



## 微生物岩稀土元素恢复古海洋环境的研究综述<sup>\*</sup>

陈宇轩 刘建波<sup>\*\*</sup>

北京大学地球与空间科学学院, 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871

**提要** 沉积岩中的稀土元素组成特征对于解释古海水稀土元素来源和海水地球化学演化有重要意义。海洋无机成因和生物成因的矿物在保存古海水稀土元素信息方面都存在各种问题。由于微生物岩是由微生物的诱导矿化作用形成的, 早期研究认为它是能够记录古海水稀土元素信号最可靠的地质载体之一。但最新研究发现, 成岩作用和陆源碎屑输入也能够引起微生物岩稀土元素组成的变化, 由此可能导致古环境解释出现错误。然而, 非海水控制因素对微生物岩稀土元素组成的影响还不清楚, 也缺乏系统的研究, 这使得微生物岩稀土元素指示古环境的可靠性受到质疑。如何从微生物岩中提取真实可靠的古海水稀土元素信号是研究的主题之一, 这对于解决古海水稀土元素随时间演化的问题, 理解生物与环境的协同演化都具有重要意义。

**关键词** 叠层石 凝块石 稀土元素配分模式 沉积地球化学

**中文引用** 陈宇轩, 刘建波, 2020. 微生物岩稀土元素恢复古环境研究综述. 古生物学报, 59(4): 499–511. DOI: 10.19800/j.cnki.aps.2020.032

**英文引用** Chen Yu-xuan, Liu Jian-bo, 2020. Review on the research of rare earth elements in microbialites. Acta Palaeontologica Sinica, 59(4): 499–511. DOI: 10.19800/j.cnki.aps.2020.032

### Review on the research of rare earth elements in microbialites

CHEN Yu-xuan and LIU Jian-bo

Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, Ministry of Education; School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract** The composition characteristics of rare earth elements (REE) in ancient sedimentary rocks play an important role in explaining the source of REE in palaeoseawater and the geochemical evolution of seawater. Marine inorganic and biogenic minerals have various problems in preserving the information of REE of ancient seawater. Early studies believe that microbialites was the most reliable geological sample that can record REE signals in ancient seawater because of its induced mineralization. However, the latest research has found that diagenesis and terrigenous clastics inputs can cause the fractionation of REE in microbialites, which may bias palaeoenvironmental interpretations. However, the mechanism of non-seawater controlling factors on the fractionation of REE in microbialites is not clear, and there is a lack of systematic research, which leads to questioning the reliability of REE in microbialites to

收稿日期: 2020-06-07; 改回日期: 2020-08-18; 录用日期: 2020-08-28

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(41972027)和中国科学院先导专项(XDB26000000)联合资助。

<sup>\*\*</sup> 通讯作者: 刘建波, 教授; e-mail: jbliu@pku.edu.cn

indicate paleoenvironment. How to extract true and reliable ancient seawater REE signals from microbialites is the main problem in the future research, which is key for solving the major scientific problems of the evolution of REE in ancient seawater over time, and for understanding the co-evolution of biology and environment in geological history.

**Key words** stromatolite, thrombolite, REE pattern, geochemistry

## 1 前 言

现代海水稀土元素的组成与海水区域和水体深度有关,因此稀土元素被用作海洋水团运动的示踪指标(Elderfield, 1988; Piepgras and Jacobsen, 1992)。现代海水稀土元素组成受多种输入源的控制,还与海水氧气含量有关(Zhang and Nozaki, 1996),因此古代沉积岩中保存的稀土元素组成特征对于解释古海水稀土元素来源和海水地球化学变化有重要作用。沉积岩稀土元素中的氧化还原敏感元素铈(Ce)和铕(Eu)的含量变化还提供了古海水氧化性变化的重要信息,这对于理解海水分层的长期演化具有重要指示作用(Kamber and Webb, 2001; Kamber *et al.*, 2004; Kamber *et al.*, 2014),还可以应用于检验与海水氧化还原相关的生物辐射和灭绝假说(Loope *et al.*, 2013; Collin *et al.*, 2014; Li, 2017)。

微生物岩(microbialite)主要是由微生物诱导周围水体沉淀的碳酸盐岩矿物组成(Burne and Moore, 1987; Riding, 1991),主要包括叠层石和凝块石等类型(Chen and Lee, 2014; Chen *et al.*, 2019),叠层石(stromatolite)是具有纹层状结构的微生物沉积物;凝块石(thrombolite)是具有肉眼可见的凝块状结构的微生物沉积物(Aitken, 1967)。由于微生物岩的诱导矿化作用与生物成因矿物的骨骼矿化作用不同,微生物岩的地球化学信息被认为不受生物选择性吸收效应的影响,其元素组成能够真实地反映周围水体的化学特征(Webb and Kamber, 2000)。

微生物岩是底栖微生物群落与环境共同作用的产物,特别是显生宙以来,微生物岩的繁盛和衰退与后生动物的演化事件和环境变化有密切关系(Riding, 2006)。在寒武纪—早奥陶世,微生物岩广泛发育于浅海环境,并存在类型和形态上的分

异(Armella, 1994; Shapiro and Awramik, 2000; 张文浩等, 2014),从中奥陶世以后微生物岩明显衰减(Fischer, 1965),从时间顺序来讲,这次微生物岩的衰退与奥陶纪生物大辐射事件有着密切的关系(李越等, 2002; Adachi *et al.*, 2009; 2011; 2012)。在二叠纪生物大灭绝事件之后,出现了微生物岩明显繁盛的异常事件(王永标等, 2005; 刘建波等, 2007; Luo *et al.*, 2010),可能与后生动物的活动减弱有关(Schubert and Bottjer, 1992; 1995)。因此,微生物岩对于理解地质历史中生物与环境的协同演化具有重要的意义(Ehrlich, 1998; Riding, 2000)。

近年来,微生物岩地球化学研究,特别是对微生物岩稀土元素(rare earth elements, REE)的研究逐渐成为国际古海洋学研究的热点之一(Webb and Kamber, 2000; Van Kranendonk *et al.*, 2003; Bolhar *et al.*, 2004; Webb and Kamber, 2011; Allwood *et al.*, 2018)。微生物岩 REE 被作为能够继承并保存古海水 REE 组成特征最可靠的样品(Webb and Kamber, 2000),被用来重建寒武纪(Chen *et al.*, 2020)和侏罗纪微生物岩的沉积环境(Olivier and Boyet, 2006; Della Porta *et al.*, 2015),调查奥陶纪生物大辐射驱动机制(陈宇轩, 2020)和早三叠世生物延迟复苏有关的古海水氧化还原背景(Luo *et al.*, 2010; Loope *et al.*, 2013; Collin *et al.*, 2014; Li, 2017)。微生物岩 REE 研究为分析古海洋化学性质变化、重建古生态、古环境提供了新思路和新方法。

随着研究的深入,微生物岩 REE 是否受到原始海水以外控制因素的影响引起注意(Nothdurft *et al.*, 2004; Olivier and Boyet, 2006; Kamber *et al.*, 2014; Della Porta *et al.*, 2015; Zwickler *et al.*, 2018)。但是到目前为止,海水以外控制因素,例如成岩作用如何造成微生物岩 REE 分馏不清楚(Chen *et al.*, 2020)。各控制因素

对微生物岩 REE 地球化学体系的影响缺乏系统的研究, 导致古代微生物岩 REE 组成的变化是否真实地反映原始海水 REE 组成随时间的演化产生很大争议(Shields and Webb, 2004)。

本文在参考国内外主要研究成果的基础上, 对微生物岩 REE 的研究历史和现状、微生物岩 REE 现存问题以及研究进展进行综述, 希望有助于了解微生物岩 REE 的研究热点和发展趋势, 为古海洋学研究提供新的切入点, 为古生物学和地球生物学研究提供更为可靠的环境背景支持, 从而促进古生物学、地球化学和古环境等学科的融合, 帮助解决生物与环境相互作用的科学问题。

## 2 实验方法综述

微生物岩 REE 实验之前建议进行详细的岩石学观察和准备。样品尽可能地选择碳酸盐岩含量高的微生物岩, 避免陆源碎屑污染(Webb and Kamber, 2000; Nothdurft *et al.*, 2004)。每一个样品定向对称切割为岩石薄片和厚片, 薄片用来观察岩性特征, 并指导取样过程中特定取样区域的识别; 厚片通过微钻定向钻取厚片表层特定区域的粉末样品(Chen *et al.*, 2020)。

样品粉末需要进行溶解测试。样品粉末的溶解方法有多种, 目的都是尽可能地获得样品中碳酸盐组分的 REE 信息, 避免非碳酸盐岩组分在溶样过程中释放 REE。例如, Webb 和 Kamber (2000) 用 2 mL 的 15N HNO<sub>3</sub> 溶解不含碎屑组分的纯净微生物岩, 获得了海水的 REE 配分模式; Tostevin 等 (2016) 建议用分步溶解(sequential leaching)的方法, 即用 2%(w/v)HNO<sub>3</sub> 溶解 20%碳酸盐岩, 离心去除上清液, 再用 2%HNO<sub>3</sub> 溶解 40%碳酸盐岩能更有效地提取碳酸盐组分中的 REE; Nothdurft 等(2004)及 Olivier 和 Boyet (2006)用弱酸(醋酸)选择性地溶解微生物岩碳酸盐岩组分, 获得了类似海水的 REE 配分模式。Li 等(2019)比较了强酸(HF-HNO<sub>3</sub>)全组分溶解和弱酸(醋酸)碳酸盐岩组分选择性溶解的方法, 认为弱酸溶样能更可靠地获得海水的

REE 信息。综上, 弱酸或分步溶样的方法能得到较理想的结果, 具体的方法要依据样品的碳酸盐岩含量来决定。

样品溶解之后, 可用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测得主量元素 Ca 和 Mg 的含量, 从而计算出样品所含 CaCO<sub>3</sub> 含量; 用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测得 REE 浓度, 得到的 REE 浓度通常进行页岩标准化(下标 SN)来比较稀土各元素的相对富集程度, 一般用澳大利亚后太古宙页岩(PAAS; McLennan, 1989)或者北美平均页岩(NASC; Gromet *et al.*, 1984)。

岩样除了用酸溶方法测得 REE 含量之外, 还可将微生物岩样品制成特定薄片, 用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)进行原位微区 REE 的测试(Corkeron *et al.*, 2012; Porta *et al.*, 2015)。

## 3 海洋自生矿物和生物矿物中的稀土元素组成

稀土元素包含 15 个元素, 它们之间的物理化学性质十分相似, 在元素周期表中占据同一个位置, 被统称为镧系元素(La-Lu, 质子数=57-71)。由于 REE 的离子半径随着原子序数的增加变小(镧系收缩), 会导致 REE 之间的化学性质产生微小差异, 不同的地质过程 REE 元素之间可能会发生分馏(Sholkovitz *et al.*, 1989), 由此 REE 常被分为轻稀土(LREE, 包括 La、Ce、Pr、Nd), 中稀土(MREE, 包括 Sm、Eu、Gd、Tb、Dy), 重稀土(HREE, 包括 Ho、Er、Tm、Yb、Lu) (McLennan, 1989; Dubinin, 2004; Tostevin *et al.*, 2016)。由于元素镨(Pr)或钕(Nd)常被用来代表轻稀土, 元素钇(Yb)用来代表重稀土(Zhao *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2015), Pr<sub>SN</sub>/Yb<sub>SN</sub> (Olivier and Boyet, 2006)或 Nd<sub>SN</sub>/Yb<sub>SN</sub> (Nothdurft *et al.*, 2004)的比值常用于量化 LREE 相对亏损或 HREE 的相对富集程度。由于元素钇(Y, 质子数=39)和稀土元素铈(Ho)相似的离子电荷和半径, 常把元素钇也归入稀土元素(REE+Y) (Bau, 1996; Bau and Dulski, 1996; Webb and Kamber, 2000)。海洋 REE

中的 Y/Ho 比值很高(44–74, Webb and Kamber, 2000), 而陆源碎屑和火山灰的值较低,  $Y/Ho \approx 28$  (Webb and Kamber, 2000)。

稀土元素铈(Ce)和铕(Eu)是氧化还原敏感元素,  $Ce^{3+}$ 在有氧条件下被氧化为  $Ce^{4+}$ ,  $Eu^{3+}$ 在热液还原条件下被还原为  $Eu^{2+}$  (Elderfield, 1988), 从而相对于邻近的稀土元素形成正或负异常。Ce 异常通常用  $(Ce_{SN}/Ce^*_{SN})$  表示,  $Ce^*_{SN} = (0.5 \cdot La_{SN} + 0.5 \cdot Pr_{SN})$  (Bau and Dulski, 1996), 但是由于稀土元素镧(La)在海水中存在正异常(De Baar *et al.*, 1991)可能会导致 Ce 异常计算不正确, 因此可以通过  $(Pr_{SN}/Pr^*_{SN}) > 1$  来定义负 Ce 异常, 其中  $Pr^*_{SN} = (0.5 \cdot Ce_{SN} + 0.5 \cdot Nd_{SN})$  (Bau and Dulski, 1996; Webb and Kamber, 2000; Nothdurft *et al.*, 2004; Olivier and Boyet, 2006; Loope *et al.*, 2013); 或者用  $Ce_{SN}/[(Pr_{SN})^2/Nd_{SN}]$  指示 Ce 异常(Lawrence *et al.*, 2006)。Eu 异常通常用  $(Eu_{SN}/Eu^*_{SN})$  表示,  $Eu^*_{SN} = (2/3 \cdot Sm_{SN} + 1/3 \cdot Gd_{SN})$  (Kamber and Webb, 2001)或者用  $Eu_{SN}/[(Sm_{SN})^2 \cdot Tb_{SN}]^{1/3}$  指示 Eu 异常(Lawrence *et al.*, 2006)。

现代海水的 REE 配分模式表现为相对贫 LREE, 富 HREE, 且具有负 Ce 异常(Zhang and Nozaki, 1996), 是因为 HREE 易与海水中的碳酸根络合导致相对富集, LREE 易被碎屑颗粒吸附沉降到底物中造成相对亏损, 而溶解的  $Ce^{3+}$ 被氧化为固态  $CeO_2$  从水体中脱离形成负异常(Elderfield, 1988; Piepgras and Jacobsen, 1992; Nozaki, 2001)。现代海水的 REE 含量和配分模式受到来自陆源输入、沉积物孔隙水上涌输入、海底热液输入、大气沉降输入等来源的控制(German and Elderfield, 1990; Vance and Burton, 1999; Kamber and Webb, 2001; Haley *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2015), 还与海水氧气含量有关(Elderfield, 1988; Piepgras and Jacobsen, 1992; Bertram and Elderfield, 1993; Greaves *et al.*, 1999), 因此重建古海水 REE 组成能为古海水 REE 来源和海水氧化还原状态的变化提供重要信息(German and Elderfield, 1990a; Holser, 1997; Vance and Burton, 1999; Kamber and Webb,

2001), 从而为海水地球化学演化提供线索(Kamber and Webb, 2001; Kemp and Trueman, 2003)。

长期以来, 地质学家尝试寻找可靠地、能真实反映古海水 REE 信号的地质样品(German and Elderfield, 1990; Holser, 1997), 包括无机成因的海洋自生矿物, 如方解石、燧石、无机成因磷灰石和铁锰氧化壳等(Bau *et al.*, 1996); 生物成因矿物, 如有孔虫方解石(Palmer, 1985)、珊瑚文石(Sholkovitz and Shen, 1995)、磷灰石(鱼牙和牙形石, Wright *et al.*, 1987)等。然而, 几乎所有这些样品的 REE 信号都存在各种问题(表 1), 如 REE 含量过低难以检测、REE 各元素之间的分配系数不一致(Webb and Kamber, 2000) (图 1)、生物属种之间 REE 选择性吸收差异以及埋藏之后成岩过程中遭受富 REE 孔隙流体的持续改造等(German and Elderfield, 1990; Sholkovitz and Shen, 1995; Reynard *et al.*, 1999; Webb and Kamber, 2000), 从而无法真实反映古海水的 REE 信号。比如, 现生珊瑚在形成自身碳酸盐岩骨骼过程中, 海水 REE 进入晶格中的分配系数随属种不同而存在差异(生物选择性吸收效应) (Sholkovitz and Shen, 1995), 从而造成各属种的 REE 组成不同 (Webb and Kamber, 2000) (图 1)。珊瑚化石原始的文石晶体大多在成岩过程中变成方解石, 从而不能准确反映古海水的 REE 信号。磷灰石质化石骨骼(如牙形石等)的 REE 组成不仅和古海水 REE 组成相关, 还和矿物的重结晶程度、成岩速率、沉积速率有关(Elderfield and Pagett, 1986; Ilyin, 1998; Kemp and Trueman, 2003; Zhao *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2015)。此外, 常见的海洋无机成因的方解石和磷灰石因其 REE 组成是否遭受成岩作用的改变存在很大争议(Parekh *et al.*, 1977; Banner *et al.*, 1988; Zhong and Mucci, 1995; Holser, 1997; Reynard *et al.*, 1999)。综上, 生物成因矿物的主要问题是, 不能量化不同生物属种之间生物选择性地吸收海水中的 REE 进入自身矿物晶格的比例;无机成因矿物容易遭受沉积埋藏后的成岩作用, 而成岩作用的强度很难量化, 不同的成岩过程对原始 REE 的改造方式也不清楚, 所以它们都不能作为保存海水 REE 信息的良好材料(表 1)。

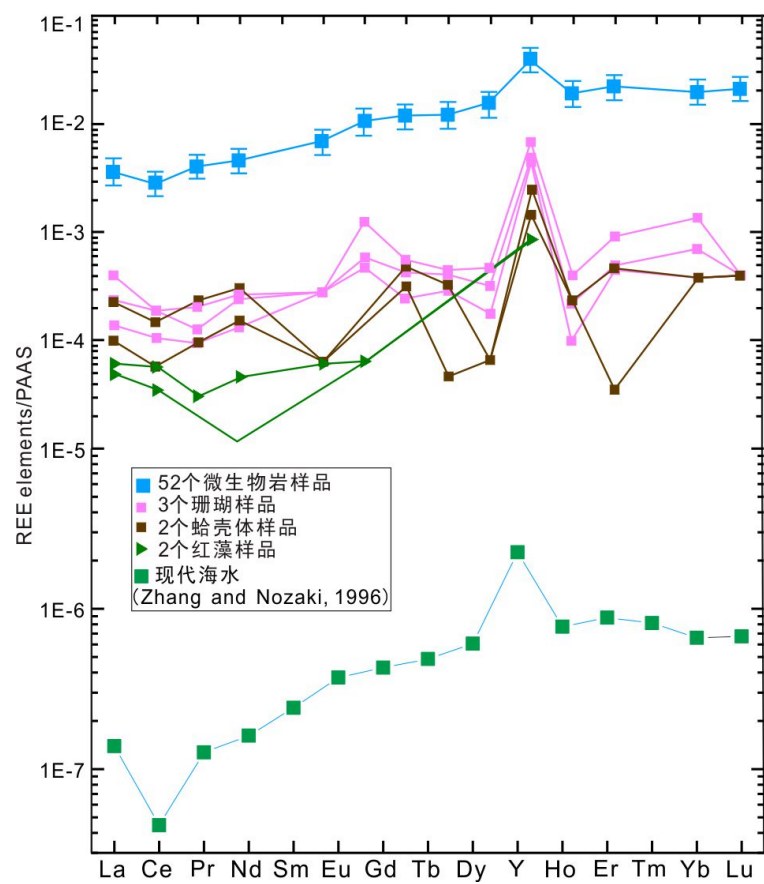


图 1 现代海水和海洋微生物岩及其他碳酸盐岩骨骼颗粒的 REE<sub>SN</sub> 配分模式(修改自 Webb and Kamber, 2000)  
Fig. 1 REE patterns of modern microbialites and some carbonate skeleton particles (modified from Webb and Kamber, 2000)

表 1 微生物岩和海洋自生矿物及生物矿物的稀土元素控制因素

| Table 1 Controlling factors of REE on microbialites, authigenic and biological minerals in seawater |                |                  |                    |                  |  |  |
|---|----------------|------------------|--------------------|------------------|--|--|
| 矿物成因  | 控制因素<br>碳酸盐岩类型 | 陆源碎屑源<br>REE 的影响 | 成岩孔隙水来源<br>REE 的影响 | 生物选择性吸收<br>效应的影响 | 参考文献   |  |
| 诱导成因矿物  | 微生物岩           | ×/√              | ×                  | ×                | Webb and Kamber, 2000  |  |
|   | 无机成因方解石        | ?                | √                  | ?                | ?  |  |
| 无机成因矿物  | 燧石             | √                | ?                  | ×                | Murray <i>et al.</i> , 1992  |  |
|   | 无机成因磷灰石        | √                | √                  | ×                | Reynard <i>et al.</i> , 1999<br>Shields and Webb, 2004                       |  |
|   | 铁锰氧化壳          | √                | √                  | ×                | Bau <i>et al.</i> , 1996   |  |
|   | 有孔虫方解石         | √                | √                  | ?                | Palmer, 1985<br>Palmer and Elderfield, 1986                                  |  |
|   | 蛤壳体            | ?                | ?                  | √                | Webb and Kamber, 2000  |  |
|   | 珊瑚藻            | ?                | ?                  | √                | Webb and Kamber, 2000  |  |
|   | 珊瑚文石           | ?                | ?                  | √                | Sholkovitz and Shen, 1995<br>Webb and Kamber, 2000<br>Shields and Webb, 2004 |  |
| 生物成因矿物  | 磷灰石(鱼牙和牙形石)    | √                | √                  | ?                | Zhao <i>et al.</i> , 2013  |  |
|   | 腕足壳            | ?                | √                  | √                | Azmy <i>et al.</i> , 2011  |  |
|   | 层孔虫            | √                | √                  | √                | 陈宇轩, 2020  |  |
|   | 海绵             | √                | √                  | ×                | 陈宇轩, 2020  |  |
|   | 核型石            | √                | √                  | ×                | 陈宇轩, 2020  |  |
| 混合成因矿物  | 灰泥充填物          | √                | √                  | √                | 陈宇轩, 2020  |  |

## 4 微生物岩稀土元素在古生态、古环境领域中的应用

Webb 和 Kamber (2000)首次发现,现代微生物岩的 REE 配分模式与现代海水的 REE 配分模式十分相似,表现出 HREE 富集(或 LREE 亏损)和负铈异常(图 1),据此他们认为微生物岩方解石 REE 各元素的分配系数是一致的。他们认为微生物岩之所以能有效地保存海水的 REE 组成特征,跟微生物岩独特的诱导矿化机制有关。微生物岩的形成主要是微生物通过其代谢活动促进细胞周围微环境 pH 值及水体  $\text{CO}_3^{2-}$  升高,最终表现为碳酸盐类矿物饱和指数增加(Arp *et al.*, 2001, 2003; 王红梅等, 2013; Ionescu *et al.*, 2015),形成碳酸盐矿物沉淀。微生物及其分泌的细胞外聚合物(EPS)也可作为碳酸盐晶核的成核位点,为碳酸盐矿物晶体的生长提供有利条件(Zhang and Hoffmann, 1992; Reid *et al.*, 2000; Dupraz *et al.*, 2004; Visscher and Stolz, 2005; Glunk *et al.*, 2011)。因此,微生物岩被认为不受生物选择性吸收效应的影响(Webb and Kamber, 2000)。早期的研究表明,未受陆源碎屑污染的纯净的微生物岩中的 REE 不受陆源碎屑源 REE 的影响,也不受成岩作用的改造(Webb and Kamber, 2000; Nothdurft *et al.*, 2004; Bolhar *et al.*, 2005; Olivier and Boyet, 2006),微生物岩被认为是恢复古代海水 REE 化学特征最可靠的地质样品(表 1)。由于微生物岩广泛分布于前寒武纪到显生宙(Webb, 1996),潮间带到潮下带,有氧到缺氧水体的多种沉积环境中(Grotzinger, 1989; Pratt, 1995; Webb, 1996),微生物岩 REE 被作为重建古环境的重要工具。

随后古代微生物岩 REE 被广泛应用于古生态、古环境的研究(Webb and Kamber, 2000; Nothdurft *et al.*, 2004; Bolhar *et al.*, 2005; Olivier and Boyet, 2006; Loope *et al.*, 2013; Li, 2017; Allwood *et al.*, 2018)。Webb 和 Kamber (2000)采用 Kawabe 等(1991)中二叠纪海山礁灰岩的 REE 数据,恢复出二叠纪海水的轻重稀土的比(平均  $\text{Nd/Yb}=2.98$ ),并认为与现代西太平洋浅海海水完

全一致(Zhang and Nozaki, 1996)。Kamber 和 Webb (2001)通过晚太古代微生物岩 REE 和铈、钕同位素的研究,认为太古代海水 REE 主要来源于还原性海底热液,推测显生宙海水 REE 主要来源于大陆风化。Nothdurft 等(2004)依据上泥盆统中未受陆源碎屑污染的纯净微生物岩 REE 表现出现代海水 LREE 亏损的配分模式,而近陆源样品的微生物岩有 LREE 亏损减弱的配分模式,认为微生物岩的 REE 配分模式可以反映微生物岩沉积环境距离物源的远近。Olivier 和 Boyet (2006)通过分析上侏罗统形成于各种沉积环境的微生物礁中微生物岩的 REE,发现由于陆源碎屑输入量在微生物岩的不同,会造成微生物岩 REE 含量和配分模式的区别,微生物岩 REE 信号能够识别沉积环境的差异。Loope 等(2013)和 Li (2017)测试了早三叠世最早期微生物岩的 REE,结果显示这些微生物岩 REE 与现代海水 REE 有相似的配分模式,即 HREE 相对富集,存在负铈异常,由此推断早三叠世最早期的海水并不是完全缺氧,海水缺氧可能不是二叠纪末生物大灭绝之后生物延迟复苏的主要制约因素。陈宇轩(2020)分析了早奥陶世扬子台地响水洞剖面的微生物岩 REE,结果显示特马豆克期末期至弗洛期早期该地区海水开始明显氧化,此次海水氧化可能促进了奥陶纪华南生物多样性辐射的第一次高峰。

微生物岩 REE 在早期生命沉积环境判别的应用更是引人注目。Nutman 等(2016)根据格陵兰西南部早太古代纹层状的变质碳酸盐岩得到类似海水的 REE 配分模式,认为这些岩石是水环境中沉积形成的,是最早的叠层石,代表了最早生命的证据(Nutman *et al.*, 2016)。Allwood 等(2018)重新评估了这种早太古代纹层状的岩石,发现类似海水的 REE 配分模式是白云石、石英、云母三种矿物的混合信号,由此质疑这些纹层状的岩石是在原始水环境中沉积形成的(Allwood *et al.*, 2018),可能是沉积之后经历变质作用形成的纹层,因此不是微生物活动有关的叠层石,不能作为最早生命活动的证据。

## 5 微生物岩稀土元素的控制因素

随着研究的深入, 微生物岩 REE 恢复古代海水信号可靠性的讨论不断增多(Della Porta *et al.*, 2015; Zwicker *et al.*, 2018)。微生物岩 REE 是否真实记录了原始海水 REE 的组成特征, 有两个最主要的理论问题需要解决: (1)海水与方解石之间的稀土元素分配系数; (2) 海水以外控制因素(成岩作用和陆源碎屑输入)对微生物岩 REE 地球化学体系的影响。到目前为止, 海水以外控制因素对微生物岩 REE 地球化学体系的影响缺乏系统的研究, 非海水来源的 REE 信号很可能在进行古环境重建时产生错误解释。传统方法用微生物岩 REE 配分模式与现代海水 REE 配分模式的相似性来判断其是否为海水 REE 来源是不充分的, 必须进行微生物岩 REE 控制因素分析。

### 5.1 方解石与海水间的稀土元素分配系数

已有研究表明, 自然样品的海水-方解石稀土元素分配系数与室内人工实验测得的海水-方解石稀土元素分配系数之间明显不一致。Scherer and Seitz (1980)计算出加勒比海水和镁方解石的 REE 分配系数值  $D_{REE}(\text{microbialite/seawater}) = [REE_{\text{microbialite}}/REE_{\text{seawater}}] * [Ca_{\text{seawater}}/Ca_{\text{microbialite}}] = 250$  (Scherer and Seitz, 1980)。Webb 和 Kamber (2000)也通过研究全新世微生物岩方解石中的 REE, 计算得到 REE 分配系数  $D_{REE} = 295.6$ 。然而, 室内实验获得的方解石 REE 分配系数与自然样品的海水方解石稀土分配系数差异很大, 而且室内实验各结果之间也存在显著差异。Terakado 和 Masuda (1988)在低 REE 流体浓度、方解石快速沉淀的室内实验条件下获得的 REE 分配系数从 LREE 到 HREE 为 2.5 到 10 (Terakado and Masuda, 1988);而 Zhong 和 Mucci (1995)在高 REE 流体浓度、方解石平衡沉淀的室内实验条件下, 发现方解石 REE 分配系数从 LREE 的  $10^{1.9}$  到 HREE 的  $10^{3.6}$  变化 (Zhong and Mucci, 1995)。自然条件下得到的海水方解石分配系数并没有像 Zhong 和 Mucci (1995)测定的分配系数从轻稀土到重稀土递减, 含量也

比 Terakado 和 Masuda (1988)的分配系数高出一个数量级。海水与方解石之间的稀土分配系数问题, 需要更多室内实验和自然样品的数据。

### 5.2 成岩作用

长期以来, 微生物岩方解石的 REE 组成是否受到成岩作用的影响引起很大争议。在研究早期, 多数研究认为成岩作用对微生物岩方解石的 REE 组成影响不大(如 Banner *et al.*, 1988; Webb and Kamber, 2000; Nothdurft *et al.*, 2004; Olivier and Boyet, 2006), 他们认为  $REE^{+3}$  替代  $Ca^{+2}$  进入微生物岩方解石晶格, 成岩作用不会破坏方解石晶格 (Zhong and Mucci, 1995), 即使发生强烈白云石化的微生物岩的 REE 组成也不受成岩作用改变 (Banner *et al.*, 1988)。但是 Nothdurft 等(2004)的研究表明, 白云岩化程度与稀土配分模式指标  $Y/Ho$ 、 $Nd_{SN}/Yb_{SN}$  值的降低有关, 并且一些白云岩化程度高的样品, 负铈异常消失。古代微生物岩方解石很可能经历了新生变形作用、重结晶作用等成岩作用, 微生物岩方解石的 REE 含量和配分模式很可能被成岩作用改造(Della Porta *et al.*, 2015; Zwicker *et al.*, 2018)。Della Porta 等(2015)发现微生物礁中块状亮晶方解石有中稀土富集的配分模式, 异化泥晶有平坦的稀土配分模式, 据此他们认为成岩作用能影响微生物岩方解石的稀土元素组成。Zwicker 等(2018)也观察到, 发生新生变形作用的微生物岩方解石有重稀土异常富集的配分模式, 由此认为成岩作用会改变微生物岩方解石的 REE 组成。目前为止, 成岩作用如何引起微生物岩 REE 分馏不清楚。最近研究表明, 成岩作用可能导致微生物岩的重稀土亏损(陈宇轩, 2020), 与 Zhong 和 Mucci (1995)通过室内实验测定的海水和方解石之间稀土元素的分配系数是一致的, 即分配系数从轻稀土到重稀土逐渐降低, 成岩作用会导致进入方解石晶格中的轻稀土元素相对多于重稀土元素, 使得微生物岩方解石的重稀土亏损。

早成岩孔隙水也可能对古代微生物岩的稀土元素组成有重要影响。现代沉积物孔隙水的研究表明, 随着沉积物的埋藏从浅到深, 沉积固体颗粒的溶解度会随着成岩孔隙水的氧化还原条件而变



化, 从而引起稀土元素的吸附和解吸附变化 (Sholkovitz *et al.*, 1994; Holser, 1997; Alibo and Nozaki, 1999; Chen *et al.*, 2015) (图 2)。在沉积物的锰铁还原带中, 锰氧化物溶解释放大量锰离子和轻稀土到孔隙水中, 导致孔隙水的稀土配分模式变平坦(Ohta and Kawabe, 2000a; Prakash *et al.*, 2012; Soyol-Erdene and Huh, 2013), 铁氧化物的溶解释放大量铁离子和重稀土到孔隙水中, 导致孔隙水重稀土富集(Prakash *et al.*, 2012)。然而铁锰氧化物和稀土吸附解吸附之间的关系还没有被完全理解, Haley 等(2004)发现铁锰氧化物也可能释放中稀土到孔隙水中导致孔隙水富集中稀土, 形成

“帽型”的稀土配分模式(图 2), 可能是由于铁锰氧化物在形成的时候优先吸附中稀土(Haley *et al.*, 2004; Gutjahr *et al.*, 2007; Bayon *et al.*, 2011)。如上所述, 由于埋藏作用导致沉积物孔隙水氧化还原的变化可能引起沉积颗粒被溶解释放大量异于海水的 REE 含量和配分模式的稀土元素到孔隙水中, 浓度差促使孔隙水 REE 上涌, 导致洋底海水 REE 含量和配分模式改变(Elderfield and Sholkovitz, 1987; Sholkovitz *et al.*, 1989; Haley *et al.*, 2004; Bayon *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2012; Himmler *et al.*, 2013; Soyol-Erdene and Huh, 2013), 进而影响微生物岩方解石的 REE 组成。

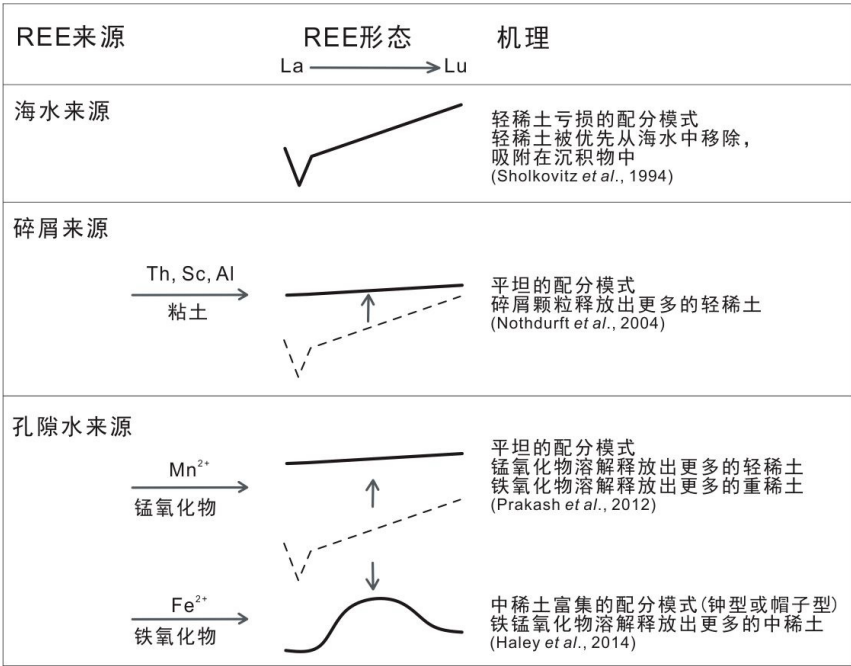


图 2 海水来源、陆源碎屑来源、成岩孔隙流体来源稀土配分模式图(PAAS 标准化)  
Fig. 2 Sea water, terrigenous detritus and porewater-sourced REE patterns (normalized to PAAS)

5.3 陆源碎屑影响

陆源碎屑(页岩)是海水 REE 的主要输入源之一, 但是前者的 REE 浓度比海水高很多, 而且有明显区别于海水的 REE 配分模式(German and Elderfield, 1990), 所以即使少量的页岩输入也会使纯净微生物岩中保存的海水 REE 配分模式发生剧烈改变(Van Kranendonk *et al.*, 2003; Nothdurft *et al.*, 2004; Olivier and Boyet, 2006; Kamber *et al.*,

2014; Della Porta *et al.*, 2015)。例如, Nothdurft 等(2004)发现近陆源样品的微生物岩有 LREE 亏损减弱的配分模式。Olivier 和 Boyet (2006)发现上侏罗统碳酸盐岩和碎屑岩混合剖面中的微生物岩显示平坦的稀土配分模式, 而纯净碳酸盐岩剖面中的微生物岩显示类似现代海水轻稀土亏损的稀土配分模式。但是目前为止陆源碎屑对微生物岩 REE 组成影响的研究不系统, 陆源碎屑源稀土对不同类型的微生物岩之间, 对微生物岩内部微生物本



体钙化部分和灰泥充填部分之间的影响不清楚。

最近研究表明, 陆源碎屑对不同类型微生物岩 REE 的影响差异性显著, 其中, 斑状和层状凝块石 REE 与陆源碎屑元素含量明显相关, 而枝状和网状凝块石 REE 与陆源碎屑元素含量的相关性不显著(Chen *et al.*, 2020)。这种差异性主要是由于各类凝块石所形成的沉积环境不同引起的。此外, 凝块石中凝块部分和充填部分受到陆源碎屑影响的差别明显。陆源碎屑增加, 凝块部分的轻稀土含量增加, 造成这个差异的原因很可能与微生物活动有关(陈宇轩, 2020)。因为凝块石内凝块部分是微生物成因的微小凝块融合而成(刘建波等, 2007; 王海峰等, 2012), 微生物活动会引起微生物膜和 EPS 吸附的碎屑颗粒增多, 碎屑颗粒带来大量富集的轻稀土, 导致凝块部分轻稀土含量增加(Corkeron *et al.*, 2012)。

## 6 地史中微生物岩稀土元素组成的变化

现代海水的 REE 配分模式主要特征是 HREE 相对富集(图 3), 该特征在与现代海水化学性质相似的古海水中应该也是普遍存在的, 然而 HREE 富集(或 LREE 亏损)的特征在新生代以前的海洋磷酸盐中是很少见的(Jarvis *et al.*, 1994), 这导致了一系列作者认为新生代以前的海水具有不同于现代海水的 REE 特征(Ilyin, 1998; Reynard *et al.*, 1999; Picard *et al.*, 2002)。Shields 和 Webb (2004) 发现寒武纪磷灰石 REE 配分模式与现代海水磷灰石 REE 信号特征一致, 由此推断整个显生宙的海水 REE 配分模式几乎没有变化。到目前为止, 地质历史时期海水 REE 配分模式是否随时间演化尚存在很大的争论。

早期研究表明, 微生物岩是恢复古代海水 REE 化学特征最可靠的样品(Webb and Kamber, 2000; Nothdurft *et al.*, 2004; Loope *et al.*, 2013; Li, 2017)。通过综合各地质时代微生物岩 REE 的研究结果, 我们发现地质年代越老的微生物岩 HREE 越亏损, LREE 越富集, REE 含量越高(图 3)。例如, 全新世(Webb and Kamber, 2000)和侏罗纪微生物岩(Olivier and Boyet, 2006)的 REE 配分模式和现代

海水的 REE 配分模式十分相似, 早三叠世最早期(陈宇轩, 2020)和泥盆纪的微生物岩(Nothdurft *et al.*, 2004) HREE 明显亏损但 REE 含量更高, 奥陶纪和寒武纪的微生物岩(陈宇轩, 2020)不仅 HREE 明显亏损, LREE 亏损减弱, REE 配分模式变成平坦的线型(图 3)。

各地质时代微生物岩的 REE 配分模式和含量的变化可能受海水以外控制因素的影响, 不能真实地反映原始海水 REE 特征随时间的演化。地质年代越老的微生物岩越有可能经历了更剧烈的成岩作用, 成岩作用增强可能会引起微生物岩重稀土亏损(陈宇轩, 2020), 使得稀土配分模式变成平坦的线型。此外, 风化程度增强会引起陆源碎屑输入量的增加, 引起微生物岩 LREE 亏损减弱(Kamber and Webb, 2001; Nothdurft *et al.*, 2004; Olivier and Boyet, 2006; Kamber *et al.*, 2014; 陈宇轩, 2020), 也会导致稀土配分模式变平直。而且, 无论是成岩作用增强还是陆源碎屑增加都会提高微生物岩中的 REE 含量。因此, 显生宙以来海水的稀土配分模式可能不随时间变化, 而是由控制因素的差异引起的, 解决这个问题需要更多的调查。

## 7 结论及展望

微生物岩研究是传统古生物学和沉积学研究的重要组成部分, 地质历史中的微生物岩作为底栖生态群落的直接产物是生物圈和环境共同作用的结果。微生物岩 REE 研究是近 20 年国际古海洋学研究的热点之一, 由于其强大的古环境重建和追踪古海水氧化还原变化的能力, 在当今日学界已引起了极大的兴趣和关注。微生物岩 REE 重建古环境是发展很快的研究领域, 早期研究表明, 海洋自身成因和生物成因矿物在保存古海水 REE 信息时都存在各种问题, 而微生物岩是能保存古海水 REE 信号最可靠的地质样品。但最新研究发现, 成岩作用和陆源碎屑输入也能够引起微生物岩 REE 各元素之间发生分馏, 由此可能导致错误的古环境解释。需要系统地调查非海水控制因素对微生物岩 REE 地球化学体系的影响, 从而获得真实可靠的原始海水 REE 信息。

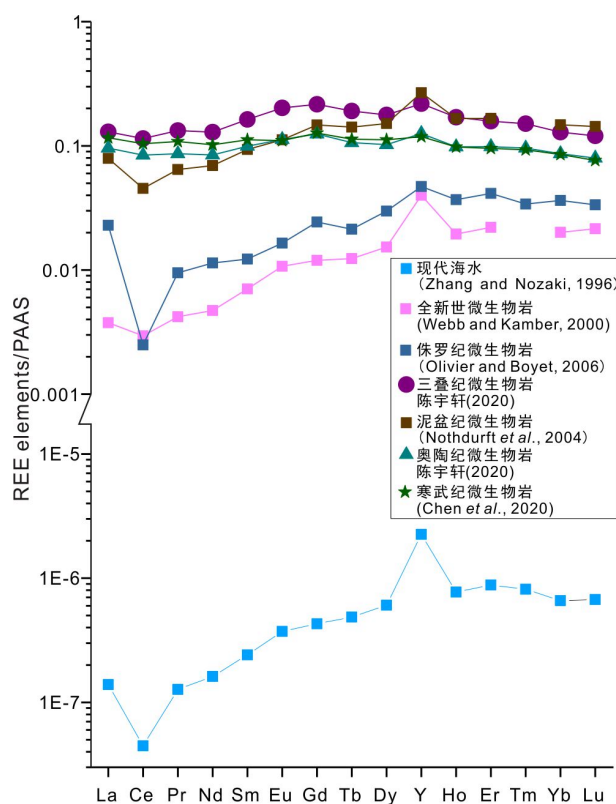


图3 现代海水和地质历史中微生物岩平均稀土配分模式(PAAS 标准化)

Fig. 3 REE distributions of modern seawater and microbialites in geological history (normalized to PAAS)

如今微生物岩 REE 研究的发展已进入瓶颈期,最主要的问题是如何从微生物岩中提取真实的古海水 REE 信号。未来微生物岩 REE 的研究需要在以下领域开展:在研究方法上,标准可靠的溶样程序以及如何定量地排除溶样过程中非碳酸盐岩组分淋滤的 REE 信号。在理论机制方面,需要探明海水与方解石之间的稀土元素分配系数的变化机制,得到分配系数的确定数值。在控制因素分析方面,不同的地质过程对原始 REE 的改造方式还不完全清楚,需要阐明非海水控制因素引起微生物岩 REE 分馏的机制。需要可靠有效的计算方法,定量地排除各控制因素对微生物岩 REE 组成的影响,尤其是对铈异常的影响。这些问题的解决对于解决海水稀土元素随时间演化的科学问题有重要帮助,对于理解地质历史中生物与环境的协同演化具有重要意义。

致谢 感谢评审专家提出的宝贵修改意见。

## 参考文献(References)

- 陈宇轩, 2020. 微生物岩稀土元素 REE 的控制因素及环境意义的多实例分析. 北京大学博士论文, 1-114.
- 李越, Kershaw S, 李军, 边立曾, 章森桂, 张俊明, 夏凤生, 2002. 华南奥陶纪生物礁时空分布的控制因素. 地层学杂志, 26: 9-17.
- 刘建波, 江崎洋一, 杨守仁, 王海峰, 足立奈津子, 2007. 贵州罗甸二叠纪末生物大灭绝事件后沉积的微生物岩的时代和沉积学特征. 古地理学报, 05: 473-486.
- 王海峰, 刘建波, 江崎洋一, 2012. 贵州罗甸大文二叠三叠系界线剖面海平面变化及其全球对比. 北京大学学报(自然科学版), 48: 580-593.
- 王红梅, 吴晓萍, 邱轩, 刘邓, 2013. 微生物成因的碳酸盐矿物研究进展. 微生物学通报, 40: 180-189.
- 王永标, 童金南, 王家生, 周修高, 2005. 华南二叠纪末大灭绝后的钙质微生物岩及古环境意义. 科学通报, 06: 552-558.
- 张文浩, 史晓颖, 汤冬杰, 王新强, 2014. 华北地台西缘早-中寒武世过渡期核形石:微生物群落对浅海缺氧环境的响应. 古地理学报, 03: 305-318.
- Adachi N, Ezaki Y, Liu Jian-bo, Cao Jun, 2009. Early Ordovician reef construction in Anhui Province, South China: A geobiological transition from microbial-to metazoan-dominant reefs. *Sedimentary Geology*, 220: 1-11.
- Adachi N, Ezaki Y, Liu Jian-bo, 2011. Early Ordovician shift in reef construction from microbial to metazoan reefs. *Palaos*, 26: 106-114.
- Adachi N, Liu Jian-bo, Ezaki Y, 2012. Early Ordovician reefs in South China (Chenjiahe section, Hubei Province): deciphering the early evolution of skeletal-dominated reefs. *Facies*, 59: 451-466.
- Aitken J D, 1967. Classification and environmental significance of cryptalgal limestones and dolomites with illustrations from Cambrian and Ordovician of Southwestern Alberta. *Journal of Sedimentary Petrology*, 37: 1163-1178.
- Alibo D S, Nozaki Y, 1999. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 363-372.
- Allwood A C, Rosing M T, Flannery D T, Hurowitz J A, Heirwegh C M, 2018. Reassessing evidence of life in 3, 700-million-year-old rocks of Greenland. *Nature*, 563: 241-244.
- Armella C, 1994. Thrombolitic-stromatolitic cycles of the Cambo-Ordovician boundary sequence, Precordillera Oriental Basin, western Argentina. In: Bertrand-Sarfati J, Monty C (eds.), *Phanerozoic Stromatolites II*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 421-441.
- Arp G, Reimer A, Reitner J, 2001. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. *Science*, 292: 1701-1704.
- Arp G, Reimer A, Reitner J, 2003. Microbialite formation in seawater of increased alkalinity, Satonda Crater Lake, Indonesia. *Journal of Sedimentary Research*, 73: 105-127.
- Azmy K, Brand U, Sylvester P, Gleeson A S, Logan A, Bitner A M, 2011. Biogenic and abiogenic low-Mg calcite (bLMC and aLMC): Evaluation of seawater-REE composition, water masses and carbonate diagenesis. *Chemical Geology*, 280: 180-190.
- Banner J L, Hanson G N, Meyers W J, 1988. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from

- the Burlington—Keokuk Formation (Mississippian): Implications for REE mobility during carbonate diagenesis. *Karnataka Journal of Agricultural Sciences*, 58: 415–432.
- Bau M, 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123: 323–333.
- Bau M, Dulski P, 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79: 37–55.
- Bau M, Koschinsky A, Dulski P, Hein J R, 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 1709–1725.
- Bayon G, Birot D, Ruffine L, Caprais J C, Ponzevera E, Bollinger C, Donval J P, Charlou J L, Voisset M, Grimaud S, 2011. Evidence for intense REE scavenging at cold seeps from the Niger Delta margin. *Earth and Planetary Science Letters*, 312: 443–452.
- Bertram C J, Elderfield H, 1993. The geochemical balance of the rare-earth elements and neodymium isotopes in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 1957–1986.
- Bolhar R, Kamber B S, Moorbath S, Fedo C M, Whitehouse M J, 2004. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222: 43–60.
- Bolhar R, Kamber B S, Moorbath S, Fedo C M, Whitehouse M J, 2005. Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth and Planetary Science Letters*, 222: 43–60.
- Burne R V, Moore L S, 1987. Microbialites: Organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaaios*, 2: 241–254.
- Chen Jian-bo, Algeo T J, Zhao Lai-shi, Chen Zhong-qiang, Cao Ling, Zhang Lei, Li Yang, 2015. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from Lower Triassic conodonts of South China. *Earth-Science Reviews*, 149: 181–202.
- Chen Ji-tao, Lee J H, 2014. Current progress on the geological record of microbialites and microbial carbonates. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 88: 260–275.
- Chen Yu-xuan, 2020. Controlling factors analysis and environmental interpretation of rare earth elements (REE) in microbialites. Beijing: PhD Thesis of Peking University. 1–117 (in Chinese).
- Chen Yu-xuan, Yan Zhen, Ezaki Yoichi, Adachi Natsuko, Liu Jian-bo, 2020. REY patterns and environmental interpretations for various mesostructures of thrombolites in Cambrian Series 3 at the Jiulongshan section, Shandong Province, northern China. *Palaeworld*. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.palwor.2020.12.007>
- Chen Zhong-qiang, Tu Chen-yi, Pei Yu, Ogg J, Fang Yu-heng, Wu Si-qu, Feng Xue-qian, Huang Yuan-geng, Guo Zhen, Yang Hao, 2019. Biosedimentological features of major microbe–metazoan transitions (MMTs) from Precambrian to Cenozoic. *Earth–Science Reviews*, 189: 21–50.
- Collin P Y, Kershaw S, Tribouillard N, Forel M B, Crasquin S, 2014. Geochemistry of post-extinction microbialites as a powerful tool to assess the oxygenation of shallow marine water in the immediate aftermath of the end–Permian mass extinction. *International Journal of Earth Sciences*, 104: 1025–1037.
- Corkeron M, Webb G E, Moulds J, Grey K, 2012. Discriminating stromatolite formation modes using rare earth element geochemistry: Trapping and binding versus in situ precipitation of stromatolites from the Neoproterozoic Bitter Springs Formation, Northern Territory, Australia. *Precambrian Research*, 212–213: 194–206.
- De Baar H, Schijf J, Byrne R, 1991. Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 28: 357–373.
- Della Porta G, Webb G E, McDonald I, 2015. REE patterns of microbial carbonate and cements from Sinemurian (Lower Jurassic) siliceous sponge mounds (Djebel Bou Dahar, High Atlas, Morocco). *Chemical Geology*, 400: 65–86.
- Dubinin A V, 2004. Geochemistry of rare earth elements in the ocean. *Lithology and Mineral Resources*, 39: 289–307.
- Dupraz C, Visscher P T, Baumgartner L K, Reid R P, 2004. Microbe–mineral interactions: early carbonate precipitation in a hypersaline lake (Eleuthera Island, Bahamas). *Sedimentology*, 51: 745–765.
- Elderfield H, 1988. The oceanic chemistry of the rare earth elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 325: 105–126.
- Elderfield H, Pagett R, 1986. Rare earth elements in ichthyoliths: variations with redox conditions and depositional environment. *Science of The Total Environment*, 49: 175–197.
- Elderfield H, Sholkovitz E R, 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 82: 280–288.
- Fischer A G, 1965. Fossils, early life, and atmospheric history. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 53: 1205–1215.
- German C R, Elderfield H, 1990. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: The ground rules. *Paleoceanography*, 5: 823–833.
- Greaves M J, Elderfield H, Sholkovitz E R, 1999. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Marine Chemistry*, 68: 31–38.
- Gromet L P, Dymek R F, Haskin L A, Korotev R L, 1984. The “North American Shale Composite”: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 2469–2482.
- Ehrlich H L, 1998. Geomicrobiology: its significance for geology. *Earth–Science Reviews*, 45: 45–60.
- Glunk C, Dupraz C, Braissant O, Gallagher L K, Verrecchia E P, Pieter V T, 2011. Microbially mediated carbonate precipitation in a hypersaline lake, Big Pond (Eleuthera, Bahamas). *Sedimentology*, 58: 720–738.
- Grotzinger J P, 1989. Facies and evolution of Precambrian carbonate depositional systems: Emergence of the modern platform archetype. *SEPM special publication*, 44: 79–106.
- Gutjahr M, Frank M, Stirling C H, Klemm V, van de Flierdt T, Halliday A N, 2007. Reliable extraction of a deepwater trace metal isotope signal from Fe–Mn oxyhydroxide coatings of marine sediments. *Chemical Geology*, 242: 351–370.
- Haley B A, Klinkhammer G P, McManus J, 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 1265–1279.
- Himmler T, Haley B A, Torres M E, Klinkhammer G P, Bohrmann G, Peckmann J, 2013. Rare earth element geochemistry in cold-seep pore waters of Hydrate Ridge, northeast Pacific Ocean. *Geo–Marine Letters*, 33: 369–379.

- Holser W T, 1997. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132: 309–323.
- Ilyin A V, 1998. Rare-earth geochemistry of ‘old’ phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate. *Chemical Geology*, 144: 243–256.
- Ionescu D, Spitzer S, Andreas R, 2015. Calcium dynamics in microbialite-forming exopolymer-rich mats on the atoll of Kiritimati, Republic of Kiribati, Central Pacific. *Geobiology*, 13: 170–180.
- Jarvis I, Burnett W, Nathan Y, Almbaydin F S M, Attia A K M, Castro L N, Flicoteaux R, Hilmy M E, Husain V, Qutawnah A A, Serjani A, Zanin Y N, 1994. Phosphorite geochemistry: state of the art and environmental concerns. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 87: 643–700.
- Kamber B S, Bolhar R, Webb G E, 2004. Geochemistry of late Archaean stromatolites from Zimbabwe: evidence for microbial life in restricted epicontinental seas. *Precambrian Research*, 132: 379–399.
- Kamber B S, Webb G E, 2001. The geochemistry of late Archaean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 2509–2525.
- Kamber B S, Webb G E, Gallagher M, 2014. The rare earth element signal in Archaean microbial carbonate: information on ocean redox and biogenicity. *Journal of the Geological Society*, 171: 745–763.
- Kemp R A, Trueman C N, 2003. Rare earth elements in Solnhofen biogenic apatite: geochemical clues to the palaeoenvironment. *Sedimentary Geology*, 155: 109–127.
- Kim J-H, Torres M E, Haley B A, Kastner M, Pohlman J W, Riedel M, Lee Y J, 2012. The effect of diagenesis and fluid migration on rare earth element distribution in pore fluids of the northern Cascadia accretionary margin. *Chemical Geology*, 291: 152–165.
- Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, Kamber B S, 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry*, 12: 39–72.
- Li Fei, Webb G E, Algeo T J, Kershaw S, Lu Cao-jin, Oehlert A M, Gong Qiao-lin, Pourmand A, Tan Xiu-cheng, 2019. Modern carbonate ooids preserve ambient aqueous REE signatures. *Chemical Geology*, 509: 163–177.
- Li Rong, 2017. Deciphering the diagenetic alteration degree in thrombolites across the Permian–Triassic boundary and the evaluation of REY as a proxy of palaeoseawater. *Journal of Asian Earth Sciences*, 147: 37–49.
- Li Yue, Kershaw S, Li jun, Bian li-zeng, Zhang jun-ming, Xia feng-sheng, 2002. Facts controlling the temporal and spatial distributions of Ordovician reefs in South China. *Journal of Stratigraphy*, 26: 9–17 (in Chinese).
- Liu Jian-bo, Ezaki Yoichi, Yang shou-ren, Wang hai-feng, Adachi Natsuko, 2007. Age and sedimentology of microbialites after the end-Permian mass extinction in Luodian, Guizhou Province. *Journal of Palaeogeography*, 9: 473–486 (in Chinese).
- Loope G R, Kump L R, Arthur M A, 2013. Shallow water redox conditions from the Permian–Triassic boundary microbialite: The rare earth element and iodine geochemistry of carbonates from Turkey and South China. *Chemical Geology*, 351: 195–208.
- Luo Gen-ming, Kump R L, Wang Yong-biao, Tong Jin-nan, Arthur A M, Yang Hao, Huang Jun-hua, Yin Hong-fu, Xie Shu-cheng, 2010. Isotopic evidence for an anomalously low oceanic sulfate concentration following end-Permian mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters*, 300: 101–111.
- McLennan M S, 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy*, 21: 169–200.
- Murray R W, Buchholtz ten Brink M R, Gerlach D C, Russ G R, Jones D L, 1992. Inter-oceanic variation in the rare earth, major, and trace element depositional chemistry of chert: Perspectives gained from the DSDP and ODP record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1897–1913.
- Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S, 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 263–283.
- Nutman A P, Bennett V C, Friend C R L, Van Kranendonk M J, Chivas A R, 2016. Rapid emergence of life shown by discovery of 3,700-million-year-old microbial structures. *Nature*, 537: 535–539.
- Ohta A, Kawabe I, 2000. Theoretical study of tetrad effect observed in REE distribution coefficients between marine Fe–Mn deposit and deep seawater, and in REE(III)–carbonate complexation constants. *Geochemical Journal*, 34: 455–473.
- Olivier N, Boyet M, 2006. Rare earth and trace elements of microbialites in Upper Jurassic coral- and sponge-microbialite reefs. *Chemical Geology*, 230: 105–123.
- Palmer M R, 1985. Rare-earth elements in foraminifera tests. *Earth and Planetary Science Letters*, 73: 285–298.
- Palmer M R, Elderfield H, 1986. Rare earth elements and neodymium isotopes in ferromanganese oxide coatings of Cenozoic foraminifera from the Atlantic Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 409–417.
- Parekh P P, Moller P, Dulski P, Bausch W M, 1977. Distribution of trace-elements between carbonate and non-carbonate phases of limestone. *Earth and Planetary Science Letters*, 34: 39–50.
- Picard S, Lecuyer C, Barrat J A, Garcia J P, Dromart G, Sheppard S M F, 2002. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chemical Geology*, 186: 1–16.
- Piepgas D J, Jacobsen S B, 1992. The behavior of rare-earth elements in seawater—precise determination of variations in the North Pacific water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 1851–1862.
- Prakash L S, Ray D, Paropkari A L, Mudholkar A V, Satyanarayanan M, Sreenivas B, Chandrasekharam D, Kota D, Raju K A K, Kaisary S, Balaram V, Gurav T, 2012. Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe–Mn-oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits. *Chemical Geology*, 312: 127–137.
- Pratt B R, 1995. The origin, biota and evolution of deep-water mud-mounds. *International Association of Sedimentologists Special Publication*, 23: 49–123.
- Reid R P, Visscher P T, Decho A W, Stolz J K, Bebout B M, Dupraz C, Macintyre I G, Paerl H W, Pinckney J L, Prufert-Bebout L, Steppe T F, DesMarais D J, 2000. The role of microbes in accretion, lamination and early lithification of modern marine stro-

- matolites. *Nature*, 367: 989–992.
- Reynard B, Lecuyer C, Grandjean P, 1999. Crystal–chemical controls on rare–earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chemical Geology*, 155: 233–241.
- Riding R, 1991. *Classification of microbial carbonates*. Berlin: Springer. 21–51.
- Riding R., 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial–algal mats and biofilms. *Sedimentology*, 47: 179–214.
- Riding R, 2006. Microbial carbonate abundance compared with fluctuations in metazoan diversity over geological time. *Sedimentary Geology*, 185: 229–238.
- Shapiro R S, Awramik S M, 2000. Microbialite morphostratigraphy as a tool for correlating Late Cambrian–Early Ordovician sequences. *Journal of Geology*, 108: 171–180.
- Scherer M, Seitz H, 1980. Rare–earth element distribution in Holocene and Pleistocene corals and their distribution during diagenesis. *Chemical Geology*, 28: 279–289.
- Schubert J K, Bottjer D J, 1992. Early Triassic stromatolites as post–mass extinction disaster forms. *Geology*, 20: 883–886.
- Schubert J K, Bottjer D J, 1995. Aftermath of the Permian–Triassic mass extinction event—Paleoecology of Lower Triassic Carbonates in the western USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 116: 1–39.
- Shields G A, Webb G E, 2004. Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chemical Geology*, 204: 103–107.
- Sholkovitz E, Shen G T, 1995. The incorporation of rare–earth elements in modern coral. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 2749–2756.
- Sholkovitz E R, Landing W M, Lewis B L, 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58: 1567–1579.
- Sholkovitz E R, Piepgras D J, Jacobsen S B, 1989. The pore water chemistry of rare–earth elements in Buzzards Bay sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 2847–2856.
- Soyol-Erdene T O, Huh Y, 2013. Rare earth element cycling in the pore waters of the Bering Sea Slope (IODP Exp. 323). *Chemical Geology*, 358: 75–89.
- Terakado Y, Masuda A, 1988. The coprecipitation of rare–earth elements with calcite and aragonite. *Chemical Geology*, 69: 103–110.
- Tostevin R, Shields A G, Tarbuck M G, He T, Clarkson O M, Wood A R, 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate–dominated marine settings. *Chemical Geology*, 438: 146–162.
- Van Kranendonk M J, Webb G E, Kamber B S, 2003. Geological and trace element evidence for a marine sedimentary environment of deposition and biogenicity of 3.45 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton, and support for a reducing Archaean ocean. *Geobiology*, 1: 91–108.
- Vance D, Burton K, 1999. Neodymium isotopes in planktonic foraminifera: a record of the response of continental weathering and ocean circulation rates to climate change. *Earth and Planetary Science Letters*, 173: 365–379.
- Visscher P T, Stolz J F, 2005. Microbial mats as bioreactors: populations, processes, and products. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology*, 219: 87–100.
- Wang Hai-feng, Liu Jian-bo, Ezaki Yoichi, 2012. Sea–Level changes at the Dawen Permian–Triassic boundary section of Luodian, Guizhou Province, South China: A global correlation (in Chinese with English abstract). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 48: 589–602 (in Chinese).
- Wang Hong-mei, Wu Xiao-ping, Qiu Xuan, Liu Deng, 2013. Microbially induced carbonate precipitation: a review. *Microbiology China*, 40: 180–189 (in Chinese).
- Wang Yong-biao, Tong Jin-nan, Wang Jia-sheng, Zhou Xiu-gao, 2005. Microbialites after the end of Permian extinction in South China and its paleoenvironmental significance. *Chinese Science Bulletin*, 50: 552–558 (in Chinese).
- Webb G E, 1996. Was Phanerozoic reef history controlled by the distribution of non–enzymatically secreted reef carbonates (microbial carbonate and biologically induced cement)? *Sedimentology*, 43: 947–971.
- Webb G E, Kamber B S, 2000. Rare earth elements in Holocene reefal microbialites: A new shallow seawater proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 1557–1565.
- Webb G E, Kamber B S, 2011. Trace element geochemistry as a tool for interpreting microbialites. In: Golding, S D, Glikson M. (eds.), *Earliest life on earth: habitats, environments and methods of detection*. Springer Netherlands, Switzerland, 127–170.
- Wright J, Schrader H, Holser W T, 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare–earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 631–644.
- Zhang Jing, Nozaki Y, 1996. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP–MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 4631–4644.
- Zhang Yun, Hoffmann Y, 1992. Blue–green algal mats of the salinas in San-ya, Hai-nan Island (China): structure, taxonomic composition, and implications for the interpretation of Precambrian stromatolites. *Precambrian Research*, 56: 275–290.
- Zhang Wen-hao, Shi Xiao-ying, Tang Dong-jie, Wang Xin-qiang, 2014. Mass–occurrence of oncoids in the Early–Middle Cambrian transition at western margin of North China Platform: A response of microbial community to shallow marine anoxia. *Journal of Palaeogeography*, 16: 305–318 (in Chinese).
- Zhao Lai-shi, Chen Zhong-qiang, Algeo T J, Chen Jian-bo, Chen Yong-lin, Tong Jin-nan, Gao Shan, Zhou Lian, Hu Zhao-chu, Liu Yong-sheng, 2013. Rare–earth element patterns in conodont albid crowns: evidence for massive inputs of volcanic ash during the latest Permian biocrisis? *Global and Planetary Change*, 105: 135–151.
- Zhong Shao-jun, Mucci A, 1995. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 443–453.
- Zwicker J, Smrzka D, Himmler T, Monien P, Gier S, Goedert J L, Peckmann J, 2018. Rare earth elements as tracers for microbial activity and early diagenesis: A new perspective from carbonate cements of ancient methane–seep deposits. *Chemical Geology*, 501: 77–85.

(责任编辑: 谢树成)