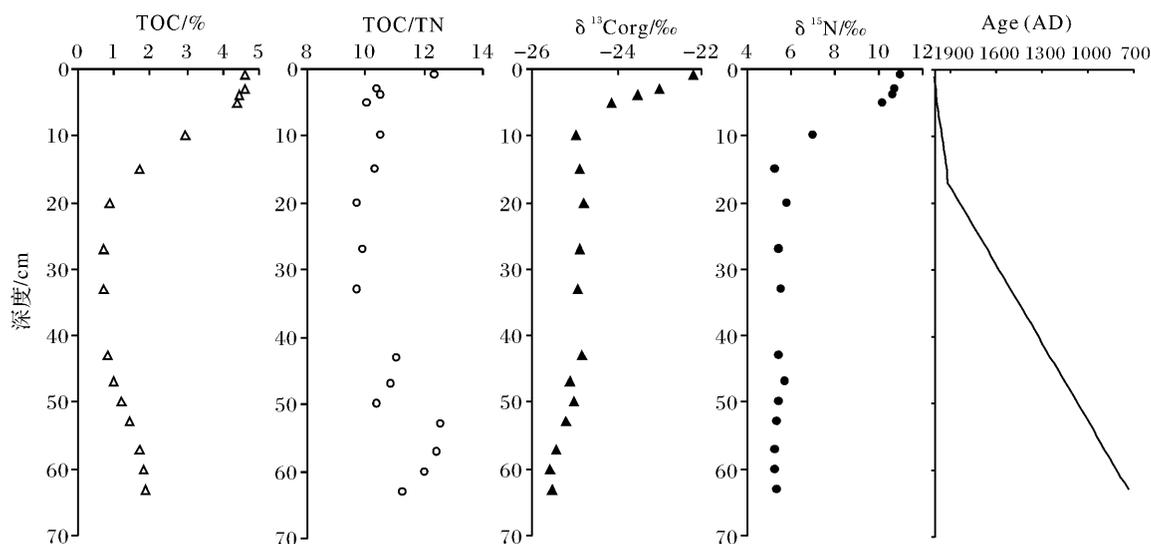


图 3 滇池 DC-4湖芯样中总有机质的变化特征

Fig 3 Characteristics of bulk organic matter in the Lake Dianchi core DC-4

己烷/二氯甲烷 (9:1 v/v) 冲洗非极性组分, 用二氯甲烷/甲醇 (1:1 v/v) 冲洗得到含有 GDGTs 的极性组分。GDGTs 组分在氮气下吹干, 重新溶在正己烷/丙醇 (99:1 v/v) 中, 超声 15 min 取上清液用 0.45 μm 微孔滤膜进行过滤, 滤液浓缩后采用高压液相质谱 (HPLC-APCI-MS) 对完整的 GDGTs 进行分析。

1.2.2 高压液相质谱 (HPLC-APCI-MS) 测定

GDGTs 分析采用 Agilent Technologies 6410 Triple Quad 液相质谱仪, Prevail Cyanol 柱 (2.1 m × 150 mm × 3 μm, Alltech Deerfield, IL, USA)。进样体积 10 μL, 采用 99% A (正己烷) 和 1% B (正丙醇) 洗脱 5 min 然后 B 以线性梯度增加到 25 min 时的 1.4%, 26 分钟达到 20%, 36 分钟时达到 30%。流速为 0.2 mL/min。每次分析后, 用正己烷/异丙醇 (99:1 v/v) 平衡 10 min。APCI-MS 条件如下: 喷雾器压力 60 Psi, 温度 400°C, 干燥 N₂ 流速 6 L/min 和温度 325°C, 毛细管电压 3 kV, 电晕电流 5 μA。为了提高灵敏度和重现性, 采用单离子检测 (single ion monitoring, SIM) 方式 (m/z 1302 (V), 1300 (VI), 1298 (VII), 1296 (VIII), 1292 (renarchaeol IV), 1050 (III), 1048 (III b), 1046 (III c), 1036 (II), 1034 (II b), 1032 (II c), 1022 (I), 1020 (I b) 和 1018 (I c)) 进行扫描和峰面积的积分定量。

2 结果和讨论

2.1 有机质总体特征

如图 3 所示, 根据 TOC、TOC/TN、 $\delta^{13}C_{org}$ 和 $\delta^{15}N$ 的组成及变化特征, DC-4 湖芯主要可以分成三个演化阶段。1) 下部层段 (43 ~ 63 cm 对应 750 AD ~ 1250 AD): TOC 含量介于 1.0% ~ 1.9%, 且随埋深增加呈现逐渐增高的趋势; TOC/TN 比值介于 10.4 ~ 12.6 明显存在陆源输入, 且下段输入的比例相对较高; $\delta^{13}C_{org}$ 主要分布在 -25.0‰ ~ -25.6‰, 且随埋深加大有逐渐贫 ¹³C 的趋势; $\delta^{15}N$ 主要分布在 5.2‰ ~ 5.7‰; 进一步支持存在藻类和陆源高等植物的混合。2) 中间层段 (20 ~ 43 cm 对应 1250 AD ~ 1850 AD): 沉积环境相对比较稳定, 且相对贫有机质, 如 TOC 含量介于 0.7% ~ 0.9%, 属于湖泊贫营养化阶段; TOC/TN 比值介于 9.7 ~ 11.1, 反映了这个阶段陆源的输入相对较少; $\delta^{13}C_{org}$ 主要分布在 -24.8‰ ~ -24.9‰; $\delta^{15}N$ 主要分布在 5.5‰ ~ 5.8‰。3) 上部层段 (0 ~ 20 cm, 1850 AD 以来): TOC 含量介于 1.7% ~ 4.6%, 且随埋深减少呈现快速增高的趋势, 反映了富营养化的过程; TOC/TN 比值介于 10.0 ~ 12.3 表明陆源有机质的输入也有增加; $\delta^{13}C_{org}$ 主要分布在 -23.0‰ ~ -25.0‰, 且随埋深减小有逐渐富 ¹³C 的趋势; $\delta^{15}N$ 主要分布在 5.3‰ ~ 11.0‰, 也随埋深减小呈现快速富集 ¹⁵N 的趋势。

2.2 GDGTs 特征

基于 DC-4 湖芯样总有机质的变化特征, 分别选择代表不同层段的六个样品 (表 1) 进行 GDGTs 分析。其中样品 DC-4-6 和 DC-4-16 代表上部层段; DC-

4-30和 DC4-40 代表中间层段; DC4-49和 DC4-61 代表下部层段。如图 4所示,除了含有不具特征性的 GDGT V外,滇池湖相沉积物中含有丰富的支链 GDGTs(III)和少量类异戊二烯链类 GDGT组分。表 1 中的数据显示滇池 DC-4湖芯柱沉积物中的 BII 指数主要分布在 0.92~1.00 表明沉积有机质中的 GDGT组分主要以陆相的河流输入占绝对优势,相对而言,中间层段湖相水生来源的略微有些增加。图 4 显示出 GDGT V 的相对含量也有所变化,产生的原因还不清楚。

表 1 基于 GDGTs 组成的主要参数

Table 1 The main parameters based on the GDGTs composition

样号	深度 / cm	BII	MBT	CBT	PH	MAT/°C
DC-4-6	6	1.00	0.29	0.47	7.5	3.9
DC-4-16	16	0.97	0.23	0.33	7.9	2.3
DC-4-30	30	0.93	0.23	0.22	8.2	3.5
DC-4-40	40	0.92	0.27	0.27	8.1	5.0
DC-4-49	49	0.94	0.31	0.27	8.0	6.8
DC-4-61	61	0.98	0.37	0.23	8.2	10.1

GDGTs 包括 crenarchaeol, 研究表明陆源输入的类异戊二烯链类 GDGT 可能对湖相环境的 TEX₈₆ 指标产生影响^[8-30]。BII 指标表明滇池 DC4 柱样沉积物中 GDGT 以陆源输入占绝对优势,因此本研究中未对基于类异戊二烯链类 GDGT 的 TEX₈₆ 指标进行讨论。

图 5 给出了滇池沉积物中一个典型样品 (DC4-6) 的支链类 GDGT 的质量色谱图。Weijers 等通过对全球 134 个土壤样品中支链类 GDGTs 分布的研究,提出支链类 GDGT 的环化指标 (CBT) 和甲基化指标 (MBT) 与土壤的 PH 和以往年平均气温 (MAT) 的经验关系式,其中 $CBT = 3.33 - 0.38 \times PH$ ($R^2 = 0.70$) 和 $MBT = 0.122 + 0.187 \times CBT + 0.020 \times MAT$ ($R^2 = 0.77$)。根据这两个经验关系式,我们分别对不同时期经河流输入滇池沉积物中的土壤的 PH 值以及流域内年平均气温进行了估算 (如表 1 所示)。结果表明,在所研究的沉积阶段滇池流域土壤的 PH 主要介于 7.5~8.2 相对中、下部层段,上部层段 PH 值呈现略微降低的趋势;然而基于 CBT/MBT 重建的滇池流域年平均气温与实际相比,明显偏低。滇池为一高原湖泊,较高的海拔高度可能是造成差异的原因

由于在土壤中也发现了少量类异戊二烯链类

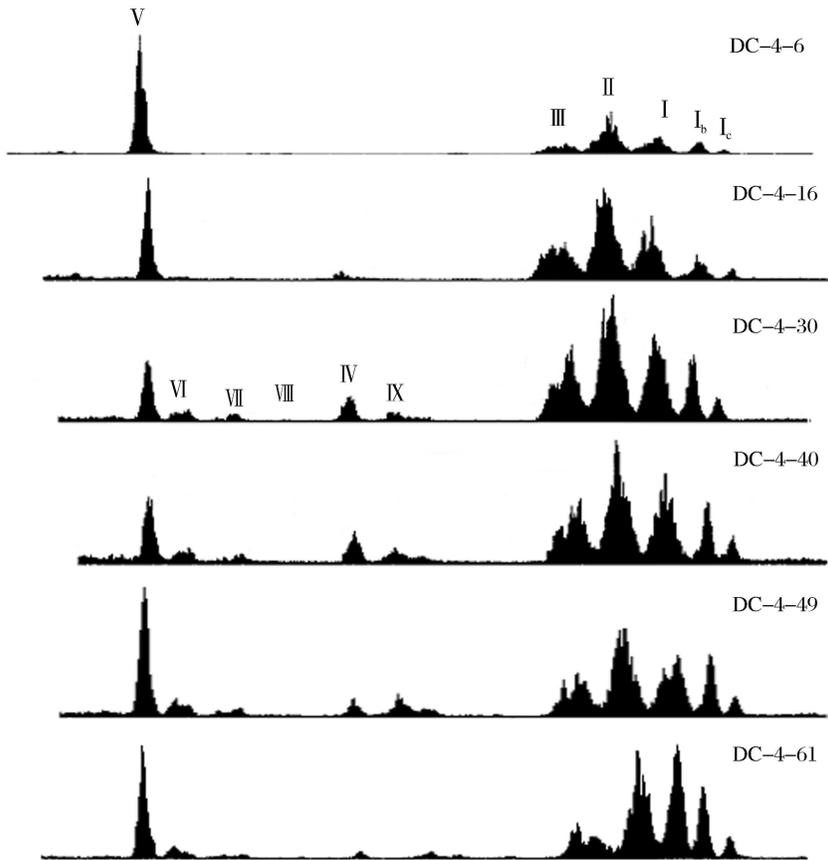


图 4 滇池 DC-4 湖芯样中 GDGTs 的变化特征

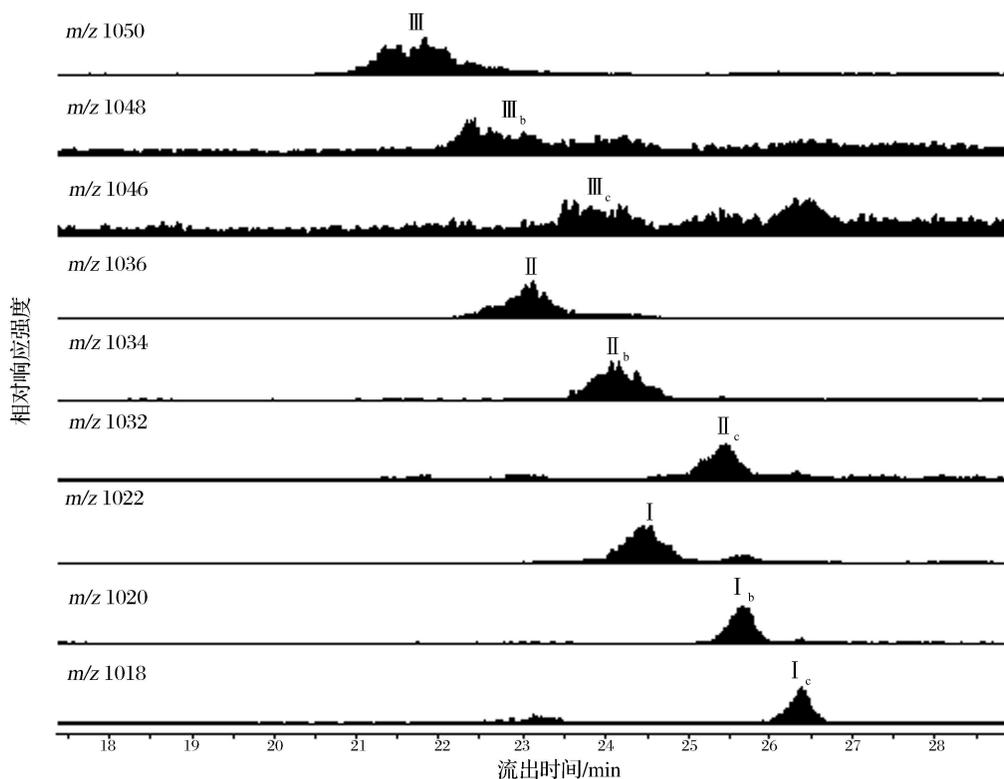


图 5 滇池沉积物 DC-4-6 号样中支链类 GDGTs 的质量色谱图

Fig. 5 Mass chromatograms of branched GDGTs in the DC-4-6 sample from the Lake Dianchi sediments

之一^[23], 另外, GDGT 由湖区周边土壤带入湖中沉积过程可能也受河流输入的季节性以及 GDGTs 发育的季节性有关, 详细原因有待进一步研究。但是由滇池沉积柱芯中 GDGTs 估算出的 MAT 值变化趋势与该地区这一时期的气候变化相吻合, 即早期阶段的温暖潮湿气候对应于中世纪暖期; 其后向寒冷干燥气候转变, 与开始于 13 世纪中期, 盛行于 17 世纪, 结束于 19 世纪的小冰期^[31]基本相符。温暖潮湿环境下, 湖相水体加深变宽, 大量陆源物质的输入可能是下部层段沉积物中有机质含量增加的主要原因; 中间层段滇池处于寒冷干燥条件下, 湖体变浅变小, 陆源有机质的输入较少, 沉积物中明显贫有机质。上部层段有机质含量的迅速增加以及碳氮同位素组成的剧烈变化则归因于近代湖泊的富营养化过程。因此, 古气候古环境的变化可能是影响滇池中、下层段有机质总体特征变化的主要原因。

3 主要结论

本研究在对滇池湖心一个 63 cm 沉积物柱样的有机质总体及分子有机地球化学研究的基础上, 对沉积物有机质中甘油二烷基甘油四醚脂 (GDGTs) 组成

进行了测定。研究结果表明, 滇池湖泊沉积物中具有丰富的 GDGTs, 且以反映陆相土壤来源的支链类 GDGTs 为主, 含少量类异戊二烯链类 GDGTs。支链类 GDGT 的环化指标和甲基化指标揭示出整个沉积阶段滇池流域土壤的 pH 值主要介于 7.5~8.2 相对中、下部层段, 上部层段 pH 值呈现略微降低的趋势; 流域内年平均气温呈现由早期的温暖潮湿气候逐渐向寒冷干燥气候变化, 近来又有所回暖的变化过程, 可以很好地解释该沉积柱中、下层段记录的总体有机质主要特征的演化规律。

参考文献 (References)

- 1 Meyers P A, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry: An overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *J. Organic Geochemistry* 1993, 20: 867-900
- 2 Hanford M J, Peoples T L. Archaeal tetraether lipids. *J. Applied Biochemistry and Biotechnology* 2002, 97: 45-62
- 3 Hofmans E C, Weijers J W H, Schefu E, et al. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *J. Earth and Planetary Science Letters* 2004, 224: 107-116
- 4 Powers L A, Wernke J P, Johnson T C, et al. Crenarchaeol membrane

- lipids in lake sediments: A new paleotemperature proxy for continental paleoclimate reconstruction? *J. Geology* 2004, 32: 613-616
- 5 Schouten S, Hofmans E C, Pancost R D, et al. Widespread occurrence of structurally diverse tetraether membrane lipids: evidence for the ubiquitous presence of low-temperature relatives of hyperthermophilic. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2000, 97: 14421-14426
 - 6 Schouten S, Hofmans E C, Schefu E, et al. Distributional variations in marine crenarchaeota membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *J. Earth and Planetary Science Letters* 2002, 204: 265-274
 - 7 Weijers JW H, Schouten S, van den Donker J C, et al. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2007, 71: 703-713
 - 8 Weijers JW H, Schouten S, Spaargaren O C, et al. Occurrence and distribution of tetraether membrane lipids in soils: implications for the use of the TEX₈₆ proxy and the BIT index. *J. Organic Geochemistry* 2006, 37: 1680-1693
 - 9 van Dongen B E, Talbot H M, Schouten S, et al. Well preserved Palaeogene and Cretaceous biomarkers from the Kilwa area, Tanzania. *J. Organic Geochemistry* 2006, 37: 539-557
 - 10 Pancost R D, Hofmans E C. The Mediterranean Shipboard Scientific Party: Archaeal lipids in Mediterranean cold-seeps: molecular proxies for anaerobic methane oxidation. *J. Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001, 65: 1611-1627
 - 11 Stådniska J A, Blinova V, Ivanov M K, et al. Lipid biomarkers in sediments of mud volcanoes from the Sorok in Trough, NE Black Sea: Probable source strata for the erupted material. *J. Organic Geochemistry* 2007, 38: 67-83
 - 12 Schouten S, Wakeham S G, Sinninghe Damst J S. Evidence for anaerobic methane oxidation by archaea in euxinic waters of the Black Sea. *J. Organic Geochemistry* 2001, 32: 1277-1281
 - 13 Sinninghe Damst J S, Schouten S, Hofmans E C, et al. Crenarchaeol: the characteristic core glycerol dibiphytanyl glycerol tetraether membrane lipid of cosmopolitan pelagic crenarchaeota. *J. Journal of Lipid Research* 2002, 43: 1641-1651
 - 14 Spott G D, Ekiel J, Dicaire C. Novel acidic labile hydroxyether lipid cores in methanogenic bacteria. *J. Journal of Biological Chemistry* 1990, 265: 13735-13740
 - 15 Hafemrad D, Keller M, Thiericke R, et al. A novel unsaturated archaeal ether core lipids from the hyperthermophilic Methanopyrus kandleri. *J. Systematic and Applied Microbiology* 1993, 16: 165-169
 - 16 Brassell S C, Eglinton G, Marjoe I T, et al. Molecular stratigraphy: A new tool for climatic assessment. *J. Nature* 1986, 320: 129-133
 - 17 Hebert T. The Ocean and Marine Geochemistry. // Holland H D, Turekian K K, Eds. Treatise on Geochemistry. Elsevier Pergamon, Oxford, 2003, 365-390
 - 18 Cranwell P A. Long chain unsaturated ketones in recent lacustrine sediments. *J. Geochimica et Cosmochimica Acta* 1985, 49: 1545-1551
 - 19 Thiel V, Jenisch A, Landmann G, Reimer A, et al. Unusual distributions of long chain alkenones and tetraetherol from the highly alkaline Lake Van, Turkey. *J. Geochimica et Cosmochimica Acta* 1997, 61: 2053-2064
 - 20 Zink K G, Leythaeuser D, Melkonian M, et al. Temperature dependency of long chain alkenone distributions in recent to fossil limnic sediments and lake waters. *J. Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001, 65: 253-265
 - 21 Schouten S, Huguet C, Hofmans E C, et al. Analytical methodology for TEX₈₆ paleothermometry by high performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *J. Analytical Chemistry* 2007, 79: 2940-2944
 - 22 Wucher C, Schouten S, Coolen M J L, et al. Temperature dependent variation in the distribution of tetraether membrane lipids of marine Crenarchaeota: Implications for TEX₈₆ paleothermometry. *J. Paleoceanography* 2004, 19: 1-22
 - 23 Sinninghe Damst J S, Ossebaer J, Schouten S, et al. Altitudinal shifts in the branched tetraether lipid distribution in soil from Mt Kilimanjaro (Tanzania): Implications for the MBT/CBT continental paleothermometer. *J. Organic Geochemistry* 2008, 39: 1072-1076
 - 24 Nichols P D, Shaw P M, Mancuso C A, et al. Analysis of archaeal phospholipid-derived di- and tetraether lipids by high temperature capillary gas chromatography. *J. Journal of Microbiological Methods* 1993, 18: 19
 - 25 Pauly G G, van Vleet E S. Acyclic archaeobacterial ether lipids in swamp sediments. *J. Geochimica et Cosmochimica Acta* 1986, 50: 1117-1125
 - 26 Hedrick D B, Guckert J B, White D C. Archaeobacterial ether lipid diversity analyzed by supercritical fluid chromatography: integration with a bacterial lipid protocol. *J. Journal of Lipid Research* 1991, 32: 659-666
 - 27 Demizu K, Ohtsubo S, Kohno S, et al. Quantitative determination of methanogenic cells based on analysis of ether-linked glycerolipids by high performance liquid chromatography. *J. Journal of Fermentation and Bioengineering* 1992, 73: 135-139
 - 28 Bai Q Y, Zelles L. A method for determination of archaeal ether-linked glycerolipids by high performance liquid chromatography with fluorescence detection as their 9-anthroyl derivatives. *J. Chemosphere* 1997, 35: 263-274
 - 29 房吉敦, 吴丰昌, 熊永强, 等. 滇池湖泊沉积物中游离类脂物的有机地球化学特征. *J. 地球化学*, 2009, 38(1): 96-104. Fang Jidun, Wu Fengchang, Xiong Yongqiang, et al. Organic geochemical characteristics of free lipids in Lake Dianchi sediments. *J. Geochimica* 2009, 38(1): 96-104
 - 30 Herfort L, Schouten S, Boon J P, et al. Application of the TEX₈₆ temperature proxy to the southern North Sea. *J. Organic Geochemistry* 2006, 37: 1715-1726
 - 31 Fagan B M. The Little Ice Age: how climate made history. *M. New York: Basic Books* 2001: 1300-1850

Distribution Characteristics of Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraether Lipids in Lake Dianchi Sediments

XIONG Yong-qiang¹ WU Feng-chang¹ WANG Tong-shan¹ LI Yuhang²
FANG Jidun² WANG Lili² CHEN Hua-shan³

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

(2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

(3. Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Beijing 100083)

Abstract Glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids in the Lake Dianchi sediments were determined based on bulk and molecular organic geochemical analyses of a lake sediment core (63 cm in length). The results indicate that the Lake Dianchi sediments have abundant GDGTs and are dominated by the branched GDGTs from terrestrial soils. Methylation and cyclisation indices of branched tetraethers in this core samples reveal that 1) during the whole depositional stage of the core DC₄ soil pH values of Lake Dianchi watershed are in the range of 7.5~8.2. Compared with the lower and middle section, the upper section has relatively low pH. 2) reconstructed mean annual air temperature of the Lake Dianchi watershed based on CBT/MBT displays a trend of changing from warm and moist climate in the early stage to cold and dry climate and then become warm again lately. This variation can be used to explain the characteristics of bulk organic matter recorded in the lower and middle section of the core.

Key words glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids; BIT; CBT; MBT; lake sediment; Dianchi