

胶州湾沉积物中高生源硅含量的发现 ——胶州湾浮游植物生长硅限制的证据*

李学刚 宋金明¹⁾ 袁华茂 李凤业 孙 松

(中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室 青岛 266071)

¹⁾(中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室 青岛 266071;

中国科学院研究生院 北京 100039)

提要 从研究胶州湾沉积物中生源硅入手,利用对比分析对其限制的原因进行了探讨。研究表明,相对于邻近的黄海和渤海沉积物,胶州湾沉积物中的生源硅含量较高,在湾内外的三个站表层沉积物中生源硅的含量分别为 1.58%、1.44%、1.48%,在整个柱状样中的平均含量分别为 1.54%、1.48% 和 1.39%,属于高生源硅含量区。沉积物中 $BSi:TN$ 远远大于 1, $BSi:TP$ 也远远大于 16,与水体中 $Si:TN < 1$, $BSi:16P < 1$ 相反,同时沉积物中的 $OC:BSi$ 值远远小于 Redfield 比值 (106:16),表明沉积物中有机质的分解速率远大于 BSi 的分解速率,生源硅分解的较慢。研究还发现,生源硅和有机碳的含量有明显的正相关关系,二者共同作用的结果是造成相当大的一部分 BSi 被埋藏,不能参与再循环,从而水体中的硅被永久地“清除”,造成水体硅的缺乏,这可能是造成胶州湾浮游植物生长硅限制的根本原因。湾外 BSi 较湾内低的主要原因是湾外的沉积物因其有机质含量低,且沉积物的颗粒粗而造成 BSi 的溶解速率比湾内的高。根据沉积物中生源硅的沉积通量和初级生产力的对比可推知,由硅藻形成的生源硅在沉降过程中平均只有 15.5% 被分解重新进入水体,其余的 84.5% 可被埋葬而形成沉积物。而胶州湾沉积物中的硅通过沉积物-海水界面返回到水体中的速率也小于生源硅的沉积速率,这进一步证明了海水中的硅不断向沉积物迁移,导致水体中硅含量持续的低水平,进而使 Si 成为浮游植物生长限制因子的主要原因。

关键词 生源硅,限制因子,胶州湾沉积物

中图分类号 P731

硅是海洋中的一种很重要的元素,不像 N、P 等主要营养元素被所有海洋生物所必需,硅只是某些浮游生物如硅藻、放射虫、硅质海绵、硅鞭毛虫等所必需,但这些生物却是海洋中最重要的生产者之一, Nelson 等 (1995) 估计整个海洋中超过 40% 的初级生产力是硅藻形成的。因此,硅可能在全球碳循环中起着重要的作用,这已引起科学家的高度关注,国内外的众多学者对海洋中的硅

进行了研究 (宋金明, 1997; Song *et al.*, 2002; Quequiner *et al.*, 2002; DeMaster, 2002)。生源硅 (BSi) 是指用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为蛋白石。沉积物中的生源硅主要为含硅浮游生物的遗体,如硅藻、放射虫、硅鞭毛藻和海绵骨针等。非生源无定形硅主要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,但

* 中国科学院创新工程重要方向性项目, KZCX3-SW-214 号; 青岛市科技英才专项计划, 04-3-JJ-03 号; 中国科学院“百人计划”项目, 科人 2003-202 号和中国科学院创新重大项目, KZCX1-SW-04-08 号。李学刚, 博士, Lixuegang1969@yahoo.com

1) 通讯作者, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

收稿日期: 2005-04-22, 收修改稿日期: 2005-06-30

非生源无定形硅不如生源无定形硅常见和广泛。硅质海洋生物每年固定的硅约有 $240 \times 10^{12} \text{ mol}$, 其中大约有 50% 的生源硅在水体上层 100—200m 的范围内发生水解, 其余的(主要是硅质壳体和大的粪粒)被输向海底, 在输送过程中又有一部分被分解, 最后只有 20% 左右到达海底并在沉积物中积累。部分积累在沉积物中的生源硅又在早期成岩过程中发生分解, 返回到水体。据计算, 由沉积物中的生源硅提供给大洋水体中的硅大约是河流输入硅的 4 倍, 大洋沉积物中生源硅的再生是大洋硅的主要供给源(Dixit *et al.*, 2003)。影响沉积物中硅积累的因素很多, 除受硅的来源影响外, 还与沉积区的水深、水温、沉积物间隙水及上覆水中硅的饱和程度及硅本身的溶解特性有关。硅在沉积物中的积累将严重影响水体中硅的含量, 甚至出现硅限制浮游植物生长的情况。

胶州湾及其附近海域浮游植物种群的结构以硅藻和甲藻两大类为主, 特别是前者, 无论是在种数上还是细胞数量上, 都占绝对优势。胶州湾及其近海浮游植物的种类和数量分布完全由硅藻决定, 湾内外硅藻的细胞数量可占浮游植物细胞总量的 99% 左右, 而这些硅藻的生长将消耗大量的硅。Yang 等(2002, 2003a, 2003b)根据海水中硅的浓度、Si:N 值和 Si:P 值等多种参数的分析认为, 硅是限制胶州湾浮游植物生长的重要因子; 沈志良(2002)通过对胶州湾的长期研究也认为 N、P 不是胶州湾浮游植物生长的限制因子, 硅的缺乏才是限制浮游植物生长的重要因素。一般而言, 胶州湾海水中的硅主要来自于其周围河流的输入, 尽管近年来河流径流输入有所减低, 但输入的硅量仍然是巨大的(宋金明, 2004)。那么, 海水中的这些硅酸盐为什么还是缺乏的呢? 是什么原因造成胶州湾浮游植物生长的硅限制? Yang 等(2002)曾推测认为可能有两方面的原因, 一个是浮游植物生长吸收, 另一个是通过湾口和黄海水体的交换使硅变少。一般情况下由浮游植物生长吸收的硅, 在其死亡后的遗体沉降过程中将发生分解, 绝大部分硅将返回到水体, 但胶州湾水深较浅, 平均只有 7m, 初级生产的产物还没有来得及分解就沉降到海底进入沉积物, 生源硅也可能因此被埋藏下来, 从水体中转移出去, 这可能是造成胶州湾浮游植物生长硅限制的重要原因之一。本文中作者从胶州湾生源硅入手对这一问题进行了深入的研究。

1 取样与分析

1.1 样品的采集

2003 年 9 月乘“金星二号”调查船, 用重力活塞式取样器在胶州湾采集柱状沉积物样品, 取样站位见李学刚等(2005, 图 1)。B3 站位于湾的中心区域, 水深约 6m, 表层沉积物为黄灰色沙质泥, 柱样长约 94cm; D4 站位于湾的南端, 距湾口较近, 水深约 21m, 表层沉积物为灰黑色软泥, 柱样长约 108cm; D7 站位于湾外, 水深约 17m, 表层沉积物主要为黄灰色泥质粉沙, 柱样长约 82cm。样品取得后立即以 2cm 间隔分层, 将样品放入塑料袋中, 密封后冷冻保存带回实验室, 在实验室中测定沉积速率、生源硅、氮、磷和有机碳等参数。

1.2 样品的测定

1.2.1 生源硅(BSi)的测定 生源硅的测定采用 Mortlock 等(1989)的方法, 即准确称取在 40℃ 烘干的自然粒度下的沉积物样品 0.1000g 于 100ml 聚丙烯(polypropylene)离心管中, 先加入 5ml 10% 的 H_2O_2 , 30min 后再加入 5ml 1mol/L 的 HCl 以除去碳酸盐和有机质, 并分散样品使生源硅表面暴露于溶液中, 30min 后离心分离, 以除去残余的酸和 H_2O_2 。将离心后的样品放入烘箱中, 在 60℃ 下烘干一夜, 然后准确加入 40.0ml 2mol/L 的 Na_2CO_3 溶液, 盖上盖, 摇匀后放入预热到 85℃ 的恒温水浴中保温 5h, 最后离心分离上清液, 移取 125 μl 的浸取液用硅钼蓝法测定生源硅。

1.2.2 氮(N)、磷(P)的测定 准确称取 0.1000g 在 60℃ 烘干的自然粒度下的沉积物样品, 于 50ml 比色管中, 加入 25ml 氧化剂溶液(NaOH : $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ = 0.15mol/L: 0.15mol/L), 在 124℃ 加热 1h, 自然冷却后分取上清液, 分别用磺胺-盐酸萘乙二胺光度法测定 N, 用磷钼蓝光度法测定 P(宋金明, 1997)。

1.2.3 有机碳(OC)的测定 准确称取 0.5g 40℃ 烘干的自然粒度下的沉积物样品于 300ml 具塞锥形瓶中, 准确加入 10ml 1.000mol/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 摇匀后加入 20ml 浓 H_2SO_4 , 再摇匀, 加盖放置 30min, 然后用蒸馏水稀释至 150ml 左右, 加入 10ml 85% 的 H_3PO_4 、0.2g NaF 和 10 滴二苯胺指示剂, 摇匀后用 0.5000N 的硫酸亚铁铵标准溶液滴至亮绿色为终点, 最后计算有机碳含量(Gaudette *et al.*, 1974)。

2 结果与讨论

2.1 胶州湾沉积物中高含量的生源硅

表 1 列出了所采集的三个柱状沉积物中生源硅的含量特征, 可以看出整个胶州湾的生源硅含量相差不大, 从表层(0—10cm)沉积物和次表层(10—20cm)沉积物中生源硅的含量对比可以看出, 在胶州湾内, 在沉积速率变化不大的情况下, 近年来其沉积物中生源硅的含量比以前明显偏高, 表明近年来胶州湾内表层沉积物中生源硅的积累速度要高于前几年。就整个柱状样来说, B3、D4、D7 三个站位的平均值分别为 1.54%、1.48%、1.39%, 表现出湾内稍高于湾口、湾口又稍高于湾外的格局。根据吴玉霖等(2004)的研究, 胶州湾浮游植物的生物量也表现为湾内> 湾口> 湾外, 说明胶州湾沉积物中生源硅的含量与浮游植物的生物量有一定的相关性。

表 1 胶州湾沉积物中生源硅的含量特征(%)

Tab.1 The contents (%) of biogenic silica in Jiaozhou Bay sediments

站 位	B3(湾内)	D4(湾口)	D7(湾外)
0—10cm	1.58	1.44	1.48
10—20cm	1.29	1.49	1.40
整个柱子	1.54	1.48	1.39

就全球范围来说, 沉积物中高生源硅含量区主要分布在环南极带、赤道太平洋区、北太平洋区、南北美洲的西海岸等营养物质丰富、初级生产力较高的上升流区(Koning *et al*, 1997)。与这些地区相比(表 2), 胶州湾沉积物中生源硅含量要低, 但比邻近的黄、渤海要高得多, 属于高生源硅积累区。这可能与胶州湾具有较高的初级生产力, 且浮游植物中硅藻占绝对优势有关。

表 2 不同地区表层沉积物中生源硅含量对比

Tab.2 Comparison of biogenic silica contents in surface sediments of different sea regions

地区	BSi 含量(%)	提取方法	资料来源
胶州湾	1.44—1.58	2mol/L Na ₂ CO ₃	本文
黄海	0.21—0.46	2mol/L Na ₂ CO ₃	Liu(2002)
渤海	0.25—0.58	2mol/L Na ₂ CO ₃	Liu(2002)
The northern Arabian Sea	2.3—3.9	0.5mol/L NaOH	Weijden <i>et al</i> (2002)
Southern Ocean	6.5—38	2mol/L Na ₂ CO ₃	Cappellen <i>et al</i> (1997)
Mesohaline Tidal marsh	0.76—1.0	1% Na ₂ CO ₃	Norris (1999)
Ross Sea	0.7—21	1% Na ₂ CO ₃	Demaster <i>et al</i> (1996)

胶州湾沉积物中生源硅在湾口(D4 站)和湾外(D7 站)的垂直变化不大, 而在湾内(B3 站)变化较大, 其中在 4—6cm、22—24cm、68—70cm 和 92—94cm 层出现了较高值。这可能是因为胶州湾内部与外海的水质交换较慢, 而其周围的河流将大量的 N、P 等营养元素带入湾内, 造成湾内的富营养化, 时而引起藻华的发生所致。因积累于沉积物中的生源硅也跟着发生相应的增加或减少, 越是在湾内发生藻华的频率就越高, 藻华的强度也越大, 沉积物中生源硅含量的变化就越大; 越向湾外, 水质交换的能力越强, 相应的营养元素含量也降低, 初级生产力也较湾内小, 同时发生藻华的频率和强度也减小, 从而使沉积物中的生源硅保持相对稳定。根据胶州湾内沉积速率推算, B3 站 4—6cm 层的生源硅含量可能与 1998 年胶州湾

发生大规模赤潮有关。

2.2 硅与氮、磷的比值

根据生源硅和氮、磷的比值可判断浮游植物生长的营养盐限制因子。一般情况下, 当 Si: P< 10 和 Si: DIN< 1 时, 硅可能是浮游植物生长的重要限制因子(宋金明, 1997; 沈志良, 2002)。胶州湾水体中 Si: DIN 和 Si: 16P 均小于 1, 因此 Yang 等(2003a)认为, 硅是限制胶州湾浮游植物生长的限制因子, 造成 Si 为限制因子的因素可能是多方面的, 但浮游植物吸收水体中的 Si 后, 通过生物泵向下运输, 并在沉积物中积累可能是其主要原因。Si 在沉积物中积累必然在 Si 与 C、N、P 的比值上有所反映。海洋硅藻中 Si: N: P 的比例为 16: 16: 1(王保栋, 2003), 如果沉积物中的 Si、N、P 都来自浮游植物, 沉积物中 Si: N: P 的比例应当接近于 16: 16: 1, 如果大于这

个比例, 则说明 Si 在沉积物中积累。

表 3 是胶州湾柱状沉积物中 BSi: TN 和 BSi: TP 的值, 可以看出各站位 BSi: TN 远远大于 1, BSi: TP 也远远大于 16, 表明胶州湾沉积物中生源硅富集而且总体的变化趋势是随着沉积物的深度比值在不断变大, 但在湾内(B3 站) 和湾口(D4

站) 表层沉积物中的 BSi: TN 和 BSi: TP 值要大于次表层, 这一方面说明了在沉积物的早期成岩过程中 N、P 分解的速度要比 BSi 快得多, 从而使硅在沉积物中不断积累, 造成水体中 Si 的相对缺乏; 另一方面也说明了近年来沉积物中生源硅的积累速度较前些年有所增加。

表 3 胶州湾沉积物中 Si: TN、Si: TP 值
Tab. 3 The ratios of Si: TN and Si: TP in Jiaozhou Bay sediments

B3(湾内)				B4(湾口)				D7(湾外)			
层次	BSi: TN	BSi: TP	OC: BSi	层次	BSi: TN	BSi: TP	OC: BSi	层次	BSi: TN	BSi: TP	OC: BSi
0—2	18	56	0.30	0—2	37	84	0.20	0—2	33	67	0.11
2—4	20	60	0.35	2—4	28	57	0.28	2—4	25	66	0.07
4—6	43	85	0.25	4—6	28	54	0.26	4—6	42	84	0.07
8—10	15	55	0.34	8—10	41	74	0.22	8—10	32	75	0.12
10—12	13	46	0.37	10—12	23	65	0.24	10—12	53	93	0.07
12—14	12	42	0.37	12—14	24	65	0.17	12—14	41	76	0.08
14—16	18	73	0.29	14—16	28	69	0.23	14—16	41	135	0.09
18—20	24	64	0.35	18—20	32	71	0.27	18—20	36	97	0.11
22—24	30	124	0.19	22—24	30	70	0.30	22—24	18	70	0.16
26—28	23	47	0.31	26—28	34	62	0.25	26—28	41	80	0.08
30—32	43	62	0.27	30—32	40	77	0.28	30—32	37	91	0.12
38—40	20	47	0.36	38—40	37	67	0.25	38—40	31	80	0.18
48—50	21	50	0.35	48—50	43	67	0.29	48—50	32	93	0.13
58—60	29	37	0.21	58—60	52	55	0.30	58—60	33	117	0.06
68—70	83	98	0.08	68—70	34	67	0.27	68—70	60	154	0.19
78—80	31	73	0.06	78—80	25	59	0.26	80—82	57	110	0.11
88—90	30	67	0.29	88—90	49	60	0.24				
92—94	54	92	0.26	98—100	42	59	0.18				
				106—108	45	57	0.25				
平均值	29	65	0.28	平均值	35	65	0.25	平均值	38	93	0.11

2.3 生源硅(BSi) 和有机碳(OC) 的关系

硅是控制海洋碳循环的重要元素之一(Tr guer, 2002), 它通过控制海洋中硅藻等浮游植物的生长来控制生物泵对碳的吸收和释放。沉积物中的 BSi 无论是从来源还是保存都和有机质存在着密切的关系。Romero 等(2003) 发现秘鲁—智利上升流区沉积物中的 BSi 与上覆水体中的初级生产力有很好的—致性, 即较高的 BSi 含量对应于较高的初级生产力, 而对著名的南大洋沉积物中高含量 BSi 带的最新研究认为, 该区硅藻生产 BSi 的速度高于有机碳(Quequiner *et al.*, 2002)。沉

积物中 BSi 的溶解主要依赖于沉积物间隙水和上覆海水中 Si(OH)₄ 饱和程度、pH、温度、有机质的含量以及颗粒物表层有机质的保护等条件。另外 BSi 转换为 Si(OH)₄ 的速度随沉积物的渗透性增大而增大, 有机质含量较低的砂有相对较高的矿化速率。当上覆水体中的硅被消耗时, 沉积物中 BSi 的溶解将大大加速(Ehrenhauss *et al.*, 2004), 因而研究沉积物中 BSi 和有机质的关系具有重要意义。

图 1 是胶州湾三个沉积物柱状样中有机碳和 BSi 的相关关系图, 有机碳和 BSi 呈明显的正相

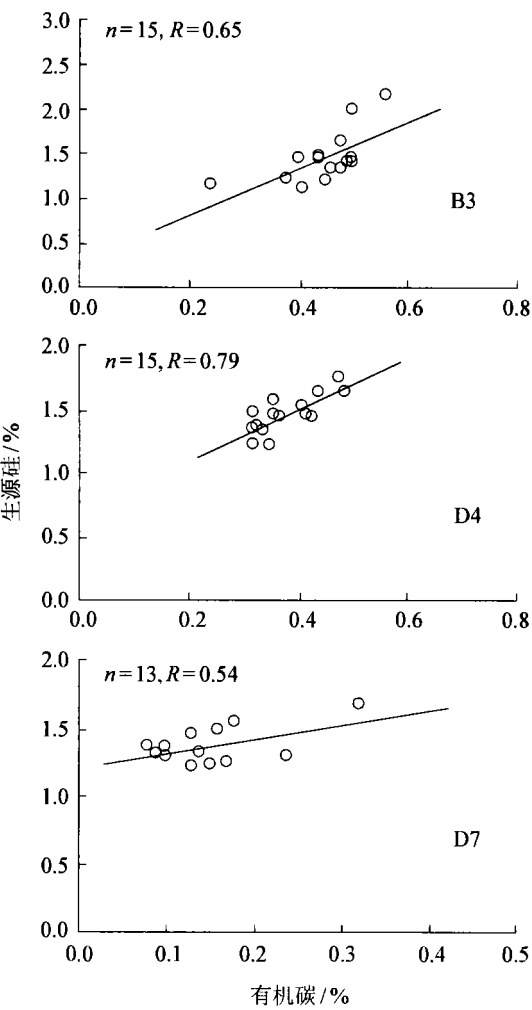


图 1 胶州湾沉积物中生源硅和有机碳的关系
Fig. 1 The relationship between biogenic silica and organic carbon in Jiaozhou Bay sediments

关,表明沉积物中 BSi 对有机碳有明显的依赖关系。

位于湾内和湾口的两个站(B3 站和 D4 站)有机碳和 BSi 的相关系数明显大于湾外,同时湾内和湾口两站的 OC: BSi 值基本相似,并高于湾外,这种差异可能是由于湾外的水动力条件与湾内相差较大造成的,沉积物的结构和组成也与湾内的两个站相差较大。湾外沉积物的粒度比湾内粗得多,主要由粗砂组成,渗透性较好,不利于有机质和 BSi 的保存,因而有机质和 BSi 的含量较低,而较低的有机质含量和因水质交换频繁而引起的间隙水和上覆水中 BSi 的不饱和又加速了 BSi 的溶解,使 BSi 的含量更低,同时也造成有机碳和 BSi 的相关性小于湾内。

从胶州湾沉积物中 OC: BSi 值看,OC: BSi 值的最大值为 0.37(表 2),远远小于 Redfield 比值(106:16),这说明在相同条件下有机质的分解速率要远远大于 BSi 的溶解速率。沉降到沉积物中的有机碳大部分分解参与再循环,而有相当大的一部分 BSi 被埋藏,不能参与再循环,这也从另一个侧面揭示了胶州湾硅限制的根源。

马红波等(2002)对渤海南部沉积物的研究表明,生源要素的分解速率依次为氮>磷>碳>硅,与本文作者利用 OC: BSi、BSi: TN 和 BSi: TP 值得出的胶州湾沉积物中有机碳、氮、磷的分解速率大于硅的结论一致,这也从另一个侧面证实了生源硅在胶州湾沉积物中积累的判断是正确的。

2.4 胶州湾沉积物中生源硅的沉积通量

物质的沉积通量可以定量给出能进入沉积物中的物质的多少,如果将它与初级生产力对比可推出有多少物质在水体运移过程中被分解返回到水体;将它与沉积物中的物质通过沉积物-海水界面返回到水体中的通量相对比,可以推出到底有多少物质被埋藏。据此可以定量分析胶州湾生源硅有多少被埋藏,有多少又返回到水体。

根据所测定的胶州湾沉积速率,通过式(1)和(2)可以计算出生源硅的沉积通量(赵一阳等,1991),结果见表 4。

表 4 胶州湾生源硅沉积通量
Tab. 4 The fluxes of biogenic silica sedimentation in Jiaozhou Bay

区域	含水率 (%)	沉积速率 (cm/a)	沉积通量 [mmol/(m ² ·d)]
湾内	65.6	0.85	5.34
湾口	65.4	1.63	9.87
湾外	80.3	0.45	2.08

$$BF = C \times S \times \rho_d \quad (1)$$
$$\rho_d = (1 - W_c) / ((1 - W_c) / \rho_s + W_c / \rho_w) \quad (2)$$

式中, BF 为沉积物中硅的沉积通量, C 为沉积物中生源硅的含量; S 为沉积物的沉积速率; ρ_d 为沉积物的干密度; W_c 为沉积物的含水率; ρ 为沉积物的密度; ρ_w 为水密度,取 1.027g/cm³。

王荣等(1995)测得胶州湾的初级生产力约为(41.9±15.3) mmol/(m²·d),若按 Redfield 比值推算,硅藻生源硅的生产量则为(6.32±2.31)

$\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 如果以 B3 站的沉积通量代表胶州湾生源硅的平均沉积通量, 则可计算获得由硅藻形成的生源硅在沉降过程中平均只有 15.5% 被分解进入水体参与再循环, 有 84.5% 则形成沉积物被埋藏。这可能是因为胶州湾水深较浅, 初级生产力产物还没有来得及分解就已到达海底。同时胶州湾沉积物中的硅通过沉积物-海水界面返回到水体中的速率为 $3.3 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (蒋凤华等, 2002), 也小于生源硅的沉积通量, 这就导致海水中的硅不断向沉积物迁移, 造成水体中硅含量保持低水平, 使 Si 成为浮游植物生长的限制因子。这也进一步证明了生源硅在沉积物中积累是造成浮游植物硅限制的根本原因之一。

3 结论

通过对胶州湾 3 个柱状沉积物中生源硅的研究, 探讨了造成胶州湾浮游植物硅限制的深层原因, 获得的主要结论如下:

(1) 胶州湾沉积物中的生源硅 (BSi) 含量比黄、渤海的高, 属于高生源硅积累区, B3、D4、D7 站位表层沉积物中生源硅的平均含量分别为 1.58%、1.44%、1.48%, 且近年来胶州湾沉积物中生源硅的含量要比前些年高。

(2) 胶州湾沉积物中 OC:BSi 值远远小于 Redfield 比值 (106:16), BSi:TN 远远大于 1, BSi:TP 也远远大于 16, 表明在相同条件下有机质的分解速率要远远大于 BSi 的溶解速率, 有相当大的一部分 BSi 被埋藏, 不能参与再循环, 这可能是造成胶州湾硅限制的根本原因。

(3) 通过沉积物中生源硅的沉积通量和初级生产力的对比可推知, 由硅藻形成的生源硅在沉降过程中平均只有 15.5% 被水解, 有 84.5% 可到达沉积物。而胶州湾沉积物中的硅通过沉积物-海水界面返回到水体中速率也小于生源硅的沉积速率, 这进一步说明了海水中的硅不断向沉积物迁移, 是造成水体中硅含量保持低水平, 使 Si 成为浮游植物生长限制因子的主要原因。

参 考 文 献

- 马红波, 宋金明, 吕晓霞, 2002. 渤海南部海域柱状沉积物中氮的形态与有机碳的分解. 海洋学报, 24(5): 64—70 [Ma H B, Song J M, L X X, 2002. Nitrogen forms and decomposition of organic carbon in the south Bohai Sea core sediment. *Acta Oceanologica Sinica*, 24(5): 64—70]
- 王 荣, 焦念志, 李超伦等, 1995. 胶州湾的初级生产力
- 和新生产力. 胶州湾生态学研究. 北京: 科学出版社, 125—137
- 王保栋, 2003. 黄海和东海营养盐分布及其对浮游植物的限制. 应用生态学报, 14(7): 1122—1126 [Wang B D, 2003. Nitrogen distribution and their limitation on phytoplankton in the Yellow Sea and the East China Sea. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 14(7): 1122—1126]
- 吴玉霖, 孙 松, 张永山等, 2004. 胶州湾浮游植物数量长期动态变化的研究. 海洋与湖沼, 35(6): 518—523 [Wu Y L, Sun S, Zhang Y S *et al.*, 2004. Quantitative study on long-term variation of phytoplankton in Jiaozhou Bay. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 35(6): 518—523]
- 宋金明, 1997. 中国近海沉积物-海水界面化学. 北京: 海洋出版社, 1—222
- 宋金明, 2004. 中国近海生物地球化学. 济南: 山东科技出版社, 1—591
- 李学刚, 宋金明, 李 宁等, 2005. 胶州湾沉积物中氮与磷的来源及其生物地球化学特征. 海洋与湖沼, 36(6): 561—570 [Li X G, Song J M, Li N *et al.*, 2005. Source and biogeochemical characteristics of nitrogen and phosphorus in jiaozhou bay sediments. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 36(6): 561—570]
- 沈志良, 2002. 胶州湾营养盐结构的长期变化及其对生态环境的影响. 海洋与湖沼, 33(3): 322—330 [Shen Z L, 2002. Long-term changes in nutrient structure and its influence on ecology and environment in Jiaozhou Bay. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 33(3): 322—330]
- 赵一阳, 李凤业, Demaster D J 等, 1991. 南黄海沉积速率和沉积通量的初步研究. 海洋与湖沼, 22(1): 38—43 [Zhao Y Y, Li F Y, Demaster *et al.*, 1991. Primary studies on sedimentation rate and sediment flux of the south Huanghai Sea. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 22(1): 38—43]
- 蒋凤华, 王修林, 石晓勇等, 2002. Si 在胶州湾沉积物-海水界面上的交换速率和通量研究. 青岛海洋大学学报, 32(6): 1012—1018 [Jiang F H, Wang X L, Shi X Y *et al.*, 2002. Benthic exchange rate and flux of dissolved silicate at the sediment-water interface in Jiaozhou Bay. *Journal of Ocean University of Qingdao*, 32(6): 1012—1018]
- Cappellen P V, Qiu L, 1997. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean I. Solubility. *Deep-Sea Research II*, 44: 1109—1128
- DeMaster D J, Ragueneau O, Nittouer C A, 1996. Preservation and accumulation rates for biogenic silica and organic C, N, and P in high-latitude sediments: The Ross Sea. *J Geophys Res*, 101(8): 18501—18518
- DeMaster D J, 2002. The accumulation and cycling of biogenic silica in the Southern Ocean: revisiting the marine silica

- budget. *Deep-Sea Research II*, 49: 3155—3167
- Dixit S, Cappellen P V, 2003. Predicting benthic fluxes of silicic acid from deep-sea sediments. *Journal of Geophysical Research*, 108(c10): 3334—3353
- Ehrenhauss S, Witte U, Janssen F *et al*, 2004. Decomposition of diatom and nutrient dynamics in permeable North Sea sediments. *Continental Shelf Research*, 24: 721—737
- Gaudette H E, Flight W R, Toner L *et al*, 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediment. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44(1): 249—253
- Koning E, Brummer G J, Raaphorst W *et al*, 1997. Settling, dissolution and burial of biogenic silica in the sediments off Somalia (northwestern Indian Ocean). *Deep-Sea Research II*, 44: 1341—1360
- Liu S M, Ye X W, Zhang J *et al*, 2002. Problems with biogenic silica measurement in marginal seas. *Marine Geology*, 192: 383—392
- Mortlock R A, Froelich P N, 1989. A simple method for the rapid determination of biogenic opal in pelagic marine sediment. *Deep-Sea Research II*, 36: 1415—1426
- Nelson D M, Treguer P, Brzezinski M A *et al*, 1995. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: revised global estimates comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemistry Cycle*, 9: 359—372
- Norris A R, 1999. Silica content of a mesohaline tidal marsh in North Carolina. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 49: 597—605
- Quequiner B, Brzezinski M A, 2002. Biogenic silica production rates and particulate organic matter distribution in the Atlantic sector of the southern ocean during austral spring 1992. *Deep-Sea Research II*, 49: 1765—1786
- Romero O, Hebbeln D, 2003. Biogenic silica and diatom thana-tocenosis in surface sediments below the Peru-Chile Current: controlling mechanisms and relationship with productivity of surface waters. *Marine Micropaleontology*, 48: 71—90
- Song J M, Luo Y X, Li X X *et al*, 2002. Biogeochemical processes of phosphorus and silicon in southern Bohai Sea surface sediments. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 20(4): 378—383
- Treguer P, 2002. Silica and the cycle of carbon in the ocean. *Comp Rend Geoscience*, 334: 3—11
- Yang D F, Zhang J, Lu J B *et al*, 2002. Examination of silicate limitation of primary production in Jiaozhou Bay, China I: Silicate being a limiting factor of phytoplankton primary production. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 20(3): 208—225
- Yang D F, Gao Z H, Chen Y *et al*, 2003a. Examination of silicate limitation of primary production in Jiaozhou Bay, China II: Critical value and time of silicate limitation and satisfaction of the phytoplankton growth. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 21(1): 46—63
- Yang D F, Gao Z H, Chen Y *et al*, 2003b. Examination of Silicate Limitation of Primary Production in Jiaozhou Bay, China III: Judgment method, rules and uniqueness of nutrient limitation among N, P, and Si. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 21(2): 114—133
- Weijden A J, Weijden C H, 2002. Silica fluxes and opal dissolution rates in the northern Arabian Sea. *Deep-Sea Research I*, 49: 157—173

HIGH CONTENTS OF BIOGENIC SILICATE IN JIAOZHOU BAY SEDIMENTS ——EVIDENCE OF Si-LIMITATION TO PHYTOPLANKTON PRIMARY PRODUCTION

LI Xue-Gang, SONG Jin-Ming, YUAN Hua-Mao^{*}, LI Feng-Ye, SUN Song

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071*)

^{*}(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071;*

Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039)

Abstract Silicate is an essential chemical requirement for certain biota such as diatoms, radiolarian, silicoflagellates and siliceous sponges. Its abundance in seawater strongly influences the growth of diatoms. It has been widely recognized that low silicate content in seawater is a main limiting factor to phytoplankton primary production in Jiaozhou Bay. However the reason of Si⁺ limitation remains poorly understood. In the present study we believed that the biogenic silicate content in sediment was the reason based on the analysis of field samples. The measurements have showed that the biogenic silicate content in surface sediments of the bay varied at 1.58%, 1.44% and 1.48% in the inner bay, bay mouth, and the outer bay, respectively; and the content in surface sediment was higher than it in sub-surface layer, which indicated the accumulation rate in recent years is higher than early years. The average value of the whole column samples was 1.54% in inner bay, 1.48% in bay mouth and 1.39% in outer bay. These values are obviously much higher than those in the Yellow Sea and the Bohai Sea. Thus the sediment of the Jiaozhou Bay is characterized by a high content of biogenic silicate.

The ratios between Si and C, N, P may reflect the accumulation of silicate in sediment. The ratio of Si:N:P in diatom is 16:16:1. If all of Si, N and P in sediment came from diatom that the ratio of Si:N:P in sediment would be close to 16:16:1. If the ratio is higher than 16:16:1, silicate accumulation in sediment is indicated. The BSi:TN ratios and the BSi:16P ratios in sediment were > 1 but were < 1 in seawater. On the other hand, the values of OC:BSi ratios in sediment were lower than these of Redfield ratio (106:16). All these data above indicated silicate has accumulated in sediment as the decomposition rate of OC is much higher than that for BSi decomposition rate in similar conditions. Close and positive correlation between OC and BSi contents was also found, which proved that biogenic silicate came from diatom. Since the BSi decomposition rate is slow, the majority of the biogenic silicate was buried and thus did not participate in silicate recycling. This fact may become the key reason for limiting phytoplankton growth in the Jiaozhou Bay. Comparing the flux of biogenic silicate from sediments with primary production rate, it can be concluded that only 15.5% of biogenic silicate was hydrolyzed when they sank down from surface to bottom in seawater, thus approx. 84.5% of biogenic silicate could reached the bottom. In other words, the majority of silicate cannot be decomposed before they deposited at bottom as the bay has such shallow depth. On the other hand, the silicate release rate from the sediment to seawater was considerably lower than that of sedimentation of biogenic silicate. Thus, in Jiaozhou Bay the silicate flux from seawater to the sediment controls the flux in opposite direction. This may be the main reason of constant silicate content low, making silicate as a limiting factor to phytoplankton primary production in the Jiaozhou Bay. In a word, the silicate accumulation in sediment is the key reason of silicate limiting to phytoplankton growth in the Jiaozhou Bay.

Key words Biogenic silicate, Limiting factor, Jiaozhou Bay