

海洋硅藻稳定同位素研究进展*

李铁刚¹ 熊志方^{1,2}

(1. 中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室 山东 青岛 266071;

2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

提要 对海洋初级生产力贡献约 40%的硅藻,在全球气候与碳循环中扮演着重要的角色。硅藻稳定同位素($\delta^{30}\text{Si}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$)测试对象分别为从海洋沉积物中提取的纯硅藻壳体的生物硅和氧及其内嵌有机质的碳和氮。联合运用各种物理分离(去有机质、碳酸盐,筛分,差异沉降,重液浮选以及微池分流重力场流分离技术)和化学纯化技术从沉积物中提纯出硅藻是其稳定同位素古海洋学应用的前提。确定硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 两种制样过程(燃烧和湿式消解)中是否分别存在大气 N_2 和非 NO_3^- 组分的污染; $\delta^{30}\text{Si}$ 分析中氟化剂使用的避免、制样方法的改进以及 MC-ICP-MS 对硅同位素分辨能力的提高; $\delta^{18}\text{O}$ 分析中硅藻壳体外层不稳定氧的完全有效去除,是其同位素古海洋学应用范围扩大和精度提高的关键。硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 能评估大气 PCO_2 和海洋初级生产力变化; $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{30}\text{Si}$ 可定量示踪海洋硝酸盐和硅酸等营养物利用程度; $\delta^{18}\text{O}$ 则记录了海表温度和海水氧同位素组成。硅藻稳定同位素信号单一,受后期改造作用弱,生命效应低,解译针对性强,在两极和赤道少(或缺)有孔虫海区应用广泛。在此基础上,对目前该领域中存在的问题及未来的研究方向进行了阐述。

关键词 硅藻, 稳定同位素, 海洋沉积物, 碳循环

中图分类号 P731

有孔虫碳、氧同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$)是古海洋学研究中应用最广泛、最经典的技术(Ravelo *et al.*, 2007; 赵京涛等, 2008)。近年来开发的有孔虫新兴同位素,诸如指示海表温度的 $\delta^{44}\text{Ca}$ (Hippler *et al.*, 2006)、固氮过程的 $\delta^{15}\text{N}$ (Ren *et al.*, 2009)、海水 pH(或大气 PCO_2)的 $\delta^{11}\text{B}$ (Pearson *et al.*, 2000)更是全面促进了有孔虫稳定同位素对过去不同时空尺度洋流、海水温盐变化、海洋生产力及营养盐循环过程等的重建。然而,在南大洋和北太平洋等高纬海区以及赤道大洋等低纬海区缺乏或少见有孔虫等碳酸盐生物,而这些海区很可能是近来逐渐建立的“气候演变的双重驱动”(Wang *et al.*, 2003)的关键动力区或靶区。幸运的是,这些海区往往沉积着硅藻等硅质生物,贡献了约 40%的海洋初级生产力(Nelson *et al.*, 1995),为古海洋、古气候学研究提供了替代性材料。硅藻转换函数、群落组成、

特征种丰度等古生物学手段已用来指示海表温度、海冰分布幅度、古生产力等(Pichon *et al.*, 1987; Sjunneskog *et al.*, 2002; Taylor *et al.*, 2002)。

随着海洋沉积物中硅藻分离、纯化方法的建立(Shemesh *et al.*, 1988)以及稳定同位素分馏理论的完善、测试技术的进步,硅藻壳体稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{30}\text{Si}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$)在示踪大气 PCO_2 和生产力演化、海洋硝酸盐和硅酸利用程度、海表温度及海水氧同位素变化等方面取得了重要进展(De La Rocha, 2006; Swann *et al.*, 2009)。更重要的是,硅藻稳定同位素是个单一信号,而非总沉积物同位素的混合信息,其不易受沉降和埋藏过程中的细菌降解以及早期成岩蚀变影响而发生分馏(Singer *et al.*, 1995; Sigman *et al.*, 1999a),也最大程度地减小了生物大小及形状、生长速率、群落结构对同位素组成的影响(Crosta *et al.*,

* 国家重点基础研究发展计划项目“大洋碳循环与气候演变的热带驱动”, 2007CB815903 号; 国家自然科学基金项目“低纬度西太平洋硅藻席沉积与碳循环”, 40776031 号资助。

通讯作者: 李铁刚, 研究员, E-mail: tgli@qdio.ac.cn

收稿日期: 2009-10-14, 收修改稿日期: 2010-06-27

2007),从而使硅藻稳定同位素的解译变得简单和富有针对性,为(次)表层水体中相关过程提供了更“保真的画面”。然而,国内对于海洋硅藻稳定同位素的研究还处于空白,本文试图对这一新兴研究领域从硅藻分离与纯化、同位素测试、古海洋学应用进展以及存在的问题做个总结,并对其未来研究方向进行展望,以期引起我国古海洋学界的重视。

1 硅藻的物理分离与化学纯化

1.1 硅藻壳体的结构和化学组成

从物质组成来看,硅藻壳体由三层构成(图 1A)。中间层为硅质壳体,主要成分为含水的非晶质二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),即所谓的生源蛋白石或生物硅。它是由多个 Si-OH 共价缩合而成($-\text{Si}-\text{OH}+-\text{Si}-\text{OH}=-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}+\text{H}_2\text{O}$),空间上内部为稳定的硅氧四面体 Si-O-Si 架构,外部为弱结合的 Si-OH 架构(Swann *et al.*, 2009)(图 1B)。用于硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分析的就是来自蛋白石壳体内部硅氧四面体中的硅和氧。外层为不稳定的有机质,主要为原生有机质,也可能含有次生有机质。原生有机质为覆盖硅壳的有机质(细胞壁蛋白: Frustuline)和填充硅壳的有机质(黏胶: Mucilage),其在硅藻沉降和埋藏过程中可部分地降解,也可被

外来有机质置换;次生有机质为硅壳吸附的外来有机质(Hatte *et al.*, 2008)。内层也为有机质,主要由硅蛋白质(Sillaffin)和多胺(Polyamines)组成(Hatte *et al.*, 2008),其作为基质往往“嵌入”二氧化硅晶格中引导硅藻壳体的生物矿化(Kroger *et al.*, 1999),称之为硅藻绑定有机质(Diatom-bound organic matter)或硅藻内嵌有机质(Diatom-intrinsic organic matter),用于硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 分析的就是来自此层的有机质。

1.2 硅藻的分离与纯化

海洋硅藻沉积物中不仅含有硅藻,还包含粘土矿物、碎屑矿物等陆源组分、铁/锰氧化物等自生组分以及可能含有火山灰等内源组分,甚至极少量的钙质微生物和放射虫等其它生源组分。研究也表明,杂质组分对硅藻稳定同位素测试结果有显著影响(Morley *et al.*, 2004, 2005),因此要从海洋沉积物中提取尽可能纯的硅藻。硅藻的提纯包括物理分离和化学纯化。物理分离的目的是将硅藻从总海洋沉积物组分中分离出来,尽量得到种属单一、尺寸稳定的纯净硅藻;化学纯化的目的是除去物理分离出的纯硅藻壳体外层不稳定有机质,避免其对硅藻稳定同位素测试的影响。

1.2.1 硅藻的物理分离 对硅藻的物理分离做过

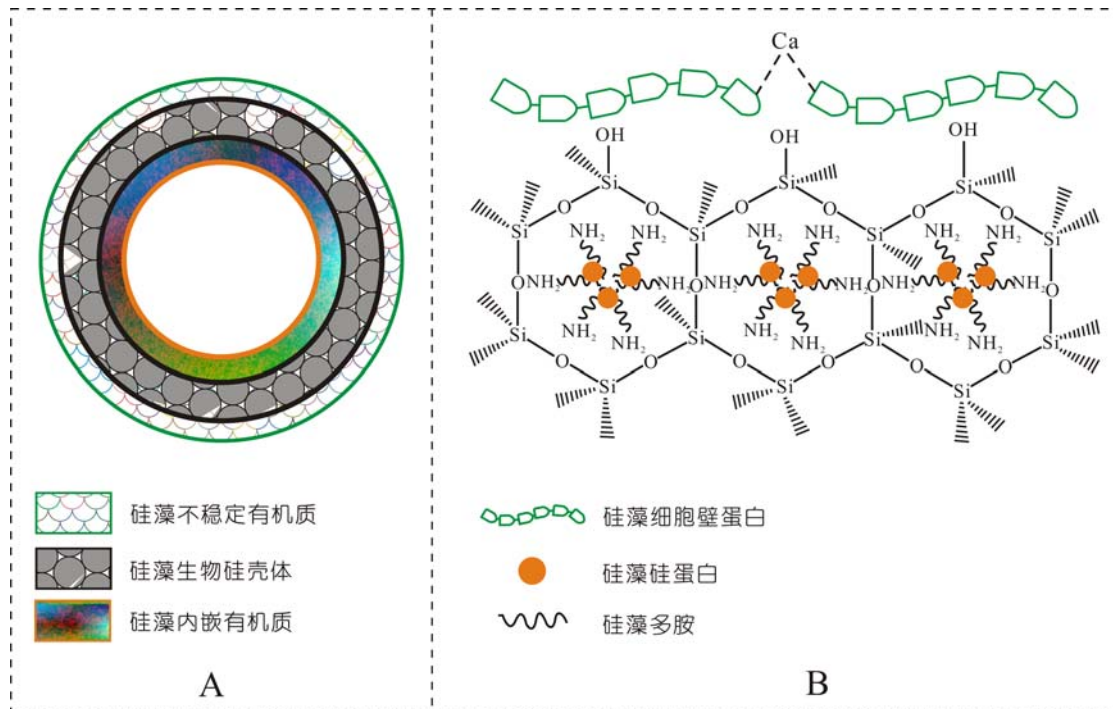


图 1 硅藻壳体的结构和化学组成(图 1B 修改自 Hatte *et al.*, 2008)

Fig.1 Schematic views showing the structure and chemical composition of diatom frustules

诸多研究(Labeyrie *et al.*, 1982; Shemesh *et al.*, 1988, 1995; Signer *et al.*, 1995; Sigman *et al.*, 1999a; Morley *et al.*, 2004; Rings *et al.*, 2004; Lamb *et al.*, 2005; Swann *et al.*, 2006)。Shemesh 等(1988)基于 Labeyrie 等(1982)的筛分和差异沉降技术建立了海洋硅藻的分离步骤, 并成为后来各文献中报道方法的蓝本。随后 Shemesh 等(1995)和 Sigman 等(1999a)又将重液浮选技术引入, 进一步完善了该方法。Morley 等(2004)针对湖泊硅藻的氧同位素分析, 对前人方法进行了总结和标准化, 规范的操作流程为: (1) 用 H_2O_2 溶液除去沉积物中的过剩有机质, 主要为非硅藻的颗粒有机质以及硅藻、粘土吸附的有机质; 用 HCl 溶液去除碳酸盐, 主要为有孔虫、钙质超微等生物, 同时离解硅藻吸附的粘土矿物。(2) 用不同孔径的筛子筛分出特定尺寸的硅藻组分[筛子的孔径依据沉积物光学涂片中硅藻和非硅藻(碎屑)颗粒的尺寸综合确定]; 同时除去细碎屑颗粒和粗碎屑颗粒。(3) (离心或静置)差异沉降除去特定筛分硅藻组分中与其尺寸相近的碎屑颗粒。(4) 重液浮选除去特定筛分硅藻组分中与其密度相近的碎屑颗粒, 并再次过筛除去最后的岩屑、粘土矿物以及重液(SPT)。Morley 等(2004)方法的受试对象虽然为湖泊沉积物, 但作者正在进行的研究显示其同样适用于海洋沉积物, 只是需要对方法中的试剂浓度、筛子孔径、离心速度、沉降时间及重液密度等微条件根据实际情况, 试验确定。Swann 等(2006)表明, 对于硅藻尺寸较大、属种分异度低, 且主要为单季勃发的海洋硅藻沉积物, 应用 Morley 等(2004)方法的前三步, 而不用重液浮选就能达到分离纯硅藻的目的, 作者对于低纬度西太平洋硅藻席中硅藻的分离也证实了该结论(图 2)。最近 Rings 等(2004)又将微池分流重力场流分离技术(Split-flow lateral-transport thin (SPLITT))引入到硅藻物理分离中, 作为上述差异沉降和重液浮选的替代。该方法通过调节水平放置的分离通道的上下进口流动相的流速, 利用重力控制分离颗粒的粒径, 实现不同粒径颗粒的分离。目前, Morley 等(2004)方法虽然步骤较多, 工作量大, 但其耗材便宜、可操作性强, 仍然是硅藻分离的主流方法; Rings 等(2004)方法自动化程度高, 具有高产量、低损耗, 避免引入其它化学试剂, 有时能分离出单种硅藻的优点, 其具有较强的发展态势, 但其设备贵重、技术性强, 推广应用具有一定的难度。

1.2.2 硅藻的化学纯化 物理分离出的纯硅藻外层包裹着不稳定有机质(见 1.1 和图 2e), 这些有机质在沉积和埋藏过程中可能遭受成岩蚀变, 并不能很

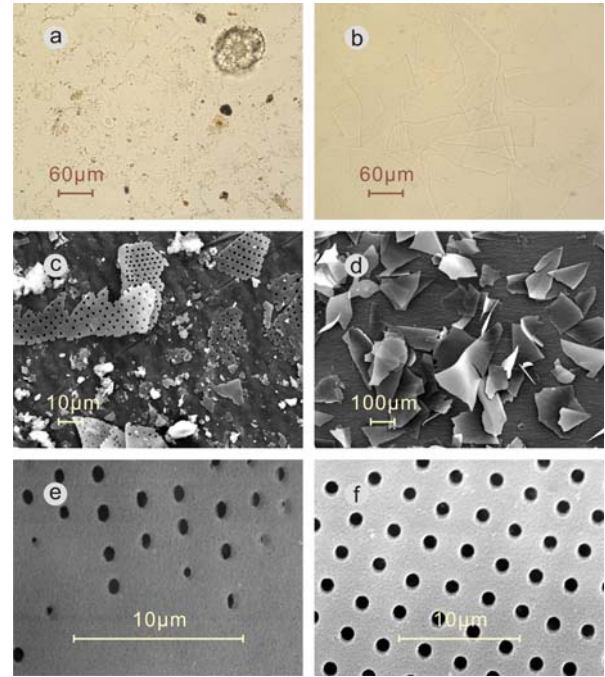


图 2 物理分离与化学纯化前、后的硅藻显微镜及扫描电镜照片

Fig.2 Microscopical and scanning electron microscopical photos of diatom before and after physical separation and chemical purification

图 2a、2c 为未经任何处理的原海洋硅藻沉积物; 图 2b、2d 为经物理分离后的纯净硅藻; 图 2e 为(物理分离后)化学纯化前的纯净硅藻壳体; 图 2f 为经化学纯化后的纯净硅藻壳体

好地反应水体化学或硅藻生产的信息, 同时影响硅藻碳、氮同位素(Singer *et al.*, 1995; Sigman *et al.*, 1999a; Robinson *et al.*, 2004)。混合氧化剂 $HClO_4+HNO_3$ 首先被用来除去该层有机质(Shemesh *et al.*, 1993), 随后的实验表明 H_2O_2+HCl 也能达到与 $HClO_4+HNO_3$ 相同的氧化效果(Singer *et al.*, 1995)。而 Sigman 等(1999a)认为, $HClO_4+HNO_3$ 混合氧化剂中 HNO_3 会给硅藻氮同位素测试带来潜在误差, 因而改用 72% 的 $HClO_4$; 但 Crosta 等(2002a)表明, HNO_3 并没有对氮同位素造成污染。Robinson 等(2004, 2005)认为, Sigman 等(1999a)中 72% $HClO_4$ 的氧化性太强以至于开始“侵蚀”硅藻内嵌有机质, 因而改用 30% H_2O_2 来处理; 而 Bruelle 等(2007)认为, 对于富粘土质硅藻沉积物用 H_2O_2 不可能完全除去外层不稳定有机质, 改用 55% 的 $HClO_4$ 。另外, Hatte 等(2008)发现, 1M $CrO_3/6N H_2SO_4$ 也能除去不稳定有机质。目前, 没有适用于所有硅藻化学纯化的固定方法, 氧化剂种类、氧化温度以及时间都需要结合实际情况来试验确定。

总之, 没有适用所有硅藻分离和纯化的固定方法, 也不可能分离出绝对纯净(100%)的硅藻, 例如 Lamb 等(2005)和 Brewer 等(2008)就报道不可能完全除去湖泊沉积物中的火山灰或粘土。但是可以借助显微镜、扫描电镜对硅藻分离和纯化的效果进行评定。当分离出的硅藻中残余杂质仍然影响稳定同位素时, 应用显微镜(Morley *et al.*, 2005)或地球化学(Lamb *et al.*, 2007; Brewer *et al.*, 2008)方法确定杂质的含量, 然后运用质量平衡校正法可得到纯净硅藻的稳定同位素。

2 硅藻稳定同位素的分析测试

2.1 硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的分析

硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的主流分析方法为分离和纯化后的硅藻高温燃烧生成的 CO_2 和 N_2 进入稳定同位素质谱仪测定。开始的高温燃烧是在真空线中进行的(Shemesh *et al.*, 1993; Singer *et al.*, 1995; Rosenthal *et al.*, 2000), 随后发展为在元素分析仪中进行(Sigman *et al.*, 1999a; Crosta *et al.*, 2002b, 2005; Shemesh *et al.*, 2002; Jacot Des Combes *et al.*, 2008), 并发现真空线中燃烧测试的 $\delta^{15}\text{N}$ 比元素分析仪中燃烧测试的 $\delta^{15}\text{N}$ 要高 3‰—6‰, 因而真空线中燃烧作为一种硅藻碳、氮同位素分析方法很快得到抛弃(De La Rocha, 2006)。Robinson 等(2004)认为, 高温燃烧之前或期间, 大气 N_2 很容易被吸附到活性的硅藻壳体中, 并发生同位素分馏影响 $\delta^{15}\text{N}$, 因而他们建立了湿式化学氧化+反硝化的方法。具体为用 NaOH 溶液溶解硅藻壳体并释放出内嵌有机质; 用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (过硫酸钾)将内嵌有机质的氮氧化为 NO_3^- ; 后利用反硝化菌将 NO_3^- 转化为 N_2O 进入质谱仪测定(Sigman *et al.*, 2001)。该方法不仅没有大气 N_2 的污染, 还能避免高温燃烧过程中燃烧不充分对 $\delta^{15}\text{N}$ 的影响。但 Crosta 等(2005)随后用数据推论这两种方法对 $\delta^{15}\text{N}$ 的差异不太可能来自于大气 N_2 的引入, 而更可能因为湿式化学氧化过程不可控, 形成了非 NO_3^- 的含氮组分进而影响 $\delta^{15}\text{N}$, 建议对 Robinson 等(2004)方法实行每步监控和标定。De La Rocha(2006)认为, 目前积累的 $\delta^{15}\text{N}$ 数据量稀少并不能断定燃烧法和湿式消解法谁更正确, 但从报道的硅藻内嵌有机质的 C/N 值推断燃烧法似乎更合理。可见, 传统的高温燃烧法仍然是硅藻碳、氮同位素最好的分析方法。

2.2 硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$ 的分析

生物硅、硅酸盐以及可溶硅中 $\delta^{30}\text{Si}$ 分析方法有气体同位素质谱法(IRMS)、多接受杯电感耦合等离子

体质谱法(MC-ICP-MS)和二次离子质谱法(SIMS)(De La Rocha, 2006)。目前 SIMS 只应用于陆地砂岩中石英颗粒的硅同位素原位测试(Basile-Doelsch *et al.*, 2005), 还未见用于海洋硅藻的报道。IRMS 法将纯净的硅藻在真空线上经 F_2 (或 BrF_3)激光氟化(或高温氟化)使 Si 转化为 SiF_4 进入质谱仪以 SiF_3^+ 形式测试硅同位素(De La Rocha *et al.*, 1996, 1998; Brzezinski *et al.*, 2002)。IRMS 法最显著缺点是危险性气体(F_2 、 BrF_3)的使用。最近, Brzezinski 等(2006)提出了适用于 IRMS 的新制样方法, 可避免氟化气体的使用。该方法针对高纯和不纯样品分别用不同方法将硅转化为 Cs_2SiF_6 , 再在 H_2SO_4 作用下分解为 SiF_4 进入质谱仪。整个过程可在改进的碳酸盐引入系统中自动完成, 无记忆效应和同位素偏差。

鉴于传统 IRMS 法中危险性气体的使用以及样品提纯及制样过程复杂且耗时, De La Rocha(2002)建立在湿等离子体模式下硅同位素的 MC-ICP-MS 分析方法。硅藻经 HF 消解成 SiF_6^{2-} 进入质谱仪以 Si^+ 形式测试硅同位素。由于 N_2^+ 、 NO^+ 对 $^{28}\text{Si}^+$ 、 $^{30}\text{Si}^+$ 的干扰, 测试结果只能以 $\delta^{29}\text{Si}$ 形式报道($\delta^{30}\text{Si}$ 可依据质量同位素分馏定律间接求取)。Cardinal 等(2003)建立了在干等离子体模式下对硅同位素的 MC-ICP-MS 测试, 其灵敏度是湿等离子体模式(De La Rocha, 2002)的 10 倍, 通过 Mg 同位素作为外标校正可克服质量歧视和仪器漂移, 但是仍然不能解决 CO^+ 、 N_2^+ 、 NO^+ 、 SiH^+ 、 CHO^+ 和 N_2H^+ 对 Si^+ 的质谱干扰问题。最近, 通过高分辨率和超高分辨率 MC-ICP-MS 的应用以及新样品制备和提纯方法(碱熔+离子交换色谱)的建立(Georg *et al.*, 2006), 能较好地解决上述硅同位素的质谱干扰以及样品导入质谱仪过程中硅损失导致的同位素分馏等问题, 从而直接测试 $\delta^{30}\text{Si}$ 。

2.3 硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 的分析

硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 分析的关键是有效除去硅质壳体外部 Si-OH 架构中的氧, 因为这些约占壳体总氧 7%—40%的不稳定非均一氧(Swann *et al.*, 2009)能与海水氧发生同位素交换(Labeyrie *et al.*, 1982), 从而改写硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 的原始真实信号。最初使用真空脱水法(VD)除去该层氧(Labeyrie, 1974; Mikkelsen *et al.*, 1978; Wang *et al.*, 1985): 样品在高真空、高温条件下除去外层不稳定氧, 后与氟化气体(F_2 、 ClF_3 或 BrF_3)生成 O_2 , 再转化为 CO_2 进质谱仪测试。然而, 高温脱水过程中外部氧可能与内部氧发生同位素交换(Labeyrie *et al.*, 1982), 使得该法很少运用在现代硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 测试

中(Leng *et al.*, 2006)。目前, 海洋硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 分析方法有三种, 分别是控制性同位素交换法(CIE)、分步氟化法(SWF)和高温碳还原法(iHTR)。

CIE 法首先利用已知氧同位素的水与硅藻壳体外部不稳定氧在 200°C 、6h 下交换 1—2 次达到平衡后, 再真空加热尽可能除去外部氧, 再充分氟化、转化为 CO_2 后, 经质谱仪测定氧同位素, 依据质量平衡校正为硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ (Labeyrie *et al.*, 1982; Juillet-Leclerc *et al.*, 1987; Shemesh *et al.*, 1992, 1994, 1995, 2002; Schmidt *et al.*, 1997, 2001)。SWF 法将硅藻在真空低温条件下氟化除去硅质壳体外部氧, 然后高温氟化提取出内部氧, 以 CO_2 进质谱仪测定(Haimson *et al.*, 1983; Matheney *et al.*, 1989; Swann *et al.*, 2006, 2007, 2008; Leng *et al.*, 2008)。iHTR 法将硅藻和石墨混合在真空条件下加热到 $850\text{—}1050^\circ\text{C}$ 除去硅质壳体外部氧, 并挥发出非硅藻杂质, 尔后加热到 1550°C , 石墨将硅藻氧还原为 CO 进质谱仪测试(Lücke *et al.*, 2005)。

由于 CIE 法有可能使硅藻外部氧与已知氧同位素的水交换不彻底, Schmidt 等(1997)建议用 SWF 方法测试结果对 CIE 法进行校准。SWF 法能够完全除去硅藻外部氧, 而且首步氟化还能除去没有纯化完全的硅藻样品中部分杂质, 尤其是细粒粘土(Matheney *et al.*, 1989); 但是为了完全除去硅藻外部氧, 对于不同种属的硅藻样品要进行首步氟化条件的标定和调整(Leng *et al.*, 2006), 而且 SWF 法对样品耗样量大。iHTR 法虽然目前只在一个实验室应用, 但其避免了 CIE 和 SWF 中都要使用有毒高危险氟化剂, 且具有潜在的高精度, 其在未来的硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 分析中具有强劲态势, 但应该评估高温过程中是否会因为原子扩散导致氧同位素交换(Leng *et al.*, 2006)。

3 硅藻稳定同位素的古海洋学应用

3.1 硅藻稳定同位素的分馏原理

硅藻优先吸收轻同位素(^{12}C 、 ^{14}N 、 ^{28}Si 和 ^{16}O)生产有机质并形成硅壳, 相应地, 使表层水体“营养池”富集重同位素(^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{30}Si 和 ^{18}O)。随着硅藻对营养物的进一步摄入, 营养物的同位素越来越重, 并且其信号逐渐转移到硅藻中, 使得硅藻有机质或硅壳的同位素也越来越重(Crosta *et al.*, 2007)。因此, 硅藻稳定同位素反映了相应营养物的利用程度, 即其值越大, 利用程度越高; 其值越小, 利用程度越低。但值得注意的是, 营养物利用程度高并不意味着营养

物利用的绝对数值就大, 反之也成立, 这其中涉及营养池中营养物的供应是否持续不变的问题。

硅藻吸收营养物(NO_3^- 和 Si(OH)_4)并分馏同位素的过程可以用两种方法来模拟: 用于闭合系统的瑞利分馏模型(Rayleigh distillation model)(De La Rocha *et al.*, 1997)和用于开放系统的稳定状态模型(Steady state model)(Sigman *et al.*, 1999b)。下面针对两种模型, 以硅藻吸收 Si(OH)_4 对硅同位素分馏加以说明, 当把方程中各项换成相应的 NO_3^- 符号时, 同样适用于硅藻吸收 NO_3^- 对氮同位素的分馏。

瑞利分馏模型假定 Si(OH)_4 转化为含硅固相时, 残留 Si(OH)_4 库中硅同位素呈指数富集。 Si(OH)_4 库中硅有限, 无额外硅的输入, 且混合良好, 不与反应产物作用(Basile-Doelsch, 2006)。瑞利分馏模型能模拟海洋成层化加强和温盐环流减弱的环境, 可用下列方程表达(Varela *et al.*, 2004):

$$\delta^{30}\text{Si(OH)}_4 = [\delta^{30}\text{Si(OH)}_4]_o + \epsilon \ln f \quad (1)$$

$$[\delta^{30}\text{SiO}_2]_{\text{inst}} = \delta^{30}\text{Si(OH)}_4 + \epsilon \quad (2)$$

$$[\delta^{30}\text{SiO}_2]_{\text{acc}} = [\delta^{30}\text{Si(OH)}_4]_o - \epsilon f(\ln f)/(1-f) \quad (3)$$

稳定状态模型假定系统中有外来硅的持续供应, Si(OH)_4 部分地被消耗, 但消耗的 Si(OH)_4 与输入的 Si(OH)_4 相等, 从而达到平衡、稳定的状态(Basile-Doelsch, 2006)。稳定状态模型能模拟海洋上升流加强和水体混合良好的环境, 可用下列方程表达(Varela *et al.*, 2004):

$$\delta^{30}\text{Si(OH)}_4 = [\delta^{30}\text{Si(OH)}_4]_o - \epsilon(1-f) \quad (4)$$

$$\delta^{30}\text{SiO}_2 = [\delta^{30}\text{Si(OH)}_4]_o + \epsilon f \quad (5)$$

(1)—(5) 式中, $\delta^{30}\text{Si(OH)}_4$ 为海水中现今硅酸的硅同位素; $[\delta^{30}\text{Si(OH)}_4]_o$ 为海水中最初未经生物利用的硅酸的硅同位素; ϵ 为分馏因子 [$\epsilon = (a-1)1000\text{‰}$, a 为分馏系数]; Si(OH)_4 和 $[\text{Si(OH)}_4]_o$ 分别为现今硅酸和初始硅酸的物质的量浓度; f 为海水中现今硅酸的百分含量 ($f = \text{Si(OH)}_4/[\text{Si(OH)}_4]_o$); $[\delta^{30}\text{SiO}_2]_{\text{inst}}$ 为瞬时(Instantaneous)生产 SiO_2 的硅同位素; $[\delta^{30}\text{SiO}_2]_{\text{acc}}$ 为堆积(Accumulated) SiO_2 的硅同位素。

因此, 当给定合理的 $[\text{Si(OH)}_4]_o$ 并结合实测 $\delta^{30}\text{Si(OH)}_4$ 和 Si(OH)_4 , 可用(1)—(5)式所对应的 δ - f 图来表达硅、氮等稳定同位素的分馏过程(图 3)。

3.2 硅藻 $\delta^{13}\text{C}$: 评估大气 PCO_2 和海洋初级生产力

在广阔的大洋尺度上, 沉积物总有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 主要响应表层水体溶解 CO_2 的浓度($\text{CO}_{2(\text{aq})}$)以及浮游生物生长速率(Crosta *et al.*, 2005, 2007)。然而, 生物细胞

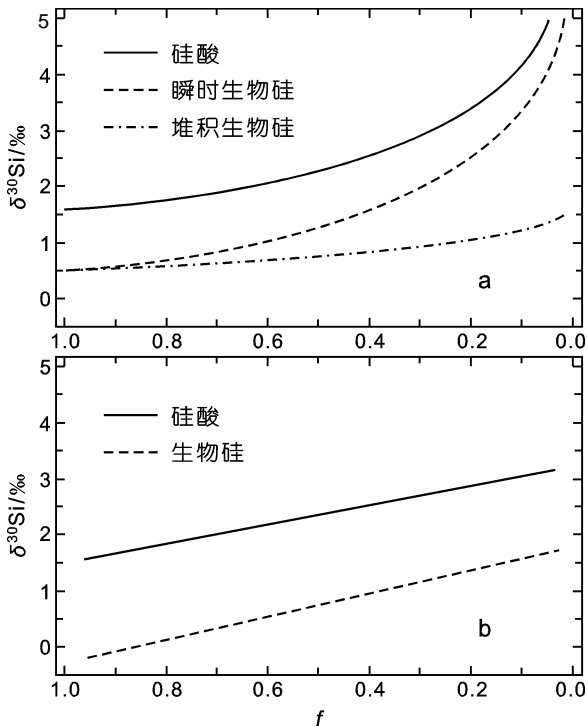


图3 模拟闭合系统和开放系统中硅藻硅同位素分馏的瑞利分馏曲线与稳定状态曲线(据 Varela *et al.*, 2004 修改)

Fig.3 Rayleigh fractionation and steady state curves modeling the silicon isotope fractionation of diatom in closed- and open-system.

a 为瑞利分馏曲线; b 为稳定状态曲线

大小及形态(Popp *et al.*, 1998)、群落结构(Popp *et al.*, 1999)以及活性碳获取方式(Cassar *et al.*, 2004)的差异都能引起碳同位素分馏, 减弱总有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 及生长速率的关系。而提纯后的硅藻具有严格的粒径限制, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 可有效减弱甚至消除生物大小/形态以及群落结构对碳同位素的影响, 使 $\delta^{13}\text{C}$ 与表层水体 CO_2 浓度及碳摄入(亦即生长速率, 可反映生产力)之间的关系更加明朗清晰。硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 越大, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 越低, 硅藻生长速率越高; 反之亦成立。

Shemesh 等(1993)首次报道了硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$, 揭示出南大洋的大西洋区 LGM 初级生产力比全新世时低, 从而对“冰期高纬区生物泵效率增加导致大气 PCO_2 降低”的假说提出挑战。这种冰期时生产力降低的现象在南大洋其它海区也得到证实(Singer *et al.*, 1995; Rosenthal *et al.*, 2000; Crosta *et al.*, 2002b)。Singer 等(1995)认为, 冰期时深部垂直混合或上涌引起的表层海水 CO_2 浓度升高以及生产力减小是南极极锋面南侧硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 亏损的可能原因。Rosenthal 等(2000)也报道南极极锋面(APF)南侧硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 在 LGM

比全新世明显偏轻, 而在 APF 北侧硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 冰期时比全新世偏重约 1‰。APF 两侧 LGM-全新世 $\delta^{13}\text{C}$ 变化可能是由 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ 、硅藻生长速率以及硅藻丰度和大小变化单独或联合所致。Crosta 等(2002b)发现南大洋的大西洋和印度洋区两个岩芯中冰期硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 亏损, 同时硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 富集, 从而提出“海冰+混合速率”模型来调和“冰期营养物质利用程度高但生产力低”的矛盾。Crosta 等(2005)通过硅藻碳、氮同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)及元素研究发现, 南大洋南极带(AZ)末次冰期生产力比全新世低, 亚南极(SAZ)带末次冰期生产力比全新世高, 亚热带(STZ)末次冰期与全新世生产力变化不大(图 4)。而风尘铁(或富铁南极表层水)供应的差异引起硅藻生理学变化是造成南大洋各带生产力冰期-间冰期模式不同的主要原因。

3.3 硅藻 $\delta^{15}\text{N}$: 指示硝酸盐利用程度

沉积物总 $\delta^{15}\text{N}$ 已被用来重建过去海水中硝酸盐利用程度(Francois *et al.*, 1992; Altabet *et al.*, 1994)。然而, 下沉和埋藏期间的细菌重新矿化以及早期成岩趋向富集 ^{15}N , 最终使沉积物总 $\delta^{15}\text{N}$ 相对表层水体生产的初始有机质增加约 2‰—5‰(Altabet *et al.*, 1994)。另外, 生物群落结构、细胞大小及形态变化也能影响有机质氮同位素(Karsh *et al.*, 2003)。可见, 沉积物总 $\delta^{15}\text{N}$ 是个混合且复杂的信号。而提纯后硅藻的内嵌有机质能免受成岩蚀变和细菌重新矿化的影响(Shemesh *et al.*, 1993; Sigman *et al.*, 1999a), 也能缩减生物群落结构、细胞大小及形态对氮同位素的影响, 其 $\delta^{15}\text{N}$ 可直接作为硅藻对表层水体硝酸盐利用程度的指示剂。硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 越大, 硅藻对硝酸盐的利用程度越高; 反之也成立。

Shemesh 等(1993)发现, 南大洋 AZ(大西洋区)的硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 在冰期比全新世低, 与用 AZ(印度洋区)沉积物总 $\delta^{15}\text{N}$ 推断的“冷期时较高的硝酸盐利用程度”的结论(Francois *et al.*, 1992)相矛盾。Sigman 等(1999a)随后对 AZ(大西洋区和印度洋区)沉积物的研究表明, 虽然硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 比总 $\delta^{15}\text{N}$ 低 0‰—4‰, 但硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 与总 $\delta^{15}\text{N}$ 的垂向变化相似, 从而支持先前用总 $\delta^{15}\text{N}$ 推断得出的结论(Francois *et al.*, 1992); 并认为冰期时较高的营养盐利用程度可潜在地解释大气 CO_2 冰期/间冰期约 80×10^{-6} Pa/Pa 的变幅。最近, Ronbinson 等(2004)运用新的硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 分析方法(详见 2.1)重新审视并修正了前人的结论, 表明 AZ(大西洋区)的硝酸盐利用程度在末次冰期与全新世无差别; AZ(印度洋区)冰期硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 相对于全新世的增加并没有先前认

为的那么大, 其硝酸盐利用程度至多增加 20%。但新方法与传统方法在 SAZ 产生相同结果: 由于生产力的增加以及富铁导致硅藻 N/Si 摄入的增大, 冰期相对于全新世(间冰期)硝酸盐利用程度加强(Crosta *et al.*, 2005; Ronbinson *et al.*, 2005)。另外, 一个硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 记录显示, STZ(印度洋区)硝酸盐利用程度在末次冰期与全新世无变化(Crosta *et al.*, 2005)(图 4); 一个亚北极(太平洋区)硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 也表现出冰期高、间冰期低的模式, 白令海上部水体较强成层化引起对表层硝酸盐供应减弱以及大气成因铁的持续供应导致硝酸盐消耗更完全主导了这种模式(Brunelle *et al.*, 2007)。

综上所述, 由于成岩蚀变对 $\delta^{15}\text{N}$ 的影响以及 $\delta^{15}\text{N}$ 分析方法的差异, 硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 与总 $\delta^{15}\text{N}$, 甚至不同硅藻 $\delta^{15}\text{N}$ 之间在同一海区的研究中得出不同结论, 但是目前对基于 $\delta^{15}\text{N}$ 分析的新、老方法得出不同结论的原因还存在争议(Crosta *et al.*, 2007)。

3.4 硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$: 示踪硅酸利用程度

硅藻的实验室培养及其同位素分馏模拟(详见 3.1)都表明其吸收硅酸($\text{Si}(\text{OH})_4$)形成硅壳的过程要发生硅同位素分馏(De La Rocha *et al.*, 1997)。即硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$ 越大, 硅酸利用程度越高; 反之也成立。因而沉积物中硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$ 首先被 De La Rocha 等(1998)开发为海洋表层水体硅酸利用程度的替代性指标。随后的研

究证实硅藻硅同位素分馏不受控于硅藻种属、温度、pH 和盐度(De La Rocha *et al.*, 1997; Milligan *et al.*, 2004; Alleman *et al.*, 2005), 为硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$ 作为硅酸利用程度的示踪剂进一步奠定了基础。同时, 现代海洋和湖泊水体中硅酸-(硅藻)蛋白石生物动力学体系的硅同位素研究, 也标定了沉积物中硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$ 指示硅酸利用程度的有效性(De La Rocha *et al.*, 2000; Varela *et al.*, 2004; Alleman *et al.*, 2005; Cardinal *et al.*, 2005, 2007; Reynolds *et al.*, 2006)。

目前报道沉积物中硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$ 的文献极少, 并且都集中于南大洋。在南大洋 AZ 和 SAZ, 硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化模式相反, (末次)冰期时较小, 全新世较大, 反映了冰期时较小的硅酸利用程度(De La Rocha *et al.*, 1998; Brzezinski *et al.*, 2002; Beucher *et al.*, 2007)(图 4); 在 STZ, 硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化模式相同, 且在最近的 5 万年来硅酸和硝酸的利用程度变化甚微(Beucher *et al.*, 2007)(图 4)。AZ 和 SAZ 中 $\delta^{30}\text{Si}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 的反向关系很可能不支持冰期时加强的表层水体成层化条件, 而风尘(或上升流)供铁对硅酸、硝酸盐利用程度的不耦合起关键作用(De La Rocha *et al.*, 1998; Beucher *et al.*, 2007)。STZ 中 $\delta^{30}\text{Si}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 的同向关系表明, 冰期时加强的风尘铁供应对该区营养物质循环影响不大(Beucher *et al.*, 2007)。

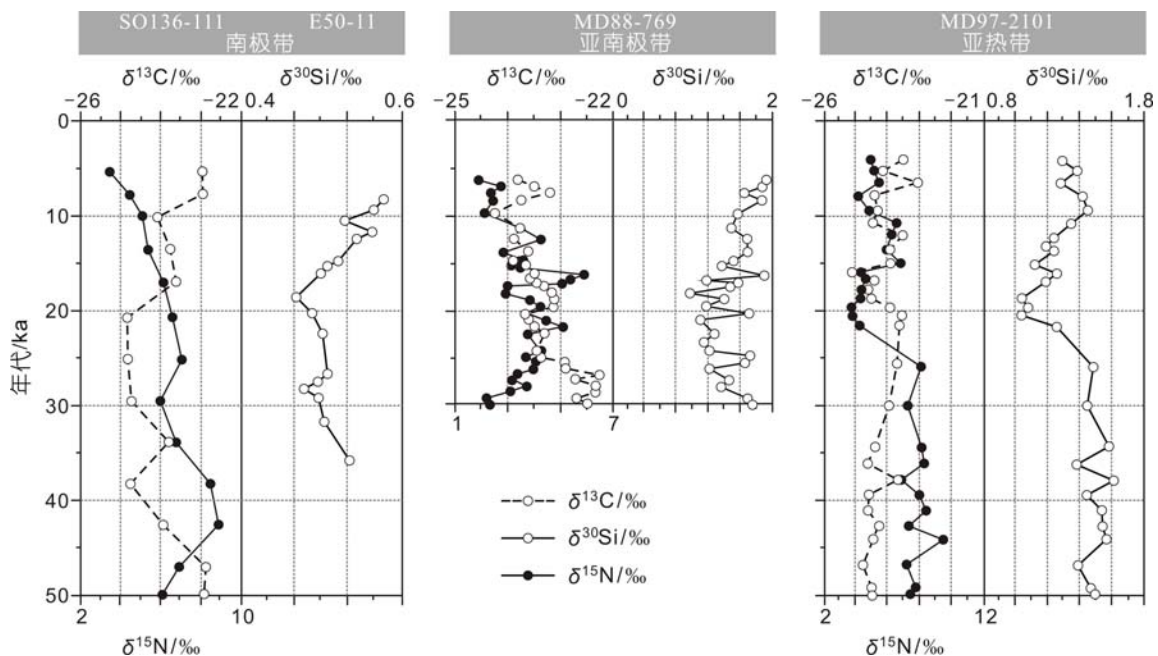


图 4 近 5 万年来南大洋南极带、亚南极带和亚热带硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{30}\text{Si}$ 记录

Fig.4 The $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{30}\text{Si}$ records of diatom from Antarctic, Subantarctic and Subtropical Zone in Southern Ocean (据 Crosta *et al.*, 2007 修改, 原始数据来源于 De La Rocha *et al.*, 1998, Crosta *et al.*, 2005 和 Beucher *et al.*, 2007)

3.5 硅藻 $\delta^{18}\text{O}$: 记录海表温度与海水氧同位素

硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 由硅壳形成时海水的温度和氧同位素共同决定(Labeyrie, 1974), 因此有可能像有孔虫那样用硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 重建古温度和氧同位素地层(Mikkelsen *et al.*, 1978; Wang *et al.*, 1985; Shemesh *et al.*, 1992, 1995)。当 Labeyrie(1974)首次确定海洋沉积物中硅藻氧同位素分馏与温度的定量关系时, 这种可能变为了现实, 其应用逐渐增多。然而, 不像有孔虫, 很多学者标定的硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ -T 关系并不一致。

Labeyrie(1974)和 Juillet-Leclerc 等(1987)利用海洋表层沉积物中硅藻建立的 $\delta^{18}\text{O}$ -T 系数分别为 $-0.26\text{‰}/\text{°C}$ 、 $-0.29\text{‰}/\text{°C}$; Matheney 等(1989)的数据也支持 Juillet-Leclerc 等(1987)建立的温度曲线。Shemesh 等(1992)应用 Juillet-Leclerc 等(1987) $\delta^{18}\text{O}$ -T 中的低温数据点计算南大洋硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ -T 系数为 $-0.49\text{‰}/\text{°C}$; 而 Schmidt 等(1997)分析了海洋透光带中浮游硅藻, 发现温度与硅藻和海水间的 $\delta^{18}\text{O}$ 分馏并不存在相关关系($0\text{‰}/\text{°C}$)。另外, Brandriss 等(1998)利用实验室培养的淡水硅藻建立的 $\delta^{18}\text{O}$ -T 系数为 $-0.19\text{‰}/\text{°C}$, 非常接近于 Moschen 等(2005)利用湖泊水体中生长的硅藻建立的 $\delta^{18}\text{O}$ -T 系数($-0.2\text{‰}/\text{°C}$)。上述变化范围宽泛甚至趋于矛盾的硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ -T 系数实际上反映了硅藻成熟度(Silica-maturation) (Schmidt *et al.*, 2001)、溶解/成岩(Moschen *et al.*, 2006)以及生命效应(Swann *et al.*, 2007, 2008)等对其 $\delta^{18}\text{O}$ 的潜在影响, 体现了氧同位素分馏的复杂性。

硅藻氧同位素地层研究开展得较少。Mikkelsen 等(1978)获得了东赤道太平洋岩芯的硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 剖面, 其平行于浮游有孔虫的 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线; DSDP 480 站位的硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线也平行于底栖有孔虫的氧同位素曲线, 并能与晚第四纪标准氧同位素记录(V19-29 岩芯)很好地对比, 从而约束该站位的氧同位素(年代)地层(Wang *et al.*, 1985)。Shemesh 等(1992)联合南大洋 AZ(大西洋区)岩芯的硅藻及浮游有孔虫 $\delta^{18}\text{O}$ 监控了过去 3 万年来的海水氧同位素组成变化, 显示冰期平均 $\delta^{18}\text{O}$ 比全新世高 1.3‰ 。而南大洋 AZ(大西洋和印度洋区)另外 3 个岩芯的硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 在末次盛冰期却明显亏损, Shemesh 等(1994)认为这是冰雪融水与表层海水混合的结果。通过硅藻 $\delta^{18}\text{O}$ 推断的类似冰雪融水事件也发现于南大洋 AZ(大西洋区)一些岩芯的末次冰消期(Shemesh *et al.*, 2002)、末次盛冰期之后(post-LGM)以及全新世晚期(Shemesh *et al.*, 1995)。

4 存在问题及研究展望

4.1 存在的问题

根据以上对海洋沉积物中硅藻物理分离与化学纯化、稳定同位素测试及其古海洋学应用的总结, 海洋硅藻稳定同位素研究目前仍存在以下问题。

(1)化石硅藻内嵌有机质结构和化学特征的标定。海洋沉积物中硅藻内嵌有机质的论述都“照搬”现代硅藻(分子)生物学研究结果。古硅藻与现代硅藻在生长环境、种属特征、演化过程上的差异很可能导致其内嵌有机质也有所不同。因此, 化石硅藻内嵌有机质结构、类型、化学成分以及各类型有机质的碳、氮同位素组成特征还没有得到很好地解决。

(2)硅藻分离和纯化后的“纯度”问题。既然不能提纯出“100%”的硅藻, 那么适合其稳定同位素古海洋学应用的“纯度”下限为多少? 与硅藻化学组成相同, 且极难从其中完全去除的放射虫是否会影晌硅藻稳定同位素? 这些问题还未曾评估过。

(3)稳定同位素分析与测试。硅藻氮同位素的潜在污染、硅同位素中氟化剂的使用、MC-ICP-MS 分辨率低、氧同位素中外层不稳定氧的分馏(详见 2)都是亟待解决的问题。

(4)硅藻的溶解、成岩与成熟度。硅藻溶解/成岩/成熟度对稳定同位素的影响在氧同位素中研究较多, 而在碳、氮、硅同位素中几乎为零。重视并正确理解这类问题在硅藻稳定同位素的古海洋学解译中非常重要。

(5)生命效应。硅藻碳、氮、硅同位素生命效应研究处于空白, 但最近 Jacot Des Combes 等(2008)发现硅藻种属组成对其碳、氮同位素有主要影响。先前研究一致认为氧同位素不存在生命效应(Juillet-Leclerc *et al.*, 1987; Shemesh *et al.*, 1995; Brandriss *et al.*, 1998; Schmidt *et al.*, 2001; Moschen *et al.*, 2005), 而最近 Swann 等(2007, 2008)发现西北太平洋沉积物中硅藻氧同位素存在明显的生命效应。可见, 对硅藻稳定同位素的生命效应还没有充分、系统地认识和理解。

4.2 研究展望

尽管海洋硅藻稳定同位素研究已在上述诸多方面取得长足进展, 然而未来, 除上述已有研究领域外还应拓展以下研究方向。

(1)单种硅藻的稳定同位素。目前的技术还不能完全分离出单种硅藻, 但 SPLIT 法已具备这一潜势, 也有可能从单种勃发形成的硅藻席中提纯出单种(作

者未发表的数据)。将来分离和纯化技术的提升应着眼于硅藻的单独分离, 以消除(或减弱)生命效应、“生活史”差异等对其稳定同位素古海洋学解译的影响。

(2) 硅藻 $\delta^{30}\text{Si}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 的同时分析以及 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{30}\text{Si}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的同岩芯联合应用。硅藻 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 早已实现同时分析, 尽管 Leng 等(2008)对 $\delta^{30}\text{Si}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 同时分析做过尝试, 但并未得到实质性应用。另外, 还未见报道同岩芯中四种硅藻稳定同位素的联合应用。将来应加强这方面研究, 以便更深入和全面地开展古海洋学工作。

(3) 硅藻的培养试验、水体调查以及捕获器实验等现代过程的大力研究将提高对海洋沉积物中(化石)硅藻稳定同位素的转化、分馏行为以及影响因素等的理解。

(4) 现今的硅藻稳定同位素研究都集中于南大洋, 将来的工作应逐步扩展到赤道大洋和西北太平洋。我国在海洋硅藻稳定同位素方面的研究几乎是空白, 最近作者在西太平洋暖池边缘采集到多根硅藻席岩芯, 正在开展硅藻稳定同位素工作, 以期在解决“气候演变的驱动机制”中做出独特的贡献。

参 考 文 献

- 赵京涛, 李铁刚, 常凤鸣等, 2008. 近 190ka B.P. 以来西太平洋暖池北缘上层海水结构和古生产力演化特征及其控制因素——来自钙质超微化石、有孔虫和同位素的证据. 海洋与湖沼, 39(4): 305—311
- Alleman L Y, Cardinal D, Cocquyt C *et al*, 2005. Silicon isotopic fractionation in Lake Tanganyika and its tributaries. *Journal of Great Lakes Research*, 31(4): 509—519
- Altabet M A, Francois R, 1994. Sedimentary nitrogen isotopic ratio as a recorder for surface ocean nitrate utilization. *Global Biogeochemical Cycles*, 8(1): 103—116
- Basile-Doelsch I, 2006. Si stable isotopes in the Earth's surface: A review. *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 252—256
- Basile-Doelsch I, Meunier J D, Parron C, 2005. Another continental pool in the terrestrial silicon cycle. *Nature*, 433: 399—402
- Beucher C P, Brzezinski M A, Crosta X, 2007. Silicic acid dynamics in the glacial sub-Antarctic: Implications for the silicic acid leakage hypothesis. *Global Biogeochemical Cycles*, 21: GB3015, doi:10.1029/2006GB002746
- Brandriss M E, O'Neil J R, Edlund M B *et al*, 1998. Oxygen isotope fractionation between diatomaceous silica and water. *Global Biogeochemical Cycles*, 62(7): 1119—1125
- Brewer T S, Leng M J, Mackay A W *et al*, 2008. Unravelling contamination signals in biogenic silica oxygen isotope composition: the role of major and trace element geochemistry. *Journal of Quaternary Science*, 23(4): 321—330
- Brunelle B G, Sigman D M, Cook M S *et al*, 2007. Evidence from diatom-bound nitrogen isotopes for Subarctic Pacific stratification during the last ice age and a link to North Pacific denitrification changes. *Paleoceanography*, 22: PA1215, doi: 10.1029/2005PA001205
- Brzezinski M A, Jones J L, Beucher C P *et al*, 2006. Automated determination of silicon isotope natural abundance by the acid decomposition of cesium hexafluorosilicate. *Analytical Chemistry*, 78: 6109—6114
- Brzezinski M A, Pride C J, Franck V M *et al*, 2002. A switch from $\text{Si}(\text{OH})_4$ to NO_3^- depletion in the glacial Southern Ocean. *Geophysical Research Letters*, 29(12): 1564, doi: 10.1029/2001GL014349
- Cardinal D, Alleman L Y, de Jong J *et al*, 2003. Isotopic composition of silicon measured by multicollector plasma source-mass spectrometry in dry plasmamode. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18: 213—218
- Cardinal D, Alleman L Y, Dehairs F *et al*, 2005. Relevance of silicon isotopes to Si-nutrient utilization and Si-source assessment in Antarctic waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 19: GB2007, doi:10.1029/2004GB002364
- Cardinal D, Savoye N, Trull T W *et al*, 2007. Silicon isotopes in spring Southern Ocean diatoms: Large zonal changes despite homogeneity among size fractions. *Marine Chemistry*, 106: 46—62
- Cassar N, Laws E A, Bidigare R R *et al*, 2004. Bicarbonate uptake by Southern Ocean phytoplankton. *Global Biogeochemical Cycles*, 18: GB2003, doi:10.1029/2003GB002116
- Crosta X, Koc, N, 2007. Diatoms: From micropaleontology to isotope geochemistry. In: Hilaire-Marcel C, de Vernal A. *Proxies in Late Cenozoic Paleoclimatology, Developments in Marine Geology Series, Volume 1*. Amsterdam: Elsevier, 327—369
- Crosta X, Shemesh A, Eltourneau J *et al*, 2005. Nutrient cycling in the Indian sector of the Southern Ocean over the last 50000 years. *Global Biogeochemical Cycles*, 19: GB3007, doi:10.1029/2004GB002344
- Crosta X, Shemesh A, Salvignac M E *et al*, 2002a. Late Quaternary variations of elemental ratios (C/Si and N/Si) in diatom-bound organic matter from the Southern Ocean. *Deep-Sea Research II*, 49: 1939—1952
- Crosta X, Shemesh A, 2002b. Reconciling down core anticorrelation of diatom carbon and nitrogen isotopic ratios from the Southern Ocean. *Paleoceanography*, 17(1): 1010, doi:10.1029/2000PA000565
- De La Rocha C L, 2002. Measurement of silicon stable isotope natural abundances via multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3(8): doi: 10.1029/2002GC000310

- De La Rocha C L, 2006. Opal-based isotopic proxies of paleoenvironmental conditions. *Global Biogeochemical Cycles*, 20: GB4S09, doi:10.1029/2005GB002664
- De La Rocha C L, Breszinski M A, DeNiro M J, 1997. Fractionation of silicon isotopes by marine diatoms during biogenic silica formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(23): 5051—5056
- De La Rocha C L, Brzezinski M A, DeNiro M *et al*, 1998. Silicon isotope composition of diatoms as an indicator of past oceanic change. *Nature*, 395: 680—683
- De La Rocha C L, Brzezinski M A, DeNiro M J, 1996. Purification, recovery, and laser-driven fluorination of silicon from dissolved and particulate silica for the measurement of natural stable isotope abundances. *Analytical Chemistry*, 68: 3746—3750
- De La Rocha C L, Brzezinski M A, DeNiro M J, 2000. A first look at the distribution of the stable isotopes of silicon in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14): 2467—2477
- Francois R, Altabet M A, Burckle L H, 1992. Glacial to interglacial changes in surface nitrate utilization in the Indian sector of the Southern Ocean as recorded by sediment $\delta^{15}\text{N}$. *Paleoceanography*, 7(5): 589—606
- Georg R B, Reynolds B C, Frank M *et al*, 2006. New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICPMS. *Chemical Geology*, 235: 95—104
- Haimson M, Knauth L P, 1983. Stepwise fluorination—a useful approach for the isotopic analysis of hydrous minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 1589—1595
- Hatte C, Hodgins G, Jull A J T *et al*, 2008. Marine chronology based on ^{14}C dating on diatoms proteins. *Marine Chemistry*, 109: 143—151
- Hippler D, Eisenhauer A, Nögler T F, 2006. Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140 ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(1): 90—100
- Jacot Des Combes H, Esper O, De La Rocha C L *et al*, 2008. Diatom $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and C/N since the Last Glacial Maximum in the Southern Ocean: Potential impact of Species Composition. *Paleoceanography*, 23: PA4209, doi:10.1029/2008PA001589
- Juillet-Leclerc A, Labeyrie L, 1987. Temperature dependence of the oxygen isotopic fractionation between diatom silica and water. *Earth and Planetary Science Letters*, 84: 69—74
- Karsh K L, Trull T W, Lourey M J *et al*, 2003. Relationship of nitrogen isotope fractionation to phytoplankton size and iron availability during the Southern Ocean Iron Release Experiment (SOIREE). *Limnology and Oceanography*, 48(3): 1058—1068
- Kroger N, Deutzmann R, Sumper M, 1999. Polycationic peptides from diatom biosilica that direct silica nanospheres formation. *Science*, 286: 1129—1132
- Labeyrie L D, 1974. New approach to surface seawater paleotemperatures using $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in silica of diatom frustules. *Nature*, 248: 40—42
- Labeyrie L D, Juillet A, 1982. Oxygen isotopic exchangeability of diatom valve silica; interpretation and consequences for palaeoclimatic studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 967—975
- Lamb A L, Brewer T S, Leng M J *et al*, 2007. A geochemical method for removing the effect of tephra on lake diatom oxygen isotope records. *Journal of Paleolimnology*, 37: 499—516
- Lamb A L, Leng M J, Sloane H J *et al*, 2005. A comparison of the palaeoclimatic signals from diatom oxygen isotope ratios and carbonate oxygen isotope ratios from a low latitude crater lake. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 223: 290—302
- Leng M J, Barker P A, 2006. A review of the oxygen isotope composition of lacustrine diatom silica for palaeoclimate reconstruction. *Earth-Science Reviews*, 75: 5—27
- Leng M J, Sloane H J, 2008. Combined oxygen and silicon isotope analysis of biogenic silica. *Journal of Quaternary Science*, 23(4): 313—319
- Lücke A, Moschen R, Schleser, G H, 2005. High temperature carbon reduction of silica: a novel approach for oxygen isotope analysis of biogenic opal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(6): 1423—1433
- Matheny R K, Knauth L P, 1989. Oxygen-isotope fractionation between marine biogenic silica and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 3207—3214
- Mikkelsen N, Labeyrie L, Berger W H, 1978. Silica oxygen isotopes in diatoms: a 20000 yr record in deep-sea sediments. *Nature*, 271: 536—538
- Milligan A J, Varela D E, Brzezinski M A *et al*, 2004. Dynamics of silicon metabolism and silicon isotopic discrimination in a marine diatom as a function of $p\text{CO}_2$. *Limnology and Oceanography*, 49(2): 322—329
- Morley D W, Leng M J, Mackay A W *et al*, 2004. Cleaning of lake sediment samples for diatom oxygen isotope analysis. *Journal of Paleolimnology*, 31: 391—401
- Morley D W, Leng M J, Mackay A W *et al*, 2005. Late Glacial and Holocene environmental change in the Lake Baikal region documented by oxygen isotopes from diatom silica. *Global and Planetary Change*, 46: 221—233
- Moschen R, Lücke A, Parplies J, 2006. Transfer and early diagenesis of biogenic silica oxygen isotope signals during settling and sedimentation of diatoms in a temperate freshwater lake (Lake Holzmaar, Germany). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 4367—4379
- Moschen R, Lücke A, Schleser G, 2005. Sensitivity of biogenic

- silica oxygen isotopes to changes in surface water temperature and palaeoclimatology. *Geophysical Research Letters*, 32: L07708, doi:10.1029/2004GL022167
- 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 Biogeochemical Cycles*, 9(3): 359—372
- Pearson P N, Palmer M R, 2000. Atmospheric carbon dioxide concentrations over the past 60 million years. *Nature*, 406: 695—699
- Pichon J J, Labracherie M, Labeyrie L D *et al*, 1987. Transfer function between diatom assemblages and surface hydrology in the southern ocean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 61: 79—95
- Popp B N, Laws E A, Bidigare R R *et al*, 1998. Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(1): 69—77
- Popp B N, Trull T, Kenig F *et al*, 1999. Controls on the carbon isotopic composition of Southern Ocean phytoplankton. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(4): 827—843
- Ravelo A C, Hillaire-Marcel C, 2007. The use of oxygen and carbon isotopes of foraminifera in paleoceanography. In: Hillaire-Marcel C, de Vernal A. *Proxies in Late Cenozoic Paleoclimatology*, Developments in Marine Geology Series, Volume 1. Amsterdam: Elsevier, 735—764
- Ren H, Sigman D M, Meckler A N *et al*, 2009. Foraminiferal isotope evidence of reduced nitrogen fixation in the ice age Atlantic Ocean. *Nature*, 323: 244—248
- Reynolds B C, Frank M, Halliday A N, 2006. Silicon isotope fractionation during nutrient utilization in the North Pacific. *Earth and Planetary Science Letters*, 244: 431—443
- Rings A, Lücke A, Schleser G H, 2004. A new method for the quantitative separation of diatom frustules from lake sediments. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2: 25—34
- Robinson R S, Brunelle B G, Sigman D M, 2004. Revisiting nutrient utilization in the glacial Antarctic: Evidence from a new method for diatom-bound N isotopic analysis. *Paleoceanography*, 19: PA3001, doi:10.1029/2003PA000996
- Robinson R S, Sigman D M, DiFiore P J *et al*, 2005. Diatom-bound $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$: New support for enhanced nutrient consumption in the ice age subantarctic. *Paleoceanography*, 20: PA3003, doi:10.1029/2004PA001114
- Rosenthal Y, Dahan M, Shemesh A, 2000. Southern Ocean contribution to glacial-interglacial changes of atmospheric $p\text{CO}_2$: An assessment of carbon isotope records in diatoms. *Paleoceanography*, 15(1): 65—75
- Schmidt M, Botz R, Rickert D *et al*, 2001. Oxygen isotope of marine diatoms and relations to opal-A maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(2): 201—211
- Schmidt M, Botz R, Stoffers P *et al*, 1997. Oxygen isotopes in marine diatoms: a comparative study of analytical techniques and new results on the isotopic composition of recent marine diatoms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(11): 2275—2280
- Shemesh A, Burckle L H, Hays J D, 1994. Meltwater input to the Southern Ocean during the Last Glacial Maximum. *Science*, 266: 1542—1544
- Shemesh A, Burckle L H, Hays J D, 1995. Late Pleistocene oxygen isotope records of biogenic silica from the Atlantic sector of the Southern Ocean. *Paleoceanography*, 10(2): 179—196
- Shemesh A, Hodell D, Crosta X *et al*, 2002. Sequence of events during the last deglaciation in Southern Ocean sediments and Antarctic ice cores. *Paleoceanography*, 17(4): 1056, doi:10.1029/2000PA000599
- Shemesh A, Macko S A, Charles C D, 1993. Isotopic evidence for reduced productivity in the glacial Southern Ocean. *Science*, 262: 407—410
- Shemesh A, Mortlock R A, Smith R J *et al*, 1988. Determination of Ge/Si in marine siliceous microfossils: separation, cleaning and dissolution of diatoms and radiolarian. *Marine Chemistry*, 25: 305—323
- Shemesh A, Charles C D, Fairbanks R G, 1992. Oxygen isotopes in biogenic silica: global changes in ocean temperature and isotopic composition. *Science*, 256: 1434—1436
- Sigman D M, Altabet M A, Francois R *et al*, 1999a. The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in Southern Ocean sediments. *Paleoceanography*, 14(2): 118—134
- Sigman D M, Altabet M A, McCorkle D C *et al*, 1999b. The $\delta^{15}\text{N}$ nitrate in the Southern Ocean: consumption of nitrate in surface waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 13(4): 1149—1166
- Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M *et al*, 2001. A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry*, 73(17): 4145—4153
- Singer A J, Shemesh A, 1995. Climatically linked carbon isotope variation during the past 430000 years in Southern Ocean Sediments. *Paleoceanography*, 10(2): 171—177
- Sjunneskog C, Taylor F, 2002. Postglacial marine diatom record of the Palmer Deep, Antarctic Peninsula (ODP Leg 178, Site 1098) 1. Total diatom abundance. *Paleoceanography*, 17(3): 8001, doi: 10.1029/2000PA000563
- Swann G E A, Leng M J, 2009. A review of diatom $\delta^{18}\text{O}$ in paleoceanography. *Quaternary Science Reviews*, 28 (5—6): 384—398
- Swann G E A, Leng M J, Sloane H J *et al*, 2007. Diatom oxygen isotopes: evidence of a species effect in the sediment record. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8(6): Q06012, doi:10.1029/2006GC001535
- Swann G E A, Leng M J, Sloane H J *et al*, 2008. Isotope offsets in marine diatom $\delta^{18}\text{O}$ over the last 200 ka. *Journal of Qua-*

- ternary Science, 23: 389—400
- Swann G E A, Maslin M A, Leng M J *et al*, 2006. Diatom $\delta^{18}\text{O}$ evidence for the development of the modern halocline system in the subarctic northwest Pacific at the onset of major Northern Hemisphere glaciation. *Paleoceanography*, 21: PA1009, doi:10.1029/2005PA001147
- Taylor F, Sjunneskog C, 2002. Postglacial marine diatom record of the Palmer Deep, Antarctic Peninsula (ODP Leg 178, Site 1098) 2. Diatom assemblages. *Paleoceanography*, 17(3): 8001, doi: 10.1029/2000PA000564
- Varela D E, Pride C J, Brzezinski M A, 2004. Biological fractionation of silicon isotopes in southern ocean surface waters. *Global Biogeochemical Cycles*, 18: Gb1047, doi:10.1029/2003GB002140
- Wang C H, Yeh H W, 1985. Oxygen isotope compositions of DSDP Site 480 diatoms: implications and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1469—1478
- Wang P X, Tian J, Cheng X R *et al*, 2003. Exploring cyclic changes of the ocean carbon reservoir. *Chinese Science Bulletin*, 48(23) : 2536—2548

A REVIEW OF DIATOM STABLE ISOTOPES IN PALAEOCEANOGRAPHY

LI Tie-Gang¹, XIONG Zhi-Fang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049)

Abstract Diatom accounts for about 40% of marine primary productivity, and therefore plays an important role in the global climate and carbon cycle systems. Diatom stable isotopic measurements ($\delta^{30}\text{Si}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) are based on the silicon and oxygen in the silica tetrahedron, and carbon and nitrogen in the intrinsic organic matter of purified diatom frustules extracted from marine sediments. The palaeoceanographic implications of diatom stable isotopes rely on the pure diatom isolated from sediments by combining several physical separation methods (i.e. bulk organic and carbonate material removal, sieving, differential settling, heavy liquid flotation, and split-flow lateral-transport thin separation) and chemical purification procedures. Confirming whether the atmospheric N_2 or non- NO_3^- compounds contaminate diatom $\delta^{15}\text{N}$ in the traditional combustion and new wet digestion method, avoiding the use of fluorinating gases, improving sample preparation techniques, increasing the resolution capacity of MC-ICP-MS for silicon isotopes in the $\delta^{30}\text{Si}$ analyses, and removing the labile oxygen of outer and hydrous layer in diatom silica completely and effectively are key to the scope and precision of palaeoceanographic implications of its stable isotopes. Diatom $\delta^{13}\text{C}$ is used to evaluate the partial pressure of atmospheric CO_2 ($P\text{CO}_2$) and oceanic primary productivity; $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{30}\text{Si}$ are adopted to indicate the relative utilization degree of marine nitrate and silicic acid quantitatively; and $\delta^{18}\text{O}$ is believed to record the sea surface temperature and oxygen isotopic composition of seawater. Diatom stable isotopes, with the advantage of single signal, weak post-alteration, low vital effects and more relevant interpretation, are widely applied to the polar and equatorial ocean where foraminifera and calcareous nannofossils are scarce or absent. In this review, we point out the present problems and give some prospects in the field of marine diatom stable isotopic study.

Key words Diatom, Stable isotope, Marine sediment, Carbon cycle