

生物硅早期成岩作用研究进展

秦亚超^{1, 2, 3)}

1) 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东青岛, 266071;

2) 青岛海洋地质研究所, 山东青岛, 266071;

3) 国家海洋局海洋生态系统与生物地球化学重点实验室, 国家海洋局第二海洋研究所, 杭州, 310012

内容提要: 硅质浮游生物是海洋初级生产力的主要提供者, 其死亡后所产生的硅质残骸(生物硅)向海底的传输, 是保持海洋硅循环动态平衡的重要环节。由于海洋沉积物中的硅质微体生物化石记录了古海洋初级生产力的变化及其时空分布, 因而生物硅也成为古环境重建的重要替代指标。本文对生物硅在水柱沉降和表层沉积物埋藏过程中所发生的早期成岩转变及其主要影响因素进行了综述, 为全面了解最近几十年来该领域的研究进展提供参考。

关键词: 生物硅; 溶解; 保存; 早期成岩作用

生物硅是生物成因的硅质沉积物, 它主要源于硅藻、硅鞭毛藻、放射虫和海绵等四类生物群, 硅石是这些浮游生物重要的结构性组分。在地质历史上, 硅质动物早在寒武纪之前即已出现。关于硅质海绵出现的证据是沉积岩石中所检测出的痕量 24-异丙基胆甾烷, 这种物质是海绵脂类物质降解所产生的特定的生物标记物, 其年代至少可追溯至新元古代成冰纪, 距今已有 635 Ma 的历史 (Amos, 2009), 而目前最早的海绵骨架化石记录则出现于埃迪卡拉纪 (630~542Ma 之前) 沉积地层中 (Nichols and Wörheide, 2005)。放射虫最早也出现于前寒武纪, 通常认为它们最初生活于浅海环境, 到志留纪演化出深海种属。硅藻是一类主要以浮游生活为主的单细胞植物, 也有部分营底栖生活。硅藻种类繁多, 形态多种多样, 分布极其广泛。几乎所有的水生生境和大多数湿地生境都有硅藻的踪迹, 在热带和温带海域数量尤其丰富。化石证据表明, 硅藻起源于早侏罗世 (距今约 190 Ma), 通常认为, 早期的硅藻生活于浅海环境, 尽管淡水入侵事件主要发生在新生代, 但是最新的化石证据表明在中生代已有硅藻的陆生移植事件 (Sims et al., 2006)。硅鞭毛藻是一类可营光合作用或营异营养生活的单细胞浮游生物, 所有的种属均生活于海洋中, 且通常限定于真光

层内。其微体化石记录最早出现于早白垩世海相沉积地层中, 至晚白垩世已广泛分布。

目前, 硅藻是最重要的海洋浮游生物, 其对于全球海洋初级生产力的贡献可达 45% (Mann, 1999), 这也表明海洋硅循环和碳循环有着紧密的耦合关系。硅鞭毛藻在古近纪—新近纪曾广泛分布, 而在现代生物硅产量中居第二位, 其含量约占深海生源硅质沉积的 1%~3% (McCartney, 1993)。与硅藻和硅鞭毛藻一样, 大多数放射虫生活在海洋表层几百米范围之内, 只有少数生活于深海。在某些沉积速率较低的海域可形成放射虫沉积 (放射虫残骸含量超过 30%), 其沉积分布受 CCD 线和非晶质 SiO₂ 补偿深度的控制, 通常在这两条线之间, 平面上主要呈东西向、条带状分布于赤道太平洋的钙质软泥和褐色粘土之间。现代生物硅沉积的主要海域是南大洋、北太平洋、赤道表层洋流分叉海域以及大陆边缘 (Calvert, 1983)。沉积物中生物硅的积累与上覆水柱中硅质浮游生物的生长繁殖密切相关。按照 Tréguer 等 (1995) 所提出的海洋硅循环稳态模型, 每年大约有 4 亿吨生物硅被埋藏于海洋沉积物中, 其总量仅次于生源钙质沉积。

由于海洋硅循环与全球碳循环密切相关, 因此, 硅循环也是控制地球表生环境最重要的生物地球化

注: 本文为国家海洋局海洋生态系统与生物地球化学重点实验室开放基金课题 (编号 LMEB200804) 和中国地质调查局 1:100 万上海幅海洋区域地质调查项目 (编号 1212010611301) 与 1:100 万大连幅海洋区域地质调查项目 (编号 GZH200800501) 的成果。

收稿日期: 2009-07-17; 改回日期: 2009-11-29; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 秦亚超, 男, 1971 年生。博士, 主要从事海洋地球化学研究。电话: 0532-80778383; Email: lucifer2046@126.com。

学过程之一,相关文献读者可参考 Nelson 等(1995)、Tréguer 等(1995)和 Ragueneau 等(2000)等等。本文对生物硅在水柱沉降和表层沉积物埋藏过程中所发生的早期成岩转变及其主要影响因素进行了综述。生物硅的早期成岩过程对于沉积物中生物硅的保存具有实质性影响,该过程也是海洋硅循环的重要环节,对于保持海洋硅循环动态平衡具有重要意义。硅质微体生物化石记录了古海洋初级生产力的变化及其时空分布,因而可以作为追踪和探寻古生态和古气候变化的一种有效的替代指标。由于硅质沉积在现代和古代海洋沉积物中分布的广泛性,对其所包含信息的准确解读将有助于从机制上认识硅循环、海洋生产力、大气 CO_2 浓度以及从季节到冰期/间冰期时间尺度上全球气候变化之间的因果关系(Ragueneau et al., 2000)。

1 生物硅的产生

由于海洋硅质生物沉积的积累主要受硅藻控制,因此,这里以硅藻为例简要介绍其硅质介壳的形成过程。现存的硅藻至少有 200 个属,大约有 10 万种之多,每一种都有自己唯一的介壳形态。硅质壳(细胞壁)分上壳和下壳,上壳来自母细胞,下壳来自细胞分裂后的子细胞,两者由壳环连接在一起。硅质壳被有机薄膜所包裹,该有机膜分内外两层,内层为硅质膜,外层为质膜。硅石在子细胞的硅质膜内

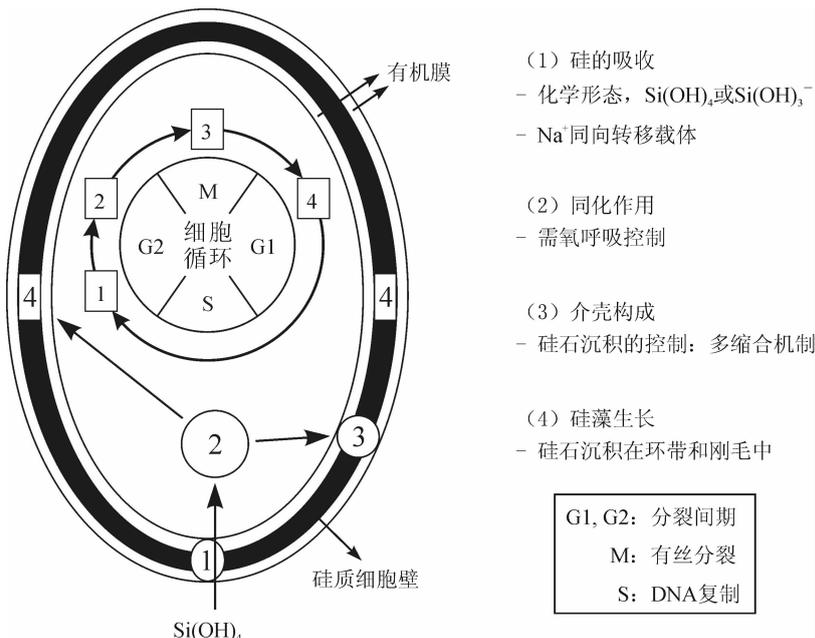


图1 硅藻细胞中硅化过程示意图(据 Ragueneau et al., 2000)
Fig. 1 Schematic of a diatom cell and the silicification processes during its life cycle (from Ragueneau et al., 2000)

矿化而成,该过程涉及硅酸的缩合和沉积作用。硅石在硅藻细胞内的沉积并不是一个连续过程,而是在细胞循环的特定期限内完成的(Pickett-Heaps, 1991; Schmid, 1994)。图1简要描述了硅藻细胞硅化过程中的几个重要步骤。

在硅藻细胞循环的整个过程中,硅酸的吸收并不是连续的,也不是以某种恒定速率进行的(Sullivan and Volcani, 1981)。在营养充足的条件下,硅藻对硅吸收的比速率(V)和细胞的比生长速率(μ)随环境水体硅酸浓度的升高而增加,其方式服从 Michaelis—Menten 饱和方程(1)或 Monod 饱和方程(2):

$$V = \frac{V_{\max} [\text{Si}(\text{OH})_4]}{K_s + [\text{Si}(\text{OH})_4]} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{\mu_{\max} [\text{Si}(\text{OH})_4]}{K_\mu + [\text{Si}(\text{OH})_4]} \quad (2)$$

其中, V_{\max} 和 μ_{\max} 分别代表当培养基中不存在抑制细胞生长的物质时,硅吸收的最大比速率和硅藻的最大比生长速率; $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 为环境水体的硅酸浓度; K_s 代表达到 V_{\max} 的一半时的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 浓度; K_μ 代表达到 μ_{\max} 的一半时的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 浓度(Goering et al., 1973; Guillard et al., 1973; Harrison et al., 1976; Nelson et al., 1976; Davis et al., 1978)。

尽管在野外观测中经常发现生物硅产量剖面通常与初级生产力剖面呈现一致的形态,但是在硅藻细胞内硅的新陈代谢与光合作用并没有直接的耦合关系。Werner(1977)指出,虽然硅酸的主动运输需要能量,但是硅石矿化过程本身并不需要额外的能量,这也是该种藻类在其早期演化过程中选择硅质作为细胞壁的主要原因之一(Raven, 1983)。硅酸吸收和硅石矿化是两个不同的过程,两者的调节机制通常是没有耦合关系的。对于硅石矿化和其他代谢过程而言,硅酸吸收是必需的步骤;而对于细胞分裂和生长而言,硅石矿化才是必要的。

2 生物硅的矿物学特征

从矿物学上来讲,硅藻、硅鞭毛藻、放射虫和海绵等这些生物硅的硅质壳通常被称为蛋白石 A,其化学式可用 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 来表示,含水率一般

为 8%~17%，最高可达 20%，这取决于硅质生物的类型及其沉积年龄(Hurd and Theyer, 1977)。此外,还含有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 和 MgO 等杂质。源于硅藻和海绵骨针的蛋白石 A 密度为 $1.98\sim 2.04\text{ g/cm}^3$,而放射虫所产生的蛋白石 A 一般在 $1.70\sim 2.05\text{ g/cm}^3$ 之间。

一般认为,蛋白石 A 是一种非晶质矿物,高度无序,近乎为无定形结构。在扫描电镜(SEM)下,呈由胶态 SiO_2 所组成的球体在三维空间作规则的最紧密堆积结构,球体直径可达 100 nm,在大多数情况下,球体之间的孔隙为硅石所充填,并含有少量的水,因而其表面看起来是平滑的(Kroger and Sumper, 2000)。当蛋白石 A 开始溶解的时候,这些充填的硅石通常首先溶解,进而产生一个多孔的结构。气体吸附测定结果表明,现代和古代的生物硅孔隙的平均直径一般在 5~10 nm 之间,其孔隙度总体上可达 35%~50%(Hurd, 1983),而比表面积通常介于 $25\sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ 之间。

X 射线衍射分析表明,蛋白石 A 的 X 射线衍射峰很宽,中心介于 2θ 为 $20^\circ\sim 26^\circ$ 之间。红外光谱分析显示,蛋白石 A 也存在几个红外光谱吸收峰,包括在 $9.2\ \mu\text{m}$ 的强吸收峰(这在许多硅质相中很普遍)和 $12.55\ \mu\text{m}$ 处的中等强度吸收峰(Kamatani, 1971)。

海洋中所产出的蛋白石有蛋白石 A、蛋白石 CT 和蛋白石 C 三种变体。蛋白石 CT 是由低温方石英与低温鳞石英两种结构畴成一维堆垛无序形态所构成的超显微结晶质,是瓷状岩的主要组成矿物。蛋白石 C 是呈超显微晶质的完全有序的低温方石英,但常夹有少量低温鳞石英的结构层,较为少见,主要产于与熔岩共生的沉积物中。

随着生物硅埋藏深度的加大,在较高的温度和压力作用下,生物硅的结构会发生变化。通常随着沉积年龄的增长,生物硅的溶解度和含水率会逐渐降低,而密度则会逐步增大。经过漫长的地质年代,无定形的蛋白石 A 将转化为蛋白石 CT,在某些情况下最终会转变为燧石(由微晶石英组成)。通常,当沉积深度达数百米、相应的温度为 $35\sim 50^\circ\text{C}$ 时,蛋白石 A 即开始向蛋白石 CT 转变。在某些沉积环境中,该转变温度可降至 $17\sim 21^\circ\text{C}$ (Matheney and Knauth, 1993),甚至 $0\sim 4^\circ\text{C}$ 也可发生(Botz and Bohrmann, 1991)。蛋白石 CT 向燧石的转变与温度密切相关。Blatt 等(1980)的实验研究表明,在 200°C 时,蛋白石 CT 向微晶石英的转变经过几

十年的时间即可发生,在 100°C 时,该转变需要 40 ka,而在 50°C 时,这种固态相变就要约 4 Ma 的时间,在 20°C 时,则将长达约 0.2 Ga。

3 生物硅在水柱中的变化

3.1 生物硅的溶解

生物硅在水柱中所发生的最显著的变化就是溶解。研究显示,真光层内产出的硅藻介壳平均约有 50%~60% 可在表层 100 m 水深内溶解(Nelson et al., 1995),未溶解的部分穿越水柱向下沉降,直至海底,而其溶解作用持续进行。

生物硅的溶解速率方程最早由 O'Connor and Greenberg(1958)提出:

$$\frac{dC}{dt} = K_1 S - K_2 SC_t \quad (3)$$

式中, K_1 、 K_2 分别为正向(溶解)、逆向(沉淀)反应的速率常数, S 为表面积, C_t 为时间 t 时环境水体溶解态硅酸浓度。该表达式为净溶解速率方程,是溶解反应和沉淀反应的综合结果。

Hurd and Birdwhistell(1983)的蛋白石比溶解速率方程为:

$$V_{\text{dis}} = KA_{\text{sp}} \{ [\text{Si}(\text{OH})_4]_{\text{sat}} - [\text{Si}(\text{OH})_4] \} \quad (4)$$

式中, K 是一级速率常数(cm/h), $[\text{Si}(\text{OH})_4]_{\text{sat}}$ 表示蛋白石溶解度, $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 为环境水体的硅酸浓度, A_{sp} 为蛋白石的比表面积(cm^2/mol)。 V_{dis} 的单位是 h^{-1} 。根据该方程, V_{dis} 的增长与 K 值、 A_{sp} 和 $\{ [\text{Si}(\text{OH})_4]_{\text{sat}} - [\text{Si}(\text{OH})_4] \}$ 线性相关。这些关系可用来估计海洋中最有可能影响 V_{dis} 的因素。迄今为止,该模型的应用最为广泛。

最近,Truesdale 等(2005a)指出了 O'Connor and Greenberg(1958)方程中所存在的问题,并提出了一种溶解机制和数学方法来描述逆反应过程中硅酸沉淀所表现出来的分数级速率常数。Van Cappellen and Qiu(1997b)和 Rickert 等(2002)将此现象归因于蛋白石的表面缺陷,但是他们并未给出数学方法来修正。Truesdale 等(2005b)所提出的沉淀机制将其解释为硅石表面稳态中间体的形成。生物硅的溶解速率方程一直在向精细化方向发展,试图包含更多的系统参数,然而目前进展并不大,这与生物硅溶解机理的认识程度密切相关。

上述溶解速率方程是在较为理想的条件下得出的,并且只涉及到较为有限的参数。现场观测结果表明,影响生物硅溶解速率及其表观溶解度的因素较为复杂,主要涉及环境因素(如温度、pH 值、溶解

态硅酸浓度等)和硅藻介壳的自身性质(如比表面积、杂质含量和生物硅的老化程度等)(Hurd and Theyer, 1975; Kamatani and Riley, 1979; Kamatani, 1982; Hurd, 1983; Hurd and Birdwhistell, 1983; Van Cappellen and Qiu, 1997a, b; Dixit et al., 2001; Greenwood et al., 2001; Dixit and Van Cappellen, 2002; Rickert et al., 2002)。这些因素对于生物硅在海洋表层、水柱过程以及海底沉积物中的溶解性能具有重要影响。

生物硅的溶解性能与海水温度密切相关,其溶解度和溶解速率常数随水温急剧上升(Hurd, 1972; Kamatani, 1982)。蛋白石 A 的溶解度可从 3℃时的 800~1000 μM Si 增加至 23℃时的 1500~1700 μM Si (Lawson et al., 1978; Kamatani, 1982)。当水温从 0℃增加至 25℃时, V_{dis} 值可上升 50 倍(Hurd and Birdwhistell, 1983)。压力也会影响生物硅的溶解性能,随着水深的加大,溶解度也会逐步增加。但是,考虑到目前海洋的最大深度,其总的影响程度仅有约 200 μM (或 20%) (Willey, 1974)。综合考虑水温和压力的影响,在中低纬度的海洋表层,生物硅的最大溶解度为 1600 μM ; 在 1000 m 水深处,其最小溶解度为 1000 μM ; 在 4000~5000 m 水深处,溶解度中间值约为 1100 μM 。

环境水体的硅酸浓度对生物硅溶解性能的影响较难估计。这是因为在海洋的水温范围内蛋白石 A 的溶解度均在 1000 μM 之上(如上所述),所以当水体硅酸浓度从 0 升至 100 μM 时,根据上述方程,对于给定的生源硅质颗粒计算出的 V_{dis} 值将降低不足 10%。

活体硅藻的硅质壳外部被有机膜所包裹,这大大降低了生物硅的溶解度。因此,清除硅质壳表面的有机膜以及由此导致硅石直接暴露于海水之中的任何过程都将提高生物硅的比溶解速率。据 Grill and Richards(1964)估算,硅藻死亡之后,保护硅质壳的有机膜可在几天之内被完全清除掉。Nelson and Goering(1977)研究显示,在非洲西北部海域真光层内,生物硅从表层沉降至 60 m 水深时,其比溶解速率即可增加 5~6 倍。这种在真光层内生物硅比溶解速率随深度增加而迅速上升的主要原因就是浮游动物的捕食活动和微生物降解对硅石表面的清洁作用所致。

生物硅基质中痕量元素的加入能够显著降低蛋白石的溶解度并由此降低其比溶解速率。目前,铝

的介入对于生物硅溶解性能的影响已得到较为深入的研究(如 Lewin, 1961; Van Bennekom et al., 1989, 1991; Van Beusekom et al., 1997)。Van Bennekom et al. (1991)对不同海洋环境所采集的硅质生物样品的 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 值进行了研究,发现该比值介于 0.6‰~7‰之间,相应地,生物硅的溶解度从 1080 μM 降低至 660 μM 。与无铝的生物硅相比,如果硅质壳中每 70 个硅原子中有一个被 Al 原子所替代,那么这种含铝硅质壳的溶解度将会降低 25%(Dixit et al., 2001)。生源硅质骨骼的铝含量取决于硅质生物的种属及其所处水体的 Al/Si 比值。由于近海水体溶解态铝浓度相对较高,因此,近海环境产出的生物硅的溶解度一般都会低于开阔大洋海域类似种属硅质骨架的溶解度。

硅藻不同种属之间的比溶解速率是不相同的,在相同的外界条件下,其跨度甚至会超过一个数量级(Kamatani, 1982; Tréguer et al., 1989)。硅质生物的特定种属在比溶解速率方面的差异反映了比表面积(Lewin, 1961; Lawson et al., 1978; Kamatani and Riley, 1979)、介壳形态和结构(Kamatani et al., 1980)以及有机或无机表层皮膜(Lewin, 1961; Luce et al., 1972; Lawson et al., 1978; Kamatani et al., 1988)的可变性。

另外,水溶液的电解质组成也是影响介壳溶解性能的重要因素。Barker 等(1994)的研究表明,水溶液离子组成及其浓度对于硅藻介壳的溶解及其早期成岩作用具有重要影响,对于盐度波动较大的水体的古环境重建问题需要注意由于硅藻微体化石的差异性溶解所导致的对于古生态环境的错误解读。

3.2 生物硅的化学转变

一般认为,几乎所有的生物硅成岩转变都发生于海底埋藏过程(Ragueneau et al., 2000)。然而, Gallinari 等(2002)和 Rickert 等(2002)的研究最早揭示了生物硅在水柱中所发生的化学转变。

Gallinari 等(2002)采用流通式反应器(Flow-through reactor)对 1000 m 和 3000 m 水深所收集到的深海捕获器中的生物硅溶解度进行了测定。结果表明,在高颗粒物通量时期(三月至六月),所有生物硅的表观溶解度在 1000 m 水深处约为 900 μM , 而在 3000 m 处则仅为 630 μM 。将温度变化所引起的较小差异剔除后,生物硅溶解度的变化主要归因于生物硅在水柱中的“老化”,这种老化很可能是硅石表面吸附了阳离子或者粘土矿物形成所致。在低通量时期,捕获器硅质颗粒物在这些深度的溶解度

约为 $500 \mu\text{M}$, 研究者将其归因于颗粒物在水柱中较长的沉降时间。Rickert 等(2002)采用流通式扰动实验进行了深海颗粒物捕获器中生物硅的溶解动力学研究, 结果表明, 硅质壳体内部的缩合反应降低了表面反应性点位的数量并且部分导致了其溶解度随深度的降低。目前, 尚不能排除生物硅在水柱过程中向粘土矿物转变的可能性(Michalopoulos and Aller, 1995)。

沉降时间是影响水柱中生物硅化学变化的一个重要因素, 然而, 对于沉降时间的控制则主要取决于沉降过程中生源硅质团块的性质。如果硅质颗粒物被包裹成小球状粪便颗粒(Schrader, 1971; Smetacek, 1985), 那么在开阔海域其沉降速率可达每天数百米, 15 天即可沉降至 3000 m 水深处。另外, 许多浮游动物的球状粪便颗粒, 通常直径在 $50 \sim 250 \mu\text{m}$ 之间, 外面被有机膜包裹, 这可以有效阻止溶解产物与外界海水的交换, 进而降低硅质碎屑的溶解。如果硅质颗粒以海洋雪的方式沉降, 则颗粒物表面通常很少或者无保护膜, 而且其沉降速率通常也小于粪便颗粒的沉降速率(Brzezinski et al., 1997; Alldredge and Gotschalk, 1989)。如果硅质壳以单颗粒形式沉降, 那么其在水柱中的停留时间可长达数年, 大部分硅质壳都会溶解掉(Wollast, 1974)。例如, 根据 Wollast(1974)的动力学模型, 直径 $10 \mu\text{m}$ 及其以下的生源硅质颗粒在到达水深 3000 m 之前将全部溶解。

4 生物硅在表层沉积物中的早期成岩作用

4.1 生物硅的溶解和孔隙水硅酸分布

生物硅在海洋沉积物中的溶解以及孔隙水中硅酸浓度的分布可采用数学模型进行描述。目前已见诸报道的模型主要包括 Schink 等(1975)、Hurd and Birdwhistell (1983)、Boudreau (1990)、Rabouille and Gaillard(1990)和 McManus 等(1995)等。

蛋白石比溶解速率虽然总体上取决于反应性蛋白石的含量及其表面的反应性和孔隙水硅酸的饱和程度等, 但是, 不同学者对于生物硅溶解动力学机制的认识并不相同, 不同的假设条件将引入不同的参数, 得到的数学模型也就不同。目前所建立的模型有三种: 平衡模型、反应性蛋白石模型和表层皮膜模型。这些模型成立所依据的假设条件分别为:

(1)平衡模型: 由于孔隙水硅酸浓度随沉积深度的增加而逐步趋于生源蛋白石的饱和浓度, 因此孔

隙水硅酸浓度被认为是控制生物硅比溶解速率的主要因素, 硅酸渐近浓度(C_d)被假定为固相硅石的溶解度(Archer et al., 1993)。

(2)反应性蛋白石模型: 生源蛋白石被认为至少包含两类组分, 一类是非反应性的, 并将保存于沉积记录之中; 另一类具有较高溶解度($> C_d$), 最终将全部溶解。印度洋索马里海域沉积物中的硅藻组合与其上部深海捕获器中的硅藻组合存在显著差异(Koning et al., 2001)即是上述观点的明确例证。由此, 孔隙水硅酸剖面和 C_d 反映了到达海底的可溶性蛋白石通量、蛋白石溶解动力学和沉积物混合速率的综合结果(Schink et al., 1975)。

(3)表层皮膜模型: 蛋白石的溶解取决于蛋白石的有效比表面积以及硅酸在该表面附近的扩散速率。蛋白石和硅酸盐的溶解实验显示, 孔隙水硅酸浓度随沉积深度增加所形成的抛物线型溶解动力学剖面的出现可以解释为固相表面皮膜生长的结果(Luce et al., 1972; Kamatani et al., 1988)。一旦皮膜发育完全, C_d 值将由生物硅的缓慢溶解过程和具有较低溶解度的硅石相沉淀过程之间的动态平衡所控制(Mackin, 1987)。

McManus 等(1995)的模型是该领域最新的研究进展, 同时对上述假设条件也进行了检验。他们采用成岩反应—传输模型来描述孔隙水硅酸的分布, 并进而建立了生物硅的溶解动力学模型, 该模型尤其适用于深海沉积环境。

在忽略沉积物中孔隙水和生物硅的水平对流的情况下, McManus 等(1995)推导出的孔隙水硅酸浓度公式为:

$$C_z = C_d - (C_d - C_0) \exp(-\beta z) \quad (5)$$

其中, z 表示沉积物深度, C_z 表示深度为 z 时的硅酸浓度, C_d 为硅酸渐近浓度, C_0 是底层水体的硅酸浓度, 参数 β 可能有几种物理含义, 这取决于对上述蛋白石溶解机制的选择(McManus et al., 1995)。将费克定律引入上述公式可得出沉积物—水界面的硅酸通量(J)公式:

$$J = -\Phi_0^n D_m \beta (C_d - C_0) \quad (6)$$

其中, Φ 代表沉积物孔隙度(孔隙水体积与沉积物总体积的比值), Φ_0 表示 $z = 0$ 时的孔隙度, n 代表扩散过程中曲率效应和孔隙度效应的指数, D_m 代表硅酸的分子扩散系数, 负号则表示硅酸通量流向上覆水体。

假设沉积物孔隙度 Φ 和沉积物的混合系数(仅指固相) D_b 不随深度而变化, 则反应性生物硅在沉

积物中随深度的分布可表示为:

$$Fr = (Fr_0 - Fr_\infty) \exp[-(\beta + pn)] + Fr_\infty \quad (7)$$

为保持沉积物—水界面上硅酸通量的连续性,假定向上的硅酸分子扩散通量与向下的蛋白石的生物扰动扩散通量处于动态平衡状态,则有:

$$Fr_0 = \frac{m \Phi_0^n D_m}{\rho_s D_b (1 - \Phi_a)} (C_d - C_0) + Fr_\infty \quad (8)$$

在上面两个方程中, Fr 表示固相中反应性蛋白石的重量分数, Fr_0 表示 $z=0$ 时的 Fr , Fr_∞ 代表 z 接近于无限深度时的 Fr , p 代表孔隙度衰减系数, m 代表蛋白石(即 SiO_2)的摩尔质量, ρ_s 表示沉积物密度, Φ_a 表示沉积物表层几厘米内的平均孔隙度。

4.2 生物硅在海洋沉积物中的保存及其早期成岩转变

总体上来看,全球海洋真光层内所产出的生源蛋白石只有10%能够穿越水柱降落到海底,而最终能被保存下来的仅为3%(Tréguer et al., 1995)。生物硅在沉积物中的保存效率主要取决于沉积速率、生物活动以及影响蛋白石溶解动力学(溶解速率)和热力学(溶解度)性质的过程。

4.2.1 沉积速率对生物硅保存的影响

沉积速率对于生物硅的保存及其早期成岩作用具有实质性影响,这是因为该参数控制着硅质颗粒暴露于沉积物—水界面附近硅酸不饱和和孔隙水中的时间。以南极洲边缘罗斯海沉积物中生物硅的保存为例(DeMaster et al., 1996),当沉积速率为0.25 cm/a时,沉积在海底的生源蛋白石有多达86%被最终保存下来,而当沉积速率为0.001~0.003 cm/a时,生物硅的保存效率仅为1%~5%(图2)。Ragueneau等(2000)给出了蛋白石海底保存效率和沉积速率之间更为普遍的关系,其结果与DeMaster等(1996)的研究相类似。

4.2.2 生物活动对生物硅保存的影响

底栖动物的扰动可将沉积物表层更高反应性和更多数量的生物硅与下部沉积颗粒相混合,因此,高强度的生物扰动可导致沉积物深部更高浓度的硅酸渐近浓度,进而影响生源硅质颗粒的溶解性能和成岩过程(Ragueneau et al., 2001)。Rabouille and Gaillard(1990)检验了在生物扰动和浊流沉积情况下孔隙水—沉积物体系中硅石稳态溶解的假设条件,结果表明,扰动之后在数月的时间尺度内固相将重回稳态分布,而孔隙水剖面在数天内即可复原。生物扰动也会通过灌溉作用的增强(Aller, 1982)或者生源碎屑上所吸附的溶解态物质的再分布

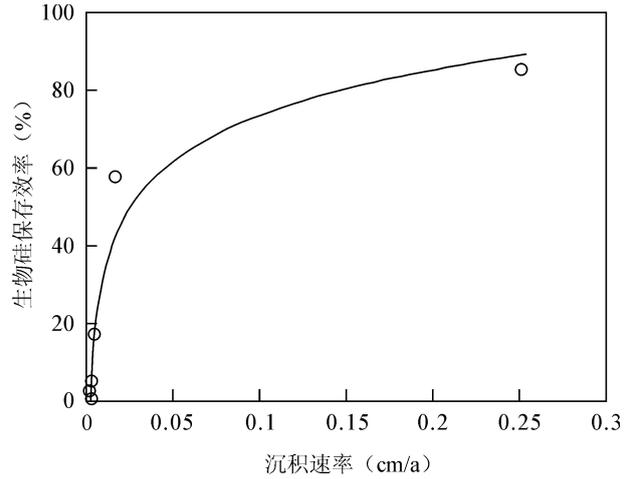


图2 罗斯海沉积速率与生物硅保存效率的关系(据 DeMaster 等, 1996)

Fig. 2 Silica preservation efficiency plotted as a function of sediment accumulation rate in Ross Sea deposits (from DeMaster et al., 1996)

(Schink and Guinasso, 1978)来影响孔隙水通量。另外,生源硅质颗粒也是底栖动物和微生物重要的有机质来源,摄食活动也将影响生物硅的保存。总体上,生物活动对生物硅保存及其早期成岩过程的潜在影响和综合结果需要进一步研究。

4.2.3 孔隙水 pH 值对生物硅保存的影响

在 pH 值 6~9 的范围内,生物硅溶解度及其比溶解速率两者都随 pH 值的升高而增大(Hurd, 1973; Van Cappellen and Qiu, 1997a, b)。然而,在海洋水体和沉积物中 pH 值通常的变化范围内(7.5~8.2),pH 值的变化所引起的溶解度的变化小于5%,这使得该参数相对来讲并不重要。

4.2.4 生物硅比表面积的变化对生物硅保存的影响

生物硅在从真光层向海底沉降的过程中,其比表面积从25~150 m^2/g 逐步降低,而后在沉积埋藏过程中继续下降($< 25 \text{m}^2/\text{g}$)。水柱中比表面积的下降主要源于高比表面积生物硅的优先溶解(即具有纤细骨架结构的生物),该过程在海底继续存在。另外,硅石和含铝硅石在骨架孔隙内的沉积也会导致比表面积的下降(Hurd, 1973)。仅仅由于比表面积的差异即可导致海底硅质颗粒物的溶解速率比海洋表层产出的硅质颗粒低6倍(Van Cappellen et al., 2002),这也是孔隙水硅酸渐近浓度(200~800 μM)明显低于无定形硅石溶解度($\geq 1000 \mu\text{M}$)的重要原因之一。

4.2.5 生物硅的早期成岩转变及其潜在影响

在海洋沉积物中,生物硅所发生的早期成岩转变将影响蛋白石自身的物理化学性质,是促进生物硅保存的重要过程。在沉积物—水界面上,粘土矿物对于生物硅的早期成岩过程具有决定性的影响,这是因为它既可提供溶解态铝离子也可以固相颗粒的形式与生物硅发生相互作用,进而导致自生矿物的形成(Van Bennekom and van der Gaast, 1976; Mackin and Aller, 1984a, b, 1986; Van Bennekom et al., 1989; Michalopoulos and Aller, 1995, 2004; Michalopoulos et al., 2000; Dixit et al., 2001; Dixit and Van Cappellen, 2002)。

在开阔大洋表面真光层内所产出的生物硅的 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 值通常介于 $0.1\% \sim 1\%$ 之间,即使在实验室较高铝离子浓度下培养,该值也不会超过 8% (Vrieling et al., 1999);然而,海底硅质生物遗骸的 $n(\text{Al})/n(\text{Si})$ 值通常大于 1% ,甚至高达 16% (Van Bennekom et al., 1989; Dixit et al., 2001; Koning et al., 2002),两组数据至少相差一个数量级。Koning 等(2007)通过模拟沉积物—水界面环境所做的培养实验表明,硅藻死亡后,其硅质壳的铝含量随其在海水中的暴露时间而增长,而壳体孔结构则逐步缩小。Al、K-边 X 射线吸收近边结构(XANES)谱显示,不论海水铝离子浓度有多大、暴露时间有多长,生物硅中的 Al 大多数以四次配位的形式存在,而以六次配位形式存在的 Al 不足 10% 。Al、K-边扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)谱则显示生物硅骨架内铝的结构性渗入。所有这些结果都意味着生物硅表面铝的富集以及铝硅酸盐相的形成。

Dixit and Van Cappellen(2002)采用电位滴定和铝吸附实验对生物硅的表面化学性质进行了研究,结果显示,南大洋表层沉积物中的生物硅的表面化学性质与实验室培养出的硅藻蛋白石有显著不同,在 pH 值 $4 \sim 8.5$ 范围内,后者表面的电荷密度系统性地低于前者。一般情况下,海洋沉积物中生物硅表面反应性硅羟基团的密度要比新鲜的硅藻介壳表面的该基团密度低 $4 \sim 8$ 倍。该结果与现场观测到的生物硅反应性的逐步缺失或老化现象相一致。

目前已有系列研究表明,生源蛋白石可以在大陆边缘三角洲沉积物早期成岩过程中转化为自生粘土矿物(Michalopoulos and Aller, 1995, 2004; Michalopoulos et al., 2000; Presti and

Michalopoulos, 2008)。Michalopoulos and Aller (2004)指出,在亚马逊河口弱氧化—还原环境中的生源蛋白石颗粒可以不发生溶解,或者只有部分溶解,而由铝硅酸盐或富含金属的氧化物膜所覆盖,或完全转化为富含 K、Fe 的自生粘土矿物。扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和透射电镜—X 射线能谱仪(TEM-EDS)的观测结果证实了生物硅颗粒所发生的这些化学转变。培养实验表明,这种转变在 1 年之内即可发生。基于埋藏过程中生物硅早期成岩变化的考量,Michalopoulos and Aller(2004)将亚马逊河溶解态硅酸在河口环境中的积累速率由占河流硅酸通量的 4% 提高至 22% 。生物硅向自生粘土矿物的转变已作为反向风化反应的重要例证重新开启了海洋反向风化作用的研究(Mackenzie and Kump, 1995)。

大陆边缘沉积环境具有多种因素有助于生物硅的积累和保存:高营养盐通量和高初级生产力,通常可以维持大量硅藻藻华的发生(Berger et al., 1989);沉积速率很高,有利于生物硅的迅速埋藏;水柱较浅,可避免生物硅在沉降过程中的大量溶解;碎屑物丰富、孔隙水较高的铝离子浓度以及自生粘土矿物的沉淀可降低生物硅表面的反应性。因此,陆缘环境是生物硅埋藏的潜在区域。Tréguer 等(1995)的海洋硅循环稳态模型是目前公认的、引用最多的硅循环模式,然而,Pondaven 等(2000)的研究显示,其对于南大洋海域蛋白石积累速率的估算值明显偏高。DeMaster(2002)认为,Tréguer 等(1995)所得出的海洋硅酸收支平衡表将南大洋生物硅积累速率高估了 35% ,而以前被忽视的陆缘环境将成为与南大洋基本相当的生物硅埋藏海域。

致谢:作者感谢青岛海洋地质研究所张训华研究员、张志珣研究员和刘健研究员在本文写作过程中所提供的帮助。两位审稿人和章雨旭编辑的意见和建议对文稿的提高有很大帮助,作者在此深表谢意。

参 考 文 献 / References

- Allredge A L, Gotschalk C C. 1989. Direct observations of the mass flocculation of diatom blooms: characteristics, settling velocities and formation of diatom aggregates. *Deep Sea Research Part A*, 36:159~171.
- Aller R C. 1982. The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water. In: McCall P L, Tevesz M J S. eds. *Animal Sediment Relations: the Biogenic Alteration of Sediments*. New York: Plenum Press, 53~102.
- Amos J. 2009. Ancient sponges leave their mark. *BBC News*;

- Science & Environment. <http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/787~1099.stm>.
- Archer D, Lyle M, Rodgers K, Froelich P. 1993. What controls opal preservation in tropical deep-sea sediments? *Paleoceanography*, 8: 7~21.
- Barker P, Fontes J-C, Gasse F, Druart J-C. 1994. Experimental dissolution of diatom silica in concentrated salt solutions and implications for paleoenvironmental reconstruction. *Limnology and Oceanography*, 39:99~110.
- Berger W H, Smetacek V S, Wefer G. 1989. Ocean productivity and paleoproductivity: an overview. In: Berger W H, Smetacek V S, Wefer G. eds. *Productivity of the Ocean: Present and Past*. New York: John Wiley & Sons, 1~34.
- Blatt H, Middleton G, Murray R. 1980. *Origin of Sedimentary Rocks*, 2nd edition. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 782.
- Botz R, Bohrmann G. 1991. Low-temperature opal-CT precipitation in Antarctic deep-sea sediments: evidence from oxygen isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 107: 612~617.
- Boudreau B P. 1990. Asymptotic forms and solutions of the model for silica-opal diagenesis in bioturbated sediments. *Journal of Geophysical Research*, 95: 7367~7379.
- Brzezinski M A, Alldredge A L, O'Bryan L M. 1997. Silica cycling within marine snow. *Limnology and Oceanography*, 42:1706~1713.
- Calvert S E. 1983. Sedimentary geochemistry of silicon. In: Aston S R. ed. *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*. London: Academic Press, 143~186.
- Davis C O, Bretnier N F, Harrison P J. 1978. Continuous culture of marine diatoms under silicon limitation. 3. a model of Si-limited diatom growth. *Limnology and Oceanography*, 23: 41~52.
- DeMaster D J. 2002. The accumulation and cycling of biogenic silica in the Southern Ocean: revisiting the marine silica budget. *Deep Sea Research Part II*, 49:3155~3167.
- DeMaster D J, Ragueneau O, Nittrouer C A. 1996. Preservation efficiencies and accumulation rates for biogenic silica and organic C, N, and P in high-latitude sediments; the Ross Sea. *Journal of Geophysical Research*, 101: 18501~18518.
- Dixit S, Van Cappellen P. 2002. Surface chemistry and reactivity of biogenic silica. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 2559~2568.
- Dixit S, Van Cappellen P, Van Bennekom A J. 2001. Processes controlling solubility of biogenic silica and pore water build-up of silicic acid in marine sediments. *Marine Chemistry*, 73: 333~352.
- Gallinari M, Ragueneau O, DeMaster D J, Corrin L, Tréguer P. 2002. The importance of the coupling between pelagic and benthic processes in the dissolution properties of biogenic silica in deep sea sediments. I. solubility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66:2701~2717.
- Gehlen M, Beck L, Calas G, Flank A-M, Van Bennekom A J, Van Beusekom J E E. 2002. Unraveling the atomic structure of biogenic silica: evidence of the structural association of Al and Si in diatom frustules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 1601~1609.
- Goering J J, Nelson D M, Carter J A. 1973. Silicic acid uptake by natural populations of marine phytoplankton. *Deep Sea Research*, 20:777~789.
- Greenwood J E, Truesdale V W, Rendell A R. 2001. Biogenic silica dissolution in seawater; in vitro chemical kinetics. *Progress in Oceanography*, 48:1~23.
- Grill E V, Richards F A. 1964. Nutrient regeneration from phytoplankton decomposing in sea water. *Journal of Marine Research*, 22: 51~69.
- Guillard R R L, Kilham P, Jackson T A. 1973. Kinetics of silicon-limited growth in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana* Hasle and Heimdal (= *Cyclotella nana* Hustedt). *Journal of Phycology*, 9:233~237.
- Harrison P J, Conway H L, Dugdale R C. 1976. Marine diatoms grown in chemostats under silicate or ammonium limitation. I. cellular chemical composition and steady-state growth kinetics of *Skeletonema costatum*. *Marine Biology*, 35:177~186.
- Hurd D C. 1972. Factors affecting solution rate of biogenic opal in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 15:411~417.
- Hurd D C. 1973. Interactions of biogenic opal, sediment and seawater in the Central Equatorial Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37:2257~2266.
- Hurd D C. 1983. Physical and chemical properties of siliceous skeletons. In: Aston S R. ed. *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*. London: Academic Press, 187~244.
- Hurd D C, Theyer J. 1975. Changes in the physical and chemical properties of biogenic silica from the Central Equatorial Pacific. I. solubility, specific surface area, and solution rate constants of cleaned samples. In: Gibbs T R P. ed. *Analytical Methods in Chemical Oceanography*, Adv. in Chem. Ser., Vol. 147. American Chemical Society, Washington DC, 211~230.
- Hurd D C, Theyer F. 1977. Changes in the physical and chemical properties of biogenic silica from the central equatorial Pacific; Part II, refractive index, density, and water content of acid-cleaned samples. *American Journal of Science*, 277: 1168~1202.
- Hurd D C, Birdwhistell S. 1983. On producing a more general model for biogenic silica dissolution. *American Journal of Science*, 283:1~28.
- Kamatani A. 1971. Physical and chemical characteristics of biogenous silica. *Marine Biology*, 8: 89~95.
- Kamatani A. 1982. Dissolution rates of silica from diatoms decomposing at various temperatures. *Marine Biology*, 68:91~96.
- Kamatani A, Riley J P. 1979. Rate of dissolution of diatom silica walls in seawater. *Marine Biology*, 55:29~35.
- Kamatani A, Riley J P, Skirrow G. 1980. The dissolution of opaline silica of diatom tests in seawater. *Journal of Japanese Oceanographic Society*, 36:201~208.
- Kamatani A, Ejiri N, Tréguer P. 1988. The dissolution kinetics of diatom ooze from the Antarctic area. *Deep Sea Research Part A*, 35: 1195~1203.
- Koning E, van Iperen J M, van Raaphorst W, Helder W, Brummer G-J A, van Weering T C E. 2001. Selective preservation of upwelling-indicating diatoms in sediments off Somalia, NW Indian Ocean. *Deep Sea Research Part I*, 48: 2473~2495.
- Koning E, Epping E, Van Raaphorst W. 2002. Determining biogenic silica in marine samples by tracking silicate and aluminium concentrations in alkaline leaching solutions. *Aquatic Geochemistry*, 8: 39~67.
- Koning E, Gehlen M, Flank A-M, Calas G, Epping E. 2007. Rapid

- post-mortem incorporation of aluminum in diatom frustules: evidence from chemical and structural analyses. *Marine Chemistry*, 106:208~222.
- Kroger N, Sumper M. 2000. The biogeochemistry of silica formation in diatoms. In: Baeuerlein E. ed. *Biom mineralization*. Weinheim, Germany: Wiley, 151~170.
- Lawson D S, Hurd D C, Pankratz H S. 1978. Silica dissolution rates of decomposing phytoplankton assemblages at various temperatures. *American Journal of Science*, 278: 1373~1393.
- Lewin J C. 1961. The dissolution of silica from diatom walls. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 21: 182~198.
- Luce R W, Bartlett R W, Parks G A. 1972. Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36: 35~50.
- Mackenzie F T, Kump L R. 1995. Reverse weathering, clay mineral formation, and oceanic element cycles. *Science*, 270: 586~587.
- Mackin J E. 1987. Boron and silica behavior in salt-marsh sediments: implications for paleo-boron distributions and early diagenesis of silica. *American Journal of Science*, 287: 197~241.
- Mackin J E, Aller R C. 1984a. Dissolved Al in sediments and waters of the East China Sea: implications for authigenic mineral formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48:281~297.
- Mackin J E, Aller R C. 1984b. Diagenesis of dissolved aluminum in organic-rich estuarine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48:299~313.
- Mackin J E, Aller R C. 1986. The effects of clay mineral reactions on dissolved Al distributions in sediments and waters of the Amazon continental shelf. *Continental Shelf Research*, 6: 245~262.
- Mann D G. 1999. The species concept in diatoms. *Phycologia*, 38: 437~495.
- Martin-Jézéquel V. 2000. Silicon metabolism in diatoms: implications for growth. *Journal of Phycology*, 36: 821~840.
- Matheny R K, Knauth L P. 1993. New isotopic temperature estimates for early silica diagenesis in bedded cherts. *Geology*, 21: 519~522.
- McCartney K. 1993. Silicoflagellates. In: Lipps J H. ed. *Fossil Prokaryotes and Protists*. Boston: Blackwell Scientific, 143~154.
- McManus J, Berelson W M, Hammond D E, Kilgore T E, DeMaster D J, Ragueneau O, Collier R W. 1995. Early diagenesis of biogenic silica: dissolution rates, kinetics, and paleoceanographic implications. *Deep Sea Research Part II*, 42: 871~903.
- Michalopoulos P, Aller R C. 1995. Rapid clay mineral formation in Amazon delta sediments: reverse weathering and oceanic elemental cycles. *Science*, 270:614~617.
- Michalopoulos P, Aller R C. 2004. Early diagenesis of biogenic silica in the Amazon delta: alteration, authigenic clay formation, and storage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 1061~1085.
- Michalopoulos P, Aller R C, Reeder R J. 2000. Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds. *Geology*, 28: 1095~1098.
- Nelson D M, Goering J J. 1977. Near-surface silica dissolution in the upwelling region off northwest Africa. *Deep Sea Research*, 24: 65~73.
- Nelson D M, Goering J J, Kilham S S, Guillard R R L. 1976. Kinetics of silicic acid uptake and rates of silica dissolution in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana*. *Journal of Phycology*, 12: 246~252.
- Nelson D M, Tréguer P, Brzezinski M A, Leynaert A, Quéguiner B. 1995. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycle*, 9: 359~372.
- Nichols S, Wörheide G. 2005. Sponges: new views of old animals. *Integrative and Comparative Biology*, 45: 333~334.
- O'Connor T L, Greenberg S A. 1958. The kinetics for the solution of silica in aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 63:1195~1198.
- Pickett-Heaps J. 1991. Cell division in diatoms. *International Review of Cytology*, 128: 63~108.
- Pickett-Heaps J, Schmid A-M M, Edgar L A. 1990. The cell biology of diatom valve formation. In: Round F E, Chapman D J. eds. *Progress in Phycological Research* 7, Bristol: Biopress, 1~168.
- Pondaven P, Ragueneau O, Tréguer P, Hauvespre A, Dezileau L, Reyss J L. 2000. Resolving the opal paradox in the Southern Ocean. *Nature*, 405:168~172.
- Presti M, Michalopoulos P. 2008. Estimating the contribution of the authigenic mineral component to the long-term reactive silica accumulation on the western shelf of the Mississippi River Delta. *Continental Shelf Research*, 28:823~838.
- Rabouille C, Gaillard J F. 1990. The validity of steady-state flux calculations in early diagenesis: a computer simulation of deep-sea silica diagenesis. *Deep Sea Research Part A*, 37: 625~646.
- Ragueneau O, Tréguer P, Leynaert A, Anderson R F, Brzezinski M A, DeMaster D J, Dugdale R C, Dymond J, Fischer G, Francois R, Heinze C, Maier-Reimer E, Martin-Jézéquel V, Nelson D M, Quéguiner B. 2000. A review of the Si cycle in the modern ocean: recent progress and missing gaps in the application of biogenic opal as a paleoproductivity proxy. *Global and Planetary Change*, 26: 317~365.
- Ragueneau O, Gallinari M, Corrin L, Grandel S, Hall P, Hauvespre A, Lampitt R S, Rickert D, Stahl H, Tengberg A, Witbaard R. 2001. The benthic silica cycle in the Northeast Atlantic: annual mass balance, seasonality, and importance of non-steady-state processes for the early diagenesis of biogenic opal in deep-sea sediments. *Progress in Oceanography*, 50:171~200.
- Raven J A. 1983. The transport and function of silicon in plants. *Biological Reviews*, 58: 179~207.
- Rickert D, Schlüter M, Wallmann K. 2002. Dissolution kinetics of biogenic silica from the water column to the sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66:439~455.
- Schink D R, Guinasso N L Jr. 1978. Redistribution of dissolved and adsorbed materials in abyssal marine sediments undergoing biological stirring. *American Journal of Science*, 278: 687~702.
- Schink D R, Guinasso N L Jr, Fanning K A. 1975. Processes affecting the concentration of silica at the sediment-water interface of the Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 80: 3013~3031.

- Schmid A-M M. 1994. Aspects of morphogenesis and function of diatom cell walls with implications for taxonomy. *Protoplasma*, 181: 43~60.
- Schrader H-J. 1971. Fecal pellets; role in sedimentation of pelagic diatoms. *Science*, 174: 55~57.
- Sims P A, Mann D G, Medlin L K. 2006. Evolution of the diatoms; insights from fossil, biological and molecular data. *Phycologia*, 45: 361~402.
- Smetacek V S. 1985. Role of sinking in diatom life-history cycles; ecological, evolutionary and geological significance. *Marine Biology*, 84: 239~251.
- Sullivan C W, Volcani B E. 1981. Silicon in the cellular metabolism of diatoms. In: Simpson T L, Volcani B E. eds. *Silicon and Siliceous Structures in Biological Systems*. New York: Springer-Verlag, 15~42.
- Tréguer P, Kamatani A, Gueneley S, Quéguiner B. 1989. Kinetics of dissolution of Antarctic diatom frustules and the biogeochemical cycle of silicon in the Southern Ocean. *Polar Biology*, 9: 397~403.
- Tréguer P, Nelson D M, Van Bennekom A J, DeMaster D J, Leynaert A, Quéguiner B. 1995. The silica balance in the world ocean; a reestimate. *Science*, 268: 375~379.
- Truesdale V W, Greenwood J E, Rendell A. 2005a. In vitro, batch-dissolution of biogenic silica in seawater; the application of recent modelling to real data. *Progress in Oceanography*, 66: 124.
- Truesdale V W, Greenwood J E, Rendell A. 2005b. The rate-equation for biogenic silica dissolution in seawater; new hypotheses. *Aquatic Geochemistry*, 11: 319~343.
- Van Bennekom A J, van der Gaast S J. 1976. Possible clay structures in the frustules of living diatoms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40: 1149~1152.
- Van Bennekom A J, Jansen J H F, van der Gaast S J, van Iperen J M, Pieters J. 1989. Aluminium-rich opal; an intermediate in the preservation of biogenic silica in the Zaire (Congo) deep-sea fan. *Deep Sea Research Part A*, 36: 173~190.
- Van Bennekom A J, Buma A G J, Nolting R F. 1991. Dissolved aluminum in the Weddell-Scotia Confluence and the effect of Al on the dissolution kinetics of biogenic silica. *Marine Chemistry*, 35: 423~434.
- Van Beusekom J E E, Van Bennekom A J, Tréguer P, Morvan J. 1997. Aluminium and silicic acid in water and sediments of the Enderby and Crozet basins. *Deep Sea Research Part II*, 44: 987~1004.
- Van Cappellen P, Qiu L. 1997a. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean: I. solubility. *Deep Sea Research Part II*, 44: 1109~1128.
- Van Cappellen P, Qiu L. 1997b. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean: II. kinetics. *Deep Sea Research Part II*, 44: 1129~1150.
- Van Cappellen P, Dixit S, Van Beusekom J E E. 2002. Biogenic silica dissolution in the oceans; reconciling experimental and field-based dissolution rate. *Global Biogeochemical Cycle*, 16: 1~10.
- Vrieling E G, Poort L, Beelen T P M, Gieskes W W C. 1999. Growth and silica content of the diatoms *Thalassiosira weissflogii* and *Navicula salinarum* at different salinities and enrichments with aluminium. *European Journal of Phycology*, 34: 307~316.
- Werner D. 1977. Silicate metabolism. In: Werner D. ed. *The Biology of Diatoms*. Botanical Monographs, Vol. 13. Berkeley and Los Angeles: University of California Press, 110~149.
- Wiley J D. 1974. The effect of pressure on the solubility of amorphous silica in seawater at 0 °C. *Marine Chemistry*, 2: 239~250.
- Wollast R. 1974. The silica problem. In: Goldberg E D. ed. *The Sea*, Vol. 5. New York: Wiley, 359~392.

Research Progress in Early Diagenesis of Biogenic Silica

QIN Yachao^{1, 2, 3)}

1) *Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of Land and Resources, Qingdao, Shandong, 266071;*

2) *Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao, Shandong, 266071;*

3) *Key Laboratory of Marine Ecosystem and Biogeochemistry, SOA, Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou, 310012*

Abstract: Siliceous plankton is the main producer of marine primary production. Transport of their postmortem siliceous skeletons down to the sea floor is an obligatory course to keep the dynamic balance of marine silica cycling. Because siliceous microfossils record the variation of paleoceanographic primary productivity and its spatial and temporal distribution, biogenic silica has been a significant proxy for paleoenvironmental reconstruction. Here I review the early diagenesis of biogenic silica and its main controlling factors during the processes of sinking through water column and upper sediment burial, which will be instrumental in a comprehensive understanding of its major advances that have been performed within the last decades.

Key words: biogenic silica; dissolution; preservation; early diagenesis