

中国边缘海海洋沉积生态环境 反演中的生物标志物



王越奇^{1,2,3)}, 宋金明^{1,2,3,4)}, 袁华茂^{1,2,3,4)}, 李学刚^{1,2,3,4)},
段丽琴^{1,2,3,4)}, 邢建伟^{1,2,3,4)}

- 1) 中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室, 山东青岛, 266071;
- 2) 中国科学院海洋大科学研究中心, 山东青岛, 266071;
- 3) 青岛海洋科学与技术国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 山东青岛, 266237;
- 4) 中国科学院大学, 北京, 100049

内容提要:中国边缘海是海—陆—气圈进行物质和能量交换最活跃的海域之一, 重建中国边缘海海洋生态环境演变对深入探析人类活动和气候变化的耦合作用意义重大, 海洋沉积物生物标志物为定性/定量揭示海洋生态环境演变提供有效手段, 可为预测人类活动影响下的海洋生态环境演变趋势提供科学支撑。本文总结归纳目前海洋沉积物中常用的古菌、细菌和真核来源生物标志物在海陆来源、化学结构、分布规律与功能等方面的特征, 分析了不同生物标志物类型在重建海洋温度、酸碱度、氧化还原环境和浮游植物演变过程中的应用状况, 剖析了多参数生物标志物在重建中国边缘海生态环境演变中存在的问题。总体而言, 利用生物标志物重建中国边缘海生态环境演变的研究大多还停留在定性描述水平; 由于对生物标志物母源生物及其适应机制认识不足会导致对生物标志物指标的解译存在偏差, 进而影响海洋环境重建结果的准确性; 此外, 多种重要海洋环境演变参数并未建立起有效的生物标志物指标。未来的海洋生态环境重建研究应从结合新技术新方法厘清生物来源, 整合大数据分析方法构建有更精确对应关系的校正公式以实现定量反演和准确预测, 同时结合功能微生物群落筛选出更具独特性的新型生物标志物等方面开展研究。

关键词:生物标志物; 生态环境反演; 海洋沉积物; 中国边缘海

海洋是地球水圈系统最重要的组成部分之一, 对全球气候调节、元素生物地球化学循环和海洋生态资源可持续发展意义重大(凌媛等, 2022)。中国边缘海(包括黄海、东海和南海)陆架广阔、流系众多、生物地球化学过程复杂, 是研究海洋生态环境响应人类活动和气候变化相互作用的理想区域。近年来, 人口急剧增长和工农业迅速发展使得全球温度显著升高、海洋酸化和缺氧现象加重、赤潮和浒苔等生态灾害频发, 严重威胁了我国人民的生命财产安全和海洋生态环境的可持续发展(Guo Jinqiang et al., 2020; Wang Yueqi et al., 2021b), 因此对准确

反演中国边缘海生态环境变化过程提出了更高要求。海洋沉积物汇聚了海陆源经过物理、化学和生物作用最终沉积的混合物质, 是重建古海洋—古气候演变的重要地质载体。其中, 生物标志物记录了母源生物在生长代谢过程中对气候环境变化的响应信息, 可有效重建高度时空变异的边缘海生态环境演变过程(Schouten et al., 2013a; Luo Genming et al., 2019), 为全面认识海洋生态环境与气候变化规律提供可靠的理论依据。

随着有机地球化学研究的兴起和分析测试技术的快速发展, 海洋沉积物生物标志物在海洋生态环

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号: 41976037, 41906035), 中国科学院海洋大科学研究中心重点部署项目(编号: COMS2019Q12), 山东省自然科学基金(编号: ZR2020YQ28), 青岛海洋科学与技术试点国家实验室山东省专项经费(编号: No. 2022QNLM040003), 青岛海洋科学与技术试点国家实验室“问海计划”(编号: 2021WHZZB0900), 中国博士后科学基金面上项目(编号: 2022M713182)和山东省烟台市“双百计划”项目共同资助的成果。

收稿日期: 2022-10-08; 改回日期: 2022-11-09; 网络首发: 2022-12-20; 责任编辑: 李明。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.12.002

作者简介: 王越奇, 1992年生, 女, 博士, 主要从事海洋生物地球化学研究; Email: wangyueqi@qdio.ac.cn。通讯作者: 宋金明, 男, 1964年生, 研究员, 主要从事海洋生物地球化学和应用海洋化学研究; Email: jmsong@qdio.ac.cn。通讯作者: 袁华茂, 男, 1975年生, 研究员, 主要从事海洋生物地球化学研究; Email: yuanhuamao@qdio.ac.cn。

境重建研究中的作用逐步突显。针对海洋生态环境特征构建了多种生物标志物指标,为定性/定量揭示表层海水温度 (*SST*) (Brassell et al., 1986; Schouten et al., 2002; Rampen et al., 2012; Yang Yi et al., 2020a)、酸碱度 (*pH*) (Cao Jiantao et al., 2022)、氧化还原环境 (Hu Jingwen et al., 2016; Szymczak, 2018; van Kemenade et al., 2021)、浮游植物生产力和群落结构演变 (Xiao Wupeng et al., 2019; Wang Yueqi et al., 2021b; Wang Jinxiu et al., 2022) 等提供了新的思路与方法。然而,由于各种生物标志物的来源、结构和影响因素之间存在较大差异,构建的环境指标各有优势和局限性。基于此,本文将梳理海洋沉积物中典型生物标志物的来源、结构及其生物地球化学特征;梳理其对海洋生态环境的指示作用和机制,并对比不同类型生物标志物指标的优缺点和适用范围;总结生物标志物在

重建中国边缘海生态环境演变研究中的现状,旨在揭示海洋生物标志物研究中存在的问题,并对海洋沉积物生物标志物未来的研究方向和趋势提出展望。

1 海洋沉积物生物标志物来源

近年来,在海洋沉积物中筛选出多种具有特异性指示作用的生物标志物,为理解海洋生态环境演变提供了独特见解。目前研究较多的海洋沉积物生物标志物主要是生物的膜脂成分,根据生命进化的三域学说(图 1),可分为三种来源:古菌来源、细菌来源和真核生物来源。

1.1 古菌来源生物标志物及特征

20 世纪 70 年代,古菌的发现颠覆了对生命起源的认知,被认为是微生物学领域具有里程碑意义的重大突破。古菌细胞膜是由带极性头基的类异戊

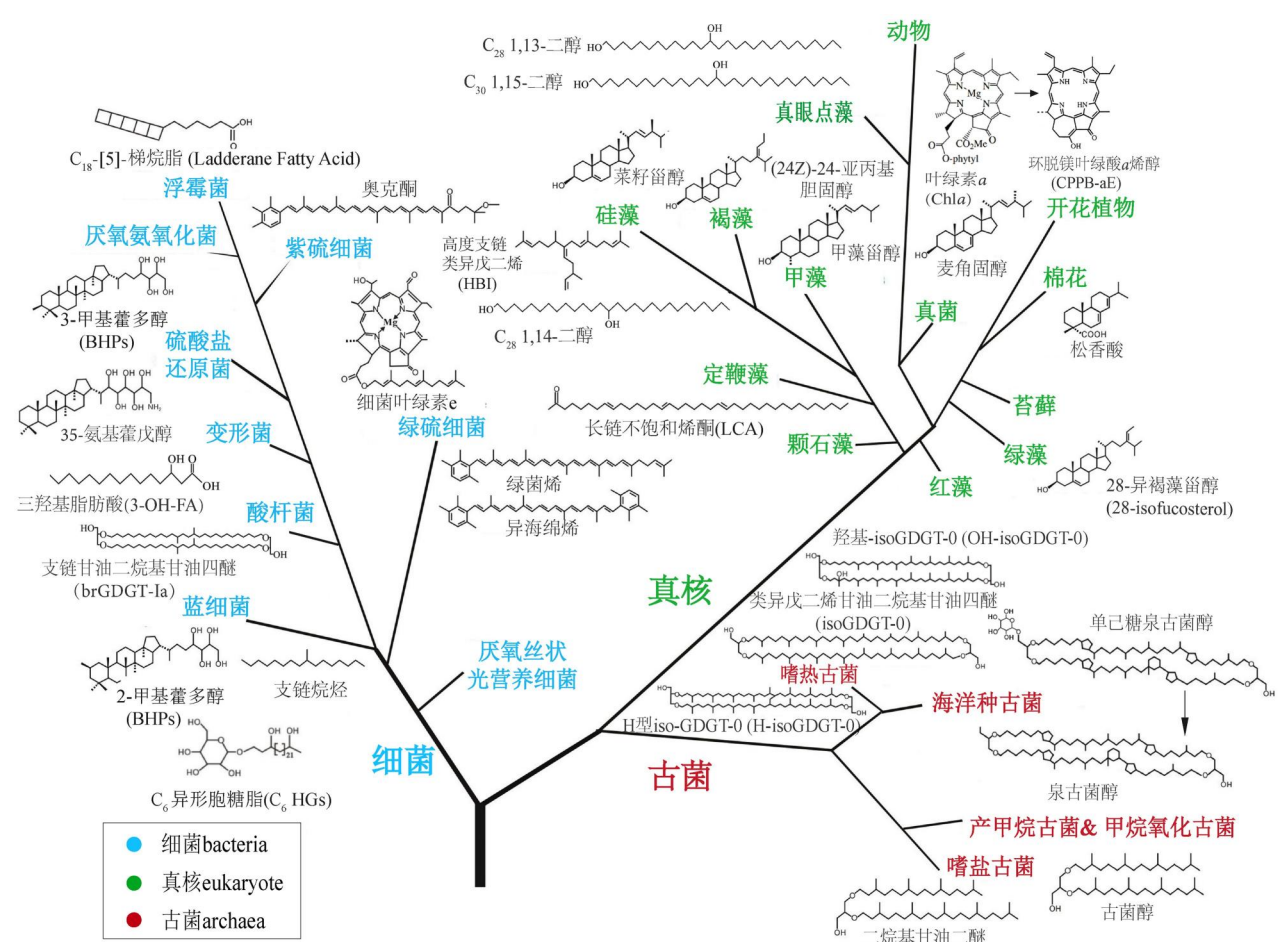


图 1 基于小亚基核糖体 RNA 核苷酸序列重建的主要生物群及其特征生物标志物结构示意图 (据 Luo Genming et al., 2019 修改;生物标志物英文缩写对应的中英文全称见附录)

Fig. 1 Schematic diagram of the major biotic groups reconstructed by nucleotide sequences of small-subunit ribosomal RNA and their characteristic biomarker structures (modified after Luo Genming et al., 2019; see Appendix for the Chinese and English full name of biomarker abbreviations)

二烯甘油二烷基甘油四醚(IPL-isoGDGTs)构成,但完整脂GDGTs通常不够稳定,会在较短的地质时期内快速降解为核心GDGTs(Core-GDGTs)(图1)。Core-GDGTs是由两条碳链与甘油分子以醚键连接,结构更为稳定(Schouten et al., 2013a)。古菌源GDGT的碳链结构为isoGDGTs,包含不同数量的环戊烷和环己烷,主要来源于海洋、土壤和湖泊等环境中的奇古菌和广古菌等(Schouten et al., 2013a)。

近十年来,基于核磁共振氢谱解析和化学降解法在海洋沉积物中发现了另一类含量相对较低的羟基化isoGDGTs(OH-isoGDGTs),其基本结构是在含有0~2个环戊烷isoGDGTs的碳链上连接1~2个羟基基团,相比isoGDGTs极性更强(Liu Xiaolei et al., 2012)。OH-isoGDGTs在海洋产甲烷热球菌、SAGMCG-1和奇古菌Group I 1a中均有检出,但在奇古菌Group I 1b(在土壤的古菌群落中占主导)中未被检出(Liu Xiaolei et al., 2012; Yang Yi et al., 2018)。OH-isoGDGTs在海洋、湖泊、河流和土壤环境中均有分布,同时在指示中低纬度边缘海SST中展现出较大的应用潜力(Lü Xiaoxia et al., 2015; Kang Sujin et al., 2017; Yang Yi et al., 2018)。

除此之外,H型isoGDGTs(H-isoGDGTs)首次在极端环境的广古菌和泉古菌群落中被检测,其特征是isoGDGTs的两条碳链由一个共价键键合形成,被认为是海洋热液环境下产生的特异性生物标志物(Naafs et al., 2018)。然而,近年来研究发现热液口系统对海洋沉积物中GDGTs的影响可能被高估了,H-isoGDGTs在土壤、泥炭地等非极端环境中广泛分布(Naafs et al., 2018; Umoh et al., 2020)。

1.2 细菌来源生物标志物及特征

支链型GDGTs(brGDGTs)包含0~2个环戊烷和2~6个甲基支链,主要来源于细菌的细胞膜脂结构,酸杆菌门的1、3、4和6号亚群是其重要的潜在来源(Weijers et al., 2006; Sinninghe et al., 2011; Chen Yufei et al., 2022)。最初的研究认为边缘海沉积物中的brGDGTs主要来源于土壤中的酸杆菌(Sinninghe et al., 2011),但近几年来基于东海、波罗的海、亚马逊陆架和贝劳河口三角洲等边缘海表层沉积物的研究发现海洋自生来源的贡献可能被低估(Warden et al., 2018; Cao Jiantao et al., 2020; Wang Yipeng et al., 2022)。为有效判别海洋沉积物brGDGTs的来源,Sinninghe(2016)和Xiao Wenjie等(2016)分别提出 $\#Ring_{tetra}$ 指标和 $\Sigma III a / \Sigma II a$ 指

标,并指出 $\#Ring_{tetra}$ 大于0.7或 $\Sigma III a / \Sigma II a$ 指标大于0.92时海洋自生来源的brGDGTs不可忽略,但其在海洋中具体的微生物来源尚不明确。此外,在土壤、泥炭地中发现了细菌源H型brGDGTs(H-brGDGTs),与H-isoGDGTs相似,其相对含量与环境温度之间也存在一定正相关关系(Naafs et al., 2018)。但需要指出的是,海洋沉积物中H-GDGTs含量较低,因此可能限制了H-GDGTs指示海水温度变化的应用。

革兰氏阴性菌是自然界中分布最广泛的微生物类型之一,3-羟基脂肪酸(3-OH-FAs)是革兰氏阴性菌细胞外膜(细胞壁)脂质A的重要组成部分,碳链长度为 $C_{10} \sim C_{18}$,并且在羧基端第三位存在一个羟基,3-OH-FAs通过酯键或酰胺键与核心寡糖键合,结构较为稳定(Wang Canfa et al., 2016)。此外,3-OH-FAs在海洋和陆地环境中广泛存在且含量丰富,在海洋沉积物和土壤中3-OH-FAs均以 $n-C_{14}$ 为主要的同系物(孙棋棋等, 2021),区别在于土壤中3-OH-FAs以 $C_{15} \sim C_{18}$ 正构和异构类型为主,其潜在的生物来源为 α - β - γ - δ -变形菌和酸杆菌等(Wang Canfa et al., 2018; Yang Yi et al., 2020a),而在海洋沉积物中主要以反异构类型为主,可能来源于 α -和 γ -变形菌(Wang Canfa et al., 2016)。

厌氧氨氧化菌的发现对自然界氮循环过程和生物脱氮工业生产意义重大,目前已知5个属的厌氧氨氧化菌均属于浮霉菌目,只有*Candidatus Scalindua*是存在于海洋环境中的菌群(Rush et al., 2014)。厌氧氨氧化过程是在一类特殊的细胞器——“厌氧氨氧化体”内进行,由于在厌氧氨氧化过程中会产生羟胺、胂等有毒中间体,因此致密的细胞器膜对维持细胞器内外两侧质子的电化学梯度、防止有毒气体扩散至关重要(Sinninghe et al., 2002)。完整的梯烷脂是厌氧氨氧化体磷脂膜的主要成分,主要由极性头基(包括磷酸胆碱、磷酸乙醇或磷酸甘油)和核心梯烷脂通过支链以醚键或酯键连接(Jaeschke et al., 2009),结构多样且致密,在0~92℃范围内可有效阻挡小分子化合物的穿透(Sinninghe et al., 2002),因此可有效防止有毒气体的扩散。

细菌藿多醇(BHPs)也是多种细菌膜的重要组成部分,是由五环三萜骨架连接带官能基团的侧链组成的生物藿类化合物,具有高度的结构变异性,可维持生物膜膜的相对稳定(尹美玲等, 2020)。BHPs的特定组分可指示生物来源,例如细菌藿四醇(BHTs)

同分异构体主要来源于厌氧氨氧化菌(Rush et al., 2014; Schwartz et al., 2020), 35-氨基藿戊醇主要来源于 I 型好氧甲烷氧化菌, 3-甲基 BHPs 主要来源于 I 型好氧甲烷氧化菌和某些乙酸菌(Farrimond et al., 2004), 2-甲基 BHPs 主要来源于蓝细菌等(尹美玲等, 2020)。

蓝细菌在海洋、湖泊和土壤环境中广泛分布, 对全球碳、氮元素循环意义重大。目前, 研究较多的蓝细菌生物标志物可分为 3 类: 2-甲基 BHPs、支链烷烃和异形胞糖脂(HGs), 前两种生物标志物对蓝细菌的特异性指示作用相对较差, HGs 是异形胞蓝细菌细胞壁脂多糖的重要组分, 是蓝细菌为了进行固氮作用而分化形成的结构, 因此对固氮异形胞蓝细菌具有特异性的指示作用(张俊杰等, 2018)。HG 的结构为六碳糖(C_6)或五碳糖(C_5)头基连接长链($C_{26} \sim C_{32}$)二醇、三醇、酮醇或酮二醇构成, 糖脂相对磷脂类极性头基结构更加稳定, 因此能够在沉积物中长期保存。

1.3 真核生物来源标志物及特征

甾醇是真核生物细胞膜和细胞器膜的主要组分, 以环戊烷多氢菲为骨架, 在 C-3 位连接一个羟基, C-5 和 C-6 位之间具有双键结构, C-17 位连接一个侧链基团, 其功能与原核生物细胞膜上的藿类化合物类似, 用于保持磷脂双分子层稳定性。甾醇具有特异性的生物来源, 目前已检测出的植物甾醇超过 200 种, 其中在海藻中报道的近 30 种, 菜籽甾醇、甲藻甾醇和 28-异褐藻甾醇(图 1)等可分别作为硅藻、甲藻和绿藻等浮游植物类型的生物标志物(Duan Liqin et al., 2017; Geng Huixia et al., 2017; Wang Yueqi et al., 2021b)。

长链烷基二醇(LCDs)在海洋、湖泊和河流环境中普遍检出, 是在长碳链($C_{24} \sim C_{36}$)的首位和链中位置($C_{11} \sim C_{19}$)分别连接一个羟基的直链醇(Lattaud et al., 2017; Zhu Xiaowei et al., 2020; Chen Lilei et al., 2021)。LCDs 的生物来源较为复杂, 淡水环境真眼点藻纲(Eustigmatophyceae)可产生以 1,13-二醇和 1,15-二醇为主的 LCDs, 其中 C_{32} 1,15-二醇的相对含量可用于示踪河流输入的贡献(Chen Lilei et al., 2021); 海洋环境中 1,13-二醇和 1,15-二醇的生物来源尚未查明, 但最近基于对水体颗粒物 LCDs 和质体 23S rRNA 基因序列的分析结果表明海洋种真眼点藻可能是重要的潜在来源, 而饱和与不饱和 1,14-二醇主要来源于硅藻 *Proboscia* 和硅鞭藻 *Apedinella radians* 等(Rampen et al.,

2011, 2014, 2022)。

长链不饱和烯酮(LCAs)主要来源于定鞭藻, 是一系列链长为 $C_{35} \sim C_{42}$ 的直链甲基或乙基脂肪酮, 包含 2~5 个不同构型或间距的双键(Theroux et al., 2010; Araie et al., 2018)。LCAs 首次于非洲西部 Walvis 海脊的沉积物中被检出, 随后在多种海洋种(*Emiliania huxleyi* 和 *Gephyrocapsa oceanica*)、咸水种(Isochrysidaceae 科)以及未纯化的定鞭藻中均有发现(Theroux et al., 2010), 广泛存在于现代海洋和湖泊环境中, 常用于指示海水和湖泊水体温度和盐度变化(Conte et al., 2006; Liu Weiguo et al., 2008; Theroux et al., 2010; Araie et al., 2018)。

色素在海洋浮游植物和某些光合细菌体内广泛存在, 用于吸收、传递和转化光能, 可抵抗过量光能对自身的损害(凌媛等, 2022)。根据色素的结构特征可分为叶绿素、类胡萝卜素和胆藻素, 基于色素生物来源的特异性和快速定量检测方法的建立, 海洋沉积色素在指示海洋浮游植物和光合细菌群落结构演变、反演海洋初级生产力研究中发挥了重要作用(Liu Xin et al., 2016)。

由上述可知, 多数古菌、细菌和真核生物都有其特异性的标志物, 这与人类指纹外观所具备的高辨识度特征类似, 因此生物标志物又被称为“分子指纹”。通过测定和分析海洋沉积物中各种生物标志物的含量、组成和分布特征可有效示踪其母源生物过去在该海域的含量、组成和分布。不仅如此, 母源生物为了适应海洋温度、pH、氧化还原环境的变化会通过改变细胞膜脂的特定组成以维持正常的生理活动, 因此基于特定生物标志物比值(若无特殊说明本文中的比值均为质量比)所构建的指标可为揭示海洋生态环境演变提供有效的方法。

2 生物标志物对海洋生态环境变化的指示作用

2.1 生物标志物指示海水温度演变

准确重建海水温度演变过程对认识海洋环境和气候变化意义重大, 也是古海洋和古气候学研究的重要内容之一。海水温度的改变会影响海洋微生物群落组成、新陈代谢和细胞膜的化学组成, 由此利用生物标志物构建了多种指标, 例如 $U_{37}^{K'}$ 、 TEX_{86} 、LDI、RI-OH、RI-OH' 和 RAN_{13} 指标等, 逐渐丰富了多参数生物标志物重建 SST 的研究进展。

2.1.1 $U_{37}^{K'}$

长链不饱和烯酮(LCAs)是定鞭藻的特异性生

物标志物,为了适应环境温度变化定鞭藻会调整细胞膜 LCAs 的不饱和程度以保持细胞膜的流动性。Brassell 等(1986)首次报道了 C_{37} LCAs 的不饱和程度(U_{37}^K)与 SST 的相关关系,但由于 $C_{37:4}$ 在海洋环境中含量极低且易受盐度变化的影响,因此仅利用 $C_{37:2}$ 和 $C_{37:3}$ 建立的 U_{37}^K (Müller et al. , 1998) (表 1) 在指示 SST 变化时更加可靠,应用也更广泛。

LCAs 受溶解作用和成岩作用影响较小,因此相对碳酸钙基质的有孔虫或超微化石方法反演 SST 更具优势(Prahl et al. , 2003)。但需要指出的是, U_{37}^K 的适用温度范围较窄(5~29℃) (Pelejero et al. , 2003),在盐度较低的边缘海区域也很少检测到 LCAs,这在一定程度上限制了 U_{37}^K 的应用范围。此外,纬度、光照、营养盐和海洋动力环境均会影响定鞭藻的生长以及 LCAs 的合成,因此利用 U_{37}^K 反演的 SST 也与实际值之间存在一定偏差。例如,通常认为中高纬度地区利用 U_{37}^K 计算的 SST 偏向于夏季,低纬度地区则偏向于冬春季(Conte et al. , 2006);基于 *Emiliania huxleyi* 的培养试验发现在恒温光照胁迫条件下 U_{37}^K 会显著升高,在恒温营养盐胁迫条件下 U_{37}^K 则转而下降(Bentaleb et al. , 2002);同时,

强动力的横向平流传输可能会将其他区域上层水体中的 LCAs 传送而来从而使得 U_{37}^K 产生偏差(Rosell et al. , 2000)。

2.1.2 TEX₈₆、RI-OH、RI-OH’、OH-2/OHs

基于 isoGDGTs 86 碳原子四醚指数 (TEX₈₆, 见表 1)是目前应用最广泛的海水温度重建指标之一。Schouten 等(2002)通过解析全球不同海域表层沉积物的 isoGDGTs 分布与组成特征首次建立了 TEX₈₆ 与年均 SST 的线性关系式,其生物学机制被解释为奇古菌会通过增减 isoGDGTs 环戊烷环个数以应对环境温度变化。在不同海域奇古菌适宜生长的温度存在一定差异,因此分别构建了 15~30℃ 范围的 TEX₈₆^H 指标(高温区域区域的 TEX₈₆ 指标)和适用于 15℃ 以下的 TEX₈₆^L 指标(低温区域区域的 TEX₈₆ 指标) (表 1) (Kim et al. , 2010)。整体而言,TEX₈₆ 指标在重建海水温度方面展现出较大优势,例如盐度、营养盐、pH、成岩作用以及横向平流输送作用对 TEX₈₆ 指标均无显著影响(Schouten et al. , 2013a),但在不同海域 TEX₈₆ 的应用时也会受到一定限制。例如,在被海冰覆盖的两极区域,古菌生产力水平较低且 isoGDGTs 对温度变化的响应较弱;其次,奇古菌最

表 1 古海水温度重建指标及其优缺点比较

Table 1 Marine paleothermometer proxies and comparisons of their advantage and disadvantage

指标	计算公式	优点	缺点	参考文献
U_{37}^K	$U_{37}^K = \frac{C_{37:2}}{C_{37:2} + C_{37:3}}$	指示真光层海水温度;相对其他碳酸钙基质指标受溶解作用较小	适用温度范围 5~29℃;受光照、营养盐和海洋动力条件等因素影响	Müller et al. , 1998
TEX ₈₆	$TEX_{86} = (isoGDGT-2 + isoGDGT-3 + Cren') / (isoGDGT-1 + isoGDGT-2 + isoGDGT-3 + Cren')$	适用范围较广;受盐度、营养盐、pH、成岩作用和海洋动力条件等因素影响较小	存在季节和水层偏差;需排除陆源输入和非奇古菌源贡献的 isoGDGTs 对指标影响	Schouten et al. , 2002
TEX ₈₆ ^H	$TEX_{86}^H = \lg(TEX_{86})$	适于海水温度高于 15℃	同上	Kim et al. , 2010
TEX ₈₆ ^L	$TEX_{86}^L = \lg(isoGDGT-2 / isoGDGT-1 + isoGDGT-2 + isoGDGT-3)$	适于海水温度低于 15℃	同上;且不适于极地海水温度重建	Kim et al. , 2010
RI-OH	$RI-OH = (OH-isoGDGT-1 + 2 \times OH-isoGDGT-2) / (OH-isoGDGT-1 + OH-isoGDGT-2)$	适于海水温度 15~25℃	存在季节性偏差;缺乏影响因素研究和更多区域验证	Lü Xiaoxia et al. , 2015; Yang Yi et al. , 2018
RI-OH'	$RI-OH' = (OH-isoGDGT-1 + 2 \times OH-isoGDGT-2) / (OH-isoGDGT-0 + OH-isoGDGT-1 + OH-isoGDGT-2)$	适于海水温度低于 15℃	同上	Lü Xiaoxia et al. , 2015
OH-2/OHs	$OH-2/OHs = OH-isoGDGT-2 / (\sum OH-isoGDGTs)$	适于海水温度高于 25℃	同上	Yang Yi et al. , 2018
LDI	$LDI = C_{30} 1, 15-diols / (C_{28} 1, 13-diols + C_{30} 1, 13-diols + C_{30} 1, 15-diols)$	指示真光层海水温度;适用范围较广,分别在-3~27℃和>27℃范围建立线性关系式	存在季节性偏差;受淡水输入影响较大;1,14-二醇占主导时慎用;高温海域关系式有效性待验证	Rampen et al. , 2012; Yang Yi et al. , 2020b
RAN ₁₃	$RAN_{13} = anteiso-C_{13} 3-OH-FA / normal-C_{13} 3-OH-FA$	适用范围 1.3~28.1℃;陆源输入影响不明显;响应灵敏;适用范围较广	缺乏影响因素研究和更多区域数据验证	Yang Yi et al. , 2020a

适生长季节和生态位的差异会使 TEX_{86} 指示的海水温度存在季节性偏差和水层偏差。此外,在边缘海利用 TEX_{86} 重建 SST 时需综合考虑 GDGTs 来源的影响,通常认为支链和类异戊二烯四醚指数(BIT 指标)小于 0.2 表明陆源输入的影响可以忽略(Jonas et al., 2017),但近来研究表明陆源输入的泉古菌醇(Cren)、海洋自生的 brGDGTs 以及泉古菌醇生产速率的差异均会干扰 BIT 指标的普适性(Kang Manyu et al., 2019)。此外,表层海水中广古菌 MG-II 和沉积物中部分产甲烷菌也会产生 isoGDGTs,进而影响 TEX_{86} 重建的结果。因此,近几年来提出甲烷指标(MI)(Zhang Yige et al., 2011)、isoGDGT-0 质量百分数(%isoGDGT-0)(Sinninghe et al., 2012)或其另一种表达形式 isoGDGT-0/Cren 值(Blaga et al., 2009)和环化指数(RI)(Zhang Yige et al., 2015)分别用于评估甲烷氧化古菌、产甲烷古菌相对浮游奇古菌的贡献率以及非温度因素对 TEX_{86} 的影响,并指出当 MI 指标大于 0.3%、isoGDGT-0 大于 67%和 RI 指标大于 0.3 时,上述干扰因素不可忽略。

Fietz 等(2013)通过研究亚极地和极地海域表层沉积物中 OH-isoGDGTs 的组成与分布特征,发现随着 SST 升高 OH-isoGDGTs 环化程度也逐渐增大。随后,Lü Xiaoxia 等(2015)基于对中国边缘海表层沉积物 OH-isoGDGTs 组成特征与环境因子的关系构建了 OH-isoGDGTs 的环化指数(RI-OH,见表 1),并发现该指标倾向于指示中国边缘海暖季的 SST ;同时,该研究指出 RI-OH 指标及其派生指标——RI-OH'(分母包含 OH-isoGDGT-0,见表 1)可分别用于指示暖区(年均 $\text{SST}>15^{\circ}\text{C}$)和冷区($<15^{\circ}\text{C}$)的 SST 。近来,研究显示 RI-OH 可能并不适用于重建高温海域 $\text{SST}(>25^{\circ}\text{C})$,在高温海域 OH-2/OHs 值(表 1)与 SST 呈显著的负相关关系,由此建立了 $\text{SST}>25^{\circ}\text{C}$ 时 OH-2/OHs 值与年均 SST 的线性关系式,因此 OH-2/OHs 值或可用于重建热带海洋的 SST 演变(Yang Yi et al., 2018, 2020b)。然而,目前 OH-isoGDGTs 随环境温度变化的生物学机理尚不明确,同时盐度、营养盐、光限制、海流横向输送和降解作用等因素对 RI-OH、RI-OH'和 OH-2/OHs 值的影响研究也较为缺乏,因此 RI-OH、RI-OH'和 OH-2/OHs 值对 SST 变化的响应关系还需要更多区域的数据进行验证。

2.1.3 LDI 指标

Rampen 等(2012)通过解析大西洋表层沉积物中 LCDs 相对丰度与 SST 等环境因子的关系,发现

C_{30} 1,15-二醇与 SST 呈正相关关系,而 C_{28} 、 C_{30} 1,13-二醇与 SST 呈负相关关系,由此首次构建了长链二醇指标(LDI,见表 1)与 SST 在 $-3\sim 27^{\circ}\text{C}$ 的线性关系式,并在大西洋(Rampen et al., 2014)、印度洋(Erdem et al., 2021)、太平洋(De Bar et al., 2018; He Linghui et al., 2020; Chen Lilei et al., 2021)和地中海(Weiss et al., 2022)等海域得到广泛应用。当海水温度高于 27°C 时利用该关系式重建的 SST 可能会低估实际值,因此 Yang 等基于对南海数据的分析建立了 $\text{SST}>27^{\circ}\text{C}$ 时 LDI 指标与年均 SST 的线性关系式(Yang Yi et al., 2020b)。然而,也有研究表明 LCDs 母源生物在真光层有最适宜生长的季节,因此 LDI 指标可能更倾向于指示暖季 SST (Chen Lilei et al., 2021; Rampen et al., 2022)。另外,在受淡水输入影响显著的河口区,陆源输入的 1,13-二醇和 1,15-二醇可能会干扰 LDI 指标的应用(Rampen et al., 2012)。因此, C_{32} 1,15-diol 占总 LCDs 的比值—— FC_{32} 1,15-diol(或质量百分数% C_{32} 1,15-diol)被用于示踪陆源淡水输入 LCDs 的贡献率(Lattaud et al., 2017),当该质量百分数大于 15%(He Linghui et al., 2020; Wei Bingbing et al., 2020)或 20%(Jonas et al., 2017; Chen Lilei et al., 2021)时,陆源输入将会对 LDI 指标的准确性产生较大影响。同时,海洋中的 *Proboscia* 也会产生 1,13-二醇,因此会干扰 LDI 指标的准确性。 FC_{28} 1,12-diol 指标可用于指示 *Proboscia* 对 1,13-二醇的相对贡献量,研究表明当剔除 FC_{28} 1,12-diol 大于 0.15 的样品后,LDI 指标与最暖季平均 SST 的相关性可从 0.88 提升至 0.90(Rampne et al., 2022)。此外,研究表明冰岛附近的近极地海域 1,14-二醇相对丰度远高于 1,13-二醇和 1,15-二醇,该区域 LDI 指标与 SST 之间无相关关系,因此在 1,14-二醇占主导的海域应谨慎使用 LDI 指标重建 SST (Rodrigo et al., 2015)。综上所述,在利用 LDI 指标重建海域 SST 时需综合考虑研究区纬度、淡水输入、*Proboscia* 等硅藻输入和高 1,14-二醇丰度的影响。

2.1.4 RAN_{13} 指标

Yang Yi 等(2020)通过分析西北太平洋边缘海表层沉积物样品中 3-OH-FAs 的组成、分布与革兰氏阴性菌群落结构的关系,首次提出适用于重建 $1.3\sim 28.1^{\circ}\text{C}$ 范围内年均 SST 的新指标——正反异构 C_{13} 3-OH-FAs 质量比(RAN_{13} 指标,表 1),并建立了 RAN_{13} 与年均 SST 的指数型关系式(Yang Yi et al., 2020a)。在土壤中 RAN_{13} 指标与大气年均温

度无相关关系,表明海源和陆源革兰氏阴性菌应对环境温度降低时可能选择增加不同链长的反异构 3-OH-FAs 比例以保持细胞膜流动性,因为反异构 3-OH-FAs 相比正构和异构 3-OH-FAs 具有更低的熔点(Yang Yi et al. , 2020a)。此外,研究表明利用短柱状沉积物 RAN_{13} 重建 SST 演变历史的结果比 TEX_{86} 更加灵敏,并且 RAN_{13} 在指示 $SST>25^{\circ}C$ 和 $SST<6^{\circ}C$ 时相比 TEX_{86}^H 和 TEX_{86}^L 均与卫星 SST 数据具有更好的相关关系(Yang Yi et al. , 2020a),因此 RAN_{13} 有潜力重建热带和极地海域 SST 信号的演变。但是,在不同海域革兰氏阴性菌群落组成可能存在较大差异,该指标的有效性还需要更多数据的验证。

2.2 生物标志物反演海洋 pH

准确重建古海洋 pH 对深入了解海洋酸化进程意义重大,然而由于海洋 pH 变化梯度较小(7.7~8.3),海水混合速度较快,利用有机地球化学方法重建海洋 pH 的研究还处于起步阶段。随着有机地球化学的发展逐渐开发出一系列生物标志物指标用于土壤、泥炭地和湖泊等环境 pH 的重建,有些虽未被验证是否适用于海洋 pH 重建,但为反演古海洋 pH 演变提供了新的视角与思路。

2.2.1 基于 brGDGTs 构建的 pH 重建指标

brGDGTs 环化率(CBT 指标,表 2)是重建土壤 pH 最重要的指标之一。Weijers 等(2007)首次基于对全球土壤 brGDGTs 组成与土壤 pH 关系的解析,筛选出对 pH 敏感的组分并构建了 CBT 指标与土壤 pH 之间的线性关系式。细菌 brGDGTs 环化程度响应土壤 pH 变化的机理被解释为酸化条件下细菌会减少五元环的数量以增加细胞膜致密性,使得质子(如 H^+ 等自由基)不易通过细胞膜进入细胞,防止

其损伤 DNA 转录和蛋白质的合成等(De Jonge et al. , 2014)。随着色谱分离技术的发展,不同环境样本中 brGDGTs 的两类同分异构体(5-甲基和 6-甲基 brGDGTs)被分离出来,并分别构建了 CBT_{5ME} 和 CBT_{6ME} (表 2)与 pH 的转换方程(Wang Huanye et al. , 2014; Dang Xinyue et al. , 2016)。与此同时,研究发现 6-甲基相对 5-甲基 brGDGTs 的含量与土壤 pH 高度正相关,而与温度等因素无关,由此构建了更为可靠的 pH 指标:CBT'、IBT 和 IR_{6ME} 指标(De Jonge et al. , 2014; Ding Su et al. , 2015; Dang Xinyue et al. , 2016)(表 2)。另外,以往基于土壤 brGDGTs 构建的支链四醚甲基化指数(MBT 指标)与大气温度存在相关关系是由于其中 5-甲基 brGDGTs 对温度变化较为灵敏,MBT 与土壤 pH 的相关关系则主要是由于 6-甲基 brGDGTs 对 pH 的响应,因此有研究剔除 5-甲基 brGDGTs 后,仅利用 6-甲基 brGDGTs 构建了 MBT'_{6ME} (表 2)与土壤 pH 的转换方程(De Jonge et al. , 2014),但仍缺乏生物学适应机制的合理解释。

虽然基于 brGDGTs 构建的各种指标最初被用于重建陆地土壤 pH,但最近几年关于海洋沉积物的研究表明海洋自生微生物来源的 brGDGTs 是不可忽视的。与陆源细菌相似,这些海洋微生物产生的 brGDGTs 应对海水 pH 变化时也会发生一定改变(Liu Yongsheng et al. , 2021),但关于海源 brGDGTs 指示的是表层还是底层海水 pH 目前尚不明确。例如,研究表明长江口及其邻近海域两个断面表层沉积物中 IPL-brGDGTs 和 Core-brGDGTs 与表层海水 pH 之间均具有较好的相关关系(表 3),但值得注意的是其中 Core-brGDGTs 计算的 pH 与实测表层海水 pH 在时间尺度上并不相符,认为可能是由于核心脂

表 2 陆地环境 pH 重建指标
Table 2 pH reconstruction proxies in terrestrial environments

生物标志物	指标	计算公式	参考文献
基于 brGDGTs 的 陆地 pH 指标	CBT	$CBT = -\lg[(Ib + IIb + IIb') / (Ia + IIa + IIa')]$	Weijers et al. , 2007
	CBT_{5ME}	$CBT_{5ME} = -\lg[(Ib + IIb) / (Ia + IIa)]$	
	CBT_{6ME}	$CBT_{6ME} = -\lg[(Ib + IIb') / (Ia + IIa')]$	De Jonge et al. , 2014
	CBT'	$CBT' = -\lg[(Ic + IIa' + IIb' + IIc' + IIIa' + IIIb' + IIIc') / (Ia + IIa + IIIa)]$	
	IBT	$IBT = -\lg[(IIIa' + IIa') / (IIIa + IIa)]$	Ding Su et al. , 2015
	IR_{6ME}	$IR_{6ME} = (IIa' + IIb' + IIc' + IIIa' + IIIb' + IIIc') / (IIa + IIb + IIc + IIIa + IIIb + IIIc + IIa' + IIb' + IIc' + IIIa' + IIIb' + IIIc')$	Naafs et al. , 2017
	MBT'_{6ME}	$MBT'_{6ME} = (Ia + Ib + Ic) / (Ia + Ib + Ic + IIa' + IIb' + IIc' + IIIa')$	De Jonge et al. , 2014
基于 3-OH-FAs 的 陆地 pH 指标	支链指数	支链指数 = $(iso-3-OH-FAs + anteiso-3-OH-FAs) / \Sigma 3-OH-FAs$	
	RIN	$RIN = iso-3-OH-FAs / normal-3-OH-FAs$	孙棋棋等, 2021
	RIAN	$RIAN = -\lg[(iso-3-OH-FAs + anteiso-3-OH-FAs) / normal-3-OH-FAs]$	

表 3 海洋 pH 重建指标及其优缺点比较(据 Cao Jiantao et al. , 2022 修改)

Table 3 Marine pH reconstruction proxies and comparisons of their advantage and disadvantage
(modified after Cao Jiantao et al. , 2022)

指标/生物标志物	与表层海水 pH 的关系式	优点	缺点
IPL-#Ring _{tetra} 指标	Surface pH=7.28+1.08×IPL-#Ring _{tetra} (<i>n</i> = 18, <i>r</i> ² = 0.87, <i>RMSE</i> = 0.05, <i>p</i> < 0.01)	IPL-#Ring _{tetra} 指标与表层海水 pH 显著正相关;标准误差较小	需更多数据验证;不适用于古海洋 pH 重建
IPL-brGDGTs	Surface pH=7.13+3.82×IPL- <i>f</i> (Ⅰc)+4.29×IPL- <i>f</i> (Ⅱb')+4.21×IPL- <i>f</i> (Ⅲa) (<i>n</i> = 18, <i>r</i> ² = 0.90, <i>RMSE</i> = 0.04, <i>p</i> < 0.01)	IPL-brGDGTs 中的特定组分与表层海水 pH 显著相关;标准误差较小	同上
Core-CBT' _{5ME} 指标	Surface pH=8.31-1.09×Core-CBT' _{5ME} (<i>r</i> ² = 0.68, <i>p</i> < 0.01)	Core-CBT' _{5ME} 指标与表层海水 pH 显著负相关	在时间尺度上与 pH 并不匹配;需更多数据验证
Core-#Ring _{tetra} 指标	Surface pH=0.65×Core-#Ring _{tetra} +7.60 (<i>r</i> ² = 0.77, <i>p</i> < 0.01)	Core-#Ring _{tetra} 指标与表层海水 pH 显著正相关	同上

注:#Ring_{tetra} 指标=(Ⅰb+2×Ⅰc)/(Ⅰa+Ⅰb+Ⅰc);CBT'_{5ME} 指标=-lg [(Ⅰb+Ⅱb)/(Ⅰa+Ⅱa)]

是完整脂在长时间降解过程中的累积,而实测 pH 只是采样时的瞬时值(Cao Jiantao et al. , 2022)。另一项研究通过对比从陆架区到深渊环境表层沉积物中 brGDGTs 的组成特征,发现海源自生 brGDGTs 更可能来源于底栖微生物,因此提出海源自生 brGDGTs 可用于研究海洋底层环境的演变(Xiao Wenjie et al. , 2022)。尽管如此,海洋自生 brGDGTs 在示踪海水 pH 演变方面展现出较大潜力,以往利用边缘海柱状沉积物 brGDGTs 重建陆地环境演变信息的研究可能需要被重新评估(Cao Jiantao et al. , 2022)。鉴于 brGDGTs 在海洋沉积物中的广泛分布及其结构自身的稳定性,brGDGTs 在海洋环境中的来源及其对 pH 等环境特征的指示作用有待进一步深入探究。

2.2.2 基于 3-OH-FAs 构建的 pH 重建指标

微生物细胞壁的脂多糖在调节细胞内外渗透压方面也发挥着重要作用,其中 3-OH-FAs 不仅与环境温度有较好的相关关系,在指示 pH 变化方面也展现出较大潜力。Wang Canfa 等(2016)首次利用 3-OH-FAs 构建了 3 个用于指示土壤 pH 的指标,分别为支链指数、RIN 和 RIAN 指标(表 2),其生物学机制为革兰氏阴性菌通过调节 3-OH-FAs 的支链比以改变细胞壁渗透性,从而适应环境 pH 的变化(Weijers et al. , 2007)。相比硅藻组合、硼同位素组成、B/Ca 值和 brGDGTs 等 pH 指标,RIAN、支链指数和 RIN 指标受温度、气压和降水等因素的影响较小(孙棋棋等, 2021),但其在重建土壤 pH 时具有明显的区域特征,不适用于建立全球性的回归方程(Véquaud et al. , 2021)。

在海洋环境中,受限于较小的 pH 变化梯度以及获取相关海域年均或季节性 pH 数据难度较大,

因此基于 3-OH-FAs 构建的指标是否适用于重建海洋 pH 仍存在较大疑问。另一方面,尽管海洋沉积物和陆源土壤的 3-OH-FAs 在组成上有较大差异,但造成这一差异的生物学因素还停留在推测阶段,辨别海洋沉积物中 3-OH-FAs 的海陆生物来源有助于我们进一步认识 3-OH-FAs 母源生物适应环境因子变化的机理。

2.3 生物标志物指示海洋氧化还原过程

随着人类活动日趋频繁,海洋缺氧面积逐步扩张,缺氧发生频率和持续时间显著增加,严重威胁海洋生物的生存和海洋生态环境平衡。近年来,利用海洋沉积物生物标志物示踪海洋厌氧氨氧化、甲烷氧化过程和海洋缺氧等取得了较多成果,为揭示海洋氧化还原环境长期演变过程提供了大量数据资料。

2.3.1 生物标志物示踪厌氧氨氧化过程

梯烷脂对确保厌氧氨氧化菌进行正常的厌氧氨氧化活动意义重大。Kuypers 等(2003)利用¹⁵N 同位素标记法和 FISH 技术对比了黑海缺氧水柱中厌氧氨氧化菌细胞密度和梯烷脂丰度的关系,证实了梯烷脂对厌氧氨氧化过程的指示作用。随后在爱尔兰海、凯尔特海(Jaeschke et al. , 2009)和非洲西北陆架区(Jaeschke et al. , 2010)等海域沉积物中均有检出,并探讨了梯烷脂丰度、组成特征与营养盐、温度和水深等因素的关系。Hu Jingwen 等(2016)通过测定长江口悬浮颗粒物中梯烷脂的丰度,发现颗粒物中的梯烷脂可用于指示水柱的厌氧氨氧化活动,并且夏季梯烷脂丰度较高的站位次表层水体溶解氧(DO)含量低,表明梯烷脂可作为长江口缺氧的有效指标。此外,最近的研究表明海洋沉积物中的梯烷脂可用于评估海洋的氮流失过程,东海陆架区

表层沉积物中梯烷脂总质量分数(13~526 ng/g)明显高于十年前东海表层沉积物的梯烷脂质量分数(24~354 ng/g),表明人类活动的干扰可能加剧了东海陆架区的持续氮流失(Lai Xiaoshuang et al., 2022)。

另一方面,海洋沉积物中细菌藿四醇(BHT)的同分异构体 BHT-II 是厌氧氨氧化细菌细胞膜的重要组成部分(Rush et al., 2014)。研究表明非洲西南海岸水柱中 BHT-II 的高值区与完整梯烷脂高值范围较为一致,并且也是厌氧氨氧化菌 *Ca. Scalindua* 16S rRNA 基因丰度的高值区(van Kemenade et al., 2021),因此 BHT-II 也可作为厌氧氨氧化菌的特异性生物标志物指示厌氧氨氧化过程。尽管海洋沉积物中的梯烷脂和 BHT-II 均来源于水柱中的厌氧氨氧化菌,但目前尚未有系统的种属生物来源研究以及生物标志物产生速率、降解速率的对比研究。

另外,基于 BHT-II 与总 BHT 含量的比值构建的 BHT-II 比值还可直接用于指示海洋低/缺氧状况。Van Kemenade 等(2021)通过对比智利北部、卡里亚科海盆、秘鲁海岸、阿拉伯海和非洲西南近岸区上升流处水体颗粒物中 BHT 及其同分异构体的关系发现二者呈现出一定负相关关系,并提出在动态上升流存在的海域,沉积物中 BHT-II 比值>0.2 可作为海水低氧(*DO* 浓度小于 1.6 mg/L)的阈值。在东海长江口邻近海域,当 BHT-II 比值为 0.2~0.45 可指示东海海域低氧状况(*DO* 浓度为 0.2~3 mg/L),而 BHT-II 比值超过 0.45 则指示东海的缺氧状况(*DO* 浓度小于 0.2 mg/L)(Yin Meiling et al., 2021)。这表明不同海域由于海底地形、海流、微生物丰度和群落结构存在较大差异,对低氧或缺氧的定义也不尽相同,BHT-II 比值的阈值可能存在一定差异。

2.3.2 生物标志物指示甲烷氧化过程

CH₄ 是仅次于 CO₂ 的温室气体,因此甲烷氧化菌在减缓全球温室效应方面发挥了重要作用。BHPs 中多种组分来源于好氧甲烷氧化菌,例如 3-甲基藿多醇和 35-氨基藿多醇(图 1),相对而言后者的特异性指示作用更强,尤其氨基藿四醇、氨基藿戊醇及其同分异构体被成为“甲烷氧化标志物”(尹美玲等, 2020)。好氧甲烷氧化过程需要氧气作为电子受体,因此主要出现在陆地环境中。在现代海洋环境中,大部分沉积环境处于缺氧或厌氧状态,因此大部分 CH₄ 只能通过厌氧甲烷氧化过程被消耗。

厌氧甲烷氧化过程主要由广古菌门中的甲烷厌氧氧化古菌完成,结合 C₂₁~C₂₅ 非环状类异戊二烯及其¹³C 单体同位素特征可识别环境载体中甲烷厌氧氧化古菌的来源(Luo Genming et al., 2019),但仍需进一步探究可有效示踪厌氧甲烷氧化过程的生物标志物。

2.3.3 色素降解产物指示海洋缺氧/低氧状况

海洋沉积色素在指示有机质来源、成岩过程和降解状况方面发挥了重要作用。近年来发现海洋环境中叶绿素 a(Chl*a*,图 1)的一种降解产物环脱镁叶绿素 a 烯醇(CPPB-aE,图 1)与底层水体的氧化还原状况密切相关(Szymczak, 2018)。Chl*a* 是光敏性化合物,在光合代谢过程中会产生对细胞有毒的活性氧自由基,而 CPPB-aE 是非光敏性化合物,被认为是以浮游植物为食的植食性动物(包括海绵、双壳类等)为了防止活性氧自由基对细胞的损伤而催化降解的产物,并非人工合成的产物(Szymczak, 2018; Kashiyaama et al., 2019)。CPPB-aE 与 Chl*a* 降解产物总和的摩尔比值—— $n(\text{CPPB-aE})/\sum n(\text{Chl*a*降解产物})$ 被用于指示近底层海水缺氧状况,该比值与近底层海水 *DO* 呈显著的负相关关系,当比值大于 1 时可指示底层水体的 H₂S 环境(Szymczak, 2018)。在波罗的海南部,柱状沉积物中 $n(\text{CPPB-aE})/\sum n(\text{Chl*a*降解产物})$ 的垂直变化规律与氧化还原敏感元素 Mo/Ti、U/Ti 呈显著正相关,而与 Mn/Ti 值呈负相关,进一步揭示了 $n(\text{CPPB-aE})/\sum n(\text{Chl*a*降解产物})$ 在古海洋氧化还原状况重建中的潜力(Szymczak et al., 2019)。然而,目前对 CPPB-aE 的生物地球化学意义研究相对较少,可能是由于 CPPB-aE 在海洋环境中的降解过程受多种因素影响,例如光照强度、温度、氧化还原条件、生物摄食以及沉积速率等。此外,测定 CPPB-aE 需保持严格的低温、避光和缺氧条件,并且色谱柱的选择、柱温和流动相梯度都会影响 CPPB-aE 的分离效果(Szymczak, 2018),这些因素可能限制了 CPPB-aE 在中国边缘海海域的研究和应用。

2.3.4 isoGDGTs 指示海水缺氧/低氧状况

作为古菌的生物标志物,isoGDGTs 在海洋沉积物中的组成与分布不仅受陆源输入和海水温度的影响,还与 *DO* 水平息息相关。以往通过对不同种古菌的 *DO* 梯度培养实验发现随着 *DO* 限制的增强,Cren、isoGDGT-2 和 isoGDGT-3 相对丰度有所升高,而 isoGDGT-0 和 isoGDGT-1 相对丰度有所降低,因此会使 TEX₈₆ 指标增大(Qin Wei et al., 2015)。但

在中国边缘海海域,底层海水 DO 浓度与沉积物 TEX_{86} 指标并无显著相关性,随着底层海水 DO 浓度的降低 isoGDGT-0 相对丰度逐渐降低,而 Cren 相对丰度有所升高;进一步利用统计学分析方法发现对于表层和底层海水温差大于 2°C 的沉积物, isoGDGT-0/Cren 值以及 RI 指标与底层 DO 浓度均呈现显著的正相关关系,这可能与古菌对氧化还原环境变化的适应机制有关,也可能是由于不同类型 isoGDGTs 受降解作用影响存在一定差异导致的,因此 isoGDGT-0/Cren 值以及 RI 指标可用于指示底层海洋的氧化还原状况,尤其是存在层化现象的海洋环境 (Guo Jinqiang et al., 2022)。然而, isoGDGT-0/Cren 值以及 RI 指标对底层 DO 的指示作用仍停留在定性水平,同时上述指标的有效性还需要更多区域的数据进行验证,此外还需结合古菌群落和完整脂 isoGDGTs 组成等相关研究以解译其背后的具体机制。

2.4 生物标志物指示海洋浮游植物生产力和群落结构

准确重建海洋浮游植物古生产力和群落结构演变过程对认识海洋生态系统演变规律、理解海洋生物地球化学过程和评估海洋生态环境可持续发展具有十分重要的作用。近几十年来,有机地球化学的迅速发展使得利用生物标志物重建海洋浮游植物生产力和群落结构演变成为热点研究方向。

2.4.1 海洋沉积色素

尽管海洋沉积色素在沉降和埋藏过程中受多种因素影响,但在近岸初级生产力水平较高、沉积速率较快的海域,沉积色素仍保存了上层水体浮游植物生产力和群落结构演变的重要信息。利用浮游植物色素来源的特异性构建了用于定量解析浮游植物群落组成与丰度的分析方法,其中 CHEMTAX 化学分类系统作为矩阵因子法的代表性产物在我国边缘海得到了广泛应用 (Liu Xin et al., 2016; Wang Jinxiu et al., 2021; Sun Yanxu et al., 2022)。此外,近年来利用特征色素示踪赤潮发生区域和发展过程研究取得了较大进展,研究结合球形棕囊藻的特异性色素 19'-丁酰氧基岩藻黄素和诊断色素法成功阐明南海北部湾球形棕囊藻赤潮的来源和发展过程 (Wang Jinxiu et al., 2022),为检测和预警我国近海赤潮暴发奠定了基础。

2.4.2 生物膜脂类化合物

生物膜脂类化合物相对色素类化合物具有更强的抗降解能力,对某些浮游植物类型也展示出较高

的匹配属性。其中,甾醇在指示海洋浮游植物生产力和群落结构变化中发挥了重要作用,21 世纪以来常用沉积物中菜籽甾醇、甲藻甾醇和 C_{37} LCAs 的含量和比值指示硅藻、甲藻和颗石藻的生产力和群落结构演变 (邢磊等, 2009; 郭世鑫等, 2015; Wu Peng et al., 2016; Wang Yueqi et al., 2021a)。除此之外,近年来利用特征甾醇示踪有害藻华暴发区域和强度研究取得了较大进展,研究通过室内培养实验筛选出我国近海常暴发绿潮藻种的特异性甾醇 28-异褐藻甾醇 (Geng Huixia et al., 2017),并于 2016 年夏季成功用于追踪黄海南部大量漂浮绿藻的沉降区 (Zhao Jiayu et al., 2022),因此 28-异褐藻甾醇可用于重建我国近海海域绿潮暴发史。

除此之外,海洋沉积物中的 1,14-二醇主要来源于特定的几种微藻: *Proboscia* 和 *Apedinella radians*,前者主要生活在近岸高营养盐的上升流区,产生的 LCDs 主要以 C_{28} 、 C_{30} 1,14-二醇和不饱和 1,14-二醇为主;后者并非典型的上升流区硅藻种,其 LCDs 组成主要以饱和 C_{28} 、 C_{30} 、 C_{32} 1,14-二醇为主 (Rampen et al., 2011)。在某些上升流区 *Proboscia* 是最主要的硅藻类型之一,因此沉积物中 1,14-二醇的相对丰度 (二醇指数, DI) 可用于指示上升流区硅藻的生产力水平,由于 *Proboscia* 的生长与上升流强度密切相关,因此 DI 指标还可用于指示上升流强度变化 (Willmott et al., 2010),但这一指示作用还需要更多区域性验证。

HGs 是固氮异形胞蓝细菌的特异性生物标志物,具有典型的分类学特征。例如, C_6 HGs 主要来源于陆地淡咸水环境中独立生活的异形胞蓝细菌 (Bauersachs et al., 2009), C_5 HGs 则主要来源于海洋共生种的异形胞蓝细菌,例如与角毛藻共生的眉藻 (Bale et al., 2018a)、与根管藻和半根管藻共生的胞内植生藻等 (Schouten et al., 2013b; Bale et al., 2015, 2018b)。近年来,多项研究聚焦 HGs 对环境指示作用的研究, Bauersachs 等 (2014) 利用 C_6 HGs 构建了用于指示湖泊表层水温度的异形胞二醇指出 (HDI_{26} 指标),同时验证了其在 $1\sim 28^{\circ}\text{C}$ 范围的有效性 (Bauersachs et al., 2021),但这一指标并不适用于海洋温度重建,关于海洋环境中 HGs 指示意义的研究有待进一步探究。

3 生物标志物重建中国边缘海生态环境演变研究进展

中国边缘海面积广阔,其纬度范围涵盖温带、亚

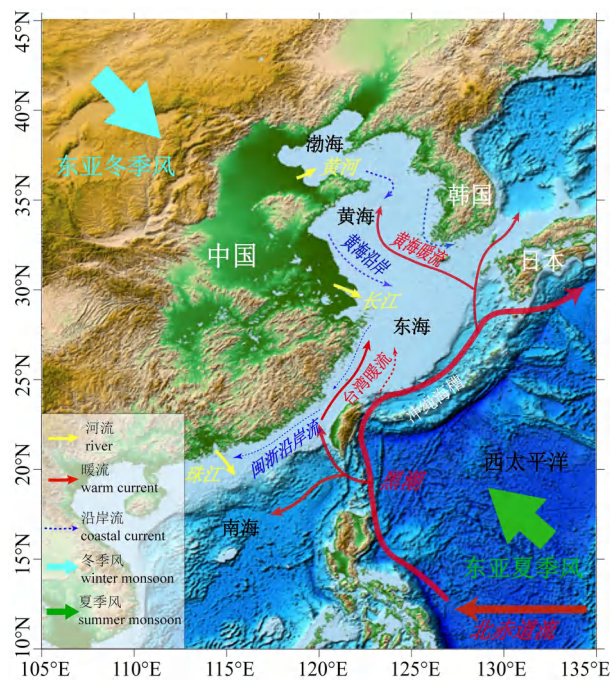


图 2 中国边缘海海底概况及主要海流示意图
Fig. 2 Schematic diagram of the seafloor topography and major sea currents in the China marginal sea

热带和热带海洋,是探究人类活动和气候变化对海洋生态环境影响的重点区域(图 2)。利用生物标志物系统解析中国边缘海生态环境演变不仅有助于深入理解人类活动和气候变化的相互作用,还有利于准确预测人类活动影响下海洋生态环境的演变趋势。

3.1 黄海海洋生态环境重建

黄海是西太平洋的半封闭边缘海,受人类活动影响显著,同时也是多种经济鱼类的繁育场所。对于黄海而言,多项研究利用泥质区柱状沉积物 $U_{37}^{K'}$ 和 TEX_{86} 指标等系统重建了不同时间尺度黄海海水温度的演变过程,但基于不同生物标志物指标重建的结果存在一定差异。例如,基于 $U_{37}^{K'}$ 指标的研究表明黄海北部自 5.5 ka BP 以来 SST 升高了近 1.5℃,认为这一升温趋势是由于现代黄海暖流的形成(Nan Qingyun et al., 2017)。然而,Ge Huangmin 等(2014)利用 TEX_{86} 指标重建了南黄海全新世以来 SST 的演变过程,结果显示黄海南部自 6.4 ka BP 起 SST 即呈现升高趋势,表明黄海暖流的形成时间可能早于 6.4 ka BP。此外,该研究还发现利用 TEX_{86} 指标重建的结果更接近黄海冷季的 SST,但 Xing Lei 等(2015)通过分析黄海颗粒物和表层沉积

物中 isoGDGTs 的组成,发现 TEX_{86} 指标计算的 SST 与黄海底层海水年均温度更为接近,同时分别利用 $U_{37}^{K'}$ 和 TEX_{86} 指标重建了黄海南部近 12 ka BP 以来的海水温度变化,两种指标重建的海水温度变化趋势呈现明显差异。由于 $U_{37}^{K'}$ 的母源生物是生活在真光层的定鞭藻类,因此研究认为 TEX_{86} 在黄海南部可能指示的是底层海水温度(BWT),并由此建立了 TEX_{86}^L 指标与黄海 BWT 之间的线性关系式(Xing Lei et al., 2015)。基于这一点,Li Dawei 等(2021)利用 TEX_{86}^L 指标重建了黄海南部 8.8 ka BP 来 BWT 的演变过程,结果表明自 5 ka BP 以来黄海南部 BWT 下降了约 3℃,这一过程是由黑潮入侵黄海所传送、西太平洋暖池中间层海水温度降低所控制,研究推断这一过程可能延迟数十年至数百年,若将来温室气体持续大量排放,则随着西太平洋暖池中间层海水温度从小冰期恢复的同时,黄海南部底层水温也会显著升高。事实上,基于 IPCC—CMIP5 情景估算研究表明按照当前温室气体排放速度,在未来 20 a 后黄海 SST 可升温超过 1℃,至 21 世纪末黄海 SST 升温可达 3℃(谭红建等, 2016)。

对于短时间尺度黄海生态环境重建而言,He Yuxin 等(2014)分别利用黄海暖流上、中、下游三个柱状沉积物的 $U_{37}^{K'}$ 指标重建了研究区近 300 a 来 SST 的演变过程,结果显示整体上黄海暖流区 SST 呈现 3~6℃降温趋势,这与北半球平均温度和太阳辐射活动的增强趋势相反,而主要受控于东亚冬季风的增强,同时黄海暖流中下游降温程度明显大于上游区,可能是由于高纬度海域受黄海暖流降温趋势影响更加显著。其中,黄海暖流上游和中游 SST 分别自公元 1950 年和公元 1930 年左右呈现升温趋势,这与 HadISST 数据库统计的近百年来黄海年均 SST 异常变化趋势较为一致,即 20 世纪 40 年代中期黄海 SST 到达最低值,之后随时间变化呈现波动式升高(Bao Baoleerqimuge et al., 2014)。伴随黄海水温环境的变化,近百年来黄海浮游植物生产力和群落结构也发生了较大改变。整体而言,利用沉积物浮游植物甾醇重建的结果表明初级生产力水平明显提升,但不同区域浮游植物群落结构演变存在一定差异,这与人类活动和气候变化背景下海水营养盐浓度和结构的改变密切相关。例如,黄海北部自 1930 年代以来硅藻相对甲藻的比例逐渐降低,尤其是公元 1960~1990 年间硅藻相对甲藻相对贡献的降低与现场调查结果较为一致,这一演变过程主要受控于人类活动引发的 N/P 比例增加(郭世鑫

等, 2015)。近百年来南黄海浮游植物群落结构变化与之相反, 公元 1920~2000 年期间硅藻相对甲藻比例明显升高, 主要与东亚季风和 ENSO 增强、冷涡加强导致的海水混合程度增加有关(邢磊等, 2009)。相对而言, 目前关于南黄海浮游植物群落结构缺乏年均变化的长期连续记录, 对黄海浮游植物群落结构时空演替格局尚未形成较为全面的认识, 因此有待进一步研究。

3.2 东海海洋生态环境重建

东海陆架面积广阔, 海流系统复杂, 内陆架海洋生态环境受人类活动、长江淡水输入、台湾暖流和近岸沿岸流等因素共同作用, 外陆架则受东亚季风、黑潮入侵等自然因素影响显著。基于 U_{37}^K 和 TEX_{86} 指标在重建东海陆架 SST 演变过程中发挥了重要作用, 例如利用东海陆架边缘冲绳海槽中部柱状沉积物记录了 SST 从 130 ka BP 至末次冰盛期约 3.5℃ 的降温趋势, 以及末次冰盛期至全新世期约 2.4℃ 的升温, 这与东亚季风强度和赤道太平洋海域 SST 变化趋势较为一致(Zhou Houyun et al., 2007)。冲绳海槽南部的 1202B 孔(Ruan Jiaping et al., 2015)和冲绳海槽北部的 MD98 2195 孔(Ijiri et al., 2005)则记录了末次冰盛期至全新世期约 5℃ 的升温, 这可能是由于冲绳海槽南部钻孔接近台湾岛, 因此 SST 的变化是对黑潮强度、海平面和海岸线移动的直接响应, 而冲绳海槽北部纬度较高, 并且离九州岛海岸较近, 对海水温度变化的响应更加敏感。Yuan Zineng 等(2018)利用济州岛西南泥质区柱状沉积物 U_{37}^K 和 TEX_{86} 指标重建了研究区 10 ka BP 以来海水温度和表层环流系统的演变过程, 研究认为 U_{37}^K 和 TEX_{86} 指标分别指示表层和次表层海水温度, 因此二者的差值 ΔSST 可用于指示海洋层化, 结果表明研究区自 7.0 ka BP 以来 SST 下降了约 2.5℃, 海洋层化现象逐渐减弱, 6~2 ka BP 期间 ΔSST 的降低可能与黄海暖流入侵以及现代环流体系的形成有关, 而 2 ka BP 以来 ΔSST 的持续减小表明现代环流体系和黄海冷涡的增强。Ge Huangmin 等(2015)利用长江口外泥质区柱状沉积物 TEX_{86} 重建结果显示年均 SST 于 7.9~0.2 ka BP 期间由 23℃ 下降至约 20℃, 与上述结果较为一致。此外, Wang Zicheng 等(2019)利用甾醇和 LCAs 重建了东海泥质区 9 ka BP 以来浮游植物的演变过程, 结果显示浮游植物生产力水平逐渐提升(尤其近 1 ka BP 以来), 甲藻相对硅藻的贡献逐渐增加, 这一演变过程不仅与增强的现代环流体系有关, 还与人类

活动的增强密切相关, 例如黑潮入侵增强使得上升流将底层营养盐输送至表层, 同时陆源人为排放的营养物质增加使得海水 N/P 和 N/Si 值逐渐升高。

对于短时间尺度东海生态环境重建而言, 长江口邻近海域柱状沉积物 U_{37}^K 指标记录了公元 1700 年以来年均 SST 由 23℃ 至 25℃ 左右的升温趋势(He Yuxin et al., 2014)。浙江沿岸北部柱状沉积物 TEX_{86}^H 和 LDI 指标也记录了公元 1900 年以来 SST 逐步升高的趋势(Chen Lilei et al., 2021), 并与 HadISST 数据库百年来东海年均 SST 异常变化趋势较为一致, 但 TEX_{86}^H -SST(约 24.0~24.7℃)明显低于 LDI-SST(24.4~25.7℃), 这可能是由于 isoGDGTs 的母源生物(古菌)生活的水层较深, 而 LCDs 的母源生物(浮游藻类)主要生活在水温较高的真光层(Bao Baoleerqimuge et al., 2014)。此外, 闽浙沿岸南部利用 RAN_{13} 指标重建的结果相比 TEX_{86} 能更好地记录公元 1960~2020 年间 SST 波动式升高的趋势, 同时还记录了 1970 年代、1980 年代期间较大的振动幅度和 1990 年代后明显的升温过程, 这与仪器观测记录有较好的对应关系, 但 RAN_{13} -SST 的变化范围(16.6~23.3℃, 平均为 20.2℃)大于仪器观测数据变化范围(约 19.3~21.0℃, 平均约 20.0℃), 因此利用 RAN_{13} 指标定量重建东海 SST 还需要更多数据支持(Yang Yi et al., 2020a)。与黄海近百年来浮游植物演变过程和控制因素相似, 东海近岸海域浮游植物生产力水明显升高, 其中长江口邻近海域自 1950 年代以来硅藻相对甲藻的比例逐渐降低, 这一过程主要受控于人类活动影响下海水 Si/N 值的降低, 而闽浙沿岸部分区域自 1960 年代以来硅藻相对比例有所升高则主要受控于上升流增强使得 Si/N 值有所升高(Duan Shanshan et al., 2014)。除此之外, 基于柱状沉积物梯烷脂、甾醇和 GDGTs 等生物标志物的研究表明东海近岸海域自 1960 年代以来富营养化水平逐渐升高、缺氧面积逐步扩张, 同时还伴随厌氧氨氧化活动的增强(Zhao Zongshan et al., 2019)。另一方面, 结合生物标志物和统计学分析方法研究海洋生态环境演变趋势可为有效防控海洋生态灾害提供有效途径。基于东海浮游植物光合色素的统计学预测模型研究表明, 在全球变暖和富营养化双重压力下东海浮游植物群落结构将会发生较大转变, 至 21 世纪末期整个东海海域约 60% 面积内硅藻的生物量将下降, 约 70% 表层海域的甲藻生物量将增加; 对于东

海近岸海域而言,硅藻生物量将降低 19%,甲藻生物量将增加 60%(Xiao Wupeng et al., 2018)。硅藻和甲藻是常暴发赤潮的浮游植物类型,硅藻向甲藻的逐步演替可能会增大潜在的海洋生态风险。事实上,这与目前基于长江口部分海域的现场调查结果较为一致,进一步验证了色素类生物标志物在东海海域示踪浮游植物群落结构演变的有效作用。

3.3 南海海洋生态环境重建

南海陆架面积相对东海陆架较小,属于热带海洋性季风气候,根据海底地形和海流特征等可分为陆架区(例如海湾区、河口区、上升流区等)和深海盆等典型区域,同种生物标志物在不同区域的环境指示意义可能存在一定差异。在南海深海盆,基于 U_{37}^K 和 TEX_{86} 指标重建的海水温差 ΔSST 常用于指示温跃层/混合层的深浅,例如有研究利用 ΔSST 重建了南海北部 356 ka BP 的混合层演变过程,结果显示 ΔSST 呈现出明显的冰期/间冰期变化特征,冰期 ΔSST 较小表明该时期混合层较深,主要受控于增强的东亚冬季风影响;而南海南部则记录了 180 ka BP 以来相反的变化趋势,即冰期 ΔSST 增大,对应温跃层较浅,这可能是由于受水文环境等因素影响南海南北两侧对东亚冬季风的响应存在一定差异,同时南海南部温跃层变化还受 ENSO 的影响,冰期东亚冬季风增强的同时受 La Niña 状态影响南海南部温跃层会更浅。在南海北部陆架区,研究通过对比沉积物中 U_{37}^K 和 TEX_{86} 指标重建的 SST 与 WOA 数据库季节性 SST 分布特征认为 U_{37}^K 重建的海水温度可用于反映年均 SST ,但更接近暖季 SST ; TEX_{86} 指标重建的海水温度并非次表层海水温度,而是更接近冷季的 SST (Zhang Jie et al., 2013; Wei Bingbing et al., 2020)。除此之外,在排除陆源影响较大的样品后,LDI 指标可用于重建南海北部内陆架的年均 SST , TEX_{86} 指标可用于重建受东亚冬季风控制的季节性 SST ,而 RI-OH 指标可用于重建被东亚夏季风控制的季节性 SST (Wei Bingbing et al., 2020)。Zhu Xiaowei 等(2018)利用珠江口邻近海域柱状沉积物 LDI 指标成功重建了近 80 a 来年均 SST 呈现波动式升高的变化趋势,与 AVHRR 数据库自公元 1982 年以来的年均 SST 基本一致,此外利用 DI2 指标重建的上升流强度与 LDI- SST 呈现显著正相关关系,二者共同受 ENSO 调控,El Niño 增强时南海北部近岸区夏季上升流强度增加,同时年均 SST 也会升高。

关于生物标志物在重建南海浮游植物生产力和

群落结构的应用,主要集中于利用菜籽甾醇、甲藻甾醇和 LCAs 重建硅藻、甲藻和颗石藻相对丰度的演变,或者利用特征色素及 CHEMTAX 等方法分析浮游植物在类群水平上的演变规律等,南海浮游植物的演变过程受东亚季风和海流系统的调控作用较为显著。自上新世以来,南海北部和南部浮游植物生产力水平均呈现冰期高间冰期低的趋势(He Juan et al., 2013; Li Dawei et al., 2014),而南海西部则无明显的冰期/间冰期变化规律(Li Li et al., 2015),可能是由于不同区域在冰期/间冰期受东亚冬季风和东亚夏季风的控制强度存在一定差异。此外,南海浮游植物群落结构演变的差异与南海环流系统密切相关,例如 120 ka BP 以来南海颗石藻相对丰度减少而硅藻相对丰度增加,可能是由于南极中层水或亚南极模式水入侵南海的强度增强,从而向南海次表层水补充了大量硅酸盐(Li Dawei et al., 2014; Li Li et al., 2015)。近 20 a 来,浮游植物色素在研究南海浮游植物群落时空分布和粒径组成等方面发挥了重要作用(陈纪新等, 2006),Xiao Wupeng 等(2019)总结了南海近 10 a 来 20 个航次样品的色素数据及环境参数,对南海浮游植物群落结构应对全球变暖趋势做出了预测,即定鞭藻 8 型、青绿藻、隐藻和绿藻等冷水型浮游植物将减少,而原绿球藻、聚球藻、甲藻和定鞭藻 6 型等暖水型浮游植物将增加。随着现代数据分析方法的发展和对南海现场调查资料的积累,未来结合系统的现场观测资料和大数据分析方法将有助于准确预测南海海洋生态环境演变趋势。

近百年来是连接地质记录与现代仪器观测结果的重要时期,为验证生物标志物及其指标重建海洋生态环境演变过程的准确性提供了“纵向验证标尺”。由上述应用可知,尽管目前通过解析海洋表层沉积物生物标志物组成和环境参数的相关关系筛选了多种可指示海水温度、pH 和 DO 等环境特征的指标,但目前在中国边缘海短时间尺度较为成熟的应用主要集中于海水温度和海洋浮游植物演变过程重建,但也存在一定的不足之处。首先,近百年人类活动增强导致温室气体的排放逐渐增加,利用 U_{37}^K 、 TEX_{86} 和 LDI 指标重建的中国边缘海海水升温状况与百年来仪器观测资料有较好的对应关系,但对上述生物标志物母源生物及其环境适应机制的认识不足在一定程度上限制了对海水温度信号的准确解译;而 RI-OH、RI-OH'、OH-2/OHs 和 RAN₁₃ 等海水温度指标在中国边缘海的微生物来源和限制因素尚

不明确,因此限制了其在古海温重建中的应用。其次,基于浮游植物甾醇、LCAs 和色素类生物标志物重建中国边缘海浮游植物群落演变过程的研究也较为成熟,但上述方法仅限于对硅藻、甲藻、颗石藻和其他少数几个浮游植物类群的定性研究,缺少对全粒径浮游植物群落组成及演变过程的定量研究方法。另一方面,受限于海水混合速度较快和长期连续观测数据的匮乏等,对 brGDGTs 和 3-OH-FAs 示踪海水 pH 的有效性亟待验证,基于梯烷脂、BHT-Ⅱ和 CPPB-aE 等生物标志物反演海洋氧化还原环境依然停留在定性描述上,在中国边缘海的重建研究亟待进一步开展。此外,近年来结合生物标志物数据和统计分析方法可为预测中国边缘海生态环境演变趋势提供有效手段,但值得注意的是,对近百年来中国边缘海现有生物标志物应用原理、限制因素和指示作用等认识不足在一定程度上也会限制预测模型的准确性。

4 研究展望

综上所述,目前对海洋生物标志物的研究已趋于多元化和精细化,基于沉积物生物标志物构建的多种环境指标在中国边缘海生态环境演变研究中已有广泛应用。然而,关于现有生物标志物及其指标在中国边缘海的应用条件和有效性等研究尚不够成熟,此外,海洋中可示踪碳、氮、硫等元素生物地球化学过程尚未筛选出有效的生物标志物。结合生物标志物在海洋生态环境重建中的应用现状和不足之处,未来的研究可从以下几个方面深入开展:

(1) 常用于判别生物标志物母源生物的方法有三种,一是解析生物标志物在海洋环境中空间分布与特定基因片段高通量测序结果的相关关系;二是通过分离培养单株微生物或藻类,提取并测定其脂类化合物组成;三是通过解析生物标志物单体同位素在环境样本和潜在生物来源之间的“亲疏关系”。基于此,未来的研究方向可从新技术的角度寻求突破,例如开发高分辨率、高特异性分子标记序列,结合基因组和代谢组学方法探究生物标志物的控制机制、合成通路和代谢过程;提高单株生物分离和培养技术,探究生物标志物的细胞生产效率;提高化合物分离效率和微量化合物单体同位素测试技术等。

(2) 为了更准确地重建中国边缘海生态环境演变过程,可结合外海调查和现场培养的方法探究非主导因素对生物标志物指标的影响,建立校正系数和在生理响应范围内的经验公式,在此基础上加速

开展对新型指标在不同海区的验证工作。其次,目前对多种新型生物标志物的分析局限于定性/半定量水平,从有机合成角度而言实现生物标志物标准品的制备和推广还有很大发展空间。除此之外,需高度整合中国边缘海现有生物标志物和仪器观测时期以来的环境参数,综合利用卫星遥感、大数据分析和模式模拟等先进的数据分析手段,深入刻画中国边缘海生态环境演变趋势,及时规避海洋生态环境恶化风险。

(3) 针对海洋环境中尚未发现生物标志物的某些特定化学过程,可通过研究其功能微生物群落代谢产物进行筛选。例如,通过培养不同梯度环境因子的功能微生物提取其代谢产物,结合高分辨率液相/气相色谱—质谱联用和核磁共振技术对代谢物进行定性和定量分析,利用统计学方法筛选出具有特定代谢模式的代谢产物,最后表征其在应对环境因子变化时的响应过程。

附录/Appendixs

- 3-OH-FAs: 3-hydroxy Fatty Acids;3-羟基脂肪酸
- AVHRR: Advanced Very High Resolution Radiometer;高级甚高分辨率辐射仪
- BHPs: Bacteriohopanepolyols;细菌藿多醇
- BHTs: Bacteriohopanetetrols;细菌藿四醇
- BIT: Branched and Isoprenoid Tetraether Index;支链和类异戊二烯四醚指数
- brGDGTs: Branched Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers;支链甘油二烷基甘油四醚
- BWT: Bottom Water Temperature;底层海水温度
- CBT: Cyclisation of Branched Tetraethers;支链四醚环化率
- CBT': Derivative of CBT;CBT 衍生指标
- Chla: Chlorophyll a;叶绿素 a
- CPPB-aE: 13²,17³-cyclophosphoride-a Enol;环脱镁叶绿素 a 烯醇
- Cren: Crenarchaeol;泉古菌醇
- DI: Diol Index;二醇指数
- DO: Dissolved Oxygen;溶解氧
- ENSO: El Niño—Southern Oscillation;厄尔尼诺—南方涛动
- GDGTs: Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers;甘油二烷基甘油四醚
- HadISST: Hadley Centre Sea Ice and Sea Surface Temperature Data;哈德利中心海冰与海表温度数据库
- HBI: Highly Branched Isoprenoid;高度支链类异戊二烯
- H-brGDGTs: H-shaped brGDGTs;H 型 brGDGTs
- HDI₂₆: Heterocyte Diol Index;异形胞二醇指数
- HGs: Heterocyst Glycolipids;异形胞糖脂
- H-isoGDGTs: H-shaped isoGDGTs;H 型 isoGDGTs
- IBT: Isomerization of Branched Tetraethers;支链四醚异构率
- IPCC—CMIP5: Intergovernmental Panel on Climate Change—Coupled Model Intercomparison Project Phase 5;联合国政府间气候变化专门委员会—全球耦合模式比较计划第 5 阶段

IPL-brGDGTs: Intact Polar Lipid-brGDGTs;完整极性脂-brGDGTs
IPL-isoGDGTs: Intact Polar Lipid-isoGDGTs;完整极性脂-isoGDGTs
IPL-#Ring_{tetra}: Cyclization Degree of Tetramethylated IPL-brGDGTs;完整极性脂-四甲基 brGDGTs 环化程度
IR_{6ME}: Isomer Ratio of the Hexamethylated brGDGT;六甲基 brGDGTs 同分异构体比例
isoGDGTs: Isoprenoid Glycerol Dialkyl Glycerol Tetraethers;类异戊二烯甘油二烷基甘油四醚
LCAs: Long Chain Unsaturated Alkenones;长链不饱和烯酮
LCDs: Long Chain Alkyl Diols;长链烷基二醇
LDI: Long Chain Diol Index;长链二醇指标
MBT: Methylation of Branched Tetraethers;支链四醚甲基化指数
MI: Methane Index;甲烷指数
OH-brGDGTs: Hydroxylated brGDGTs;羟基化 brGDGTs
OH-isoGDGTs: Hydroxylated isoGDGTs;羟基化 isoGDGTs
OH-2/OHs: Ratio of OH-isoGDGT-2 to the Total Amount of OH-isoGDGTs;OH-isoGDGT-2 与总 OH-isoGDGTs 的质量比
RAN₁₃: Ratio of Anteiso to Normal C₁₃ 3-OH-FAs;反异构与正构 C₁₃ 3-羟基脂肪酸之比
RI: Ring Index;环化指数
RIAN: Ratio of the Summed Iso and Anteiso to the Total Amount of Normal 3-OH-FAs;异构反异构 3-羟基脂肪酸之和与总正构 3-羟基脂肪酸之比
RIN: Ratio of Iso to Normal 3-OH-FAs;异构与正构 3-羟基脂肪酸之比
RI-OH: Ring Index of OH-isoGDGTs;羟基化 isoGDGTs 环化指数
RI-OH': Derivative of RI-OH;RI-OH 衍生指标
SST: Surface Seawater Temperature;表层海水温度
TEX₈₆: isoGDGTs-based Tetraether Index of 86 carbon;基于 isoGDGTs 86 碳原子四醚指数
TEX₈₆^H: TEX₈₆ for High Temperature Regions;高温区域 TEX₈₆ 指标
TEX₈₆^L: TEX₈₆ for Low Temperature Regions;低温区域 TEX₈₆ 指标
U₃₇^K: Degree of Unsaturation of C₃₇ Long Chain Alkenone;C₃₇ 长链烯酮不饱和度
U₃₇^{K'}: Derivative of U₃₇^K;U₃₇^K 衍生指标
WOA: World Ocean Atlas;世界海洋图集

参 考 文 献 / References

(The literature whose publishing year followed by a “&” is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a “#” is in Chinese without English abstract)
陈纪新, 黄邦钦, 刘媛, 曹振锐, 洪华生. 2006. 应用特征光合色素研究东海和南海北部浮游植物的群落结构. 地球科学进展, 21 (7): 738~746.
郭世鑫, 张海龙, 刘冬艳, 杨海丽, 赵美训. 2015. 近 130 年来北黄海浮游植物生产力 and 群落结构变化的沉积物生物标志物记录. 海洋地质与第四纪地质, 35(2): 33~41.
凌媛, 王永, 王淑贤, 孙青, 李海兵. 2022. 生物标志物在海洋和湖泊古生态系统和生产力重建中的应用. 地学前缘, 29(2): 327~342.
孙棋棋, 宋金明, 袁华茂, 李学刚. 2021. 细菌源 3-羟基脂肪酸作为环境变化代用指标的研究进展. 海洋科学, 45(8): 98~108.
谭红建, 蔡榕硕, 颜秀花. 2016. 基于 IPCC—CMIP5 预估 21 世纪中国近海海表温度变化. 应用海洋学学报, 35(4): 451~458.

邢磊, 赵美训, 张海龙, 孙耀, 唐启升, 于志刚, 孙晓霞. 2009. 二百年以来黄海浮游植物群落结构变化的生物标志物记录. 中国海洋大学学报, 39(2): 317~322.
尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星. 2020. 细菌藿多醇的环境指示作用及其在海洋生态环境重建中的应用. 地质论评, 66(6): 1486~1498.
张俊杰, 邢磊, 侯笛. 2018. 蓝细菌生物标志物—2-甲基藿烷类化合物研究进展及其应用. 地球环境学报, 9: 434~443.
Araie H, Nakamura H, Toney J L, Haig H A, Plancq J, Shiratori T, Leavitt P R, Seki O, Ishida K, Sawada K, Suzuki I, Shiraiwa Y. 2018. Novel alkenone-producing strains of genus *Isochrysis* (Haptophyta) isolated from Canadian saline lakes show temperature sensitivity of alkenones and alkenoates. Organic Geochemistry, 121: 89~103.
Bale N J, Hopmans E C, Zell C, Sobrinho R L, Kim J H, Sinninghe D J S, Villareal T A, Schouten S. 2015. Long chain glycolipids with pentose head groups as biomarkers for marine endosymbiotic heterocystous cyanobacteria. Organic Geochemistry, 81: 1~7.
Bale N J, Hopmans E C, Dorhout D, Stal L J, Grego M, van Bleijswijk J, Sinninghe D J S, Schouten S. 2018a. A novel heterocyst glycolipid detected in a pelagic N₂-fixing cyanobacterium of the genus *Calothrix*. Organic Geochemistry, 123: 44~47.
Bale N J, Villareal T A, Hopmans E C, Brussaard C P D, Besseling M, Dorhout D, Sinninghe D J S, Schouten S. 2018b. C₅ glycolipids of heterocystous cyanobacteria track symbiont abundance in the diatom *Hemiaulus hauckii* across the tropical North Atlantic. Biogeosciences, 15(4): 1229~1241.
Bao Baoleerqimuge, Ren Guoyu. 2014. Climatological characteristics and long-term change of SST over the marginal seas of China. Continental Shelf Research, 77: 96~106.
Bauersachs T, Compaoré J, Hopmans E C, Stal L J, Schouten S, Sinninghe D J S. 2009. Distribution of heterocyst glycolipids in cyanobacteria. Phytochemistry, 70(17): 2034~2039.
Bauersachs T, Stal L J, Grego M, Schwark L. 2014. Temperature induced changes in the heterocyst glycolipid composition of N₂ fixing heterocystous cyanobacteria. Organic Geochemistry, 69: 98~105.
Bauersachs T, Russell J, Evans T, Schwalb A, Schwark L. 2021. A heterocyte glycolipid-based calibration to reconstruct past continental climate change. Nature Communications, 12: 2406.
Bentaleb I, Fontugne M, Beaufort L. 2002. Longchain alkenones and U₃₇^{K'} variability along a south - north transect in the Western Pacific Ocean. Global and Planetary Change, 34: 173~183.
Blaga C, Reichart G J, Heiri O, Sinninghe D J S. 2009. Tetraether membrane lipid distributions in water-column particulate matter and sediments; A study of 47 European lakes along a north—south transect. Journal of Paleolimnology, 41: 1~18.
Brassell S C, Eglinton G, Marlowe I T, Pflaumann U, Samrthein M. 1986. Molecular stratigraphy: a new tool for climatic assessment. Nature, 320(6058): 129~133.
Cao Jiantao, Duan Xiaoyong, Jin Xiaobo, Lian Ergang, Yin Ping, Li Li, Jia Guodong. 2020. Sedimentary core brGDGTs in the East China Sea are mainly produced in situ as evidenced by their similar distributions with brGDGTs derived from intact polar lipids. Organic Geochemistry, 149: 104095.
Cao Jiantao, Lian Ergang, Yang Shouye, Ge Huangmin, Jin Xiaobo, He Juan, Jia Guodong. 2022. The distribution of intact polar lipid-derived branched tetraethers along a freshwater—seawater pH gradient in coastal East China Sea. Chemical Geology, 596:

- 120808.
- Chen Jixin, Huang Bangqin, Liu Yuan, Cao Zhenrui, Hong Huashegn. 2006. Phytoplankton community structure in the transects across East China Sea and northern South China Sea determined by analysis of HPLC photosynthetic pigment signatures. *Advances in Earth Science*, 21(7): 738~746.
- Chen Lilei, Li Feng, Liu Jian, Duan Xiaoyong, Xu Gang, Qin Maogang, He Xingliang, Liu Yongzhi. 2021. Long-chain alkyl diols as indicators of local riverine input, temperature, and upwelling in a shelf south of the Yangtze River Estuary in the East China Sea. *Marine Geology*, 440: 106573.
- Chen Yufei, Zheng Fengfeng, Yang Huan, Yang Wei, Wu Ruijie, Liu Xinyu, Liang Huayang, Huahui Chen, Pei Hongye, Zhang Chuanlun, Pancost Richard, Zeng Zhirui. 2022. The production of diverse brGDGTs by an *Acidobacterium* providing a physiological basis for paleoclimate proxies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, doi: 10.1016/j.gca.2022.08.033.
- Conte M, Sicre M A, Ruhlmann C, Weber J, Schulte S, Schulz B D, Blanz T. 2006. Global temperature calibration of the alkenone unsaturation index ($U_{37}^{K'}$) in surface waters and comparison with surface sediments. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 7(2): 1~22.
- Dang Xinyue, Yang Huan, Naafs B D A, Pancost R D, Xie Shucheng. 2016. Evidence of moisture control on the methylation of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in semi-arid and arid soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 189: 24~36.
- De Bar M, Stolwijk D, McManus J, Sinninghe D J S, Schouten S. 2018. A Late Quaternary climate record based on long-chain diol proxies from the Chilean margin. *Climate of the Past*, 14: 1783~1803.
- De Jonge C, Hopmans E C, Zell C I, Kim J H, Schouten S, Sinninghe D J S. 2014. Occurrence and abundance of 6-methyl branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in soils: Implications for palaeoclimate reconstruction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 141: 97~112.
- Ding Su, Xu Yunping, Wang Yinghui, He Yue, Hou Juzhi, Chen Litong, He Jinsheng. 2015. Distribution of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in surface soils of the Qinghai—Tibetan Plateau: implications of brGDGTs-based proxies in cold and dry regions. *Biogeosciences*, 12: 3141~3151.
- Duan Liqin, Song Jinming, Yuan Huamao, Li Xuegang, Li Ning, Peng Quancai. 2017. The use of sterols combined with isotope analyses as a tool to identify the origin of organic matter in the East China Sea. *Ecological Indicators*, 83: 144~157.
- Duan Shanshan, Xing Lei, Zhang Hailong, Feng Xuwen, Zhao Meixun. 2014. Upwelling and anthropogenic forcing on phytoplankton productivity and community structure changes in the Zhejiang coastal area over the last 100 year. *Acta Oceanologica Sinica*, 33(10): 1~9.
- Erdem Z, Lattaud J, van E M, Mezger E, Reichart G J, Lückge A, Sinninghe D J S, Schouten S. 2021. Applicability of the Long chain Diol Index (LDI) as a sea surface temperature proxy in the Arabian Sea. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, doi: 10.1029/2021PA004255.
- Farrimond P, Talbot H M, Watson D F, Schulz L K, Wilhelms A. 2004. Methylhopanoids: Molecular indicators of ancient bacteria and a petroleum correlation tool. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(19): 3873~3882.
- Fietz S, Huguet C, Rueda G, Hambach B, Rosell M A. 2013. Hydroxylated isoprenoidal GDGTs in the Nordic Seas. *Marine Chemistry*, 152: 1~10.
- Ge Huangmin, Zhang Chuanlun, Li Jun, Versteegh G J M, Hu Bangqi, Zhao Jingtao, Dong Liang. 2014. Tetraether lipids from the southern Yellow Sea of China: Implications for the variability of East Asia Winter Monsoon in the Holocene. *Organic Geochemistry*, 70: 10~19.
- Ge Huangmin, Zhang Chuanlun, Versteegh G, Chen Lingling, Fan Daidu, Dong Liang, Liu Jingjing. 2015. Evolution of the East China Sea sedimentary environment in the past 14 kyr: Insights from tetraethers-based proxies. *Science China Earth Sciences*, 59: 1~12.
- Geng Huixia, Yu Rencheng, Chen Zhenfan, Peng Quancai, Yan Tian, Zhou Mingjiang. 2017. Analysis of sterols in selected bloom-forming algae in China. *Harmful Algae*, 66: 29~39.
- Guo Jinqiang, Yuan Huamao, Song Jinming, Li Xuegang, Duan Liqin. 2020. Hypoxia, acidification and nutrient accumulation in the Yellow Sea Cold Water of the South Yellow Sea. *Science of The Total Environment*, 745: 141050.
- Guo Jinqiang, Yuan Huamao, Song Jinming, Li Xuegang, Duan Liqin, Li Ning, Wang Yingxia. 2022. Influence of bottom seawater oxygen on archaeal tetraether lipids in sediments: Implications for archaeal lipid-based proxies. *Marine Chemistry*, 244: 104138.
- Guo Shixin, Zhang Hailong, Liu Dongyan, Yang Haili, Zhao Meixun. 2015. Sediment biomarker records of phytoplankton productivity and community structure changes of the north Yellow Sea and its implications for climate change and anthropogenic activities over the last 130 years. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 35(2): 33~41.
- He Juan, Zhao Meixun, Wang Pinxian, Li Li, Li Qianyu. 2013. Changes in phytoplankton productivity and community structure in the northern South China Sea during the past 260ka. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 392: 312~323.
- He Linghui, Kang Manyu, Zhang Dongrong, Jia Guodong. 2020. Evaluation of environmental proxies based on long chain alkyl diols in the East China Sea. *Organic Geochemistry*, 139: 103948.
- He Yuxin, Zhou Xin, Liu Yi, Yang Wenqing, Kong Deming, Sun Liguang, Liu Zhonghui. 2014. Weakened Yellow Sea Warm Current over the last 2 - 3 centuries. *Quaternary International*, 349: 252~256.
- Hu Jingwen, Zhang Hailong, Li Li, Wang Yaoyao, Zhao Meixun. 2016. Seasonal changes of organic matter origins and anammox activity in the Changjiang Estuary deduced from multi-biomarkers in suspended particulates. *Science China—Earth Sciences*, 59(7): 1339~1352.
- Ijiri A, Wang Luejiang, Oba T, Kawahata H, Huang Chenyue, Huang Chiyue. 2005. Paleoenvironmental changes in the northern area of the East China Sea during the past 42,000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 219(3): 239~261.
- Jaeschke A, Rooks C, Trimmer M, Nicholls J C, Hopmans E C, Schouten S, Sinninghe D J S. 2009. Comparison of ladderane phospholipid and core lipids as indicators for anaerobic ammonium oxidation (anammox) in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(7): 2077~2088.
- Jaeschke A, Abbas B, Zabel M, Hopmans E C, Schouten S, Sinninghe D J S. 2010. Molecular evidence for anaerobic ammonium-oxidizing

- (anammox) bacteria in continental shelf and slope sediments off northwest Africa. *Limnology and Oceanography*, 55(1): 365~376.
- Jonas A S, Schwark L, Bauersachs T. 2017. Late Quaternary water temperature variations of the Northwest Pacific based on the lipid paleothermometers TEX₈₆^H, U₃₇^K and LDI. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 125: 81~93.
- Kang Manyu, He Linghui, Fan Daidu, Chen Jianfang, Jia Guodong. 2019. Assessment of sedimentary heterocyst glycolipids as tracers of freshwater input to the Changjiang Estuary and East China Sea. *Chemical Geology*, 521: 39~48.
- Kang Sujin, Shin K H, Kim J H. 2017. Occurrence and distribution of hydroxylated isoprenoid glycerol dialkyl glycerol tetraethers (OH-GDGTs) in the Han River system, South Korea. *Acta Geochimica*, 36(3): 367~369.
- Kashiyama Y, Yokoyama A, Shiratori T, Hess S, Not F, Bachy C, Gutierrez R A, Kawahara J, Suzuki T, Nakazawa M, Ishikawa T, Maruyama M, Wang Mengyun, Chen Man, Gong Yingchun, Seto K, Kagami M, Hamamoto Y, Honda D, Umetani T, Shihongi A, Kayama M, Matsuda T, Taira J, Yabuki A, Tsuchiya M, Hirakawa Y, Kawaguchi A, Nomura M, Nakamura A, Namba N, Matsumoto M, Tanaka T, Yoshino T, Higuchi R, Yamamoto A, Maruyama T, Yamaguchi A, Uzuka A, Miyagishima S, Tanifuji G, Kawachi M, Kinoshita Y, Tamiaki H. 2019. Taming chlorophylls by early eukaryotes underpinned algal interactions and the diversification of the eukaryotes on the oxygenated Earth. *The ISME Journal*, 13(8): 1899~1910.
- Kim J H, van der Meer J, Schouten S, Helmke P, Willmott V, Sangiorgi F, Kog N, Hopmans E C, Sinninghe D J S. 2010. New indices and calibrations derived from the distribution of crenarchaeal isoprenoid tetraether lipids: Implications for past sea surface temperature reconstructions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(16): 4639~4654.
- Kuypers M, Sliekers A, Lavik G, Schmid M, Jørgensen B, Kuenen J G, Sinninghe D J S, Strous M, Jetten M. 2003. Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea. *Nature*, 422: 608~11.
- Lai Xiaoshuang, Li Xuegang, Song Jinming, Yuan Huamao, Duan Liqin, Li Ning, Wang Yingxia. 2022. Nitrogen loss from the coastal shelf of the East China Sea: Implications of the organic matter. *Science of The Total Environment*, 854: 158805.
- Lattaud J, Kim J H, De Jonge C, Zell C, Sinninghe D J S, Schouten S. 2017. The C-32 alkane-1,15-diol as a tracer for riverine input in coastal seas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 202: 146~158.
- Li Dawei, Zhao Meixun, Chen Minte. 2014. East Asian winter monsoon controlling phytoplankton productivity and community structure changes in the southeastern South China Sea over the last 185 kyr. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 414: 233~242.
- Li Dawei, Yu Meng, Jia Yonghao, Steinke S, Xiang Rong, Zhao Meixun. 2021. Gradually cooling of the Yellow Sea Warm Current driven by tropical Pacific subsurface water temperature changes over the past 5 kyr. *Geophysical Research Letters*, 48: e2021GL093534.
- Li Li, Li Qianyu, He Juan, Wang Hui, Ruan Yanming, Li Jianru. 2015. Biomarker-derived phytoplankton community for summer monsoon reconstruction in the western South China Sea over the past 450 ka. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 122: 118~130.
- Ling Yuan, Wang Yong, Wang Shuxian, Sun Qing, Li Haibing. 2022. Application of biomarker in reconstructing marine and lacustrine paleoecosystems and paleoproductivity: A review. *Earth Science Frontiers*, 29(2): 327~342.
- Liu Weiguo, Liu Zhonghui, Fu Mingyi, An Zhisheng. 2008. Distribution of the C₃₇ tetra-unsaturated alkenone in Lake Qinghai, China: A potential lake salinity indicator. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 988~997.
- Liu Xiaolei, Lipp J S, Simpson J H, Lin Y S, Summons R E, Hinrichs K U. 2012. Mono- and dihydroxyl glycerol dibiphytanyl glycerol tetraethers in marine sediments: Identification of both core and intact polar lipid forms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 89: 102~115.
- Liu Xin, Xiao Wupeng, Landry Michael, Chiang Kuoping, Wang Lei, Huang Bangqin. 2016. Responses of phytoplankton communities to environmental variability in the East China Sea. *Ecosystems*, 19: 832~849.
- Liu Yongsheng, Xiao Wenjie, Wu Jianqiang, Lulu Han, Zhang Hongrui, Xu Yunping. 2021. Source, composition, and distributional pattern of branched tetraethers in sediments of northern Chinese marginal seas. *Organic Geochemistry*, 157: 104244.
- Lü Xiaoxia, Liu Xiaolei, Elling F J, Yang Huan, Xie Shucheng, Song Jinming, Li Xuegang, Yuan Huamao, Li Ning, Hinrichs K U. 2015. Hydroxylated isoprenoid GDGTs in Chinese coastal seas and their potential as a paleotemperature proxy for mid-to-low latitude marginal seas. *Organic Geochemistry*, 89~90: 31~43.
- Luo Genming, Yang Huan, Algeo T J, Hallmann C, Xie Shucheng. 2019. Lipid biomarkers for the reconstruction of deep-time environmental conditions. *Earth-Science Reviews*, 189: 99~124.
- Müller P J, Kirst G, Ruhland G, Storch I, Rosell M A. 1998. Calibration of the alkenone paleotemperature index U₃₇^K based on core-tops from the eastern South Atlantic and the global ocean (60°N~60°S). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 1722~1757.
- Naafs B D A, McCormick D, Inglis G N, Pancost R D. 2018. Archaeal and bacterial H-GDGTs are abundant in peat and their relative abundance is positively correlated with temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 227: 156~170.
- Nan Qingyun, Li Tiegang, Chen Jinxia, Chang Fengming, Yu Xinke, Xu Zhaokai, Pi Zhong. 2017. Holocene paleoenvironment changes in the northern Yellow Sea: Evidence from alkenone-derived sea surface temperature. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 483: 83~93.
- Pelejero C, Calvo E. 2003. The upper end of the U₃₇^K temperature calibration revisited. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4(2): 1~12.
- Prahl F, Cowie G, de Lange G, Sparrow M A. 2003. Selective organic matter preservation in "burn-down" turbidites on the Madeira Abyssal Plain. *Paleoceanography*, 18(2): 1052.
- Qin Wei, Carlson L T, Armbrust E V, Devol A H, Moffett J W, Stahl D A, Ingalls A E. 2015. Confounding effects of oxygen and temperature on the TEX₈₆ signature of marine Thaumarchaeota. 112(35): 10979~10984.
- Rampen S W, Schouten S, Sinninghe D J S. 2011. Occurrence of long chain 1,14-diols in *Apedinella radians*. *Organic Geochemistry*, 42(5): 572~574.
- Rampen S W, Willmott V, Kim J H, Uliana E, Mollenhauer G, Schefuß E, Sinninghe D J S, Schouten S. 2012. Long chain 1,13- and 1,15-diols as a potential proxy for paleotemperature reconstruction.

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 84: 204~216.
- Rampen S W, Willmott V, Kim J H, Rodrigo G M, Uliana E, Mollenhauer G, Schefuß E, Sinninghe D J S, Schouten S. 2014. Evaluation of long chain 1,14-alkyl diols in marine sediments as indicators for upwelling and temperature. *Organic Geochemistry*, 76: 39~47.
- Rampen S W, Friedl T, Rybalka N, Thiel V. 2022. The Long chain Diol Index: A marine palaeotemperature proxy based on eustigmatophyte lipids that records the warmest seasons. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 119(16): e2116812119.
- Rodrigo G M, Rampen S W, de Haas H, Baas M, Schouten S, Sinninghe D J S. 2015. Constraints on the applicability of the organic temperature proxies $U_{37}^{K'}$, TEX_{86} and LDI in the subpolar region around Iceland. *Biogeosciences*, 12(22): 6573~6590.
- Rosell M A, Comes P, Muller P, Ziveri P. 2000. Alkenone fluxes and anomalous $U_{37}^{K'}$ values during 1989~1990 in the Northeast Atlantic (48°N 21°W). *Marine Chemistry*, 71: 251~264.
- Ruan Jiaping, Xu Yunping, Ding Su, Wang Yinghui, Zhang Xinyu. 2015. A high resolution record of sea surface temperature in southern Okinawa Trough for the past 15, 000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 426: 209~215.
- Rush D, Sinninghe D J S, Poulton S W, Thamdrup B, Garside A L, Acuña G J, Schouten S, Jetten M S M, Talbot H M. 2014. Anaerobic ammonium-oxidising bacteria: A biological source of the bacteriohopanetetrol stereoisomer in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 50~64.
- Schouten S, Hopmans E, Schefuß E, Sinninghe D J S. 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters*, 204: 265~274.
- Schouten S, Hopmans E C, Sinninghe D J S. 2013a. The organic geochemistry of glycerol dialkyl glycerol tetraether lipids: A review. *Organic Geochemistry*, 54: 19~61.
- Schouten S, Villareal T A, Hopmans E C, Mets A, Swanson K M, Sinninghe D J S. 2013b. Endosymbiotic heterocystous cyanobacteria synthesize different heterocyst glycolipids than free-living heterocystous cyanobacteria. *Phytochemistry*, 85: 115~121.
- Schwartz N R, Schaeffer P, Hopmans E C, Schenese M, Charlton E A, Jones D. M, Sinninghe D J S, Farhan U H M, Jetten M S M, Lengger S K, Murrell J C, Normand P, Nuijten G H L, Talbot H M, Rush D. 2020. A unique bacteriohopanetetrol stereoisomer of marine anammox. *Organic Geochemistry*, 143: 103994.
- Sinninghe D J S, Ossebaar J, Schouten S, Verschuren D. 2012. Distribution of tetraether lipids in the 25 ka sedimentary record of Lake Challa: Extracting reliable TEX_{86} and MBT/CBT palaeotemperatures from an equatorial African lake. *Quaternary Science Reviews*, 50: 43~54.
- Sinninghe D J S, Rijpstra I, Hopmans E C, Weijers J, Foesel B, Overmann J, Dedysh S. 2011. 13,16-Dimethyl octacosanedioic acid (iso-diabolic acid), a common membrane-spanning lipid of acidobacteria subdivisions 1 and 3. *Applied and Environmental Microbiology*, doi: 10.1128/AEM.00466-11.
- Sinninghe D J S, Strous M, Rijpstra I, Hopmans E C, Geenevasen J, van Duin A, van Niftrik L, Jetten M. 2002. Linearly concatenated cyclobutane lipids form a dense bacterial membrane. *Nature*, 419: 708~712.
- Sinninghe D J S. 2016. Spatial heterogeneity of sources of branched tetraethers in shelf systems: The geochemistry of tetraethers in the Berau River delta (Kalimantan, Indonesia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186: 13~31.
- Sun Qiqi, Song Jinming, Yuan Huamao, Li Xuegang. 2021. Bacterial 3-hydroxy fatty acids as a biomarker of environmental change. *Marine Sciences*, 45(8): 98~108.
- Sun Yanxu, Youn S H, Yejin K, Kang J, Dabin L, Kim K, Jang H K, Jo N, Yun Misun, Song S K, Lee S. 2022. Interannual variation in phytoplankton community driven by environmental factors in the northern East China Sea. *Frontiers in Marine Science*, 9: 769497.
- Szymczak Ż M. 2018. CPPB-aE ($13^2,17^3$ -cyclopheophorbide-a enol) in sediments—A potential proxy of oxygen deficiency in near-bottom water. *Organic Geochemistry*, 115: 166~173.
- Szymczak Ż M, Krajewska M, Witak M, Ciesielski T, Ardelan M, Jessen B, Goslar T, Winogradow A, Filipkowska A, Lubecki L, Zamojska A, Kowalewska G. 2019. Present and past-millennial eutrophication in the Gulf of Gdańsk (Southern Baltic Sea). *Paleoceanography and Paleoclimatology*, 34: 136~152.
- Tan Hongjian, Cai Rongshuo, Yan Xiuhua. 2016. Projected 21st century sea surface temperature over offshore China based on IPCC—CMIP5 models. *Journal of Applied Oceanography*, 35(4): 451~458.
- Theroux S, D'Andrea W, Jaime T, Amaral Z L, Huang Yongsong. 2010. Phylogenetic diversity and evolutionary relatedness of alkenone-producing haptophyte algae in lakes: Implications for continental paleotemperature reconstructions. *Earth and Planetary Science Letters*, 300: 311~320.
- Umoh U, Li Li, Luckge A, Schwartz S U, Naafs B. 2020. Influence of hydrothermal vent activity on GDGT pool in marine sediments might be less than previously thought. *Organic Geochemistry*, 149: 104102.
- Van Kemenade Z, Villanueva L, Hopmans E C, Kraal P, Witte H, Sinninghe D J S, Rush D. 2021. Bacteriohopanetetrol-x: Constraining its application as a lipid biomarker for marine anammox using the water column oxygen gradient of the Benguela upwelling system. *Biogeosciences*, 19: 201~221.
- Véquaud P, Derenne S, Thibault A, Anquetil C, Bonanomi G, Collin S, Contreras S, Nottingham A, Sabatier P, Salinas N, Scott W, Werne J, Huguet A. 2021. Development of global temperature and pH calibrations based on bacterial 3-hydroxy fatty acids in soils. *Biogeosciences*, 18: 3937~3959.
- Wang Canfa, Bendle J, Yang Yi, Yang Huan, Sun Huiling, Huang Junhua, Xie Shucheng. 2016. Impacts of pH and temperature on soil bacterial 3-hydroxy fatty acids: Development of novel terrestrial proxies. *Organic Geochemistry*, 94: 21~31.
- Wang Canfa, Bendle J A, Zhang Hongbin, Yang Yi, Liu Deng, Huang Junhua, Cui Jingwei, Xie Shucheng. 2018. Holocene temperature and hydrological changes reconstructed by bacterial 3-hydroxy fatty acids in a stalagmite from central China. *Quaternary Science Reviews*, 192: 97~105.
- Wang Huanye, Liu Wenjia, Zhang Chuanlun. 2014. Dependence of the cyclization of branched tetraethers on soil moisture in alkaline soils from arid—subhumid China: Implications for palaeorainfall reconstructions on the Chinese Loess Plateau. *Biogeosciences*, 11: 6755~6768.
- Wang Jinxiu, Kong Fanzhou, Geng Huixia, Zhang Qingchun, Yuan Yongquan, Yu Rencheng. 2021. CHEMTAX analysis of phytoplankton assemblages revealed potential indicators for blooms of

haptophyte *Phaeocystis globosa*. *Ecological Indicators*, 131: 108177.

Wang Jinxiu, Kong Fanzhou, Geng Huixia, Zhao Yue, Guan Weibing, He Cheng, Kang Zhenjun, Guo Wei, Zhou Zhengxi, Zhang Qingchun, Yu Rencheng. 2022. Pigment characterization of the giant-colony-forming haptophyte *Phaeocystis globosa* in the Beibu Gulf reveals blooms of different origins. *Applied and Environmental Microbiology*, 88(4): e01654–21.

Wang Yipeng, Yang Jialei, Wang Guichen, Zhang Yinyi, Zhang Rui, Li Tiegang, Russell J, Wang Jiayue, Wang Xinling, Zhang Fan, Song Yuehua, Xiaoxiao Yu, Hu Junjie, Liu Zhiyong, Guan Minglei, Han Qi. 2022. Source identification of brGDGTs in the surface sediments of the East China Sea. *Frontiers in Earth Science*, 9: 796539.

Wang Yueqi, Song Jinming, Duan Liqin, Yuan Huamao, Zhang Qian. 2021a. Paleoproductivity and climate evolution in the Kuroshio mainstream area over the past millennium. *Ecological Indicators*, 121: 107035.

Wang Yueqi, Song Jinming, Duan Liqin, Yuan Huamao, Li Xuegang, Li Ning, Zhang Qian, Liu Jin, Ren Chengzhe. 2021b. Combining sterols with stable carbon isotope as indicators for assessing the organic matter sources and primary productivity evolution in the coastal areas of the East China Sea. *Continental Shelf Research*, 223: 104446.

Wang Zicheng, Xiao Xiaotong, Yuan Zineng, Wang Fei, Xing Lei, Gong Xun, Kubota Y, Uchida M. 2019. Air—sea interactive forcing on phytoplankton productivity and community structure changes in the East China Sea during the Holocene. *Global and Planetary Change*, 179: 80~91.

Warden L, Moros M, Weber Y, Sinninghe D J S. 2018. Change in provenance of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers over the Holocene in the Baltic Sea and its impact on continental climate reconstruction. *Organic Geochemistry*, 121: 138~154.

Wei Bingbing, Jia Guodong, Hefter J, Kang Manyu, Park E, Wang Shizhu, Mollenhauer G. 2020. Comparison of the $U_{37}^{K'}$, LDI, TEX_{86}^H and RI-OH temperature proxies in sediments from the northern shelf of the South China Sea. *Biogeosciences*, 17: 4489~4508.

Weijers J W H, Schouten S, Hopmans E C, Geenevasen J A J, David O R P, Coleman J M, Pancost R D, Sinninghe D J S. 2006. Membrane lipids of mesophilic anaerobic bacteria thriving in peats have typical archaeal traits. *Environmental Microbiology*, 8(4): 648~657.

Weijers J W H, Schouten S, van den Donker J C, Hopmans E C, Sinninghe D J S. 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(3): 703~713.

Weiss G, Lattaud J, Van der Meer M, Eglinton T. 2022. Co-evolution of terrestrial and aquatic ecosystem structure with hydrological change in the Holocene Baltic Sea. *Climate of the Past*, 18: 233~248.

Willmott P V, Rampen S, Domack E, Canals M, Sinninghe D J S, Schouten S. 2010. Holocene changes in *Proboscia* diatom productivity in shelf waters of the north—western Antarctic Peninsula. *Antarctic Science*, 22(1): 3~10.

Wu Peng, Bi Rong, Duan Shanshan, Jin Haiyan, Chen Jianfang, Hao Qiang, Cai Yuming, Mao Xinyan, Zhao Meixun. 2016. Spatiotemporal variations of phytoplankton in the East China Sea and the Yellow Sea revealed by lipid biomarkers. *Journal of Geophysical Research—Biogeosciences*, 121(1): 109~125.

Xiao Wenjie, Wang Yinghui, Zhou Shangzhe, Hu Limin, Yang Huan, Xu Yunping. 2016. Ubiquitous production of branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers (brGDGTs) in global marine environments: a new source indicator for brGDGTs. *Biogeosciences*, 13(20): 5883~5894.

Xiao Wenjie, Xu Yunping, Lin Jian, Zeng Zhiyu, Liu Yongsheng, Zhang Hongrui, Zhang Chuanlun. 2022. Global scale production of brGDGTs by benthic marine bacteria: Implication for developing ocean bottom environmental proxies. *Global and Planetary Change*, 211: 103783.

Xiao Wupeng, Liu Xin, Irwin A J, Laws E A, Wang Lei, Chen Bingzhang, Zeng Yang, Huang Bangqin. 2018. Warming and eutrophication combine to restructure diatoms and dinoflagellates. *Water Research*, 128: 206~216.

Xiao Wupeng, Laws E A, Xie Yuyuan, Wang Lei, Liu Xin, Chen Jixin, Chen Bingzhang, Huang Bangqin. 2019. Responses of marine phytoplankton communities to environmental changes: New insights from a niche classification scheme. *Water Research*, 166: 115070.

Xing Lei, Zhao Meixun, Zhang Hailong, Sun Yao, Tang Qishegn, Yu Zhigang, Sun Xiaoxia. 2009&. Biomarker records of phytoplankton community structure changes in the Yellow Sea over the last 200 years. *Periodical of Ocean University of China*, 39(2): 317~322.

Xing Lei, Sachs J, Gao Wenxian, Tao Shuqing, Zhao Xiaochen, Liu Yanguang. 2015. TEX_{86} paleothermometer as an indication of bottom water temperature in the Yellow Sea. *Organic Geochemistry*, 86: 19~31.

Yang Yi, Gao Chao, Dang Xinyue, Ruan Xiaoyan, Lü Xiaoxia, Xie Shucheng, Li Xuejie, Yao Yongjian, Yang Huan. 2018. Assessing hydroxylated isoprenoid GDGTs as a paleothermometer for the tropical South China Sea. *Organic Geochemistry*, 115: 156~165.

Yang Yi, Wang Canfa, Bendle J, Yu Xiaoguo, Gao Chao, Lü Xiaoxia, Xiaoyan Ruan, Wang Ruicheng, Xie Shucheng. 2020a. A new sea surface temperature proxy based on bacterial 3-hydroxy fatty acids. *Organic Geochemistry*, 141: 103975.

Yang Yi, Ruan Xiaoyan, Gao Chao, Lü Xiaoxia, Yang Huan, Li Xuejie, Yao Yongjian, Pearson A, Xie Shucheng. 2020b. Assessing the applicability of the long-chain diol (LDI) temperature proxy in the high-temperature South China Sea. *Organic Geochemistry*, 144: 104017.

Yin Meiling, Duan Liqin, Song Jinming, Zhang Naixing. 2020&. Environmental indication of bacteriohopanepolyols and its implication on eco-environmental reconstruction. *Geological Review*, 66(6): 1486~1498.

Yin Meiling, Duan Liqin, Song Jinming, Zhang Naixing, Li Xuegang, Yuan Huamao, Peng Quancai. 2021. Bacteriohopanepolyols signature in sediments of the East China Sea and its indications for hypoxia and organic matter sources. *Organic Geochemistry*, 158: 104268.

Yuan Zineng, Xiao Xiaotong, Wang Fei, Xing Lei, Wang Zicheng, Zhang Hailong, Xiang Rong, Zhou Liping, Zhao Meixun. 2018. Spatiotemporal temperature variations in the East China Sea shelf during the Holocene in response to surface circulation evolution. *Quaternary International*, 482: 46~55.

Zhang Jie, Bai Yang, Xu Shendong, Lei Fei, Jia Guodong. 2013. Alkenone and tetraether lipids reflect different seasonal seawater temperatures in the coastal northern South China Sea. *Organic Geochemistry*, 58: 115~120.

Zhang Junjie, Xing Lei, Hou Di. 2018&. Progress of research on the cyanobacterial biomarker—2-methylhopanoid and its application.

Journal of Earth Environment, 9(5): 434~443.

Zhang Yige, Zhang Chuanlun, Liu Xiaolei, Li Li, Hinrichs K U, Noakes J E. 2011. Methane Index: A tetraether archaeal lipid biomarker indicator for detecting the instability of marine gas hydrates. Earth and Planetary Science Letters, 307(3): 525~534.

Zhang Yige, Pagani M, Wang Zhengrong. 2015. Ring Index: A new strategy to evaluate the integrity of TEX₈₆ paleothermometry. Paleoceanography, 31: 220~232.

Zhao Jiayu, Geng Huixia, Zhang Qingchun, Li Yifan, Kong Fanzhou, Yan Tian, Zhou Mingjiang, Yang Dezhou, Yuan Yongquan, Yu Rencheng. 2022. Green tides in the Yellow Sea promoted the proliferation of pelagophyte *Aureococcus anophagefferens*. Environmental Science & Technology, 56(5): 3056~3064.

Zhao Zongshan, Cao Yali, Fan Ying, Yang Haili, Feng Xuwen, Li Li, Zhang Hailong, Xing Lei, Zhao Meixun. 2019. Ladderane records over the last century in the East China sea: Proxies for anammox and eutrophication changes. Water Research, 156: 297~304.

Zhou Houyun, Li Tiegang, Jia Guodong, Zhu Zhaoyu, Chi Baoquan, Cao Qiyuan, Sun Rongtao, Peng Pingan. 2007. Sea surface temperature reconstruction for the middle Okinawa Trough during the last glacial - interglacial cycle using C₃₇ unsaturated alkenones. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 246(2): 440~453.

Zhu Xiaowei, Jia Guodong, Mao Shengyi, Yan Wen. 2018. Sediment records of long chain alkyl diols in an upwelling area of the coastal northern South China Sea. Organic Geochemistry, 121: 1~9.

Zhu Xiaowei, Jia Guodong, Mao Shengyi, Sun Yongge, Wu Nengyou, Tian Yuhang, Xu Weihai, Yan Wen. 2020. Long chain 1,14-diols as potential indicators for upper water stratification in the open South China Sea. Ecological Indicators, 110: 105900.

Biomarkers for reconstruction of marine sedimentary ecological environment in the China marginal seas

WANG Yueqi^{1,2,3)}, SONG Jinming^{1,2,3,4)}, YUAN Huamao^{1,2,3,4)}, LI Xuegang^{1,2,3,4)},
DUAN Liqin^{1,2,3,4)}, XING Jianwei^{1,2,3,4)}

- 1) CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology,
Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071;
- 2) Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071;
- 3) Laboratory for Marine Ecology and Environmental Sciences, Qingdao National Laboratory for
Marine Science and Technology, Qingdao, Shandong, 266237;
- 4) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049

Abstract: The China marginal sea is one of the most active areas of material and energy exchange in the sea—land—atmosphere. The reconstruction of marine ecological environment evolution is helpful for the comprehensive understanding of the coupling effects of human activity and climatic change. Biomarkers in marine sediments are effective means of qualitative/quantitative insights into the evolution of marine ecosystems, it could provide a realistic approach to predicting the evolution of marine ecosystems under the influence of human activities. In this study, the characteristics of commonly used marine sedimentary biomarkers from archaea, bacteria and eukaryote are summarized in terms of their marine/terrestrial origin, chemical structure, distribution pattern and function. Besides, the application principles and relative merits of different biomarkers in reconstructing marine temperature, pH, redox and phytoplankton evolution are generalized. The shortages of using multiple biomarkers in reconstructing the evolution of ecological environments in the China marginal sea are also summarized. Overall, the studies using biomarkers reconstructing the ecological evolution of the China marginal sea mostly stayed at the level of qualitative description. The interpretation of biomarker indicators may be misguided due to insufficient knowledge of the biogenic derivation of the biomarkers and the adaptive mechanisms, which in turn affects the accuracy of marine environmental reconstruction results. Besides, effective biomarker indicators have not been screened to indicate multiple important marine environmental parameters. Future research on marine ecosystem reconstruction should be further implemented by clarifying the biological sources combing the new technology and new method, integrating big data analysis methods to build correction formulas with more accurate correspondence for quantitative reconstruction and accurate prediction, and screening novel biomarkers in combination with functional microbial communities.

Keywords: biomarker; reconstruction of ecological environment; marine sediment; the China marginal sea

Acknowledgements: This paper was supported by the National Nature Science Foundation of China (Nos. 41976037, 41906035), the Key Project of Center for Ocean Mega-Science of the Chinese Academy of Sciences (No. COMS2019Q12), Shandong Provincial Natural Science Foundation (No. ZR2020YQ28), the Marine S&T Fund of Shandong Province for the Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao) (No. 2022QNLMO40003), the Wenhai Program of QNLM (No. 2021WHZZB0900), the China Postdoctoral Science Foundation Funded Project (No. 2022M713182) and Yantai “Double Hundred Plan” Subsidization Project.

First author: WANG Yueqi, female, born in 1992, Ph. D., majoring in marine biogeochemical researches; Email: wangyueqi@qdio.ac.cn

Corresponding author: SONG Jinming, male, born in 1964, Professor, majoring in marine biogeochemical researches and applied marine chemical researches; Email: jmsong@qdio.ac.cn

Corresponding author: YUAN Huamao, male, born in 1975, Professor, majoring in marine biogeochemical researches; Email: yuanhuamao@qdio.ac.cn

Manuscript received on: 2022-10-08; Accepted on: 2022-11-09; Network published on: 2022-12-20

Doi: 10.16509/j.georeview.2022.12.002

Edited by: LI Ming

中国地质工作转型升级中的资金投入特征

姜杉钰,王峰,樊笑英

自然资源部咨询研究中心,北京,100035



内容提要:通过对当前地质工作转型升级时期的资金投入分析,梳理了财政投入和社会资金的现状特征和问题,进而提出了对策建议。研究结果显示,中国的地质工作正处于转型升级期,在资金投入上主要表现出资金投下消总体趋势放缓、矿产勘查资金供需矛盾突出、新旧动能转换引领投资分化、科技和信息化投入仍需提升、投入空间格局正发生转变五大特征。研究认为,为进一步优化资金投入以适应新的发展形势,应该以中长期战略引领投资布局,强化两级财政的协同配合,多措并举吸引社会资本注入,完善财政投入评估调整机制。

关键词:地质工作;资金投入;财政投入;社会资本;转型升级

地质工作是经济社会发展重要的先行性、基础性和战略性工作。资金是开展地质工作的关键要素之一,在保障业务运行,强化科技创新,驱动改革发展等方面发挥了不可替代的作用。中华人民共和国的地质工作经历了70余年的发展,资金投入的渠道、总量、结构、体制机制等也都随之不断地变化。不同时期的专家学者都针对地质工作的资金投入开展过相关研究(方敏等,2000;姚华军等,2006;张润丽等,2016;李振超,2013),梳理了阶段性特点和成效问题,深入分析了资金投入的主要影响因素,也对未来的改革方向和发展趋势做出了判断并提出相关建议。未来一段时期,世界百年未有之大变局加速演进,人类将面临更多的资源、环境、生态

领域的重大挑战,地质工作仍将处于重大转折之中(施俊法等,2020)。分析地质工作转型升级中的资金投入特点,在研判现状与问题的基础上提出针对性的对策建议,对于促进地质工作供需平衡发展,推动服务能力和发展诉求相适应十分关键。

1 地质工作资金投入的经济学特殊性

1.1 公共财政投入地质工作的必要性

地质工作既有调查研究的属性,也具有社会经济的属性,其经济学关键就是要解决地质行业稀缺资源的合理配置问题(程新等,2012;王希凯,2015)。地质工作在经济学上的四点特殊性。一是地质工作的技术要求高,成果产出过程复

注:本文为中国地质调查局地质调查项目“全国地质勘查进展与行业形势监测评估”(编号:DD20191930)的成果。

收稿日期:2022-10-18;改回日期:2022-11-06;网络首发:2022-11-20;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.11.015

作者简介:姜杉钰,男,1992年生,自然资源部咨询研究中心助理研究员,从事资源经济管理相关研究;Email: jsy921101@126.com。