

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2025.021>



纳米离子探针分析技术在地质微生物学和生物沉积学研究中的应用与展望

仇鑫程, 杨 浩, 郑子杰, 方 谦, 陈中强

中国地质大学(武汉)地质微生物与环境全国重点实验室, 湖北武汉 430078

摘 要: 纳米离子探针(NanoSIMS)技术具有高空间分辨率和高化学灵敏度的特点,是目前国际上最先进的原位微区分析手段之一.它能在纳米尺度上进行元素和同位素分布的原位分析,为揭示微生物与环境的相互作用提供了革命性技术;因此在地质微生物学和生物沉积学研究中展现出重要应用潜力甚至在某些方向的研究中不可或缺.本文在介绍 NanoSIMS 的工作原理基础上,综述了 NanoSIMS 技术在地质微生物学领域最前沿的重要应用,重点解剖其在现代微生物群落功能研究、深时碳酸盐矿物沉淀、生物地球化学循环、地球早期生命信号的识别以及地外生命探索等方面的应用实例.总之, NanoSIMS 技术的发展与应用推动了地质微生物学研究迈向更高空间分辨率的微观世界,为探索地球生命起源和地外星球宜居性提供了前所未有的机遇.同时,本文论述了 NanoSIMS 在样品制备、信噪比、定量分析等方面的挑战,并展望了该技术优化方向,如技术升级、多技术联用和算法改进等,希望为多学科原位微区分析提供重要技术支撑,并进一步推动地质微生物学和生物沉积学及相关交叉学科的发展.

关键词: 地质微生物; 纳米离子探针; 早期生命演化; 天体生物学; 微生物矿化; 地球化学循环; 现代微生物; 沉积学.

中图分类号: P579

文章编号: 1000-2383(2025)03-1220-14

收稿日期: 2025-01-03

NanoSIMS Techniques and Its Important Implications in Geomicrobiology and Biosedimentology

Qiu Xincheng, Yang Hao, Zheng Zijie, Fang Qian, Chen Zhong-Qiang

State Key Laboratory of Geomicrobiology and Environmental Changes, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430078

Abstract: NanoSIMS (nanoscale secondary ion mass spectrometry) technology, with its high spatial resolution and chemical sensitivity, demonstrates significant potential for implications in researches of geomicrobiology. This technology enables in-situ analysis of elemental and isotopic distributions at the nanoscale, offering a revolutionary tool for uncovering interactions between microorganisms and their environments. This article reviews the applications and advancements of NanoSIMS technology in the field of geomicrobiology. It provides a detailed overview of the principles of NanoSIMS and its applications in areas such as identifying biogenic minerals from ancient microorganisms, exploring extraterrestrial life, carbonate mineral precipitation, biogeochemical cycles, and functional studies of modern microbial communities. The development of NanoSIMS has propelled geomicrobiology towards greater precision and resolution, presenting unprecedented opportunities to study the origin of life, microbial activity in extreme environments, and global biogeochemical cycles. At the same time, this article identifies challenges

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 41930322, 42302347, 42472371).

作者简介: 仇鑫程 (1992-), 男, 博士, 工程师, 主要从事纳米离子探针在地质学、地球生物学等领域的开发与应用研究. ORCID: 0009-0005-3310-0571. E-mail: qxch0309@163.com

引用格式: 仇鑫程, 杨浩, 郑子杰, 方谦, 陈中强, 2025. 纳米离子探针分析技术在地质微生物学和生物沉积学研究中的应用与展望. 地球科学, 50(3): 1220-1233.

Citation: Qiu Xincheng, Yang Hao, Zheng Zijie, Fang Qian, Chen Zhong-Qiang, 2025. NanoSIMS Techniques and Its Important Implications in Geomicrobiology and Biosedimentology. *Earth Science*, 50(3): 1220-1233.

related to sample preparation, signal-to-noise ratio, and quantitative analysis, while also suggesting directions for optimization, such as technological upgrades, multi-technique integration, and algorithmic improvements. In the future, the continued evolution of NanoSIMS will provide critical support for investigating early life on Earth, global elemental cycles, and extraterrestrial life, further advancing geomicrobiology and its related interdisciplinary fields.

Key words: geomicrobiology; NanoSIMS; early life evolution; astrobiology; microbial mineralization; geochemical cycles; modern microbiology; sedimentology.

0 引言

在地球演化的长河中,微生物是地球生命的元老,主导了地球生命历史前5/6的时间.它们与环境的相互作用以及沉积过程贯穿了地球整个演化历史.近年来,随着学科的交叉融合,地质微生物学(Geomicrobiology)成为新兴起的地学分支学科,地质微生物学发展于20世纪末,是地质学与现代微生物学交叉融合的产物,主要研究内容是微生物与环境相互作用过程以及其在地质历史时期的演化规律,强调微生物在极端地质环境中的活动及其产生的地球化学记录(Lovelock, 1983;陈骏和姚素平,2005;谢树成等,2006;孙枢和王成善,2008;李文均和蒋宏忱,2018).微生物是地球上最早的生命形式,自37.5~42.8亿年前出现以来,广泛分布于各种地质环境中(Papineau *et al.*, 2022).从地质学角度看,微生物对地球化学过程具有改造和控制作用;从微生物学角度看,地球化学条件反过来也控制了微生物的生长和演化(李文均和蒋宏忱,2018).研究极端地质环境中(如极高温、高盐度等)的微生物及其地球化学记录,不仅拓展了人们对生命演化的认识,还揭示了微生物在生态系统和物质循环中的关键作用(陈骏和姚素平,2005;谢树成等,2012).生物沉积学则强调原生和后生生物诱导或直接参与的沉积过程,贯穿地球演化的整个历史(Chen *et al.*, 2017, 2019).

自新元古代晚期以来微生物至少经历了5次大爆发,分别发生于伊迪卡拉纪晚期、寒武纪、早志留世、晚泥盆世和早三叠世(Chen *et al.*, 2019).其后,由微生物主导的生物沉积系统向由后生生物主导的生物沉积体系过渡,这种生物沉积模式在显生宙大灭绝后尤为突出,比如,奥陶纪末、晚泥盆世法拉斯-法门期以及二叠纪末大灭绝后的时期.深时海洋中,微生物参与了碳、硫等元素的生物地球化学循环.例如,硫酸盐还原菌是海洋硫循环的主要参与者,其活动显著影响了硫同位素的分馏(Jørgensen *et al.*, 2019).

然而,由于微生物个体微小且形态简单,很难在岩石中形成化石,极大地限制了人们对地质历史时期微生物的研究.目前,一些高分辨成像技术(如扫描电镜和扫描电子探针)具备极高的空间分辨率,能够在一定程度上解决微生物岩中微小结构的观察问题.然而,这些技术的化学敏感度不足,难以满足亚微米尺度下形貌、元素和同位素的综合分析需求.相比之下,NanoSIMS(纳米二次离子质谱仪)以其独特的高化学敏感度和高空间分辨能力,成为解决这一问题的关键工具.目前,NanoSIMS已被广泛应用于比较行星学、地球科学、材料科学和生物医学研究中(李秋立等,2013;杨蔚等,2015).NanoSIMS在地质微生物学和生物沉积学上的应用标志着这些学科进入高精度和高分辨率的微观世界研究时代.这一技术不仅弥补了常规分析技术和方法的不足,还为研究现代和深时微生物与环境的相互作用和全球生物地球化学循环提供了革命性工具.

本文介绍纳米离子探针技术的基本概念、发展历史、工作原理,在此基础上系统介绍该技术在地质微生物学和生物沉积学研究中的重要应用,特别强调NanoSIMS技术在这些学科领域的重要进展,为学科发展提供新的思路,最终,为地质微生物学和生物沉积学的未来发展开拓新领域.

1 纳米离子探针技术

1.1 纳米离子探针简介

离子探针是二次离子质谱仪(Second Ion Mass Spectroscopy, SIMS)的简称.它在功能上与电子探针类似,以离子束代替电子束,以质谱仪代替X射线分析器.其工作原理是利用离子源产生的一次离子束轰击待测样品的表面产生二次离子(正、负离子),并利用质谱仪对这些离子进行分析,测量离子的质荷比和强度,从而确定固体表面所含元素的种类和数量,因此被称为二次离子质谱仪.它可以对能够在真空条件下保存的任何类型的固体材料(绝缘体、半导体、金属)进行微区原

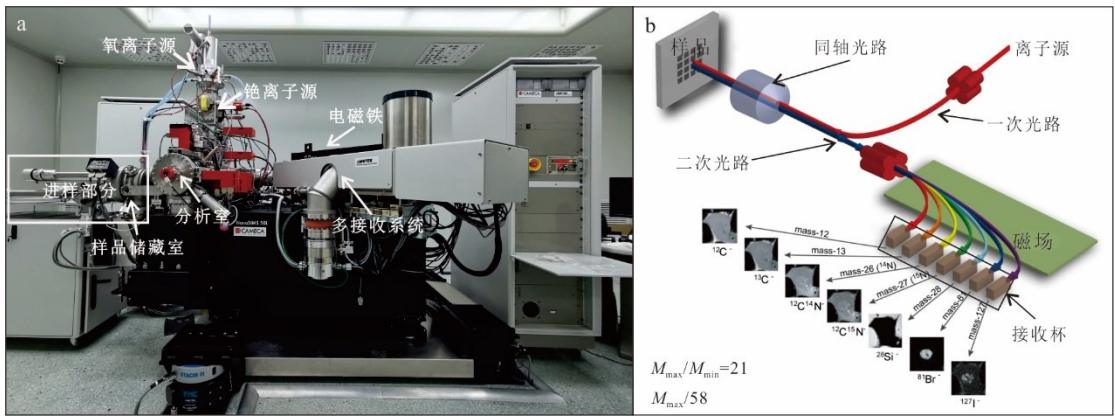


图1 CAMECA NanoSIMS 50L型纳米离子探针设备(a)及其结构示意图(b)

Fig.1 NanoSIMS (CAMECA NanoSIMS 50L) instrument (a) and the schematic diagram of the NanoSIMS 50L (b)
设备来自中国地质大学(武汉)地质微生物与环境全国重点实验室

位同位素和元素分析. 离子探针技术是高精度微区原位同位素(氢到铀及其以上除稀有气体外的所有元素和同位素)、痕量元素分析的最佳解决方案. 其中纳米离子探针是一款特殊的离子探针.

纳米离子探针的概念最初由法国巴黎第十一大学的 Slodzian 教授于 20 世纪 90 年代提出并进行设计(Schuhmacher *et al.*, 1999),其型号已由初期的 NanoSIMS 50(5 个离子检测器)发展到 NanoSIMS 50L(7 个离子检测器)以及最新的 NanoSIMS HR(一次束流最小可小于 30 nm).NanoSIMS 是一款独特的离子探针,具有高横向空间分辨率(小于 50 nm)以及非常低的本底的独特组合,可在高灵敏和高质量分辨的条件下对样品亚微米区域进行成分分析,一次最多可同时分析 7 个元素或同位素(许多元素的检出限低至 10^{-9} 级),也可通过扫描模式进行超高精细的微区同位素(或元素)成像.

1.2 NanoSIMS 工作原理

NanoSIMS 由 3 个部分组成,进样系统、离子光路系统以及质谱分析系统,采用全新的 Mat-tauch-Herzog 双聚焦磁场结构,具有非常宽的磁场半径(150~670 mm),可以同时接收质量数相差 21 倍的元素或同位素($M_{\max}/M_{\min}=21$),它配有两套离子源,分别是热电离铯离子源(Cs source)和射频氧离子源(RFO,图 1a).其光路系统包括一次光路系统、同轴光路系统和二次离子光路传输系统.因此,NanoSIMS 可用很高的灵敏度和质量分辨率对小于 50 nm 的微小区域进行成分分析,可以同时检测 7 个微量同位素或元素(图 1b).

纳米离子探针与传统 SIMS 的工作原理相似(图 2).传统离子探针的原理是利用离子源(Ion

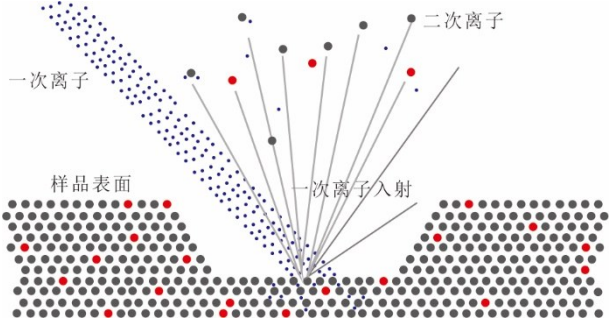


图2 离子探针的离子化原理示意
Fig.2 Schematic diagram of ionization principle of SIMS

Sources)产生的一次离子,加速形成能量为 1~20 keV 的一次离子束(Primary Ion Beam)轰击固体样品(Sample)表面,激发(溅射)出正、负二次离子(Secondary Ion Beam),再利用磁场(Magnet)分离具有不同质荷比的二次离子,然后用法拉第杯(FC)或电子倍增器(EM)测量它们的强度,最后通过测量值计算固体表面所含元素及同位素的丰度.

1.3 NanoSIMS 独特的功能和优势

相比传统大型离子探针,NanoSIMS 具有更高空间分辨和灵敏度的优势.与其他微束分析技术相比,比如扫描电镜(SEM)、电子探针(EPMA)、透射电镜(TEM)、大型离子探针(LG-SIMS)、飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)、激光剥蚀等离子体质谱(LA-Q/HR/MC-ICPMS)、显微红外光谱(FT-IR)、显微拉曼(Raman)等(图 3),NanoSIMS 在元素/同位素化学灵敏度和空间分辨率方面均占据明显优势,与原子探针技术(APT)相比,虽然空间分辨不如后者,但却具有更高的元素灵敏度,使其能够在纳米尺度上对样品微区内的元素和同位素分

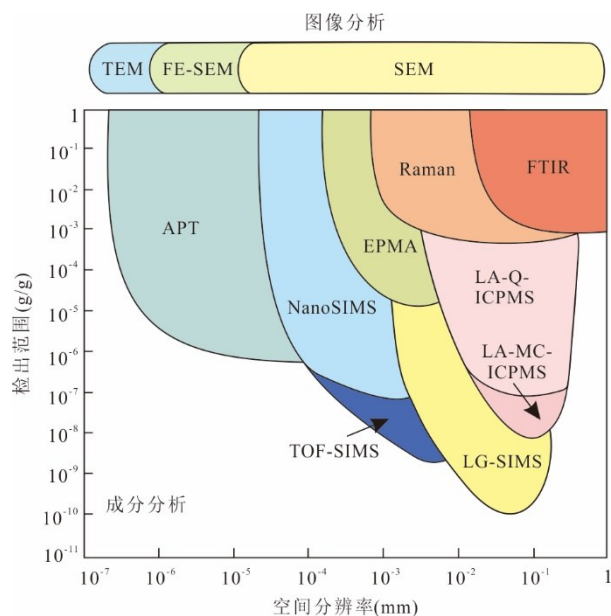


图3 常见原位分析技术的空间分辨率和探测范围

Fig.3 Spatial resolutions and detection ranges for common in-situ analysis techniques

SEM. 扫描电镜; FE-SEM. 场发射扫描电镜; TEM. 透射电镜; FT-IR. 傅里叶变换红外光谱; Raman. 拉曼光谱; EPMA. 电子探针; LA-Q-ICPMS. 激光剥蚀-四级杆等离子体质谱; LA-MC-ICPMS. 激光剥蚀-多接收器等离子体质谱; LG-SIMS. 大型离子探针; NanoSIMS. 纳米离子探针; TOF-SIMS. 飞行时间二次离子质谱离子探针; APT. 三维原子探针. 修改自 Li and Li (2016)

布进行原位分析和成像,是目前全球唯一能够实现痕量元素和同位素成像并且分辨率低至50 nm的原位微区分析精密仪器(陈意等, 2021)。

NanoSIMS超高的空间分辨率和传输率主要取决于其特有的同轴光路设计. 同轴光路包括EOW、EOP、EOS、D1和L4浸没透镜组合(图4). 它是一次离子束和二次离子束共用同一条离子光路,即一次离子束垂直轰击样品表面,随即产生的二次离子束会经过同样的光路被引出,其离子传输效率比传统SIMS一次离子束斜向入射样品表面的方式高得多(杨蔚等, 2015). 因此,同轴光路的设计大大缩短了透镜和样品表面的距离,样品与透镜的距离为0.4 mm. 根据离子光学原理,像距的缩短可以大大降低一次离子束到达样品表面的束斑大小,最小尺寸为50 nm以下;因此, NanoSIMS在性能上的最大优势在于横向上的高空间分辨率. 同时,浸没透镜组合可以有效地将轰击过程中散射的二次离子进行汇聚并引出,大大提高二次离子传输效率.

NanoSIMS主要有两个功能,一是进行微米到亚微米尺度的原位高精度同位素分析;二是同时开

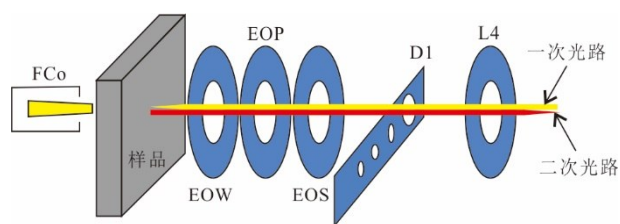


图4 纳米离子探针同轴光路示意

Fig.4 Schematic diagram of coaxial lens of NanoSIMS

展7种元素和同位素分析和成像,空间分辨达50 nm. 该技术为空间科学、生命科学、地球科学和材料科学等领域的基础研究提供了全新的技术支撑,特别是在地质微生物学和生物沉积学领域尤为突出. 纳米离子探针技术为地球早期生命信号的甄别、地外生命探索、微生物诱导/参与的生物沉积过程、微生物在地球化学循环中的作用以及现代地质微生物群落功能的识别等领域提供了直接有效的新证据.

2 地球早期生命信号的甄别

地球生命起源一直是现代自然科学尚未解决的重要科学课题之一,也是全球科学界关注的焦点. 前人对距今约30亿年及以前的太古宙-冥古宙生命形式的甄别一直存在争议(Altermann *et al.*, 2003; Moorbath, 2005; Brasier *et al.*, 2006), 主要由于地质条件和岩石保存的限制,地球早期生物的躯体和生物标记物难以被保存下来. 特别是,早期生命以微生物为主,它们易受变质作用影响而分解,在地层中存留的化石或生命信号非常稀少和微弱,常规分析手段难以甄别. NanoSIMS具有高空间分辨率和高化学灵敏度的优势,能够在亚微米尺度上精确观测岩石样品中碳(C)、氮(N)、氧(O)、磷(P)和硫(S)等与生命相关元素的分布,并揭示早期生命与环境的相互作用信息,为解读地球早期生命和环境演化提供了技术支撑.

利用NanoSIMS甄别太古代微生物化石的真假就是一个典型案例, Oehler *et al.* (2010)利用NanoSIMS对太古代Farrel石英岩组合中的球形和纺锤形微体化石的同位素组成进行了详细分析,成功绘制了碳、氮、硫、硅和氧的纳米级二次离子分布图(图5). 研究表明,这些太古代的微结构代表了当时微生物躯体的残留物,为寻找地球早期生命信号提供一个新的窗口,从而提高了人们对太古代生物多样性的认识(Oehler *et al.*, 2010).

此外,石墨的主要成分是碳,碳是生命元素的

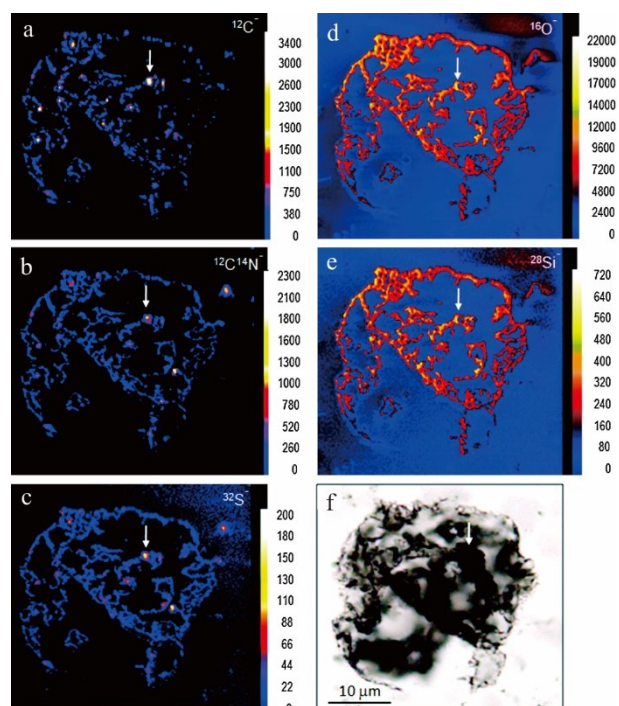


图5 太古代Farrel石英岩中一个大球体的NanoSIMS元素分布图

Fig.5 NanoSIMS element maps of a large spheroid in chert from the Farrel quartzite

a~e. NanoSIMS元素分布图($^{12}\text{C}^-$)、氮($^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$)、硫($^{32}\text{S}^-$)、氧($^{16}\text{O}^-$)以及硅($^{28}\text{Si}^-$),离子强度的变化由校准条显示,颜色越亮表示强度越高; f. 球体在透射光下的光学显微照片;白色箭头指的是具有较高的 $^{12}\text{C}^-$ 、 $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$ 、 $^{32}\text{S}^-$; a~f中比例尺一致;图片来源于Oehler *et al.* (2010)

重要组成部分.它在太古代、冥古代的地层广泛分布,容易和代表生命信号的有机碳相混淆.然而,石墨中的碳可能受到变质作用或多种非生物过程的影响,比如,高级变质作用会导致生物有机碳失去杂原子(如H、N、O、S),同时轻质量的同位素(如 ^{12}C 和 ^{14}N)出现亏损,最终形成同位素值偏重的残余石墨碳.因此,区分石墨碳的非生物和生物成因及其有机分子来源,成为识别地球甚至地外早期生命痕迹的关键科学问题.研究人员结合NanoSIMS、拉曼光谱(Raman)、自动矿物分析仪(TIMA)和双束电镜/透射电镜(FIB-SEM/TEM)等技术,对来自加拿大Saglek-Hebron地区的冥古代变质沉积岩(约38亿年)进行了系统岩相学和地质微生物学研究.结果表明,尽管当时不同结晶度的石墨碳具有相对负的碳同位素值,但它们是非生物过程的产物.该研究为深入理解变质作用对原始有机碳保存的影响提供了重要洞见,同时揭示了地球早期碳的地质转化及其在生物地球化

学循环中的作用,提高了人们对地球早期矿物与生命协同演化过程的认识(Guo *et al.*, 2024).

总之,NanoSIMS正在被用来揭示地球远古时期细胞碎片的特征,为揭示早期生命的痕迹提供技术支撑.

3 地外生命探索

近年来,天体生物学迅猛发展,从早期的地外生命探索到以生命起源、宜居环境以及生命-环境协同演化为主的综合研究是主线(林巍等,2022).其中,对地外生命的探索一直是现代科学中最引人注目且具有深远意义的研究领域之一.无论是太阳系内的火星、木卫二(Europa)、土卫二(Enceladus)等潜在宜居天体(Lopes *et al.*, 2013; Postberg *et al.*, 2018; Hansen *et al.*, 2021; Jia and Kivelson, 2021),还是更遥远的系外行星,寻找生命迹象和确认宜居性是科学家们孜孜以求的目标.然而,地外生命的探索充满技术挑战,科学家们逐渐认识到地外生命探测需要建立一个以超级原位微区技术为基础的研究体系(Green *et al.*, 2021).此外地外样品研究的主要难点在于样品稀少,常规分析手段难以获得有效信息.探索地外生命与研究地球早期生命有相似之处,尤其是在区分生物与非生物成因矿物方面.NanoSIMS成为不可或缺的手段.因此,NanoSIMS技术为探索地外生命、评价天体宜居性提供了强有力的技术支撑.

比如,Tissint陨石是全球第5块降落型火星陨石,于2011年7月降落在摩洛哥沙漠里.由于降落型陨石非常新鲜且回收较快,极大地降低了地球有机质的污染,为研究火星古环境乃至探索可能存在的火星生命痕迹等提供了重要的材料.科学家们利用NanoSIMS对熔脉里面碳颗粒进行了氢同位素分析,发现氢同位素比地球上有机质的氢同位素重很多,因此,它们应该不是地球上的物质;相反,这种同位素值非常重的氢,是火星物质标志性的特征.激光拉曼光谱分析证实它们是不可溶的干酪根型有机碳,类似于地球上的煤,其中的一部分已经转变成了金刚石.这类有机碳颗粒富含氢、氮、氧、硫等元素(图6),与煤相似,完全不同于几乎由纯碳组成的石墨(Lin *et al.*, 2014).

利用NanoSIMS测定的碳同位素值也是一个甄别生命信号的重要手段.一般来说,生物成因的碳颗粒具有比较“轻”的碳同位素组成;非生物成因的碳颗粒则具有比较“重”的碳同位素值.Tissint火星陨石中碳颗粒具有非常轻的碳同位素组成,与火星

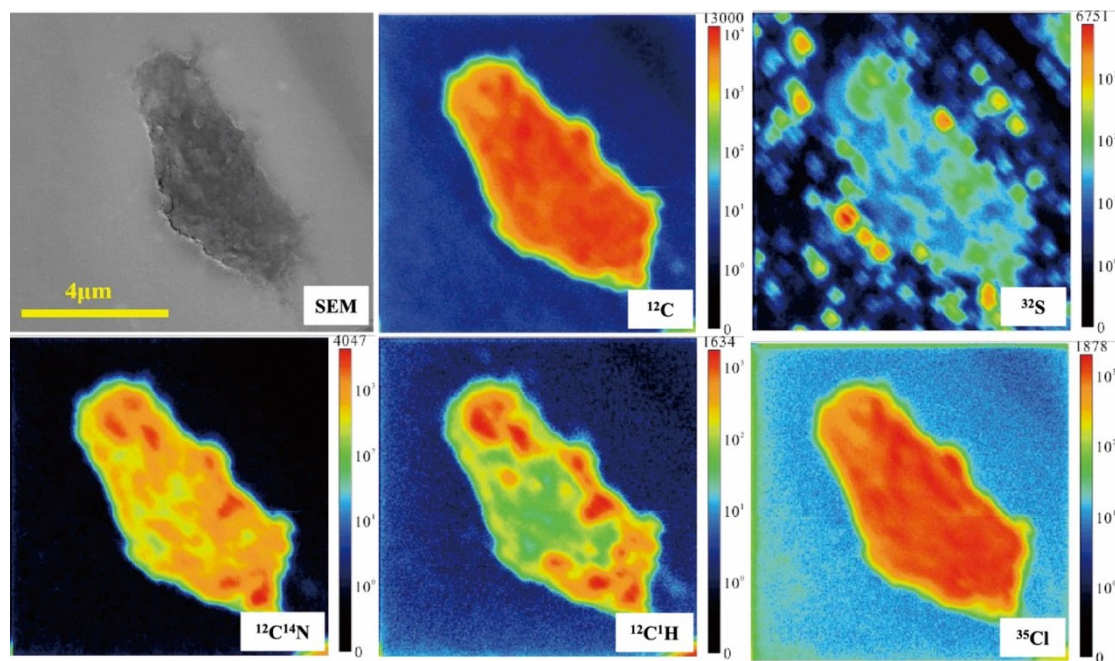


图6 Tissint火星陨石中熔脉里面有机碳颗粒NanoSIMS成像

Fig.6 NanoSIMS ion maps of organic carbons entrained in shock-melt veins of the Tissint meteorite

分析包括碳(C)、氢($^{12}\text{C}^1\text{H}^-$)、氮($^{12}\text{C}^{14}\text{N}^-$)、硫(S)、氯(Cl),离子强度的变化由校准条显示,颜色越亮表示强度越高.图片来源于Lin *et al.* (2014)

大气二氧化碳之间的差别,类似于地球上有机质与地球大气二氧化碳之间的差别(Lin *et al.*, 2014).特别是,火星陨石碳颗粒富含轻的碳同位素,说明它们可能与生命过程有关,暗示火星曾经有过生命活动.

4 微生物诱导/参与的生物沉积过程

微生物诱导或者直接参与是现代和深时生物沉积过程中最常见的现象之一.微生物岩是其产物之一,它们是由微生物群落通过代谢活动诱导或直接参与碳酸盐矿物的沉淀而形成的碳酸盐岩,广泛分布于当代环境和地球早期的地层记录中.特别是,微生物岩可能是地球早期生物群落聚集体的最常见形式之一,因此,研究它们的生物成因和保存过程对理解地球早期生物与环境相互作用具有重要意义.

现代微生物岩以叠层状和凝块状为主,是微生物群落与环境相互作用形成的生物沉积建造(Burne and Moore, 1987).其中,叠层石的最早记录可追溯至约 34.5 亿年前(Walter *et al.*, 1980; Allwood *et al.*, 2006).在太古代时期,微生物通过代谢活动可以改变周围海洋环境的化学条件,导致碳酸钙等矿物的沉淀,而形成微生物礁建造.然而,由于微生物的个体微小且形态简单,其躯体成分易于分

解,因而实体化石难以保存,这给研究地质历史时期的生物沉积结构带来了很大的挑战(Schopf, 2006).特别是,碳酸盐颗粒的矿化作用和次生生长常常会抹去微生物的痕迹,因此,古代叠层石的生物生长过程和机制通常需要比较现代样品的宏观形态来推断,很难获得直接证据.然而研究表明,一些非生物过程也能形成与古代叠层石类似的结构(Grotzinger and Rothman, 1996; McLoughlin *et al.*, 2008),这对某些古代叠层石的生物成因提出了质疑,并激发了研究者寻找更直接、可靠的生物成因证据.这时,NanoSIMS的重要性得以显现,它能够重现微生物岩中极细微的岩组结构,展示有机质、矿物和微生物代谢残留的形貌和同位素组成特征.这些信号特征可能在现代和古代微生物岩中都被保存下来.

4.1 现代微生物岩形成过程剖析

NanoSIMS以亚微米的空间分辨率分析矿物表面的元素分布,从而揭示微生物在矿化作用中的具体过程.例如,微生物通过分泌有机酸溶解碳酸钙,释放的钙离子随后与微生物代谢产生的碳酸根结合,沉淀出碳酸钙矿物.NanoSIMS离子图像详细解析了蓝藻三毛菌和鞘的元素分布,揭示了微生物代谢与矿化作用的复杂关系(图7).同时,NanoSIMS也提供高分辨率的化学分析方法(比如同位素比值),使我们能够在微观尺度上解析微生物活动的

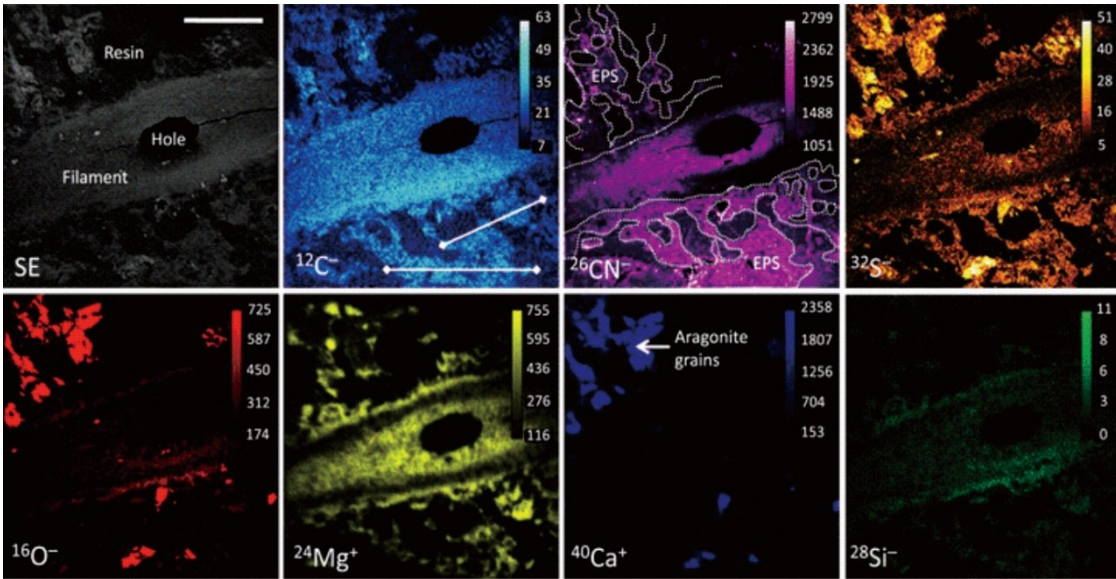


图7 现代微生物岩中丝状蓝藻的NanoSIMS离子图像

Fig.7 NanoSIMS ion images of the filamentous cyanobacterium

图中显示碳($^{12}\text{C}^-$)、氮($^{26}\text{CN}^-$)、硫($^{32}\text{S}^-$)、氧($^{16}\text{O}^-$)、镁($^{24}\text{Mg}^+$)、钙($^{40}\text{Ca}^+$)和硅($^{28}\text{Si}^-$)的分布,以及扫描电镜电子图像(SE).图像展示鞘(sheath)的纵向截面,鞘外被胞外聚合物(EPS)包围(在 $^{26}\text{CN}^-$ 图像中由虚线圈出的亮区表示).离子强度的变化由校准条显示,颜色越亮表示强度越高.文石颗粒与EPS紧密关联.比例尺为20 μm .图片来源于 Wacey *et al.*(2010)

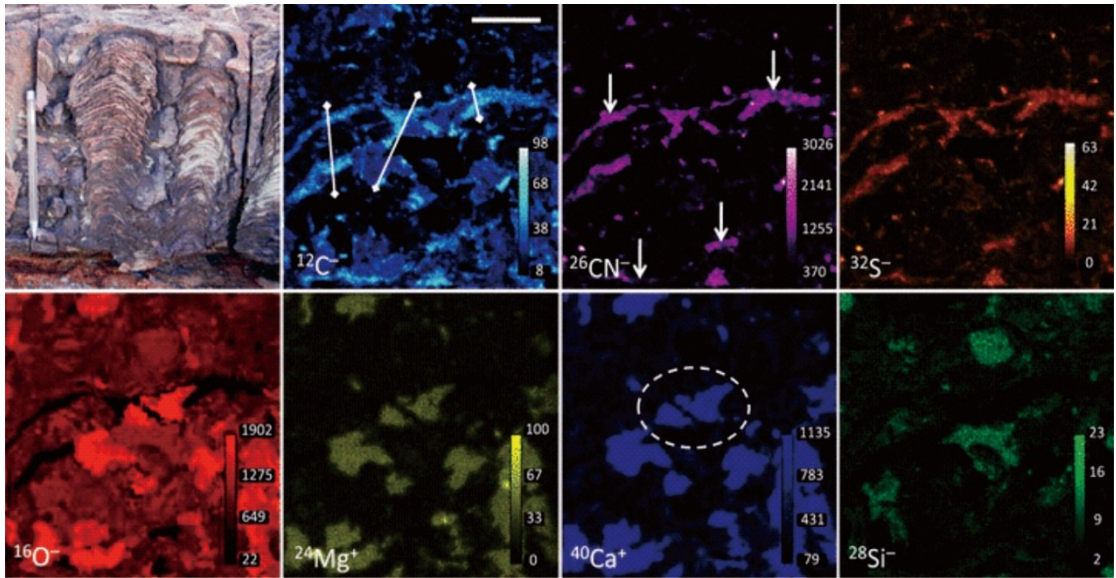


图8 西澳大利亚约27亿年前Tumbiana组微生物岩的NanoSIMS离子图像

Fig.8 NanoSIMS ion images of a microbialite from the ~2 720 Ma Tumbiana Formation, Western Australia

图中展示碳($^{12}\text{C}^-$)、氮($^{26}\text{CN}^-$)、硫($^{32}\text{S}^-$)、氧($^{16}\text{O}^-$)、镁($^{24}\text{Mg}^+$)、钙($^{40}\text{Ca}^+$)和硅($^{28}\text{Si}^-$)的分布.左上角为微生物岩的野外照片.样品中未发现微化石,但离子图像($^{12}\text{C}^-$ 、 $^{26}\text{CN}^-$ 和 $^{32}\text{S}^-$,以及 $^{16}\text{O}^-$ 的反相关)突显贯穿图像中心和底部的有机物(在 $^{26}\text{CN}^-$ 图像中用箭头标出).离子强度的变化通过校准条表示,颜色越亮表示强度越高.此外,图像中同时存在碳酸钙和硅质颗粒,中心部分出现有机物可能捕获碳酸盐颗粒的现象(在 $^{40}\text{Ca}^+$ 图像中用圆圈标出).离子图像的比例尺为10 μm ;野外照片中铅笔的长度为15 cm.图片来源于 Wacey *et al.*(2010)

化学痕迹.比如,NanoSIMS可以清晰地重建蓝藻鞘、胞外聚合物(EPS)和矿化产物之间的空间和化学组成上的相关性.EPS在蓝藻矿化过程中扮演关键角色,为矿物沉淀提供模板,并捕获颗粒物.通过元素丰度和同位素组成分析,研究者能够更可靠地在早期地质记录中甄别生物参与诱导的痕迹特征,从而更好地理解地球早期生命与环境的协同演化特征以及早期地球宜居性如何建立(Wacey *et al.*, 2010).

4.2 古老叠层石中的微生物活动踪迹

澳大利亚古元古代 Tumbiana Formation (~27.20亿年前)地层中保存有完美的叠层石,利用 NanoSIMS 对其离子成像,显示强烈的碳(C)、氮(N)、硫(S)信号,其中部和底部具有明显的层状结构.氧(O)、钙(Ca)、镁(Mg)、硅(Si)的分布模式与 C、N、S 相反,清晰地区分了有机物与矿物基质(如方解石)分布范围.硅(Si)的广泛分布表明部分原始碳酸盐结构发生了硅化作用(Wacey *et al.*, 2010).与产自西澳大利亚州 Lake Clifton 微生物岩的 NanoSIMS 离子图像几乎一致(图8),被认为是有机碳的残留痕迹,应该与微生物活动或代谢作用相关.

古老的叠层石中多种元素离子分布模式与现代微生物样品(如丝状结构)中的离子分布特征非常相似.但是,类似的 C、N、S 富集也可能出现在非生物过程的产物中,比如,在热液脉中,碳、氮和硫可能通过高温反应而生成“有机复合体”.这些反应生成的“有机复合体”可能与微生物代谢活动产生的有机物表现出类似的元素同位素分布特征.不过,叠层石的沉积环境通常为湖泊或浅海,且受热液活动的影响较小,因此,它们的有机物中 C、N 和 S 的非生物富集可能性较低.此外,元素同位素分布与层状结构的复杂形态相吻合,即根据离子浓度恢复微生物躯体或其活动痕迹,这些特征通常被认为是微生物或其代谢活动的标志,从而揭示样品中的 C、N 和 S 信号很可能是当时微生物残留下来的.

总之, NanoSIMS 分析技术可以从元素离子分布的细节中挖掘关于早期生命和地质环境的线索.尽管无法单独通过元素同位素数据完全排除非生物成因,但结合环境背景和宏观形态学特征,这些数据为生物成因提供了有力的支持.另外,通过纳米到微米尺度上积累更多关于非生物成因的“有机复合体”的化学数据(包括 C、N、S 的比例及其同位素比值),可以更明确地区分生物成因的有机物和非生物成因的“有机复合体”.最终, NanoSIMS 技术不但为研究地球早期生命的痕迹提供重要窗口,同时也可帮助我们正确理解生物与非生物作用如何在沉积记录中交织在一起的过程和机制.

5 微生物在地球化学循环中的作用——以硫同位素为例

微生物在地球化学循环中扮演了至关重要的角色,特别是在碳、氮、硫、磷等多种元素的生物地

球化学循环中.以硫同位素为例,它可以反映硫循环中微生物的作用,并提供关于地球早期环境和生态系统演化的重要信息.硫循环主要涉及硫在不同氧化态之间的转化,这些过程主要受到微生物代谢活动的强烈控制(常华进等, 2009; Jørgensen *et al.*, 2019).微生物在还原硫酸盐时,优先利用轻的 ^{32}S ,导致还原产物(如硫化物)中 ^{32}S 富集,而残留硫酸盐中 ^{34}S 富集,这种分馏效应通常可以达到 10‰~70‰,远大于非生物过程的同位素效应,因此,可通过同位素分馏信息推断硫循环的速率和路径(Canfield, 2001; Jørgensen and Kasten, 2006; Jørgensen *et al.*, 2019).

沉积物中以黄铁矿形式存在的硫化物在地质时间尺度上非常稳定,其硫同位素信息可以追踪地球早期微生物代谢的特征及其对硫循环的贡献.黄铁矿形成后,其硫同位素组成($\delta^{32}\text{S}$)固定,不会与还原态硫交换,因此埋藏黄铁矿的 $\delta^{32}\text{S}$ 能够反映其形成时的硫同位素环境(Raven *et al.*, 2016).根据形态,黄铁矿可分为晶体黄铁矿、不规则黄铁矿和草莓状黄铁矿.传统硫同位素研究主要基于全岩黄铁矿的含量和同位素组成.然而,沉积岩中黄铁矿的来源复杂,全岩的硫同位素信号往往受到成岩和分析过程的显著影响,导致硫同位素数据可能呈现混杂的信号,而非沉积环境中海水的原始记录(Thomazo *et al.*, 2016; Harazim *et al.*, 2020; Pasquier *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021).这种局限性使得通过全岩硫同位素分析很难准确判定微生物在海洋硫循环中的生物作用.草莓状黄铁矿因其形成时间短,硫同位素直接反映当时环境特征,且与硫酸盐还原菌等微生物活动密切相关,因此成为研究微生物硫循环的理想载体.其独特的同位素组成能够为硫酸盐还原过程及其微生物机制提供关键信息.然而,草莓状黄铁矿颗粒通常小于 5 μm ,常规分析技术难以准确测定其硫同位素值.相比较而言, NanoSIMS 技术为高精度、超高空间分辨率的原位硫同位素分析提供了有效解决方案. NanoSIMS 具有小于 2 μm 的横向分辨率(Zhang *et al.*, 2014),能够满足草莓状黄铁矿及其他微米尺度黄铁矿的原位同位素分析需求.利用 NanoSIMS 离子图像分析技术,可以将硫化物硫同位素分析空间分辨率提升到微纳尺度(1 μm ~100 nm),利用该方法可以进行原位硫同位素的点测试,可以实现空间分辨率 1~2 μm 时分析精度 0.5‰(1SD),当空间分辨率达

100 nm 时,分析精度约为 1‰(1SD),该技术体系突破了常规分析方法的局限,为再现微生物硫循环过程提供了全新视角(郝佳龙等, 2024). NanoSIMS 硫同位素分析技术是追踪生物黄铁矿化不同阶段的理想工具,能够提供有关硫酸盐还原速率、沉积条件和全球硫循环的关键信息(Lin *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2021; Marin-Carbonne *et al.*, 2022; Bryant *et al.*, 2023; Halevy *et al.*, 2023).

Wang *et al.* (2021) 利用 NanoSIMS 技术分析了埃迪卡拉地层中的晶体黄铁矿和草莓状黄铁矿的硫同位素并与地层中全岩硫同位素值进行了对比研究,结果显示原位硫同位素分析结果与全岩硫同位素值存在显著差异,不同形态黄铁矿的硫同位素组成也存在明显差异. 草莓状黄铁矿的硫同位素值更低,可能与微生物的地质过程有关. 此外, NanoSIMS 分析还发现单颗粒自形或半自形黄铁矿内部存在极端的硫同位素差异,强调了黄铁矿生长过程中微环境的快速变化和硫来源的复杂混合机制(Hu *et al.*, 2025).

Marin-Carbonne *et al.* (2022) 对高盐泻湖(古巴 Cayo Coco)和碱性火山口湖(墨西哥 Atexcac)中微生物岩的草莓状黄铁矿和微黄铁矿(直径 $< 2 \mu\text{m}$)的硫同位素进行原位微区分析,发现这两种黄铁矿的形成与硫酸盐还原菌的活动密切相关. 其中,微黄铁矿记录的硫同位素分布表明,硫化物氧化过程可能发生在微米尺度的微生物诱导过程中,进一步证明微黄铁矿能够捕获微生物硫循环的信号. 黄铁矿的硫同位素组成主要反映了微生物诱导的局部微环境,凸显其作为微生物活动标志物的潜力. 同时, NanoSIMS 技术能够识别出不同沉积环境中硫同位素分馏机制的差异,从而反演沉积过程中微生物硫循环的模式(仇鑫程, 2022). 因此, NanoSIMS 技术可以准确捕获微生物参与的生物化学循环过程. 特别是,对微米尺度的黄铁矿进行原位分析,避免全岩混杂信号的干扰,可揭示黄铁矿形成过程中微环境的动态变化以及硫循环过程中不同来源的混合机制,并在多样化的沉积环境中识别硫同位素的微小变化,为探索全球硫循环的多样性提供重要依据.

微生物通过代谢活动深刻影响着地球硫循环, NanoSIMS 技术不仅提升了硫同位素研究的精度,为研究黄铁矿形成机制、沉积环境及微生物硫循环模式提供了全新视角. 从古代叠层石到现代盐沼,再到地球早期大气氧化还

原条件的重建, NanoSIMS 技术的应用拓宽了我们对地球历史及其微生物活动的理解.

6 现代地质微生物群落功能的识别

现代地质微生物广泛分布于地壳、沉积物和极端环境中,其代谢活动驱动着地球重要的地球化学循环过程,如碳、氮、硫、铁等元素的循环. 深入研究微生物群落功能及其代谢行为对理解地质过程具有重要意义. 然而,微生物群落的功能研究面临复杂性和微观尺度的挑战,常规技术方法难以精确解析单个微生物或局部群落的代谢行为和生物沉积过程. 现代地质微生物学研究与地质时期微生物的研究存在显著差异. 前者通常采用分子生物学方法,例如对核酸(RNA、DNA)和蛋白质的分析,极大地丰富了对微生物多样性的认识. 然而,分子生物学研究通常在高度控制的实验室条件下进行,可能忽略了自然环境中的复杂因素. 这种脱离生态和环境背景的研究方法难以准确预测基因或分子在自然环境中的实际功能与影响. 地质微生物学更加注重微生物与地质环境的相互作用,重点研究微生物在环境中的功能性表现,量化其在生物地球化学过程中的作用(胡行伟等, 2013; Mayali, 2020). 近年来,结合稳定同位素和放射性同位素标记技术, NanoSIMS 以其单细胞水平的高精度分析能力(Steinhauser *et al.*, 2012),在复杂环境样品中的微生物群落研究中展现出独特优势.

NanoSIMS 具有分析单个细胞生态生理学作用的能力,包括低丰度和低活性微生物, Musat *et al.* (2008) 利用卤素原位杂交-二次离子质谱(HISH-SIMS)联用技术,对环境中的单个微生物细胞的代谢活动进行系统发育鉴定和定量,分析了寡营养半封流卡达钮湖(瑞士分层湖泊)的厌氧光合细菌奥氏着色菌(*Chromatium okenii*)、闪囊菌(*Lamprocystis purpurea*)和泥生绿菌(*Chlorobium clathratiforme*)的单个细胞对碳($\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$)和氮($^{15}\text{NH}_4^+$)的吸收. 在原位光照和温度条件下加入 ^{15}N 标记的铵和 ^{13}C 标记的碳酸氢盐后,将取自 11.5 m 深度的水样品进行培养分析(图 9a~9c). 研究结果表明,同一物种的单个细胞之间的代谢率差异很大,环境中的微生物种群是异质的,由生理上的不同个体组成. 此外, *C. okenii* 是最不丰富的物种,约占总细胞数的 0.3%,贡献了系统中铵总吸收量的 40% 以上和碳总吸收量的 70%,从而强调了数量上不显眼的微生物可以

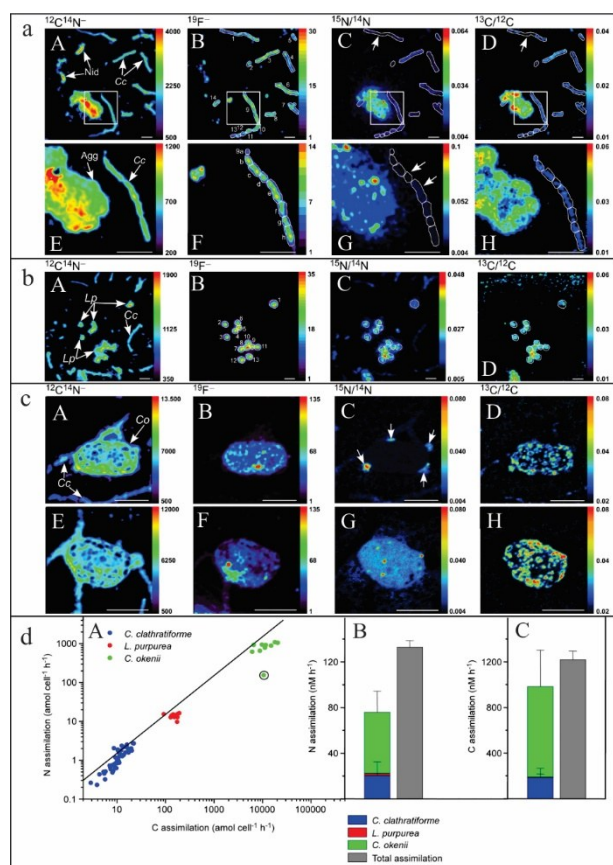


图9 单个细胞对碳($\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$)和氮($^{15}\text{NH}_4^+$)的吸收平行二次离子图像(a~c),以及 *C. clathratiforme*, *L. purpurea*, and *C. okenii* 单个微生物细胞代谢活动中对碳和铵的吸收定量统计(d)

Fig.9 Parallel secondary ion images of ^{15}N -ammonium and ^{13}C -inorganic carbon uptake by individual microorganism cells (a~c), and ammonium versus inorganic carbon uptake by individual *C. clathratiforme*, *L. purpurea*, and *C. okenii* cells (d)

a(A~H)主要为 *C. clathratiforme* 细胞, b(A~D)主要为 *L. purpurea* 细胞, c(A~H)主要为 *C. okenii* 细胞. Cc代表 *C. clathratiforme*, Lp代表 *L. purpurea*, Co代表 *C. okenii*, Nid代表未鉴定微生物, Agg代表为未鉴定的细菌的集合体, 比例尺 $5\ \mu\text{m}$; d(A)中该线代表 Redfield 理论中海洋浮游植物的碳氮比约为 6.6, 并对总铵的贡献, d(B)为对总铵的贡献, d(C)为每个族群对系统中总溶解无机碳吸收的贡献. 修改自 Musat *et al.* (2008)

在环境中的氮和碳循环中发挥重要作用(图9d). 通过引入这种对单个细胞生态生理作用的量化方法, 开辟了环境微生物学研究的各种可能性, 特别是提高了检查单个细胞生态生理作用的能力, 包括那些数量较少和活性较低的微生物. NanoSIMS将同位素培养实验和系统发育标记(光学显微镜中的原位、元素或荧光)相结合, 让微生物学家无需培养即可量化个体微生物在其环境中的代谢活性和相互作用.

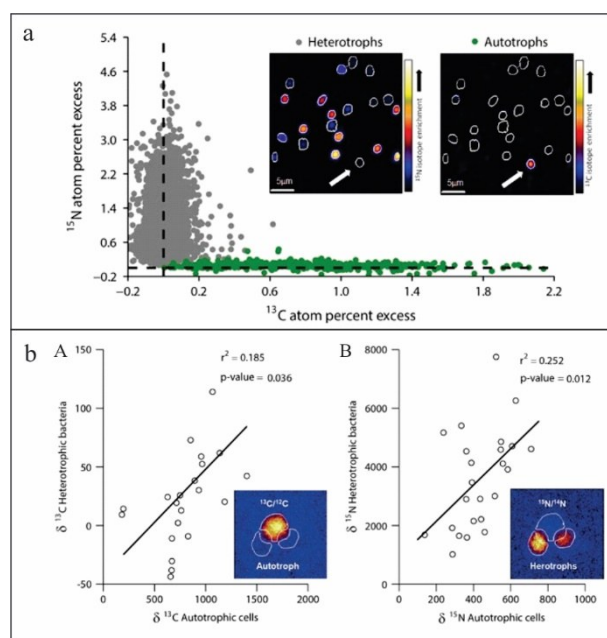


图10 利用同位素标记的 ^{13}C 碳酸氢盐(bicarbonate)和 ^{15}N 亮氨酸(leucine)培养的微生物细胞中 ^{13}C 和 ^{15}N 同位素富集的对比(a), 浮游植物细胞与附着的细菌细胞的 ^{13}C 掺入率之间呈正相关(b-A), 细菌与附着的浮游植物细胞的 ^{15}N 掺入率之间呈正相关(b-B). 修改自 Arandia-Gorostidi *et al.* (2017)

Fig.10 Comparison between ^{13}C and ^{15}N isotopic enrichment for all analyzed microbial cells incubated with ^{13}C bicarbonate and ^{15}N leucine (a). Positive correlation between the ^{13}C incorporation rates of phytoplankton cells and those of their attached bacterial cells, analyzed with a smaller raster for one of the replicates of the warm incubations (b-A). Similar positive correlation between the ^{15}N incorporation rates of bacteria and those of the phytoplankton cells to which they were attached (b-B). Modified by Arandia-Gorostidi *et al.* (2017)

图a中虚线为同位素天然丰度, 每个点代表一个微生物细胞, 通过整合 NanoSIMS 图像中定义的感兴趣区域的像素获得富集程度. NanoSIMS 富集程度图像显示已鉴定的异养生物(Heterotrophs)和一个自养生物(Autotroph, 白色箭头所指)

NanoSIMS还可以用于量化自由活细胞以及浮游植物细菌聚集体对碳和氮的吸收, 这对于了解它们对预计的海洋变暖的反应至关重要. 研究人员使用稳定同位素标记的底物(对自养生物使用 $^{13}\text{CO}_2$ 气体, 对异养生物使用 ^{15}N 亮氨酸), 在温度不断升高的条件下原位培养海水样品. NanoSIMS 分析统计表明(图10), 温度升高使总固碳量增加了50%以上, 其中有一小部分(但较重要)在12 h内转移到异

养生物中,细胞间的附着使异养细菌的二次碳吸收量增加了一倍,而自养生物的二次氮掺入量则增加了 68%。加温使浮游植物的丰度增加了 80%,使浮游植物转移到细菌的碳总量增加了 17%,细菌转移到浮游植物氮总量增加了 50%。研究结果表明,浮游植物细菌附着为营养物质掺入提供了一种生态学优势,表明这种互补关系似乎随着温度的升高而增强 (Arandia-Gorostidi *et al.*, 2017)。

NanoSIMS 结合同位素标记等手段,还可以有效地识别出古菌的生理功能。比如,日本研究团队利用 NanoSIMS 技术,通过 ^{13}C 和 ^{15}N 标记的氨基酸混合物,培养了一株从深海底泥中分离的高度纯化的阿斯加德古菌(历时 12 a)。研究证实阿斯加德古菌具有共生降解 10 种氨基酸和多肽的能力,并提出了“纠缠-吞噬-内生”模型,解释了真核生命起源的新假说 (Imachi and Nobu, 2020)。Wu *et al.* (2024) 利用鸡尾酒分离法,首次纯化培养非广古菌门-Verstraetearchaeota(佛斯特拉门)古菌,并获得单一纯培养物 *Methanosuratincola petrocarbonis* LWZ-6。通过 ^{13}C 同位素标记培养、纳米离子探针和膜脂分析,证实了该古菌具有氢依赖代谢甲基化合物产甲烷的生理功能,但不具有发酵生长能力。

总之, NanoSIMS 为现代微生物学研究提供了独特的技术手段,为研究微生物生态学提供了新的机遇。它在揭示微生物的代谢活动、环境适应和生物地球化学循环中的作用具有不可替代性。然而,单细胞技术对样品制备要求较高,且分析速度较慢。高灵敏度的同时,需要克服信号噪声和环境干扰。单细胞水平的高分辨数据难以直接扩展到群落和生态系统水平,需要开发多尺度整合方法,将单细胞数据与宏观生态学模型相结合。这将有利于探索厌氧光合细菌在极端环境(如深海热液、地下岩石圈)中的代谢行为,研究其在生命起源和地球化学循环中的作用。

7 未来展望

NanoSIMS 能够在亚微米级空间尺度上对样品的元素和同位素分布进行成像和定量分析,是研究微生物代谢过程、矿物-微生物相互作用、生物成矿和沉积过程以及各种古环境指标循环过程的重要研究技术手段,为探索地球早期生命痕迹、天体宜居性、微生物诱导/参与沉积机制以及全球生物地球化学循环提供了革命性的技术支撑。NanoSIMS

虽然具有高空间分辨率,但其信噪比在极高分辨率条件下往往受到限制,导致微小区域内的定量分析精度降低。对于微小的微生物或纳米级矿物颗粒,复杂的信号干扰可能掩盖真实的化学或同位素分布信息。它也对样品表面的平整度和洁净度有较高要求。此外,地质微生物系统通常包含复杂的元素和同位素组成,元素间的干扰效应会影响定量分析的准确性。特别是,二次离子可能因基质效应而偏离真实值,导致结果的不确定性增加。未来, NanoSIMS 技术在许多方面亟待提高优化,比如,通过优化离子源和增强离子聚焦能力,提升弱信号的检测灵敏度,尤其是对低丰度同位素的检测能力。针对复杂地质-微生物样品,开发高效、低损耗的样品制备技术,如冷冻切片技术 (Cryo-SEM) 以保留样品的原生状态。结合机器学习和统计模型,处理复杂基质效应,通过算法优化定量分析精度。将 NanoSIMS 和透射电子显微镜 (TEM)、聚焦离子束 (FIB)、原子探针 (APT) 等仪器联用实现多尺度、多维度的样品分析。总之,通过技术优化、设备升级、标准化以及多技术融合, NanoSIMS 能在地质微生物学和生物沉积学研究中发挥更大的作用,助力揭示地质-微生物相互作用的微观机制,并促进相关交叉学科的发展。

致谢:感谢匿名审稿专家提出的有益建议!

References

- Allwood, A. C., Walter, M. R., Kamber, B. S., *et al.*, 2006. Stromatolite Reef from the Early Archaean Era of Australia. *Nature*, 441: 714–718. <https://doi.org/10.1038/nature04764>
- Altermann, W., Kazmierczak, J., 2003. Archean Microfossils: A Reappraisal of Early Life on Earth. *Research in Microbiology*, 154(9): 611–617. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2003.08.006>
- Arandia-Gorostidi, N., Weber, P. K., Alonso-Sáez, L., *et al.*, 2017. Elevated Temperature Increases Carbon and Nitrogen Fluxes between Phytoplankton and Heterotrophic Bacteria through Physical Attachment. *The ISME Journal*, 11(3): 641–650. <https://doi.org/10.1038/ismej.2016.156>
- Brasier, M., McLoughlin, N., Green, O., *et al.*, 2006. A Fresh Look at the Fossil Evidence for Early Archaean Cellular Life. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1470): 887–902. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1835>

- Bryant, R. N., Houghton, J. L., Jones, C., et al., 2023. Deconvolving Microbial and Environmental Controls on Marine Sedimentary Pyrite Sulfur Isotope Ratios. *Science*, 382(6673): 912–915. <https://doi.org/10.1126/science.adg6103>
- Burne, R. V., Moore, L. S., 1987. Microbialites: Organosedimentary Deposits of Benthic Microbial Communities. *Palaios*, 2(3): 241. <https://doi.org/10.2307/3514674>
- Canfield, D. E., 2001. Biogeochemistry of Sulfur Isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 43(1): 607–636. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.43.1.607>
- Chang, H. J., Chu, X. L., Feng, L. J., et al., 2009. Redox Sensitive Trace Elements as Paleoenvironments Proxies. *Geological Review*, 55(1): 91–99 (in Chinese with English abstract).
- Chen, J., Yao, S. P., 2005. Geomicrobiology and Its Progress. *Geological Journal of China Universities*, 11(2): 154–166 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y., Hu, Z. C., Jia, L. H., et al., 2021. Progress of Microbeam Analytical Technologies in the Past Decade (2011–2020) and Prospect. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 40(1): 1–35 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Z. Q., Zhou, C., Stanley, G. J., 2017. Biosedimentary Records of China from the Precambrian to Present. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 474: 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.03.002>
- Chen, Z. Q., Tu, C. Y., Pei, Y., et al., 2019. Biosedimentological Features of Major Microbe-Metazoan Transitions (MMTs) from Precambrian to Cenozoic. *Earth Science Reviews*, 189: 21–50. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.01.015>
- Green, J., Hoehler, T., Neveu, M., et al., 2021. Call for a Framework for Reporting Evidence for Life beyond Earth. *Nature*, 598: 575–579. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03804-9>
- Grotzinger, J. P., Rothman, D. H., 1996. An Abiotic Model for Stromatolite Morphogenesis. *Nature*, 383: 423–425. <https://doi.org/10.1038/383423a0>
- Guo, Z. X., Papineau, D., O'Neil, J., et al., 2024. Abiotic Synthesis of Graphitic Carbons in the Eoarchean Saglek-Hebron Metasedimentary Rocks. *Nature Communications*, 15: 5679. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50134-1>
- Halevy, I., Fike, D. A., Pasquier, V., et al., 2023. Sedimentary Parameters Control the Sulfur Isotope Composition of Marine Pyrite. *Science*, 382(6673): 946–951. <https://doi.org/10.1126/science.adh1215>
- Hansen, C. J., Castillo-Rogez, J., Grundy, W., et al., 2021. Triton: Fascinating Moon, Likely Ocean World, Compelling Destination!. *The Planetary Science Journal*, 2(4): 137. <https://doi.org/10.3847/psj/abffd2>
- Hao, J. L., Zhang, L. P., Li, Z. Y., et al., 2024. Sulfur Isotopic Analysis of Sedimentary Pyrite at Micro-Nano Scale and Its Implications to Oil/Gas Generation in the Dongying Depression. *Acta Petrologica Sinica*, 40(1): 313–322 (in Chinese with English abstract).
- Harazim, D., Virtasalo, J. J., Denommee, K. C., et al., 2020. Exceptional Sulfur and Iron Isotope Enrichment in Millimetre-Sized, Early Palaeozoic Animal Burrows. *Scientific Reports*, 10: 20270. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76296-8>
- Hu, H. W., Zhang, L. M., He, J. Z., 2013. Application of Nano-Scale Secondary Ion Mass Spectrometry to Microbial Ecology Study. *Acta Ecologica Sinica*, 33(2): 348–357 (in Chinese with English abstract).
- Hu, Y. L., Wang, W., Zhao, X. Y., et al., 2025. Extreme Sulfur Isotope Heterogeneity in Individual Ediacaran Pyrite Grains Revealed by NanoSIMS Analysis. *Marine and Petroleum Geology*, 171: 107201. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2024.107201>
- Imachi, H., Nobu, M. K., Nakahara, N., et al., 2020. Isolation of an Archaeon at the Prokaryote-Eukaryote Interface. *Nature*, 577: 519–525. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1916-6>
- Jia, X., Kivelson, M. G., 2021. The Magnetosphere of Ganymede. In: Maggiolo, R., André, N., Hasegawa, H., et al., eds., *Magnetospheres in the Solar System*. Wiley, Hoboken, 557–573. <https://doi.org/10.1002/9781119815624.ch35>
- Jørgensen, B. B., Findlay, A. J., Pellerin, A., 2019. The Biogeochemical Sulfur Cycle of Marine Sediments. *Frontiers in Microbiology*, 10: 849. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00849>
- Jørgensen, B. B., Kasten, S., 2006. Sulfur Cycling and Methane Oxidation. In: Schulz, H. D., Zabel, M., eds., *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, 271–309. https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6_8
- Li, Q. L., Yang, W., Liu, Y., et al., 2013. Ion Microprobe Microanalytical Techniques and Their Applications in Earth Sciences. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(3): 310–327 (in Chinese with English abstract).
- Li, W. J., Jiang, H. C., 2018. Geomicrobiology: A New In-

- terdisciplinary Subject. *Acta Microbiologica Sinica*, 58 (4): 521–524 (in Chinese with English abstract).
- Li, X. H., Li, Q. L., 2016. Major Advances in Microbeam Analytical Techniques and Their Applications in Earth Science. *Science Bulletin*, 61(23): 1785–1787. <https://doi.org/10.1007/s11434-016-1197-5>
- Lin, W., Shen, J. X., Pan, Y. X., 2022. On Astrobiological Research in China. *Earth Science*, 47(11): 4108–4113 (in Chinese with English abstract).
- Lin, Y. T., El Goresy, A., Hu, S., et al., 2014. NanoSIMS Analysis of Organic Carbon from the Tissint Martian Meteorite: Evidence for the Past Existence of Subsurface Organic-Bearing Fluids on Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, 49(12): 2201–2218. <https://doi.org/10.1111/maps.12389>
- Lin, Z. Y., Sun, X. M., Strauss, H., et al., 2017. Multiple Sulfur Isotope Constraints on Sulfate-Driven Anaerobic Oxidation of Methane: Evidence from Authigenic Pyrite in Seepage Areas of the South China Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211: 153–173. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.05.015>
- Lopes, R. M. C., Kirk, R. L., Mitchell, K. L., et al., 2013. Cryovolcanism on Titan: New Results from Cassini RADAR and VIMS. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 118(3): 416–435. <https://doi.org/10.1002/jgre.20062>
- Lovelock, J. E., 1983. Gaia as Seen through the Atmosphere. In: Westbroek, P., Jong, E. W., eds., *Biomining and Biological Metal Accumulation*. Springer, Dordrecht, 15–25. https://doi.org/10.1007/978-94-009-7944-4_2
- Marin-Carbonne, J., Decraene, M. N., Havas, R., et al., 2022. Early Precipitated Micropyrte in Microbialites: A Time Capsule of Microbial Sulfur Cycling. *Geochemical Perspectives Letters*, 21: 7–12. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2209>
- Mayali, X., 2020. NanoSIMS: Microscale Quantification of Biogeochemical Activity with Large-Scale Impacts. *Annual Review of Marine Science*, 12: 449–467. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010419-010714>
- McLoughlin, N., Wilson, L. A., Brasier, M. D., 2008. Growth of Synthetic Stromatolites and Wrinkle Structures in the Absence of Microbes—Implications for the Early Fossil Record. *Geobiology*, 6(2): 95–105. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2007.00141.x>
- Moorbath, S., 2005. Dating Earliest Life. *Nature*, 434 (7030): 155. <https://doi.org/10.1038/434155a>
- Musat, N., Halm, H., Winterholler, B., et al., 2008. A Single-Cell View on the Ecophysiology of Anaerobic Phototrophic Bacteria. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(46): 17861–17866. <https://doi.org/10.1073/pnas.0809329105>
- Oehler, D. Z., Robert, F., Walter, M. R., et al., 2010. Diversity in the Archean Biosphere: New Insights from NanoSIMS. *Astrobiology*, 10(4): 413–424. <https://doi.org/10.1089/ast.2009.0426>
- Papineau, D., She, Z., Dodd, M. S., et al., 2022. Metabolically Diverse Primordial Microbial Communities in Earth's Oldest Seafloor-Hydrothermal Jasper. *Science Advances*, 8(15): eabm2296. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abm2296>
- Pasquier, V., Bryant, R. N., Fike, D. A., et al., 2021. Strong Local, Not Global, Controls on Marine Pyrite Sulfur Isotopes. *Science Advances*, 7(9): eabb7403. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abb7403>
- Postberg, F., Khawaja, N., Abel, B., et al., 2018. Macromolecular Organic Compounds from the Depths of Enceladus. *Nature*, 558: 564–568. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0246-4>
- Qiu, X. C., 2022. Geomicrobiological Process and Paleocyanological Analysis of Early Triassic Microbialites and Fish-Bearing Calcareous Nodules in South China (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Raven, M. R., Sessions, A. L., Fischer, W. W., et al., 2016. Sedimentary Pyrite $\delta^{34}\text{S}$ Differs from Porewater Sulfide in Santa Barbara Basin: Proposed Role of Organic Sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186: 120–134. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.037>
- Schopf, J. W., 2006. Fossil Evidence of Archaeal Life. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361(1470): 869–885. <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1834>
- Schuhmacher, M., Rasser, B., De Chambost, E., et al., 1999. Recent Instrumental Developments in Magnetic Sector SIMS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 365(1): 12–18. <https://doi.org/10.1007/s002160051438>
- Steinhauser, M. L., Bailey, A. P., Senyo, S. E., et al., 2012. Multi-Isotope Imaging Mass Spectrometry Quantifies Stem Cell Division and Metabolism. *Nature*, 481: 516–519. <https://doi.org/10.1038/nature10734>
- Sun, S., Wang, C. S., 2008. Gaia Theory and Earth System Science. *Acta Geologica Sinica*, 82(1): 1–8 (in Chinese with English abstract).
- Thomazo, C., Vennin, E., Brayard, A., et al., 2016. A

- Diagenetic Control on the Early Triassic Smithian-Spathian Carbon Isotopic Excursions Recorded in the Marine Settings of the Thaynes Group (Utah, USA). *Geobiology*, 14(3): 220–236. <https://doi.org/10.1111/gbi.12174>
- Wacey, D., Gleeson, D., Kilburn, M. R., 2010. Microbialite Taphonomy and Biogenicity: New Insights from NanoSIMS. *Geobiology*, 8(5): 403–416. <https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2010.00251.x>
- Walter, M. R., Buick, R., Dunlop, J. S. R., 1980. Stromatolites 3, 400–3, 500 Myr Old from the North Pole Area, Western Australia. *Nature*, 284(5755): 443–445. <https://doi.org/10.1038/284443a0>
- Wang, W., Hu, Y. L., Muscente, A. D., et al., 2021. Revisiting Ediacaran Sulfur Isotope Chemostratigraphy with in Situ nanoSIMS Analysis of Sedimentary Pyrite. *Geology*, 49(6): 611–616. <https://doi.org/10.1130/G48262.1>
- Wu, K. J., Zhou, L., Tahon, G., et al., 2024. Isolation of a Methyl-Reducing Methanogen Outside the Euryarchaeota. *Nature*, 632: 1124–1130. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07728-y>
- Xie, S. C., Gong, Y. M., Tong, J. N., et al., 2006. A Transition from Paleontology to Geobiology. *Chinese Science Bulletin*, 51(19): 2327–2336 (in Chinese).
- Xie, S. C., Yang, H., Luo, G. M., et al., 2012. Geomicrobial Functional Groups: A Window on the Interaction between Life and Environments. *Chinese Science Bulletin*, 57(1): 3–22 (in Chinese).
- Yang, W., Hu, S., Zhang, J. C., et al., 2015. Nano SIMS Analytical Technique and Its Applications in Earth Sciences. *Science in China (Series D)*, 45(9): 1335–1346 (in Chinese).
- Zhang, J. C., Lin, Y. T., Yang, W., et al., 2014. Improved Precision and Spatial Resolution of Sulfur Isotope Analysis Using NanoSIMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(10): 1934–1943. <https://doi.org/10.1039/C4JA00140K>
- ### 中文参考文献
- 常华进, 储雪蕾, 冯连君, 等, 2009. 氧化还原敏感微量元素对古海洋沉积环境的指示意义. *地质论评*, 55(1): 91–99.
- 陈骏, 姚素平, 2005. 地质微生物学及其发展方向. *高校地质学报*, 11(2): 154–166.
- 陈意, 胡兆初, 贾丽辉, 等, 2021. 微束分析测试技术十年(2011–2020)进展与展望. *矿物岩石地球化学通报*, 40(1): 1–35.
- 郝佳龙, 张刘平, 李照阳, 等, 2024. 矿物微-纳尺度硫同位素分析及在东营凹陷油气成藏的应用示范. *岩石学报*, 40(1): 313–322.
- 胡行伟, 张丽梅, 贺纪正, 2013. 纳米二次离子质谱技术(NanoSIMS)在微生物生态学研究中的应用. *生态学报*, 33(2): 348–357.
- 李秋立, 杨蔚, 刘宇, 等, 2013. 离子探针微区分析技术及其在地球科学中的应用进展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(3): 310–327.
- 李文均, 蒋宏忱, 2018. 地质微生物学: 一门新兴的交叉学科. *微生物学报*, 58(4): 521–524.
- 林巍, 申建勋, 潘永信, 2022. 关于我国天体生物学研究的思考. *地球科学*, 47(11): 4108–4113.
- 仇鑫程, 2022. 华南早三叠世微生物岩和钙质鱼结核的微生物地质过程和古海洋环境分析(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 孙枢, 王成善, 2008. Gaia理论与地球系统科学. *地质学报*, 82(1): 1–8.
- 谢树成, 龚一鸣, 童金南, 等, 2006. 从古生物学到地球生物学的跨越. *科学通报*, 51(19): 2327–2336.
- 谢树成, 杨欢, 罗根明, 等, 2012. 地质微生物功能群: 生命与环境相互作用的重要突破口. *科学通报*, 57(1): 3–22.
- 杨蔚, 胡森, 张建超, 等, 2015. 纳米离子探针分析技术及其在地球科学中的应用. *中国科学(D辑)*, 45(9): 1335–1346.