

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2021.8.6

全球海洋硅循环及研究中面临的主要挑战

朱东栋^{1,2,3}, Jill N.SUTTON³, Aude LEYNAERT³, Paul J.TREGUER³,
刘素美^{1,2,*}

1. 中国海洋大学 深海圈层与地球系统前沿科学中心和海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100
2. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237
3. 法国西布列塔尼大学 海洋环境科学实验室, 普卢扎内 29280

ZHU Dongdong^{1,2,3}, Jill N.SUTTON³, Aude LEYNAERT³, Paul J.TREGUER³,
LIU Sumei^{1,2,*}

1. *Frontiers Science Center for Deep Ocean Multi-spheres and Earth System, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*
2. *Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China*
3. *University of Brest, CNRS, IRD, Ifremer, Institut Universitaire Européen de la Mer, LEMAR, Rue Dumont d'Urville, Plouzané 29280, France*

ZHU Dongdong, SUTTON J N, LEYNAERT A, et al. The global marine silicon cycle and its major challenges. *Earth Science Frontiers*, 2022, 29(5): 047-058

Abstract: The marine silicon cycle is one of the key biogeochemical cycles in the marine realm. It can regulate the global atmospheric carbon dioxide concentration and seawater pH, and also plays a significant role in the geochemical cycles of many other elements, including nitrogen (N), phosphorus (P), iron (Fe) and aluminum (Al). The closely intertwined coupling relationships between the marine silicon cycle and “biological pump” as well as the carbon cycle have caused for substantial concerns under the looming threat of global climate change and increased anthropogenic influences. Silicon (Si) is transported into the ocean through rivers, submarine groundwater, atmospheric deposition, basalt weathering and hydrothermal vents, however, subpolar glaciers are becoming an important Si source to the high latitude ocean regions due to global warming. And Si is removed from the ocean through biogenic silica (bSi) deposition, silicious sponges and bSi reverse weathering. The marine silica cycle involves complex biological (organism-mediated absorption/degradation), physical (adsorption, dissolution) and chemical (mineralization, reverse weathering) processes, while studying these processes could strengthen our understanding of its “source-sink” and the silica budget. This study reviews the major processes and challenges in the marine silica cycle, re-evaluates the marine silica budget based on recent advances, and indicates the major scientific questions for future works. Current works indicated that the input and output fluxes of marine Si have increased 2.4 and 2.2 times, respectively, than the previous estimates. On a short geological time scale (< 8 ka), the total Si net inputs are approximately balanced by the total Si net output flux; therefore, the modern ocean Si cycle is generally at steady state. Nonetheless, the input fluxes of Si to marginal seas through rivers can be

收稿日期: 2020-07-30; 修回日期: 2021-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1806211, 41776087); 泰山学者工程经费资助专项 (20151101); 国家重点研发计划项目 (2016YFA0600902)

作者简介: 朱东栋 (1990—), 男, 博士研究生, 主要从事海洋地球化学、海洋硅循环方面的研究工作。E-mail: zhudongdong@stu.ouc.edu.cn

* 通信作者简介: 刘素美 (1967—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事海洋生物地球化学方面的研究工作。E-mail: sumeiliu@ouc.edu.cn

influenced by the climate change and human activities, which can then affect the structures of phytoplankton community, including diatoms. This issue is one of the major issues in the marine silicon cycle and requires further research in the future. The coastal and continental margin zones (CCMZ) are oceanic regions with characteristics of high sedimentation rate and rapid reverse weathering, where the bSi burial fluxes is still difficult to estimate accurately. Present studies have assessed the bSi production rates for planktonic diatoms, silicious sponges and rhizaria, but the role of benthic diatom in bSi production was ignored. This omission should be addresses in the future study of benthic diatom primary production and its role in the marine silicon cycle.

Keywords: silica cycle; silica budget; biogenic silica; modern ocean

摘要:海洋硅循环是海洋生物地球化学循环的关键过程之一,对调控全球二氧化碳浓度、海洋酸碱度和多种元素(氮、磷、铁、铝等)的循环具有重要作用。在当今气候变化和人类活动影响日益增强的背景下,硅循环与“生物泵”及碳循环的紧密联系,是其成为地球科学领域研究热点的主要原因。海洋中硅的外部来源主要为河流、地下水、大气沉降、海底玄武岩风化作用和海底热液输送5个途径,在全球气温变暖趋势的影响下,极地冰川融化成为高纬度海域不可忽视的硅源。生物硅在沉积物中的埋藏、硅质海绵和生物硅的反风化作用是重要的海洋硅移除过程。海洋硅循环过程复杂,受生物(生物吸收、降解)、物理(吸附、溶解)和化学(矿化分解和反风化作用)多重因素的影响,针对海洋硅循环关键过程的研究有助于综合评估海洋硅的“源-汇”和收支。本文总结了海洋硅循环的主要过程及海洋硅的收支,根据国际和国内研究现状讨论了当前海洋硅循环研究中面临的主要问题和挑战。现有研究成果显示,海洋硅的外源输入和输出通量比以往的评估分别增加了2.4和2.2倍。在短时间尺度内(<8 ka),全球海洋中硅的收支大致平衡,海洋硅循环基本处于稳定状态。气候变化和人类活动导致河流输送至陆架边缘海的硅通量发生变化,可能影响硅藻等海洋浮游植物种群结构,是未来海洋硅循环研究需要关注的问题之一。陆架边缘海较高沉积速率和强烈的反风化作用提高了该区域生物硅的埋藏效率,准确评估该区域生物硅的埋藏通量仍是亟须解决的难题。目前的研究评估了全球海洋浮游硅藻、硅质海绵以及放射虫生产力,而海洋底栖硅藻生产力的贡献受到忽视,未来需要关注底栖硅藻对生物硅的贡献及其在海洋硅的生物地球化学过程中的作用。

关键词:海洋硅循环;收支;生物硅;海洋

中图分类号:P593 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2321(2022)05-0047-0012

0 引言

硅循环在长时间尺度下对调节全球大气二氧化碳浓度和海洋酸碱度有重要作用^[1-2]。海洋硅循环与碳循环、“生物泵”和多种金属元素(如铁、铝、镁、锗等)在海洋中的循环密切联系,是其在近几十年来受到广泛关注的主要原因^[3-9]。与氮(N)、磷(P)元素一样,硅(Si)也是海洋中重要的营养元素。硅是海洋中硅藻、海绵、放射虫、硅鞭毛藻、微型蓝细菌^[10]和部分有孔虫界生物^[11]所必需的元素。地球上出现光合作用初期,生物过程便开始影响海洋中溶解硅的含量使其发生变化^[12]。生物对海洋中硅的固定作用促进了海水中溶解硅($\text{Si}(\text{OH})_4$, DSi)浓度从前寒武纪的 $>1\,000\ \mu\text{mol/L}$ 逐渐降低至目前全球海洋的平均水平($\sim 70\ \mu\text{mol/L}$)^[12]。溶解硅浓度的变化也促进了硅质生物间的竞争,影响着硅

质生物的种群结构^[13]。研究表明,受全球气温升高和人类活动等因素的影响,至21世纪末全球海洋净初级生产力(Net Primary Production)和硅藻生物量(Diatom Biomass)将持续降低^[14-15]。在当今全球气候变化和人类活动影响日益增强的背景下,深入研究全球海洋硅的生物地球化学循环过程已经成为地球科学领域研究的重要范畴。

海洋硅循环是一个复杂的过程,受生物、物理和化学多重因素影响^[16]。海洋中硅最初来自地球地壳中硅酸盐的风化作用(外部硅源),风化后的溶解态和颗粒态硅经河流、大气、地下水、海底玄武岩风化及海底热液等多种途径进入海洋^[17]。硅质生物通过吸收溶解态的单分子硅酸构建具有保护和支撑作用的硅质介壳,该结构也被称为生物硅或蛋白石($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, bSi)。海洋中硅的移除主要通过硅质生物(如硅质海绵)对溶解硅的固定和生物硅(硅藻、海绵骨针、放射虫等)在沉积物中的埋藏。最

新评估结果显示,全球海洋生物硅的总生产力为 $(255 \pm 52) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[17],该生产力的评估主要基于水体中硅藻的贡献,其他硅质原生生物(如底栖硅藻、放射虫和硅鞭毛藻)对海洋生物硅生产力也有贡献^[17]。由于海洋中的硅酸处于不饱和状态,硅质生物死亡后,其硅质介壳随外部包裹的有机质的分解逐渐溶解。其中,67%的生物硅在水体中溶解,30%的生物硅在沉积物-水界面溶解,最终约有3%被埋藏于沉积物中^[10,17]。因此,硅的再生是维持海洋中硅藻等生物生长的关键过程。海洋沉积物中的生物硅类型以硅藻(~70%)、海绵骨针(~27%)和放射虫(~2.4%)为主^[18],生物硅主要分布在南大洋、北太平洋、赤道太平洋和营养盐丰富的上升流区域^[19]。海洋初级生产力、海水深度及温度、盐度和水动力等因素会影响生物硅的埋藏效率^[7]。在海水温度较低、生产力较高的上升流区埋藏效率较高,生物硅在南大洋的埋藏效率是全球平均值(3%)的两倍(~6%)^[20]。与南大洋相比,边缘海区域由于受陆源输入颗粒物的稀释效应影响,沉积物中的生物硅含量较低,因此海洋硅的埋藏效应容易受到忽视^[16-17,21-22]。生物硅和溶解硅可与海水及沉积物间隙水中的离子(K^+ , Mg^{2+} , F^- , Fe^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$)发生反应,生成自生硅铝酸盐矿物(图1)^[23]。该过程与硅酸盐矿物的风化过程相反,被称为反风化作用^[24-25]。河口及边缘海区域由于具有高的生物硅生产力和充足的金属阳离子,为反风化作用提供了

物质基础^[26-27]。Rahman 等^[27-28]通过³²Si放射性同位素技术发现热带河口区域的生物硅几乎完全转化为自生硅铝酸盐,亚热带/温带三角洲河口区域约50%生物硅通过反风化作用转化为自生硅铝酸盐。通过³²Si放射性同位素可以较准确地评估反风化作用对生物硅的埋藏通量^[27-28],是未来定量研究生物硅反风化作用的重要技术手段。研究表明,全球海洋溶解硅库存约120 000 Tmol-Si,海洋硅的外源输入通量和海洋硅输出通量为 $14.8 \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $15.6 \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$,基本处于收支平衡状态。由此计算得出硅在海洋中的逗留时间由18.3 ka降低至7.7 ka^[17]。

随着海洋硅循环研究的深入,人们对海洋硅的源和汇及海洋硅循环过程有了更深刻的认识^[7,10,17,29]。本文总结了海洋硅循环研究的现状,结合最新的研究评估了海洋中硅的收支,探讨了目前海洋硅循环研究中遇到的主要问题和挑战,希望为今后开展硅循环研究工作提供借鉴。

1 全球海洋硅循环

地壳中二氧化硅的溶解、硅酸盐在风化作用下产生的颗粒态硅和溶解态硅可以通过河流、地下水、极地冰川、大气沉降、海底玄武岩风化和海底热液输送进入海洋^[17]。河流输入是海洋主要的外部硅源,占海洋硅输入通量的54.7%,其他重要的海洋外部

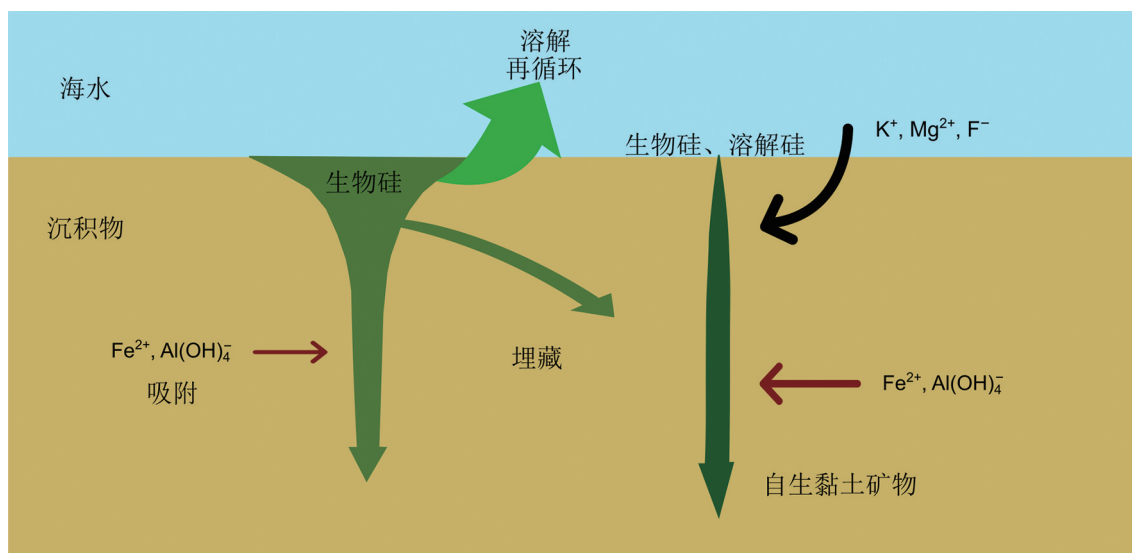


图1 生物硅早期成岩过程简图
(据文献^[23]修改)

Fig. 1 Schematic of the early diagenesis of biogenic silica. Modified after ^[23].

硅源为地下水(15.5%)、海底玄武岩风化和海底热液(11.5%)^[17]。海洋中的硅主要通过生物硅在沉积物中的埋藏(59.0%)、反风化作用(30.0%)及硅质海绵(<11%)被移除^[17]。最新的研究结果认为,海洋真光层中生物硅生产力为 $255 \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ($F_{P(\text{gross})}$), 约 $143 \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ($F_{D(\text{surface})}$) 在真光层溶解, 剩余 $112 \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ($F_{E(\text{export})}$) 生物硅在重力作用下沉降到深海, 约 $28 \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ($F_{D(\text{deep})}$) 生物硅在深海溶解再生, 约 $84 \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ($F_{S(\text{rain})}$) 生物硅到达海底, 生物硅在沉积物中持续溶解 ($74.8 \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ($F_{D(\text{benthic})}$)), 最终仅有 $9.2 \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 生物硅被埋藏(图 2^[17-18, 28, 30-31]), 溶解再生的硅被上升流搬运到真光层并被硅质生物再次吸收利用^[17]。

1.1 海洋外部硅源及输入通量

1.1.1 河流、极地冰川和大气沉降

河流输入海洋的硅分为溶解硅和颗粒态硅, 颗粒态硅包含无定形硅(如淡水硅藻、植硅体、无定形态硅铝酸盐等)和成岩硅(如石英、云母等硅酸盐矿

物)^[32-34]。依据世界 60% 河流的径流量和平均溶解硅浓度 ($158 \mu\text{mol/L-Si}$)^[32] 计算得到溶解硅通量为 $(6.2 \pm 1.8) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[10]。无定形硅具有较高活性, 是潜在的活性硅^[35-37], 该部分硅也被认为是河流输入海洋的硅源。全球河流向海洋输送的无定形硅为 $(1.9 \pm 1.0) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[38]。因此, 河流向海洋输送的硅通量总和为 $(8.1 \pm 2.0) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[17]。河流向海洋输入溶解硅的通量存在 25% 的不确定性, 主要原因是缺乏世界众多河流径流量数据及对河流中硅在不同季节循环的认识不足。

以往对海洋外部硅源的计算中, 未考虑极地地区冰川融化和河流的贡献^[7, 10, 29]。Hawkins 等^[39-40]研究发现, 格陵兰岛地区冰川融化输入到海洋中的硅约 $0.20 \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$, 占北极河流输入硅的 50%。Tréguer 等^[17]估算了全球极地地区冰川融化和极地河流输送硅的通量, 为 $(0.04 \pm 0.04) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 溶解硅和 $(0.29 \pm 0.22) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 无定形硅输入海洋。该部分硅 ($(0.33 \pm 0.26) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$) 在全球海洋外部硅源中占约 2.0%,

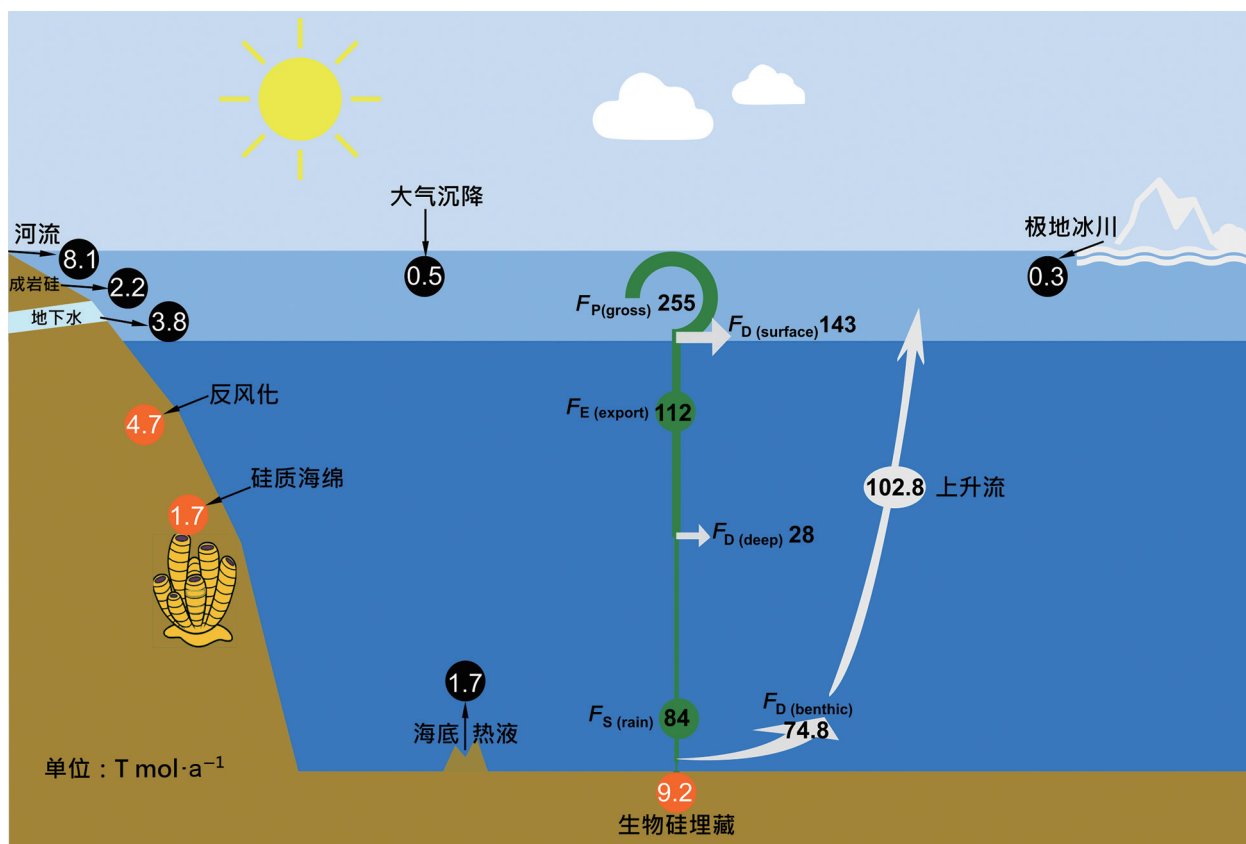


图 2 全球海洋硅循环和海洋硅收支示意图

(据文献^[17-18, 28, 30-31]修改)

Fig. 2 Schematic diagram of the global marine silica budget. Modified after ^[17-18, 28, 30-31].

是高纬度海域重要的外在硅源。在全球气候变暖的背景下,应该重视极地地区河流及冰川融化对全球海洋硅源的贡献。

大气沉降有干沉降和湿沉降两种方式,前者主要以颗粒态硅的形式被大气搬运至海洋,由于该部分硅的组成不同,因而溶解性也存在差异,很难对其溶解通量准确评估^[32]。湿沉降以降水的形式向海洋输送溶解硅。综合考虑湿沉降、沙尘输送和颗粒硅的溶解性,全球大气沉降向海洋输送溶解硅通量为 $(0.5 \pm 0.5) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[17]。

1.1.2 地下水

海洋地下水(Submarine Groundwater)是重要的海洋外部硅源之一,在潮汐效应明显的沙质沉积海区(如黄海^[41]),地下水输入甚至超过河流输入。Tréguer 和 De La Rocha^[10]通过全球海洋地下水输入量和溶解硅的平均浓度对海洋地下水输入硅通量进行了计算,估算值为 $(0.6 \pm 0.6) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 。Frings 等^[38]通过美国和欧洲陆地地下水中溶解硅含量估算出全球海洋地下水的硅输入通量为 $(0.65 \pm 0.54) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 。最新的依据海洋地下水²³⁸Ra 同位素的研究表明,通过海洋地下水输入的硅通量为全球河流输入硅通量的 0.7 倍,为 $(5.1 \pm 0.1) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[42],是前人评估数值的 7.8 倍。Rahman 等^[30]通过在巴拿马、毛里求斯、关岛、墨西哥尤卡坦、智利、阿根廷、美国佛罗里达西南部、长岛和瓦库伊特湾 9 个区域采取的河口地下水作为端员组分,并结合每个区域的岩石组成估算得出通过海洋地下水输入的硅通量超过 $3.8 \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1}$,成为海洋第二大外部硅源。考虑到全球海洋平均水平持续上升的趋势,地下水输送的硅可能持续增加。目前对海洋地下水硅输入通量 $((0.6 \pm 0.6) \sim (5.1 \pm 0.1) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1})$ 的评估有较大的不确定性,主要因素是通过陆地地下含水层溶解硅浓度和海洋地下水(溶解硅、²³⁸Ra 同位素)等不同的方法估算出的海洋硅输入通量存在差异。本文采用了 Rahman 等^[30]对全球地下水输入通量的数据 $((3.8 \pm 1.1) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1})$ 。

1.1.3 海底热液和成岩硅的溶解

海底热液输送包括大洋中脊高温热液($(350 \pm 30)^\circ\text{C}$)和洋脊侧面低温热液($<75^\circ\text{C}$)^[10]。高温海底热液携带更高浓度的硅酸盐,对海洋硅输入通量的贡献高于低温海底热液扩散。利用海底热液与河流输入淡水 Ge/Si、硅藻 Ge/Si 比值的差异并结合

海底热液输送通量,可以计算海底热液的硅输送通量^[29]。最新研究根据胡安德富卡中脊(Juan de Fuca Ridge)热液输出通量和 Ge/Si 比^[43]计算出全球海底热液硅输送通量为 $(1.7 \pm 0.8) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[17]。不同温度、不同区域的海底热液输出溶解硅的浓度存在较大差异^[44],在全球不同海底热液区域继续开展相关研究有助于提高对海底热液硅输出通量的认识。

海洋中成岩硅在低温下溶解,向海洋持续输送溶解硅。该过程分为河流输入成岩硅的溶解、深海玄武岩溶解^[17]和海洋沉积物中硅酸盐风化作用^[45]。Dürr 等^[32]研究表明,每年有 $(147 \pm 44) \text{ Tmol}$ 颗粒硅被输送至河口,由于颗粒硅中成岩硅在不同环境下的溶解机制不明确^[31],导致河口区域成岩硅溶解输入到海洋的硅通量数据缺失^[10]。Jeandel^[46]认为,成岩硅在深海和近岸的溶解存在很大差异,近岸和边缘海海水动力较强,成岩硅更易溶解。针对其在不同环境下溶解机制的研究有利于解决海洋硅输入通量的不确定性的问题^[46-47]。目前,针对生物硅的溶解机制的研究较多^[48-49],对于成岩硅,尤其是近岸沙滩成岩硅溶解机制的研究较少^[31]。人们普遍认为成岩硅溶解能力差,不是重要的海洋外部硅源^[10]。Fabre 等^[31]通过室内模拟实验发现在较高的水动力条件下,成岩硅在海水和淡水的溶解能力分别为 $523 \mu\text{mol} \cdot \text{a}^{-1}$ 和 $943 \mu\text{mol} \cdot \text{a}^{-1}$,这一结果证明了成岩硅在动力较强的沙滩和潮汐区溶解能力大幅提升。考虑到全球约 1/3 的海岸线由沙滩组成^[50],海浪较强的沙滩区域也有可能是重要的海洋外部硅源^[31],这也证明了 Jeandel 等^[47]的研究。Fabre 等^[31]认为全球海洋中成岩硅溶解向海洋输入的硅通量为 $(3.2 \pm 1.0) \sim (5.2 \pm 2.0) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 。Kim 等^[45]发现海洋沉积物中硅酸盐的风化作用具有向海洋输送溶解硅的潜力,但目前还未有对该作用下释放到全球海洋中溶解硅通量的评估。由于 Fabre 等^[31]的室内实验模拟了比较极端的条件下成岩硅的溶解过程,对于受海浪冲刷不明显的区域可能不具代表性。本文采用相对保守的全球成岩硅溶解通量 $((2.2 \pm 1.0) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1})$,略高于最新成岩硅溶解向海洋输入溶解硅的通量 $((1.9 \pm 0.7) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1})$ ^[17]。

1.1.4 海洋外源硅总输入通量

海洋中外源硅的总输入通量为 $(16.6 \pm 2.9) \text{ Tmol} \cdot \text{Si} \cdot \text{a}^{-1}$,其中经河流、地下水、大气沉降、海底

热液、海滩成岩硅溶解和极地冰川融化输入海洋的硅通量分别为 $(8.1 \pm 2.0) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[17]、 $(3.8 \pm 1.1) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[30]、 $(0.5 \pm 0.5) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[10]、 $(1.7 \pm 0.8) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[17]、 $(2.2 \pm 1.0) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[31] 和 $(0.33 \pm 0.26) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[17]。虽然在部分海域地下水输送的硅通量与河流输送的硅通量相当^[51],甚至超过了河流输送^[52],但在全球范围内河流输送的硅仍是海洋硅主要的外部来源。本文对海洋外源硅输入通量的评估略高于 Tréguer 等^[17]的评估,主要原因在于对地下水和成岩硅溶解输入通量评估的差异。地下水^[30,42]和成岩硅的溶解^[31]对海洋外源硅输入通量的贡献具有较大的潜力,在不同区域的海洋硅循环研究中需要得到关注。

1.2 海洋中硅的埋藏及输出通量

1.2.1 生物硅在沉积物中的埋藏

硅藻是海洋中重要的自养植物,占全球海洋浮游植物总量的 54%,为全球海洋贡献超过 40% 的初级生产力^[6]。硅藻壳体也是海洋沉积物中主要的生物硅类型,其平均含量约占沉积物中生物硅含量的 70%^[18]。受营养盐和光照等因素影响,浮游硅藻在不同海域(如南大洋、深海、陆架边缘海)的生产力和在水体中的溶解速率不同,埋藏效率也有较大差别,造成生物硅在全球海洋沉积物的分布不均。生物硅埋藏通量的评估中,主要考虑了浮游硅藻在近岸和陆架边缘海 $((3.7 \pm 2.1) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1})$ 、开阔大洋和南大洋 $((5.5 \pm 1.2) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1})$ ^[53] 的埋藏通量, $(9.2 \pm 1.6) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 被埋藏在沉积物中^[17]。

1.2.2 海绵骨针

海洋中有约 75% 的海绵通过吸收海水中的溶解硅构建其硅质骨架^[54]。海绵骨针作为硅质海绵动物骨架的一部分,广泛分布于海洋沉积物中,是重要的海洋硅汇^[18]。Tréguer 等^[10]根据南大洋陆架边缘海、北太平洋、西地中海、大西洋等区域硅质海绵礁对溶解硅的吸收速率和海绵骨针的溶解速率计算出全球海绵对硅的需求为 $(3.7 \pm 3.6) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$,认为该部分硅被海绵固定并从海洋中移除。为了更准确地评估海绵骨针在全球海洋沉积物中的埋藏通量,Maldonado 等^[18]通过对大西洋、南大洋、印度洋、地中海和东太平洋 17 个沉积物岩心样品的硅藻、海绵骨针、放射虫和硅鞭毛藻含量分析,计算出全球海绵骨针的埋藏通量为 $(1.7 \pm 1.6) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 。考虑到海绵较低的吸收速率和死亡海绵的

溶解,后者的评估较为准确。放射虫在南大洋、中国南海等部分区域的沉积物中含量较高^[19,55],是特定区域气候、生态及海洋生物地球化学研究的重要指标。现有的研究表明,放射虫在全球海洋沉积物中的埋藏通量为 $(0.09 \pm 0.05) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$,远低于其他类型生物硅(如海洋硅藻、硅质海绵骨针)埋藏通量^[18]。

1.2.3 反风化作用

早在 50 多年前,MacKenzie 和 Garrels^[56]首次发现海洋中存在反风化作用。Michalopoulos 和 Aller^[57]通过沉积物培养实验、扫描电镜和化学检测方法证明了亚马孙河口快速(<12 个月)发生的反风化作用,初步评估了反风化作用对 Si、K 等元素重要的埋藏作用,反风化作用对海洋硅循环影响也受到广泛关注^[17,28,58]。河口区域反风化作用移除了河流输入大于 20% 的溶解硅,促进海洋中部分溶解态硅和生物硅的埋藏。Rahman 等^[28]通过测定巴布亚湾、密西西比河河口、乌姆普夸河、美国长岛海湾沉积物中³²Si 丰度发现,亚热带河口和近海区域有 57%~75% 生物硅被永久埋藏,并推算出反风化作用对全球海洋硅的移除通量为 $(4.5 \sim 4.9) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 。Rahman 等^[27-28]采用了该研究的平均值,认为全球有 $(4.7 \pm 2.3) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ 硅通过反风化作用被埋藏。不同区域反风化类型和效率不同,使用³²Si 放射性同位素对世界其他河口和近岸海域发生的反风化作用评估将有利于准确计算全球海洋硅的输出通量。

1.2.4 海洋硅的总输出通量

海洋中硅的输出通量为 $(15.6 \pm 2.4) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$,主要包括生物硅在海洋沉积物中的埋藏、近岸和河口区域生物硅在反风化作用下的埋藏。各类型输出通量为:硅藻, $(9.2 \pm 1.6) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[17];海绵骨针, $(1.7 \pm 1.6) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[18];河口和近岸区域反风化作用下形成的硅铝酸盐, $(4.7 \pm 2.3) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[27-28]。海洋沉积物中的生物硅除了占主要比例的硅藻和海绵骨针外,还有放射虫、微微型蓝藻细菌和硅鞭毛藻。放射虫在海洋沉积物中的埋藏通量为 $(0.09 \pm 0.05) \text{ Tmol-Si} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[18],对全球海洋中生物硅的埋藏贡献较小。目前,微微型蓝藻细菌和硅鞭毛藻对全球生物硅库存的贡献还不明确。研究发现,在寡营养海域微微型蓝藻细菌对硅的固定贡献甚至超过硅藻^[59],其在全球海洋硅循环中的作用值需进一步研究^[11]。

2 海洋硅循环研究中遇到的主要挑战

在近 30 年研究中,地下水和极地冰川对海洋硅的贡献得到关注,海绵骨针的埋藏和海洋中的反风化作用也被证明是重要的海洋硅移除过程。在最新研究的基础上,海洋外源硅输入通量和海洋硅的输出通量的评估分别增加了 2.4 和 2.2 倍(表 1),海洋中硅的库存总量的评估也由 9 700 Tmol-Si^[29] 增加至 120 000 Tmol-Si^[17],由此计算得出硅在海洋中的逗留时间为 7~8 ka。本文对海洋硅的外源输入通量的估算略高于 Tréguer 等^[17] 的评估,因此计算得出的硅在海洋中的逗留时间略低(表 1)。虽然在部分海域存在硅营养盐限制^[60],但全球范围内海洋硅藻的生长未受到严重的硅抑制,海洋硅循环基本处于稳态^[17]。在短时间尺度内(<8 ka),海洋硅循环平衡状态容易受到气候变化和人类活动的影响。气候变化^[61]及筑坝、水土保持等人类活动^[62-64]导致海洋外源硅输入通量和边缘海硅的埋藏发生变化,进而导致现代海洋硅收支失衡^[17]。Phillips^[65]通过统计及机器学习法(Statistical and Machine Learning)对全球河流输送溶解硅浓度模拟结果显示,受气温升高和植被覆盖等因素影响,除北极地区外,河流输入海洋溶解硅将持续降低。

目前研究主要考虑了浮游硅藻对全球海洋生物硅生产力的贡献,忽视了近岸底栖硅藻的作用。在一些近岸和潮间带区域(如我国渤海、黄海近岸,法国布雷斯特湾),表层沉积物中的底栖硅藻丰度多于浮游硅藻,对初级生产力的贡献可能与上层水体中浮游植物相当^[66]。底栖硅藻生长所需的溶解硅主要来源于沉积物间隙水中溶解硅在潮汐作用下的释放和扩散。在低潮位时,近岸海水中溶解硅含量高,高潮位时溶解硅含量低^[67-68]。Leynaert 等^[68]通过对整个潮汐周期内沉积物间隙水中溶解硅浓度变化、底栖硅藻对硅酸盐的吸收效率等的研究发现,沉积物中溶解硅的扩散通量(2 mmol-Si·m⁻²·d⁻¹)远低于潮汐作用下溶解硅的扩散通量(800 mmol-Si·m⁻²·d⁻¹)。底栖硅藻对溶解硅高的需求量(812 mmol-Si·m⁻²·d⁻¹)证明了潮汐作用下硅的输出通量是底栖硅藻重要的来源^[68]。由于潮间带沉积物间隙水中溶解硅浓度随时间变化较大,导致底栖硅藻溶解硅吸收速率原位测定困难,其在海洋硅循环中的作用很难被定量评估^[68]。潮间带、

表 1 全球海洋硅收支及海洋中硅元素的逗留时间

Table 1 The global marine Si budget and residence time of Si in the ocean

类别	硅收支/(Tmol-Si·a ⁻¹)							硅元素在海洋中的逗留时间/ka
	河流	极地冰川	地下水	大气沉降	成岩硅溶解	海底热液	总外源输入通量	
Tréguer 等 ^[29]	5.0±1.1	—	—	0.5±0.5	0.4±0.3	0.2±0.1	6.1±2.0	7.1±1.8
Tréguer 和 De La Rocha ^[10]	7.3±2.0	—	0.6±0.6	0.5±0.5	1.9±0.7	0.6±0.4	9.4±4.7	6.3±3.6
Tréguer 等 ^[17]	8.1±2.0	0.3±0.3	2.3±1.1	0.5±0.5	1.9±0.7	1.7±0.8	14.8±2.6	9.2±1.6
本文	8.1±2.0 ^[17]	0.3±0.3 ^[17]	3.8±1.1 ^[30]	0.5±0.5 ^[10]	2.2±1.0 ^[31]	1.7±0.8 ^[17]	16.6±2.9	9.2±2.3 ^[17]
								1.7±1.6 ^[18]
								4.7±2.3 ^[28]
								15.6±2.4
								7.2
								18.3
								12.5
								7.7
								7.2

近岸海域的海水-沉积物界面硅的通量对该区域生态系统有重要的意义,通过建立沉积物中硅的早期成岩过程(包括底栖硅藻对硅的吸收、埋藏)的模型有利于评估底栖硅藻在硅循环和近岸底-表耦合中的作用^[68]。值得注意的是,近岸和边缘海生物硅埋藏效率的计算未考虑底栖硅藻的贡献,可能会造成对该区域生物硅埋藏效率的高估。

硅藻为陆架边缘海域(Coastal and Continental Margin Zone, CCMZ)贡献了约 75% 的初级生产力^[6],考虑到边缘海高的生物硅埋藏效率^[69-70],该区域将是非常重要的海洋硅汇^[17,21]。以我国东海为例,东海海域占世界总海域面积的 0.3%,生物硅埋藏通量高达 0.63 Tmol-Si·a⁻¹^[22],占全球海洋生物硅埋藏通量的 6.8%。陆架边缘海沉积物中生物硅类型(植硅体、海绵骨针、硅藻^[18,34])复杂且含量低(<1% bSi),黏土矿物等非生物硅含量高,导致该区域沉积物中的生物硅难以准确测定^[16,71]。现有的测定海洋沉积物中生物硅含量的方法众多,如 X 射线衍射分析法(X-ray diffraction, XRD)^[72-73]、碱化学提取法(Wet Alkaline Digestion)^[71,74-76]、傅立叶转换红外光谱法(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIRS)^[77-78]、标准计数法(Point Counts of Siliceous Microfossil)^[79]、化学计算法(Normative Calculations)^[80]。受黏土矿物和生物硅类型的影响,海洋沉积物中生物硅含量难以准确测定,不同方法测定的海洋沉积物中生物硅含量也存在较大差异^[81-82],这也为准确评估全球海洋生物硅埋藏通量带来了困难^[17]。研究发现,在反风化作用下热带河口区域沉积物中几乎所有的生物硅被转化并埋藏,57%~75%生物硅在亚热带河口和近海区域被永久埋藏^[27]。由此推断,反风化作用除受生物硅、河流输送的离子浓度影响外,还受温度影响。海洋沉积物中硅同位素组成($\delta^{30}\text{Si}$)^[83-84]和海水中的锆同位素($\delta^{74}\text{Ge}$)^[85-86]研究结果显示,自生硅铝酸盐可能广泛存在于海洋沉积物中,因而生物硅反风化作用可能不仅发生在河口和近岸,在大陆架、开阔大洋等各个海域均有发生^[17]。

3 总结与展望

海洋硅循环对碳的永久埋藏有重要作用,在当今全球气候变化和人类活动日益增强的背景下,深入研究海洋硅循环有助于更好地了解和认识海洋对

气候变化、人类活动影响的响应。近 30 年来的研究中,海洋硅循环研究所面临的挑战和亟待开展的工作主要有以下几个方面:

海洋的外部硅源中河流的季节性输入、海底热液输送数据的缺失^[10,17]及地下水输入通量估算存在较大的不确定性^[30],是导致海洋硅输入通量准确评估困难的主要因素。在全球变暖和人类筑坝等活动影响下,河流输送至近海和陆架边缘海域的溶解硅通量降低^[17,65],可能导致该区域硅收支失衡,同时影响硅藻等海洋浮游植物的种群结构,是未来海洋硅循环研究需要关注的主要问题之一。成岩硅的溶解^[31]和海洋沉积物风化作用^[45]也是海洋外在硅源,需通过观测、室内培养实验和硅同位素技术等方法,进一步研究成岩硅的溶解动力学及海洋深层沉积物风化作用。极地冰川融化^[39]为极地海洋硅藻提供了重要的溶解硅,未来应持续关注极地地区冰川融化向海洋输入的硅通量变化。海底热液 Ge/Si 比值可用于估算其向海洋输送的硅通量,但未考虑非生物硅来源 Ge 元素的贡献,相关研究应该考虑该部分 Ge 对全球海底热液输送硅通量计算的影响。

陆架边缘海生物硅种类(植硅石、硅藻、海绵骨针、放射虫)复杂且生物硅含量较低,传统的生物硅测定方法^[16]难以准确测定沉积物中生物硅的含量。由于缺乏生物硅标准样品和国际上统一的生物硅测定方法,众多不同生物硅测定方法为全球海洋生物硅埋藏通量的评估带来较大的不确定性^[17]。未来应该建立较好的生物硅测定方法,综合评估影响生物硅测定的主要因素^[71,77,81,87],准确测定海洋沉积物中的生物硅含量。

现有研究评估了全球海洋浮游硅藻、硅质海绵和放射虫生产力,缺乏对全球海洋底栖硅藻生产力的评估^[17]。底栖硅藻等微型海底硅质生物对海水中的溶解硅有很大需求,仅靠沉积物中溶解硅的扩散作用并不能满足。我国渤海、黄海、东海以及南海北部的底栖硅藻群落丰富^[88-90],沉积物间隙水中溶解硅在潮汐、海流等物理作用下向水体的释放为底栖硅藻提供了主要的溶解硅。在多尺度范围内对整个潮汐周期的长时间监测有利于更好地了解该区域的硅循环过程以及其生态学意义。反风化作用是重要的海洋硅移除过程,未来的研究不仅要定量评估发生在河口、边缘海以及大洋的反风化过程,还要考虑全球温度变化对不同区域生物硅反风化作用带来

的影响。

感谢两位审稿人对文章提出的宝贵建议。感谢《地学前缘》编辑部的帮助和支持。

参考文献

- [1] ISSON T T, PLANAVSKY N J. Reverse weathering as a long-term stabilizer of marine pH and planetary climate[J]. *Nature*, 2018, 560 (7719): 471-475.
- [2] HARRISON K G. Role of increased marine silica input on paleo- p CO₂ levels[J]. *Paleoceanography*, 2000, 15 (3): 292-298.
- [3] RAGUENEAU O, TRÉGUER P, LEYNAERT A, et al. 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 [J]. *Global and Planetary Change*, 2000, 26(4): 317-365.
- [4] RAGUENEAU O, SCHULTES S, BIDDLE K, et al. Si and C interactions in the world ocean: importance of ecological processes and implications for the role of diatoms in the biological pump[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2006, 20 (4): GB4S02.
- [5] CONLEY D J, CAREY J C. Silica cycling over geologic time[J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(6): 431-432.
- [6] TRÉGUER P, BOWLER C, MORICEAU B, et al. Influence of diatom diversity on the ocean biological carbon pump[J]. *Nature Geoscience*, 2018, 11(1): 27-37.
- [7] NELSON D M, TRÉGUER P, BRZEZINSKI M A, et al. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1995, 9(3): 359-372.
- [8] BLATTMANN T M, LIU Z, ZHANG Y, et al. Mineralogical control on the fate of continentally derived organic matter in the ocean[J]. *Science*, 2019, 366(6466): 742-745.
- [9] SUTTON J N, ANDRÉ L, CARDINAL D, et al. A review of the stable isotope bio-geochemistry of the global silicon cycle and its associated trace elements[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2018, 5: 112.
- [10] TRÉGUER P J, DE LA ROCHA C L. The world ocean silica cycle[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2013, 5: 477-501.
- [11] LLOPIS MONFERRER N L, BOLTOVSKOY D, TRÉGUER P, et al. Estimating biogenic silica production of rhizaria in the global ocean[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2020, 34(3): e2019GB006286.
- [12] CONLEY D J, FRINGS P J, FONTORBE G, et al. Biosilicification drives a decline of dissolved Si in the oceans through geologic time[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2017, 4: 397.
- [13] HENDRY K R, MARRON A O, VINCENT F, et al. Competition between silicifiers and non-silicifiers in the past and present ocean and its evolutionary impacts[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2018, 5: 22.
- [14] LAUFKÖTTER C, VOGT M, GRUBER N, et al. Drivers and uncertainties of future global marine primary production in marine ecosystem models[J]. *Biogeosciences*, 2015, 12 (23): 6955-6984.
- [15] DUTKIEWICZ S, HICKMAN A E, JAHN O, et al. Ocean colour signature of climate change[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 578.
- [16] DEMASTER D J. Measuring biogenic silica in marine sediments and suspended matter[M]//HURD D C, SPENSER D W. *Marine particles: analysis and characterization*. Washington D C: American Geophysical Union, 2013: 363-367.
- [17] TRÉGUER P J, SUTTON J N, BRZEZINSKI M, et al. Reviews and syntheses: the biogeochemical cycle of silicon in the modern ocean[J]. *Biogeosciences*, 2021, 18(4): 1269-1289.
- [18] MALDONADO M, LÓPEZ-ACOSTA M, SITJÀ C, et al. Sponge skeletons as an important sink of silicon in the global oceans[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12: 815-822.
- [19] DUTKIEWICZ A, MÜLLER R D, O'CALLAGHAN S, et al. Census of seafloor sediments in the World's ocean[J]. *Geology*, 2015, 43(9): 795-798.
- [20] PONDIVEN P, RAGUENEAU O, TRÉGUER P, et al. Resolving the "opal paradox" in the southern ocean[J]. *Nature*, 2000, 405(6783): 168-172.
- [21] DEMASTER D J. The accumulation and cycling of biogenic silica in the Southern Ocean: revisiting the marine silica budget[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2002, 49(16): 3155-3167.
- [22] WU B, LIU S M. Dissolution kinetics of biogenic silica and the recalculated silicon balance of the East China Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 743: 140552.
- [23] ALLER R C. Sedimentary diagenesis, depositional environments, and benthic fluxes[M]//Treatise on geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 2014: 293-334.
- [24] MACKENZIE F T, GARRELS R M, BRICKER O P, et al. Silica in sea water: control by silica minerals[J]. *Science*, 1967, 155(3768): 1404-1405.
- [25] MACKENZIE F T, KUMP L R. Reverse weathering, clay mineral formation, and oceanic element cycles[J]. *Science*, 1995, 270(5236): 586.
- [26] MICHALOPOULOS P, ALLER R C, REEDER R J. Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds [J]. *Geology*, 2000, 28 (12): 1095.
- [27] RAHMAN S, ALLER R C, COCHRAN J K. Cosmogenic ³²Si as a tracer of biogenic silica burial and diagenesis: major

- deltaic sinks in the silica cycle[J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(13): 7124-7132.
- [28] RAHMAN S, ALLER R C, COCHRAN J K. The missing silica sink: revisiting the marine sedimentary Si cycle using cosmogenic ^{32}Si [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, 31(10): 1559-1578.
- [29] TRÉGUER P, NELSON D M, VAN BENNEKOM A J, et al. The silica balance in the World ocean: a reestimate[J]. *Science*, 1995, 268(5209): 375-379.
- [30] RAHMAN S, TAMBORSKI J J, CHARETTE M A, et al. Dissolved silica in the subterranean estuary and the impact of submarine groundwater discharge on the global marine silica budget[J]. *Marine Chemistry*, 2019, 208: 29-42.
- [31] FABRE S, JEANDEL C, ZAMBARDI T, et al. An overlooked silica source of the modern oceans: are sandy beaches the key? [J]. *Frontiers in Earth Science*, 2019, 7: 231.
- [32] DÜRR H H, MEYBECK M, HARTMANN J, et al. Global spatial distribution of natural riverine silica inputs to the coastal zone[J]. *Biogeosciences*, 2011, 8(3): 597-620.
- [33] RAN X B, XU B C, LIU J, et al. Biogenic silica composition and $\delta^{13}\text{C}$ abundance in the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) Rivers with implications for the silicon cycle[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1541-1549.
- [34] RAN X B, LIU J, LIU S, et al. The biogenic silica composition, behavior and budget in the Changjiang Estuary[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2018, 37(1): 60-72.
- [35] SACCONI L, CONLEY D J, KONING E, et al. Assessing the extraction and quantification of amorphous silica in soils of forest and grassland ecosystems[J]. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58(6): 1446-1459.
- [36] 臧家业, 王昊, 刘军, 等. 生物硅组成及对硅循环影响的研究进展[J]. *海洋科学进展*, 2020, 38(1): 11-20.
- [37] RAN X B, LIU J, ZHANG J Yet al. Export and dissolution of biogenic silica in the Yellow River (Huanghe) and implications for the estuarine ecosystem[J]. *Marine Chemistry*, 2018, 200: 14-21.
- [38] FRINGS P J, CLYMANS W, FONTORBE G, et al. The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget[J]. *Chemical Geology*, 2016, 425: 12-36.
- [39] HAWKINGS J R, WADHAM J L, BENNING L G, et al. Ice sheets as a missing source of silica to the polar oceans [J]. *Nature Communications*, 2017, 8:14198.
- [40] HAWKINGS J R, HATTON J E, HENDRY K R, et al. The silicon cycle impacted by past ice sheets[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 3210.
- [41] KIM G, RYU J W, YANG H S, et al. Submarine groundwater discharge (SGD) into the Yellow Sea revealed by ^{228}Ra and ^{226}Ra isotopes: implications for global silicate fluxes[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237 (1/2): 156-166.
- [42] CHO H M, KIM G, KWON E Y, et al. Radium tracing nutrient inputs through submarine groundwater discharge in the global ocean[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 2439.
- [43] WHEAT C G, MCMANUS J. The potential role of ridge-flank hydrothermal systems on oceanic germanium and silicon balances[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(8): 2021-2029.
- [44] ELDERFIELD H, SCHULTZ A. Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1996, 24: 191-224.
- [45] KIM J H, TORRES M E, BRIAN A H, et al. Marine silicate weathering in the anoxic sediment of the Ulleung Basin: evidence and consequences[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2016, 17(8): 3437-3453.
- [46] JEANDEL C. Overview of the mechanisms that could explain the “Boundary Exchange” at the land-ocean contact [J]. *Philosophical Transactions Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences*, 2016, 374 (2081): 20150287.
- [47] JEANDEL C, OELKERS E H. The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles[J]. *Chemical Geology*, 2015, 395: 50-66.
- [48] VAN CAPPELLEN P, QIU L Q. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility[J]. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 1997, 44(5): 1109-1128.
- [49] VAN CAPPELLEN P. Reactive surface area control of the dissolution kinetics of biogenic silica in deep-sea sediments [J]. *Chemical Geology*, 1996, 132(1/2/3/4): 125-130.
- [50] LUIJENDIJK A, HAGENAARS G, RANASINGHE R, et al. The state of the World’s beaches[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 6641.
- [51] RODELLAS V, GARCIA-ORELLANA J, MASQUÉ P, et al. Submarine groundwater discharge as a major source of nutrients to the Mediterranean Sea[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(13): 3926-3930.
- [52] LI D D, DONG M F, LIU S M, et al. Distribution and budget of biogenic silica in the Yangtze Estuary and its adjacent sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 590-599.
- [53] HAYES C T, COSTA K M, ANDERSON R F, et al. Global ocean sediment composition and burial flux in the deep sea [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2021, 35 (4): e2020GB006769.
- [54] MALDONADO M, NAVARRO L, GRASA A, et al. Silicon uptake by sponges: a twist to understanding nutrient cycling on continental margins[J]. *Scientific Reports*, 2011, 1:30.
- [55] ZHANG L L, WANG R J, CHEN M H, et al. Biogenic sil-

- ica in surface sediments of the South China Sea: controlling factors and paleoenvironmental implications[J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2015, 122:142-152.
- [56] MACKENZIE F T, GARRELS R M. Chemical mass balance between rivers and oceans[J]. American Journal of Science, 1966, 264(7): 507-525.
- [57] MICHALOPOULOS P, ALLER R C. Rapid clay mineral formation in Amazon delta sediments: reverse weathering and oceanic elemental cycles[J]. Science, 1995, 270(5236): 614-617.
- [58] PRESTI M, MICHALOPOULOS P. Estimating the contribution of the authigenic mineral component to the long-term reactive silica accumulation on the western shelf of the Mississippi River Delta[J]. Continental Shelf Research, 2008, 28(6): 823-838.
- [59] BAINES S B, TWINING B S, BRZEZINSKI M A, et al. Significant silicon accumulation by marine picocyanobacteria [J]. Nature Geoscience, 2012, 5(12): 886-891.
- [60] LEYNAERT A, TRÉGUER P, LANCELOT C, et al. Silicon limitation of biogenic silica production in the Equatorial Pacific[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2001, 48(3): 639-660.
- [61] TAN S C, SHI G Y, SHI J H, et al. Correlation of Asian dust with chlorophyll and primary productivity in the coastal seas of China during the period from 1998 to 2008[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2011, 116 (G2): G02029.
- [62] WU N, LIU S M, ZHANG G L, et al. Anthropogenic impacts on nutrient variability in the lower Yellow River[J]. Science of the Total Environment, 2021, 755: 142488.
- [63] LIU J, ZANG J Y, WANG H, et al. Changes in the distribution and preservation of silica in the Bohai Sea due to changing terrestrial inputs[J]. Continental Shelf Research, 2018, 166: 1-9.
- [64] ZHANG A Y, ZHANG J, LIU S M. Spatial and temporal variations of dissolved silicon isotope compositions in a large dammed river system [J]. Chemical Geology, 2020, 545: 119645.
- [65] PHILLIPS A K. Modelling riverine dissolved silica on different spatial and temporal scales using statistical and machine learning methods[D]. Toronto: University of Toronto, 2020: 52-64.
- [66] 陈敏, 陈淳, 兰彬斌, 等. 渤海、黄海近岸海域表层沉积硅藻分布特征[J]. 海洋湖沼通报, 2014(2): 183-190.
- [67] LIU S M, YE X W, ZHANG J, et al. The silicon balance in Jiaozhou Bay, North China[J]. Journal of Marine Systems, 2008, 74(1/2): 639-648.
- [68] LEYNAERT A, LONGPHUIRT S N, AN S, et al. Tidal variability in benthic silicic acid fluxes and microphytobenthos uptake in intertidal sediment[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2011, 95(1): 59-66.
- [69] WU B, LU C, LIU S M. Dynamics of biogenic silica dissolution in Jiaozhou Bay, western Yellow Sea [J]. Marine Chemistry, 2015, 174: 58-66.
- [70] LIU S M, ZHANG J, LI R X. Ecological significance of biogenic silica in the East China Sea[J]. Marine Ecology Progress Series, 2005, 290: 15-26.
- [71] LIU S M, YE X W, ZHANG J, et al. Problems with biogenic silica measurement in marginal seas[J]. Marine Geology, 2002, 192(4): 383-392.
- [72] GOLDBERG E. Determination of opal in marine sediments [J]. Journal of Marine Research, 1958, 17: 178-182.
- [73] LEINEN M. Techniques for determining opal in deep-sea sediments: a comparison of radiolarian counts and X-ray diffraction data [J]. Marine Micropaleontology, 1985, 9 (5): 375-383.
- [74] MORTLOCK R A, FROELICH P N. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments[J]. Deep Sea Research Part A: Oceanographic Research Papers, 1989, 36(9): 1415-1426.
- [75] KONING E, EPPING E, RAAPHORST W. Determining biogenic silica in marine samples by tracking silicate and aluminium concentrations in alkaline leaching solutions[J]. Aquatic Geochemistry, 2002, 8(1): 37-67.
- [76] DEMASTER D J. The supply and accumulation of silica in the marine environment[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1981, 45(10): 1715-1732.
- [77] VOGEL H, MEYER-JACOB C, THÖLE L, et al. Quantification of biogenic silica by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIRS) in marine sediments[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2016, 14 (12): 828-838.
- [78] MELUCCI D, ZAPPI A, POGGIOLI F, et al. ATR-FTIR spectroscopy, a new non-destructive approach for the quantitative determination of biogenic silica in marine sediments [J]. Molecules (Basel, Switzerland), 2019, 24(21): 3927.
- [79] BREMNER J M. Physical parameters of the diatomaceous mud belt off South West Africa[J]. Marine Geology, 1980, 34(3/4): M67-M76.
- [80] BOSTRÖM K, KRAEMER T, GARTNER S. Provenance and accumulation rates of opaline silica, Al, Ti, Fe, Mn, Cu, Ni and Co in Pacific pelagic sediments[J]. Chemical Geology, 1973, 11(2): 123-148.
- [81] CONLEY D J. An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments[J]. Marine Chemistry, 1998, 63(1/2): 39-48.
- [82] MEYER-JACOB C, VOGEL H, BOXBERG F, et al. Independent measurement of biogenic silica in sediments by FT-IR spectroscopy and PLS regression[J]. Journal of Paleolimnology, 2014, 52(3): 245-255.
- [83] EHLERT C, DOERING K, WALLMANN K, et al. Stable

- silicon isotope signatures of marine pore waters - Biogenic opal dissolution versus authigenic clay mineral formation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 191: 102-117.
- [84] PICKERING R A, CASSARINO L, HENDRY K R, et al. Using stable isotopes to disentangle marine sedimentary signals in reactive silicon pools[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(15): e2020GL087877.
- [85] BARONAS J J, HAMMOND D E, ROUXEL O J, et al. A first look at dissolved Ge isotopes in marine sediments[J]. *Frontiers in Earth Science*, 2019, 7: 162.
- [86] BARONAS J J, HAMMOND D E, MCMANUS J, et al. A global Ge isotope budget[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 203: 265-283.
- [87] BARÃO L, VANDEVENNE F, CLYMANS W, et al. Alkaline-extractable silicon from land to ocean: a challenge for biogenic silicon determination[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2015, 13(7): 329-344.
- [88] WANG Y N, LIU D Y, DI B P, et al. Distribution of diatoms and silicoflagellates in surface sediments of the Yellow Sea and offshore from the Changjiang River, China[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2016, 34(1): 44-58.
- [89] ZONG Y Q, KEMP A C, YU F L, et al. Diatoms from the Pearl River Estuary, China and their suitability as water salinity indicators for coastal environments[J]. *Marine Micropaleontology*, 2010, 75(1/2/3/4): 38-49.
- [90] LIU D Y, LIU L X, DI B P, et al. Paleoenvironmental analyses of surface sediments from the Bohai Sea, China, using diatoms and silicoflagellates[J]. *Marine Micropaleontology*, 2015, 114: 46-54.