

Review on the Dissolution of Biogenic Silica and Its Controls in the Ocean

Danna Wang

College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen
Email: danna@stu.xmu.edu.cn

Received: Apr. 1st, 2013; revised: Apr. 30th, 2013; accepted: May 7th, 2013

Copyright © 2013 Danna Wang. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Silicon, which represents 27% of the lithosphere, plays an important role in marine ecosystem, and it makes the linkage with the global carbon cycle and climate change, through the biological pump of CO₂. Biogenic silica (BSi) is produced mainly by diatoms, which are the predominant algae in many areas of the world ocean. The dissolution behavior of BSi can be a bridge for understanding of the ocean Si cycle, because of its close relation with the production, export and burial of BSi. In this paper, the present research progress of the marine BSi dissolution behavior are reviewed, and the major controlling factors effected the dissolution rate of BSi are discussed from the point of dynamical equations, in addition, four methods determining the dissolution rate of BSi are introduced, including the method problems at present, so as to provide background information for researching of ocean Si cycle in the future.

Keywords: Biogenic Silica; Si Biogeochemical Cycle; Climate Change; Dissolution Rate

海洋生源硅溶解速率及其控制机理概述

王丹娜

厦门大学环境与生态学院, 厦门
Email: danna@stu.xmu.edu.cn

收稿日期: 2013年4月1日; 修回日期: 2013年4月30日; 录用日期: 2013年5月7日

摘要: 硅(Si)元素在地壳中的丰度位居第二(约占27%), 也是海洋生态系统中重要的生源要素。硅作为海洋浮游植物优势组分——硅藻生长所必需的营养元素, 能够形成生源硅参与硅循环中, 并且是生物泵的重要载体, 因此它的生物地球化学循环与全球碳循环及全球气候变化密切相关。生源硅的溶解作为海洋硅循环的重要组成部分, 贯穿于从生源硅生成、沉降埋藏的所有环节, 是连接海表到海底的桥梁。本文概述了近年来海洋中有关生源硅溶解的研究进展, 从动力学方程方面探讨了影响生源硅溶解速率的因素, 并介绍了四种测定生源硅溶解速率的实验方法, 指出目前研究中存在的问题, 展望研究重点, 以期今后海洋硅循环的研究提供背景资料。

关键词: 生源硅; 硅循环; 气候变化; 溶解速率

1. 引言

硅是海洋中的重要营养元素, 作为海洋浮游植物优势组分——硅藻生长所必需的营养元素, 在海洋学研究中占据重要地位。硅藻在海洋中分布广泛, 作为

海洋初级生产力的重要贡献者, 提供了全球海岸带及高营养盐海区约75%的初级生产力^[1]。硅藻通过硅化作用吸收海水中的硅酸盐转化为自身的硅质外壳, 在海洋表层对有机碳的生产起主导作用, 是将碳从表层

海洋输送至深层的主要运输工具，即生物泵的重要载体，并影响着海气界面的 CO₂ 交换。因此，海洋硅的生物地球化学循环与全球碳循环密切相关。

生源硅(BSi)，亦称生物硅或者蛋白石(opal)，主要指由硅藻、硅质鞭毛虫、放射虫及海绵骨针等海洋生物形成的无定形硅。从操作定义上讲，生源硅是指能用化学方法测定的那部分无定形硅，一般以 SiO₂·nH₂O 来表示。

生源硅的产生和循环是海洋生物泵的重要组成部分，对于理解现代海洋不同海域生物泵的运作至关重要，而且生源硅的输出通量还关系着有机碳向深海的输出通量和沉降颗粒物的 C_{org}/C_{carb} 比值^[2]。生源硅广泛分布于世界大洋的沉积物中，其记录具有全球意义，其重要作用可以体现在多种时间尺度上^[3,4]。现代海洋最重要的生源硅沉积发生于南大洋^[5,6]，该海域被认为对冰期 - 间冰期大气 pCO₂ 的变化起关键作用^[7,8]。因此，对全球尺度具有关键意义区域的生源硅分布变化开展相关研究，为过去生态和气候变化的重建提供了可能；同时，生源硅在全球沉积物中的保存效率总体较高，表层水体生源硅输出的长期记录要显著优于有机碳，从而使生源硅成为研究全球碳循环的有效手段。

生源硅的形态和生成时间并不确定，因此硅循环中各个环节所涉及的时间尺度也各不相同。硅藻的硅质外壳形成于几小时至几天之内，硅质残骸或碎屑沉降至陆架或者深海沉积物可能需要几天至几个月的时间，而生源硅在沉积物 - 水界面则可以保存几个月至几百年，在沉积物中还会有一小部分生源硅参与硅铝酸盐的形成，此过程则需要 106~109 年^[6]。以上任何一个过程中生源硅都是持续溶解的，且再生的硅酸盐随各种海洋过程逐步向海洋上层迁移，从而进入新一轮的循环利用。上述复杂、多样的生物地球化学过程中，无不伴随着生源硅的溶解。因此，生源硅的溶解是海洋硅循环的重要环节，而理解控制生源硅溶解过程的因素以及生源硅产生和保存的空间变化规律对于确定全球生源硅循环至关重要，并与全球碳循环密切相关^[9]。

2. 生源硅溶解及控制因素

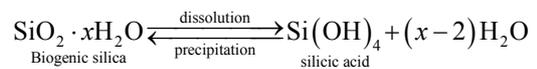
Peng 等^[10]将稳态海洋地球化学模型应用于硅酸盐 [Si(OH)₄] 在大空间尺度上的分布，结果表明，在上

层海洋，全球蛋白石每年净通量约为 1.0 × 10¹⁴ mol Si，低于全球生产速率的 50%。对比一些海域蛋白石的溶解速率和生成速率，表明产生于真光层的二氧化硅约有 10%~100%。在上层 50~100 m 发生了溶解，总体来说约为 60%^[11]。

Tréguer 等^[6]认为海洋中生成的生源硅最终只有不到 3%埋藏到沉积物中，其在真光层溶解了 50%，在深层水体溶解了 38%，最后只有 12%的生源硅能到达沉积物 - 水界面，这些到达沉积物 - 水界面的生源硅 79%再循环回到底层水体，只有 21%保存在沉积物中。

由于大洋水体较深且水体中溶解的硅酸盐浓度远远小于硅藻骨架的溶解度，在上层 100 m 内，平均 50%的生源硅再溶解并重新回到水体中^[11]，且绝大部分生源硅在到达底层时都已溶解(≈90%)，最终只有 3%的生源硅埋藏在沉积物中^[1,6]。而对于近岸水体，由于水深较浅，在上层水体中生成的生源硅(或经浮游动物的粪便颗粒)能快速到达沉积物表层。但由于近岸沉积物中含有较多的矿物碎屑，生源硅的早期成岩作用可能引起自生矿物的沉积^[12,13]。由于生成的自生矿物外壳，降低了生源硅表面反应活性，导致溶解度和溶解速率的降低^[11]。因而 DeMaster 认为大陆边缘海区是全球硅循环中所遗失的生源硅的汇^[14]。

生源硅的溶解是外部因素(物理、化学和生物)和内在性质共同控制的结果，两者共同控制着生源硅向深海的输出通量。生源硅的溶解和沉降可用如下反应式描述：



海水中蛋白石的比溶解速率(V_{dis})可以用以下速率方程来描述^[15]：

$$V_{\text{dis}} = k \left(\left[\text{Si}(\text{OH})_4 \right]_{\text{sat}} - \left[\text{Si}(\text{OH})_4 \right] \right) A_{\text{sp}}$$

k: 一级反应速率常数(cm/h);

[Si(OH)₄]_{sat}: 蛋白石溶解度;

[Si(OH)₄]: 环境水体的硅酸盐浓度(mol/cm³);

A_{sp}: 蛋白石的比表面积(cm²/mol);

V_{dis}: 单位为 h⁻¹。

依据上式，V_{dis} 与 k, A_{sp} 和

$[\text{Si}(\text{OH})_4]_{\text{sat}} - [\text{Si}(\text{OH})_4]$ 呈线性相关。由此, 可以估算海洋中可能影响 V_{dis} 的因素。海水中, 蛋白石的 $[\text{Si}(\text{OH})_4]_{\text{sat}}$ 和 k 都随着温度增加而增加^[16,17]。根据上式计算可得, 海水温度从 0°C 上升至 25°C 时, V_{dis} 可以增加近 50 倍^[15]。研究发现, V_{dis} 的最小值 ($\sim 3 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$) 出现在两极的表层水 (温度分别为 -1.5°C 和 $+6^\circ\text{C}$ ^[18-20]), 最大值 ($\sim 5 - 8 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$) 出现在非洲西北部的沿岸海域以及湾流, 温度变化范围为 14°C 到 22°C ^[21]。 V_{dis} 在表层冷水和暖水的不同与已知的温度对蛋白石溶解动力学的影响相一致, 这表明表层水的温度对 V_{dis} 起决定性作用。

环境水体中硅酸盐的浓度对生源硅溶解性能的影响较难评估。因为在海水的温度范围之内, 蛋白石溶解度是大于 1 mM 的, 因此, 依据上述方程, 对于给定的生源硅颗粒物, 如果环境水体中 $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 浓度从 0 增加至 100 M , V_{dis} 值的降低将不足 10%。然而, 有两点因素不容忽略, 且会改变该假设。首先, 生源硅基质中痕量金属的加入可以显著降低蛋白石的溶解度从而降低其比溶解速率, Al 的重要作用已经被许多学者所证实^[22-24]。第二个重要因素是生源硅溶解动力学与其不饱和程度的非线性关系, 该关系已经由 Van Cappellen 和 Qiu^[11] 通过连续流动培养法实验证实。溶解速率随着不饱和程度的增加呈指数形式增加, 所以表层海水中 $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 浓度也会影响蛋白石的溶解速率。

不同种属的硅藻比溶解速率也不同, 即使在相同的外界环境条件下, 跨度也可达一个数量级^[17,21]。硅质生物特定种属在比溶解速率方面的差异反映了比表面积^[22,25,26]、介壳结构和形态^[17]以及表面有机或无机包裹物^[22,25]的可变性。因此, 去除蛋白石表面有机包裹物而使蛋白石直接暴露于海水中的任何过程都会提高 V_{dis} 的值。微生物的降解和浮游动物的捕食都是通过这种方式清洁生源硅的表面。已经有实验证明, 细菌降解硅藻表面有机物可以增加其溶解速率^[27], 海洋雪花中颗粒物内部的高硅酸盐浓度表明此过程是自然发生的^[28]。另有研究表明, 异养型生物腰鞭毛虫的摄食作用可以有效清除硅藻表面的全部有机物, 而使硅藻细胞壳直接暴露于海水中^[29]。小型甲壳动物的摄食还会产生将硅藻细胞壳破碎成更小碎屑的附加作用^[30]。然而, 捕食过程有时也会发挥相反的

作用。较大的捕食者会产生较大和快速沉降的颗粒状排泄物(如秘鲁沿岸的鳀鱼和沙丁鱼, 南极海域的磷虾和樽海鞘), 这些捕食者能够有效降低表层生源硅的再循环并将其运输至深海。

硅藻群聚现象是促使生源硅穿越水柱快速传输的另一个机制, 这个过程会降低生源硅在不饱和表层水体中的停留时间, 从而降低其溶解速率。硅藻群聚现象对于蛋白石保存可能具有全球意义, 该现象不仅在沿岸海域、南大洋, 甚至北大西洋的赤潮过程中都可以观察到。虽然目前已经证实, 硅藻的群聚和沉降在赤潮末期可以显著提高海洋表层有机碳的输出通量, 但是硅藻群聚的机制目前仍知之甚少。

对于确定的生源硅溶解速率, 其再循环程度取决于颗粒物在水柱中的停留时间, 尤其是温度更高的表层水。因此, 控制生源物质输出真光层的外部因素将强烈影响生源硅的再循环程度。

3. 生源硅溶解速率测定方法

直接估算海洋上层生源硅溶解速率的数据非常少, 其困难主要在于研究方法上。目前用于研究生源硅溶解速率的实验方法主要有四种: 1) 批量培养法; 2) 同位素培养法; 3) 流动培养法; 4) 碱液提取法。这四种方法各有其优缺点。

1) 批量培养法

批量培养实验, 进行于一个封闭体系中, 取一定量的样品, 测定溶解硅酸盐的浓度随时间的变化趋势。Truesdale 和 Smith^[31] 最早将批量培养实验引入到研究生源硅溶解动力学实验中, 生源硅的溶解可通过测定溶解硅酸盐浓度的变化来确定。

Lasaga 等^[32] 认为生源硅的溶解和沉降在恒定压力下遵循如下基本规律:

$$R_{\text{diss}} = \frac{d[\text{Si}]}{dt} = kAe^{-E_a/RT} a_{\text{H}^+}^{mH^+} \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G_r)$$

R_{diss} : 溶解速率;

K : 溶解速率系数;

A : 研究物质的活性表面积;

E_a : 溶解反应活化能;

R : 通用气体常数 ($8.314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$);

T : 温度(K);

$\prod_i a_i$: a_i 包括其他未知的催化效应或者动力学(表面

缺陷密度, 离子活度等, 如 Al^{3+} , Mg^{2+} ;

n_j : 反应级数;

$f(\Delta G_r)$: 函数相关性;

ΔG_r : 吉布斯自由能。

当 pH、离子活度、温度和表面积都为定值时, 以上等式可简化为

$$R_{\text{diss}} = k_{\text{diss}} f(\Delta G_r)$$

$$R_{\text{diss}} = k_{\text{diss}} \left(1 - \frac{[\text{Si}]}{[\text{Si}]_{\text{eq}}} \right)$$

其中 $[\text{Si}]$ 为溶解的蛋白石浓度, $[\text{Si}]_{\text{eq}}$ 为活性蛋白石样品的溶解度。一级动力学反应方程(即上式)在目前应用最为广泛, 主要用于描述批量培养法实验中生源硅的溶解速率。

批量培养实验因其简单、直观成为最早应用并被广泛使用的研究方法^[17,23,25,26], 但对实验数据解释上存在不同的理论模型, 受限于缺少合适的数学模型来解释。

2) 同位素培养法

同位素培养法是指在 Goering 等人于 1973 年采用 ^{30}Si 添加培养方法的基础上发展起来的, 该方法可以同时测定水体中硅藻硅骨架的生成和分解速率。不过后来同位素培养法仅仅被用于水体中硅藻硅骨架动力学的研究。

该方法主要是采用向培养液中加入稳定同位素标准, 培养 24 h, 然后使用同位素稀释法, 测定培养前后水体中溶解硅酸盐和生源硅含量及其同位素丰度。基于物质守恒, 即减少的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 全部转变为颗粒态生源硅, 硅的再循环即硅由颗粒相转变为溶解相的过程。生源硅的生成和溶解速率可由以下方程计算得出。

$$\text{Si}(\text{OH})_{4(f)} = \text{Si}(\text{OH})_{4(i)} + (\rho_D - \rho_P) \Delta t;$$

$$A_{d(f)} = A_{d(i)} + \left[1 + \frac{\rho_D - \rho_P}{\text{Si}(\text{OH})_{4(i)}} \Delta t \right]^{\rho_D / (\rho_P - \rho_D)} ;$$

$$\text{BSi}_{(f)} = \text{BSi}_{(i)} + (\rho_P - \rho_D) \Delta t;$$

$$A_{P(f)} = \frac{\text{Si}(\text{OH})_{4(i)} A_{d(i)}}{\text{BSi}_{(i)} + (\rho_P - \rho_D) \Delta t}$$

$$\times \left[1 - \left[1 + \frac{\rho_D - \rho_P}{\text{Si}(\text{OH})_{4(i)}} \Delta t \right]^{\rho_D / (\rho_P - \rho_D)} \right]$$

其中, 下标 “i” 和 “f” 分别指培养前、后; $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 BSi 、 A_d 和 A_P 分别指溶解和颗粒态硅的浓度及其同位素丰度; Δt 为培养时间; ρ_D 和 ρ_P 分别为生物硅的生成和溶解速率, 由加权二乘法得到。

由于此实验培养时间短, 浓度变化较小, 需要高精度的质谱仪测定, 一般实验室难以满足, 目前仅限于水体悬浮颗粒态生源硅的溶解速率测定。

3) 流动培养法

Van Cappellen 和 Qiu 最早将连续流动培养实验引入到生源硅的溶解动力学研究^[11]。1984 年流动式反应器技术的引入, 许多学者都应用该技术证明了多种矿物(如长石和石英)的非线性溶解。Van Cappellen 和 Qiu 于 1997 年首先将该技术应用于研究南大洋沉积物中 BSi 的溶解, 并被广泛应用。其原理是将沉积物置于反应器中, 采用蠕动泵泵入一定溶解硅酸盐浓度的流入液通过反应器, 并利用电磁搅拌棒使沉积物中的生源硅与培养液充分接触并随着时间进行使得流出液中溶解硅酸盐浓度达到稳定, 因而可以计算流出液浓度条件下生源硅的溶解速率为:

$$R = \frac{(C_{\text{out}} - C_{\text{in}}) \times V}{m_{\text{BSi}}}$$

其中 R 为生源硅比溶解速率($\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$); C_{out} 为流出液中溶解硅酸盐的浓度($\mu\text{mol/L}$); C_{in} 为流入液中溶解硅酸盐的浓度($\mu\text{mol/L}$); V 为流入液进入反应器的流速(L/h); m_{BSi} 为反应器中样品的生源硅含量(g)。

通过改变不同流入液中溶解硅酸盐的浓度, 得到不同浓度条件下生源硅的解速率, 并认为在接近溶解度时溶解速率随浓度变化呈现线性关系^[5], 据此推算出溶解速率为零时溶解硅酸盐浓度即为样品中生源硅的溶解度。

4) 碱液提取法

该方法是由 Rickert 在 Koning 关于样品中生源硅浓度模型计算的基础上提出的, 并与连续培养法得到的比溶解速率常数呈正相关。碱液提取法是一种特殊的批量培养实验, 采用高温和碱性培养液以缩短培养时间。Koning 等采用有机物降解模型并综合 DeMaster 连续提取方法原理提出了生源硅在热碱性溶液中的溶解模型^[33]:

$$[\text{SiO}_2\%]_t = [\text{BSi}]_0 \times (1 - e^{-kt}) + bt$$

其中 k 为热碱液条件下的生物硅比溶解速率常数; b 为粘土矿物的溶解速率; $[\text{SiO}_2]_t$ 为 t 时刻溶出的二氧化硅质量占样品的质量百分含量; $[\text{BSi}\%]_0$ 为样品内生源硅含量。

碱液提取法不仅可以得到热碱液条件下生源硅的比溶解速率常数, 还能计算出生源硅的含量。在生源硅浓度计算中, 不必等待生源硅全部溶解就可以计算。

4. 展望

有关生源硅溶解速率仍存在诸多尚未解决的问题。生源硅的溶解速率方程一直在向精细化方向发展, 试图包含更多的系统参数, 然而进展并不大, 这与生源硅溶解机制的认识程度密切相关。目前使用的溶解动力方程多是在较为理想情况下得出的, 涉及参数有限, 缺乏相应实测数据的支持, 而现场实测数据则受多种环境因素及生源硅内在性质的影响。要深入理解生源硅的溶解速率及其调控因素, 需结合颗粒物形态动力学、生物群落结构、生物体内元素组成等研究, 而表观结构化学、Si 同位素以及蛋白石分子结构的研究等都将有助于生源硅溶解速率测定方法的研究与改进。

参考文献 (References)

- [1] D. M. Nelson, P. Tréguer, M. A. Brzezinski, et al. Production and dissolution of biogenic silica in the ocean: Revised global estimates, comparison with regional data and relationship to biogenic sedimentation. *Global Biogeochemical Cycles*, 1995, 9(3): 359-372.
- [2] D. Archer. Effect of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO_2 concentration. *Nature*, 1994, 367: 260-263.
- [3] M. A. Brzezinski, T. A. Villareal and F. Lipschultz. Silica production and the contribution of diatoms to new and primary production in the central North Pacific. *Marine Ecology Progress Series*, 1998, 167: 89-104.
- [4] J. L. Sarmiento, N. Gruber, M. A. Brzezinski, et al. High-latitude controls of thermocline nutrients and low latitude biological productivity. *Nature*, 2004, 427(6969): 56-60.
- [5] D. J. DeMaster. The supply and accumulation of silica in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(10): 1715-1732.
- [6] P. Tréguer, D. M. Nelson, A. J. Van Bennekom, et al. The silica balance in the world ocean: A reestimate. *Science*, 1995, 268(5209): 375-379.
- [7] W. S. Broecker, G. M. Henderson. The sequence of events surrounding Termination II and their implications for the cause of glacial-interglacial CO_2 changes. *Paleoceanography*, 1998, 13(4): 352-364.
- [8] R. Francois, M. A. Altabet, E. F. Yu, et al. Contribution of Southern Ocean surface water stratification to low atmospheric CO_2 concentrations during the last glacial period. *Nature*, 1997, 389(6654): 929-936.
- [9] O. Ragueneau, P. Tréguer, A. Leynaert, 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. *Global and Planetary Change*, 2000, 26(4): 317-365.
- [10] T. H. Peng, E. Maier-Reimer and W. S. Broecker. Distribution of ^{32}Si in the World Ocean: model compared to observation. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993, 7(2): 463-474.
- [11] P. Van Cappellen, L. Qiu. Biogenic silica dissolution in sediments of the Southern Ocean: I. Solubility. *Deep Sea Research*, 1997, 44(5): 1109-1128.
- [12] P. Michalopoulos, R. C. Aller and R. J. Reeder. Conversion of diatoms to clays during early diagenesis in tropical, continental shelf muds. *Geology*, 2000, 28(12): 1095-1098.
- [13] P. Michalopoulos, R. C. Aller. Early diagenesis of biogenic silica in the Amazon delta: Alteration, authigenic clay formation, and storage. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(5): 1061-1085.
- [14] D. J. DeMaster. The accumulation and cycling of biogenic silica in the Southern Ocean: Revisiting the marine silica budget. *Deep Sea Research Part II: Topical Study in Oceanography*, 2002, 49(16): 3155-3167.
- [15] D. C. Hurd, S. Birdwhistell. On producing a more general model for biogenic silica dissolution. *American Journal of Science*, 1983, 283: 1-28.
- [16] D. C. Hurd. Factors affecting solution rate of biogenic opal in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 1972, 15(4): 411-417.
- [17] A. Kamatani. Dissolution rates of silica from diatoms decomposing at various temperatures. *Marine Biology*, 1982, 68(1): 91-96.
- [18] D. M. Nelson, L. I. Gordon. Production and pelagic dissolution of biogenic silica in the Southern Ocean. *Geochemistry Cosmochemistry Acta*, 1982, 46(4): 491-501.
- [19] P. Tréguer, A. Kamatani, S. Gueneley, et al. Kinetics of dissolution of Antarctic diatom frustules and the biogeochemical cycle of silicon in the Southern Ocean. *Polar Biology*, 1989, 9(6): 397-403.
- [20] D. M. Nelson, J. A. Ahern and L. J. Herlihy. Cycling of biogenic silica within the upper water column of the Ross Sea. *Marine Chemistry*, 1991, 35(1-4): 461-476.
- [21] M. A. Brzezinski, D. M. Nelson. Seasonal changes in the silicon cycle within a Gulf Stream warm-core ring. *Deep Sea Research*, 1989, 36(7): 1009-1030.
- [22] J. C. Lewin. The dissolution of silica from diatom walls. *Geochemistry Cosmochemistry Acta*, 1961, 21(3-4): 182-198.
- [23] A. J. Van Bennekom, A. G. J. Buma and R. F. Nolting. Dissolved aluminum in the Weddell Scotia Confluence and the effect of Al on the dissolution kinetics of biogenic silica. *Marine Chemistry*, 1991, 35(1-4): 423-434.
- [24] K. O. Buesseler. The decoupling of production and particulate export in the surface ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, 12(2): 297-310.
- [25] D. S. Lawson, D. C. Hurd and H. S. Pankratz. Silica dissolution rates of decomposing phytoplankton assemblages at various temperatures. *American Journal of Science*, 1978, 278: 1373-1393.
- [26] A. Kamatani, J. P. Riley. Rate of dissolution of diatom silica walls in seawater. *Marine Biology*, 1979, 55(1): 29-35.
- [27] K. D. Bidle, F. Azam. Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. *Nature*, 1999, 397: 508-512.
- [28] M. A. Brzezinski, D. R. Phillips. Evaluation of ^{32}Si as a tracer for measuring silica production rates in marine waters. *Limnology Oceanography*, 1997, 42(5): 856-865.
- [29] D. M. Jacobson, D. M. Anderson. Thecate heterotrophic dinoflagellates: Feeding behavior and mechanism. *Journal of Phycology*, 1986, 22: 249-258.
- [30] C. B. Miller, D. M. Nelson, C. Weiss, et al. Morphogenesis of opal teeth in calanoid copepods. *Marine Biology*, 1990, 106(1): 91-101.

- [31] V. W. Truesdale, C. J. Smith. The automatic determination of silicate dissolved in natural freshwater by means of procedures involving use of either α - or β -molybdosilicic acid. *Analyst*, 1976, 101: 19-31.
- [32] A. C. Lasaga, J. M. Soler, J. Ganor, et al. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochemistry Cosmochemistry Acta*, 1994, 58(10): 2361-2386.
- [33] E. Koning, et al. Settling dissolution and burial of biogenic silica in the sediments off Somalia (Northwestern of Indian Ocean). *Deep Sea Research II*, 1997, 44(6-7): 1341-1360.