

沉积物中生物硅分析方法评述*

A STUDY ON THE MEASUREMENT OF BIOGENIC SILICA

刘素美¹ 张 经^{1,2}

(¹ 青岛海洋大学化学化工学院 266003)

(² 华东师范大学河口海岸国家重点实验室 200062)

硅是水生态系统中构成生物群落的重要元素。硅藻、放射虫、硅质海绵和硅鞭毛虫生长和骨骼形成都离不开硅。De Master 1981 年研究指出海洋硅主要来源于河流 ($4.2 \pm 0.8 \times 10^{14}$ g/a, SiO_2) 和热液喷发 ($1.9 \pm 1.0 \times 10^{14}$ g/a, SiO_2)。另外冰川风化、低温海底玄武岩风化和沉积物的成岩作用亦是其来源之一。而 Conley 等 1993 年报道富营养化往往引起水体中溶解硅的浓度逐渐降低。

生物硅 (Biogenic silica) 指化学方法测定的无定形硅的含量, 亦称为生物蛋白石或简称蛋白石。生源无定形硅主要由硅藻、植物岩、放射虫、硅鞭毛虫和海绵骨针组成。Juniper 等 1995 年和 Mihalopoulos 等 1995 年认为非生源无定形硅包括: 硬土层硅结合带下部富含硅的无机来源的无定形硅膜、热液喷泉中的无定形硅和自生铝硅酸盐等, 非生源无定形硅不如生物无定形硅常见和广泛。

Nelson 等 1995, Leinen 等 1986, Broecker 等 1982 年研究表明, 生物硅的丰度某种程度上反映了上层水体中硅藻和其他硅质生物生产力的分布, Banahan 等 1986, Lyle 等 1988, Mottlock 等 1989 年指出沉积物中生物硅的积累反映了生产力的时空变化。然而 Lyle 等 1988 提出由于硅质介壳的溶解、间隙水中硅的迁移及自生硅酸盐矿物的沉

淀^[1], 影响了硅质化石记录的完整性。De Master 等 1996, Nelson 等 1996 年研究表明生物硅的保存效率较有机碳高。深入研究沉积物中生物硅的保存和循环过程^[2], 有助于用生物硅进行古海洋学研究和计算硅的质量平衡^[3]。Archer 等 1993 年提出生物硅亦可以进行成岩作用的研究。生物硅测定的各种分析方法和改进方法可以概括为以下 5 类。

1 X 射线衍射法

X 射线衍射法需首先加入醋酸钠缓冲液去除沉积物中 CaCO_3 , 并以 α -氧化铝作内标, 用 X 射线衍射法测定。直接 X 射线衍射法测得生物硅的含量明显高于化学提取法得到的值^[4]。Hurd 1983 年提出 X 射线衍射法主要用于黏土矿物含量低的样品, 因黏土矿物可引起较大干扰。

Goldberg 1958 年提出间接 X 射线衍射法是加热将蛋白石转变为方石英, 然后利用 X 射线法定量分析方石英的含量从而得到沉积物中生物硅的含量。Hurd 1983 年认为由于加热蛋白石转变为方石英的效率较低, 大大影响了这种方法的应用。

De Master 1981 年认为, 该方法样品预处理繁琐, 受沉积物基质的矿物组成和硅质微化石聚集体的性质的影响, 很难应用于生物硅含量低的近岸或陆架区沉积物。

2 红外光谱法

海洋沉积物中蛋白石的红外光谱有两个主要吸收峰, 即 $9.20 \mu\text{m}$ 强吸收峰和 $12.55 \mu\text{m}$ 弱吸收峰, 因所有硅酸盐矿物在 $9 \sim 10 \mu\text{m}$ 均有吸收, 仅有 $12.55 \mu\text{m}$ 峰可以用于生物硅的定性和定量。然而海洋沉积物中常见的石英和高岭石在 $12.55 \mu\text{m}$ 也有吸收。不过研磨后高岭石结构发生变化, 在 $12.50 \mu\text{m}$ 的吸收峰亦不存在了。

石英的红外光谱有两个特征峰, 在 12.52 和 $12.82 \mu\text{m}$ 为双峰, $14.4 \mu\text{m}$ 为单峰。当石英:生物硅比为 1:3, 石英的双峰分离开。若生物硅 $12.55 \mu\text{m}$ 的峰不分裂为双峰, 石英的存在可以通过 $14.4 \mu\text{m}$ 峰确定。然而, $14.4 \mu\text{m}$ 处的石英吸收峰受文石的干扰, 石英的识别必须去除碳酸盐。若不含碳酸盐的样品 $14.4 \mu\text{m}$ 处无石英吸收峰, 则生物硅的测定可通过标准曲线法直接进行, 此方法为直接红外光谱

* 山东省自然科学基金资助项目 Y98E06077 号, 国家重点基础研究专项经费 G1999043705 号和国家自然科学基金重点基金 49736190 号。

第一作者: 刘素美, 出生于 1967 年, 副教授, 主要研究方向为海洋生物地球化学。E-mail: sumeiliu@mail.ouqd.edu.cn.

收稿日期: 2001-04-01;

修回日期: 2001-06-10



法。该方法适于石英含量 < 5% 的硅质沉积物,对石英含量高的沉积物样品可用其改进方法。

Chester 等 1968 年指出,若石英含量大于 5%,石英:生物硅 < 1:3,且 12.5 μm 和 14.5 μm 均为单峰,或石英:生物硅 > 1:3,且 12.5 μm 处的双峰分裂,14.5 μm 处的单峰仍存在。沉积物中石英会干扰生物硅的红外光谱测定,须对此方法进行改进。此时据 14.4 μm 吸收峰估计石英含量,然后,用石英含量与样品相同的纯石英作参比,以消除石英的影响。通过调整参比的石英含量,完全消除其影响,以准确测定生物硅的含量。纯生物硅样品测得标准偏差为 0.056%。

Chester 等 1968 年通过对比分析表明,红外光谱法与 X 射线法测得生物硅含量较一致。但红外光谱法操作繁琐、费时,不适于大量样品的测定。另外,红外光谱法不适用于石英含量 > 10% 的沉积物。

3 大体积沉积物化学标准算法

假设沉积物中非生物硅的含量与铝或其他化学成分的含量成一定比例,生物硅的含量通过扣除非生物硅含量计算得出。Bostrom 等 1972 年首次将这种方法用于深海沉积物,其假设大陆地壳中 SiO_2 : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3:1$,则沉积物中生物硅(以 SiO_2 计)为:

$$\text{SiO}_2(\text{生物硅}) = \text{SiO}_2(\text{总量}) - 3 \text{Al}_2\text{O}_3$$

式中, $3 \text{Al}_2\text{O}_3$ 是估计的非生物硅含量。然而,海洋沉积物中非生物硅由黏土矿物、火山灰、自生矿物、锰结核和水合铁锰氧化物组成,不能认为与地壳平均值具有相同的元素比。非生物硅的主要组分——黏土矿物的 SiO_2 : Al_2O_3 比值随沉积物结构和取代的阳离子而

变化。非生物硅的含量与主要黏土矿物和其中发生取代作用的各种阳离子有关。Leinen 1977 年报道根据黏土矿物中 SiO_2 : Al_2O_3 比值估算的非生物硅含量与测定的非生物硅含量的差异可达 30%。

黏土矿物中 SiO_2 : Al_2O_3 比值的变化是由于其他阳离子(如 Mg 和 Fe)置换了八面体中的 Al,及四面体中 Si: Al 比发生变化,方程中加上八面体的其他阳离子有利于提高预测生物硅含量的准确度,即,非生物硅的含量 = $4.33 \text{Al} + 1.36 \text{Mg}^2$ 。

该方法不受成岩变化的影响,可以用于测定前更新世深海沉积物生物硅的含量。然而,Leinen 1977 年指出由于近岸沉积物富含陆源碎屑,含有大量伊利石和高岭石,其较远洋沉积含有更多的铝。该方法用于近岸沉积还有待证实。且其假定任何黏土矿物聚集体均为恒定 SiO_2/Al 值,使该法的应用受到一定的限制。

4 微化石计数

Pokras 等 1986 年提出,通过在显微镜下计数的方法估计生物硅的含量。然而,若蛋白石溶解作用明显或裂成碎片,则该方法不能进行生物硅含量的估计。

5 化学提取法

Gehlen 等 1993 年认为,生物硅的化学提取法由于所用提取剂不同、提取剂的浓度不同,使同一地区所得结果相差较大。曾用过的提取液主要是 NaOH 和 Na_2CO_3 两种,但提取剂的浓度有很大不同,如 0.5 mol/L NaOH^[5]、0.2 mol/L NaOH、1 mol/L NaOH^[4]、De Master 1981 年的 1% Na_2CO_3 、Gehlen 等 1993 年的 2% Na_2CO_3 、5% Na_2CO_3 ^[4]、Eggi mann 等 1980 年的 20% Na_2CO_3 、1 mol/L 的 Na_2CO_3 和 Mortlock 等

1989 年 2 mol/L Na_2CO_3 等。国际上 30 个实验室对 6 个淡水和近岸地区沉积物生物硅的互校结果表明利用 Mortlock 等 1989 年的提取方法和 De Master 1981 年对粘土矿物等干扰的校正方法给出的结果较好^[4]。但 Eggi mann 等 1980 年指出化学提取法的主要缺点是不同来源的生物硅溶解度不同,弱晶格态硅酸盐有一定程度的溶解。化学提取法的主要影响因素将在下面详细讨论。

5.1 化学提取法的影响因素

5.1.1 提取液浓度的影响

生物硅测定过程中所使用的提取液浓度应保证所有无定形硅溶解完全且减少黏土中硅的提取。研究表明,生物硅含量高、样品含有海绵骨针或放射虫时,需强碱以便完全溶解生物硅。最理想的是生物硅含量高的样品提取后进行显微镜检查以确定无定形硅是否完全溶解。而 Gehlen 等 1993 年指出生物硅含量低的样品用强碱提取则引起生物硅含量偏高。显然没有哪一浓度的提取液适于所有沉积物,De Master 1991 年认为提取液的浓度应根据沉积物类型、生物硅的含量和是否存在其他硅质成分而确定。Eggi mann 等 1980 年认为浓度 < 0.5 mol/L Na_2CO_3 不能将生物硅提取完全。如 Gehlen 等 1993 年报道北海沙质沉积物 0.1 和 2.0 mol/L 的 Na_2CO_3 测得生物硅含量有明显差异。

Conley 等 1993 年提出,提取过程中生物硅随时间变化的曲线斜率可以检查生物硅是否提取完全。若提取液中生物硅的含量随时间迅速增加,则样品中硅质成分提取不完全。若提取液中生物硅的含量随时间有较大增加则表明样品中可能含有海绵骨针、放射虫等,需较强的提取液以使生物硅提取完全^[4]。Mortlock 等 1989 年指出若



放射虫占最初蛋白石 25% 以上或提取后残渣含大量放射虫, 则需将残渣过 38 或 63 μm 的筛, 将截留物溶于 10~30 ml 2 md/L NaOH 于 85 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5~8 h 以保证溶解完全, 将测定的硅含量加到提取液测定值中。大多数沉积物不溶放射虫仅占总生物蛋白石的小部分 (<2%)。

5.1.2 提取剂 pH 的影响

许多方法提取剂的 pH 和提取时间不同, 如提取剂的 pH 为 11.5~14, 提取时间为 1~24 h^[6], 有 Mortlock 等 1989 年的 1 次、De Master 1981 年的多次和 Miller 等 1993 年的连续提取法等。Schluter 等的研究指出连续提取 5~8 h 一般可以将生物硅提取完全, 提取剂的 pH=12.5 可达到比较高的提取效率、且降低非生物硅的干扰^[6]。

化学提取法分析浮游生物和沉积物样品中生物硅必须考虑提取剂的 pH。样品中生物硅含量 > 10% 的样品 pH 的影响较小, 而 pH 明显影响低含量生物硅样品 (<10% = 的测定, 相对误差可达 300%^[6]。然而提取法的重现性, 即使对生物硅含量 <2% 的样品亦可达 10% 以上^[6]。

5.2 生物硅分析干扰的消除

化学提取法需校正共存的铝硅酸盐和石英等释放的非生物硅, 如: (1) Hurd 1972 年的基于人工合成沉积物进行校正。(2) Eggi mann 等 1980, Mortlock 等 1989 年的通过测定提取液中 Al 和 Ge 等估计黏土矿物释放的硅, 但仍不能改善 pH 的显著影响。(3) De Master 1981 年据硅提取量随时间变化曲线线性部分的反延线得到的截距, 即外推法消除生物硅的干扰。(4) Eggi mann 等 1980 年通过改变提取溶液的碱性强度降低黏土矿物的干扰, 如用弱碱 Na_2CO_3 作为提取剂, 但降低碱性强度可能引起蛋白石回收不完

全。放射虫介壳、老化硅藻和海绵骨针不能被 Na_2CO_3 完全提取。

Mortlock 等 1989 年报道沉积物中 20%~50% 的放射虫介壳不溶于 85 $^{\circ}\text{C}$ 2 md/L Na_2CO_3 中。Eggi mann 等 1980, Kamatani 等 1988, Van Bernekom 等 1989 年认为成岩过程中生物硅溶解作用的降低与年龄、初期晶格特征、表面膜或铝含量有关。(5) 据硅提取量随铝含量变化曲线反延线得到的截距, 即外推法消除非生物硅的干扰, 同时测定生物硅的含量^[7]。

生物硅随时间变化的曲线斜率可以提供非常重要的信息, 如样品中非无定形硅的干扰、生物硅提取的程度和样品的组成。De Master 1981 年即根据提取液中硅的百分含量与时间作图, 样品中生物硅的含量即时间为 0 时的外延截距。该方法取决于生物硅的迅速溶解和共存的黏土矿物中硅的较慢溶解。但最新研究指出在提取的最初阶段非生物硅组分如黏土矿物或长石亦会大量溶解, 细颗粒黏土矿物的溶解影响了低含量生物硅的测定^[6]。

6 小结和存在问题

虽然有多种沉积物中生物硅的分析方法和改进方法, 且各有特色。但大都没有得到广泛的应用, 主要问题是介质影响、蛋白石回收不完全和非生物硅的干扰。尽管化学提取方法是目前较灵敏和应用较广泛的方法。但标准提取方法仍未建立, 许多方法提取剂 pH、提取时间不同, 并存在是否进行非生物硅校正的问题。对生物硅含量低的样品, 仅用一次提取会使测得生物硅的含量偏高。而生物硅含量高的样品 ($\text{SiO}_2 > 15\% \sim 20\%$), 往往不存在线性增加或明显的斜率, 常用各点的平均值计算生物硅的含量。另外, 吸附损失可以引起生物硅测定的偏差。而固液比为 0.625~2.5 g/L 时, 还没发现存在

吸附损失。

可见, 生物硅分析方法的研究尽管已取得相当大的进步, 但仍存在一定的问题, 特别是对低含量生物硅样品的分析还有较大的困难。

主要参考文献

- 1 Van Cappellen P. and L. Qu. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. I. Solubility, *Deep-Sea Research II*, 1997a, 44(5): 1109~1128
- 2 Van Cappellen P. and L. Qu. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean. II. Kinetics, *Deep-Sea Research II*, 1997b, 44: 1129~1149
- 3 Rabouille C., J. F. Gaillard, P. Treguer *et al.*. Biogenic silica recycling in surficial sediments across the Polar Front of the Southern Ocean (Indian Sector), *Deep-Sea Research II*, 1997, 44(5): 1151~1176
- 4 Conley D. J.. An interlaboratory comparison for the measurement of biogenic silica in sediments, *Marine Chemistry*, 1998, 63: 39~48
- 5 Koning E., G. J. Brummer, W. V. Raaphorst *et al.*. Settling, dissolution and burial of biogenic silica in the sediments off Somalia (northwestern Indian Ocean), *Deep-Sea Research II*, 1997, 44(6~7): 1341~1360
- 6 Schluter, M., D. Richert. Effect of pH on the measurement of biogenic silica, *Marine Chemistry*, 1998, 63: 81~92
- 7 Kamatani A. and O. Oku. Measuring biogenic silica in marine sediments, *Marine Chemistry*, 2000, 68: 219~229

辅助参考文献

- Archer D., M. Lyle, K. Rodgers *et al.*. What controls opal preservation in tropical deep-sea sediments, *Paleoceanography*, 1993, 8: 7~21
Banahan S. and J. J. Goering. The production of biogenic silica and its accumulation on the southeastern



- Bering Sea shelf, *Continental Shelf Research*, 1986, 5:199 ~ 213
- Bostrom K., O. Joensuu, S. Valdes *et al.*. Geochemical history of South Atlantic Ocean sediments since late Cretaceous, *Marine Geology*, 1972, 12:85 ~ 122
- Broecker, W. S. and T. H. Peng. Tracers in the sea. Palisades, New York: Eldigio Press, 1982. 690
- Chester R. and H. Elderfield. The infrared determination of opal in siliceous deep-sea sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1968, 32:1128 ~ 1140
- Conley D. J., C. L. Schelske *et al.*. Modification of the biogeochemical cycle of silica with eutrophication, *Marine Ecology. Progress Series*, 1993, 101: 179 ~ 192
- De Master D. J.. The supply and accumulation of silica in the marine environment, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 1715 ~ 1732
- De Master D. J.. Measuring biogenic silica in marine sediments and suspended matter. In: D. C. Hurd and D. W. Spencer, editors. Marine particles: analysis and characterization, Geophysical Monograph 63, American Geophysical Union, Washington, DC, 1991. 363 ~ 367
- De Master D. J., O. Ragueneau and C. A. Nittrouer. 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*, 1996, 101(C8): 18501 ~ 18518
- Eggemann D. W., F. T. Manheim and P. R. Betzer. Dissolution and analysis of amorphous silica in marine sediments, *Journal of Sedimentary Petrology*, 1980, 50: 215 ~ 225
- Gehlen M., W. van Raaphorst. Early diagenesis of silica in sandy North Sea sediments: quantification of the solid phase, *Marine Chemistry*, 1993, 42: 71 ~ 83
- Goldberg E. D.. Determination of opal in marine sediments, *Journal of Marine Research*, 1958, 17: 178 ~ 182
- Hurd D. C.. Factors affecting solution rate of biogenic opal in sea water, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1972, 15: 411 ~ 417
- Hurd D. C.. Physical and chemical properties of siliceous skeletons. In: Aston, S. R. (Ed.). Silicon Geochemistry and Biogeochemistry. Academic Press. 1983. 187 ~ 244
- Juniper S. K., P. Martineu *et al.*. Microbial-mineral flocculation associated with nascent hydrothermal activity on CoAxial Segment, Jan de Fuca Ridge, *Geophysical Res. Lett.*, 1995, 22: 179 ~ 182
- Kamatani A., N. Ejiri and P. Treguer. The dissolution kinetics of diatom ooze from the Antarctic area, *Deep Sea Research*, 1988, 35: 1195 ~ 1203
- Landen A., O. Holby and P. J. Hall. Determination of biogenic silica in marine sediments-selection of pretreatment method and sample size, *Vatten*, 1996, 52: 1341 ~ 1360
- Leinen M.. A normative calculation technique for determining opal in deep-sea sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41: 671 ~ 676
- Leinen M.. Techniques for determining opal in deep-sea sediments: a comparison of radiolarian counts and X-ray diffraction data, *Marine Micropaleontology*, 1985, 9: 375 ~ 383
- Leinen M., D. Cwienk *et al.*. Distribution of biogenic silica and quartz in recent deep-sea sediment, *Geology*, 1986, 14: 199 ~ 203
- Lyle M., D. W. Murray *et al.*. The record of late Pleistocene biogenic sedimentation in the eastern tropical Pacific Ocean, *Paleoceanography*, 1988, 3: 39 ~ 59
- Mchalopoulos P., R. C. Aller. Rapid clay mineral formation in Amazon Delta sediments: reverse weathering and oceanic elemental fluxes, *Science*, 1995, 270: 614 ~ 617
- Mortlock R. A. and P. N. Froelich. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediments, *Deep Sea Research*, 1989, 36(9): 1415 ~ 1426
- Muller P. J., R. Schneider. An automated leaching method for the determination of opal in sediments and particulate matter, *Deep Sea Research*, 1993, 40: 425 ~ 444
- Nelson D. M., P. Treguer *et al.*. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation, *Global Biogeochemistry Cycle*, 1995, 9: 359 ~ 372
- Nelson, D. M., D. J. De Master *et al.*. Cycling of organic carbon and biogenic silica in the Southern Ocean: Estimates of water-column and sedimentary fluxes on the Ross Sea continental shelf, *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101(C8): 18519 ~ 18532
- Pokras E. M. and B. Molino. Oceanographic control of diatom abundances and species distributions in surface sediments of the tropical and southeast Atlantic, *Marine Micropaleontology*, 1986, 10: 165 ~ 188
- Van Bennekom, A. J., J. H. F. Jansen *et al.*. Aluminium-rich opal: an intermediate in the preservation of biogenic silica in the Zaire (Congo) deep-sea fan, *Deep Sea Research*, 1989, 36: 173 ~ 190

(本文编辑:张培新)