

植物中硅矿化作用的硅同位素示踪研究

丁悌平^{1,2)}, 田世红^{1,2)}, 孙立³⁾, 马国瑞³⁾, 周剑雄¹⁾, 吴良欢³⁾,
万德芳^{1,2)}, 水茂兴³⁾, 王成玉¹⁾, 陈振宇¹⁾, 高建飞¹⁾

1)中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

2)国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037;

3)浙江大学资源环境学院, 浙江杭州 310029

摘 要: 项目首次对田地生长的水稻与竹子和室内栽培水稻中氧化硅的含量、形态、分布及硅同位素组成进行了系统研究。研究发现水稻中的氧化硅含量有由根到茎、叶、稻壳逐渐增高的趋势,但在米粒中含量急剧降低。竹子中的氧化硅含量也显由杆到枝、叶逐渐增高的趋势。在竹子和水稻的根部,氧化硅都集中在内皮层;而在其地上部分(竿、枝、叶、壳),氧化硅主要出现于外皮层。在单株水稻和竹子中都发现不同器官间存在显著的、系统的硅同位素分馏。水稻的 $\delta^{30}\text{Si}$ 显示有由根到茎降低,而后向叶、壳和米逐渐增高的趋势。竹子的 $\delta^{30}\text{Si}$ 也显由根到竿降低,而后向枝、叶增高的趋势。这种硅同位素变化可能是由植株内体液中的溶解硅在竿、枝、叶、壳相继沉淀出氧化硅时,产生瑞利过程的硅同位素分馏的结果。研究得出竹子和水稻中溶解硅与沉淀硅间的硅同位素分馏系数分别为 0.9981 和 0.9996。研究发现水稻根和竹根从土壤溶液中吸取硅时,也存在硅同位素动力分馏。竹子与水稻吸收硅与土壤可溶硅之间的硅同位素分馏系数分别为 0.9988 和 0.9989。研究得出:1)水稻与竹子由外界吸收的含硅化合物主要为正硅酸;2)被动吸收是其吸收硅的重要形式;3)蒸发作用是硅在这些植物中迁移和沉淀的主要机制。研究结果为理解植物中硅吸收、搬运和沉淀硅的方式与机制和探讨植物在硅、碳生物地球化学循环方面的作用提供了可靠的证据。

关键词: 硅同位素; 水稻; 竹子; 硅矿化; 地球化学循环

中图分类号: P595; S15 文献标志码: A 文章编号: 1006-3021(2009)02-129-14

Study on Silicon Isotope Tracing for Silica Mineralization in Plants

DING Ti-ping^{1,2)}, TIAN Shi-hong^{1,2)}, SUN Li³⁾, MA Guo-rui³⁾, ZHOU Jian-xiong¹⁾, WU Liang-huan³⁾,
WAN De-fang^{1,2)}, SHUI Mao-xing³⁾, WANG Cheng-yu¹⁾, CHEN Zhen-yu¹⁾, GAO Jian-fei¹⁾

1) *Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037;*

2) *Key Laboratory on Isotope Geology, MLR, Beijing 100037;*

3) *College of Environmental and Resources Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029*

Abstract: A systematic investigation on contents, morphology, distribution and silicon isotope compositions of silica was undertaken the first time on field grown rice plants and bamboos, as well as on laboratory grown rice plants. It was found that the SiO_2 contents in rice plant increased generally from roots, through stem and leaves, to husks, but decreased drastically from husks to grains. Similarly the silica contents in bamboo plant increased also from stem, through branch, to leaves, although decreased slightly from root to stem. The silica was found to occur exclusively in the endodermis cells in the roots of rice and bamboo, but mainly in epidermal cells in their aerial parts (stem, branch, leaves and husks). Large and systematic silicon isotope fractionation was observed among different organs of individual plant of rice and bamboo. The $\delta^{30}\text{Si}$ value of rice organs decreased from roots to stem, and then increased through leaves, husks and grains. Similarly the $\delta^{30}\text{Si}$ values of bamboo organs decreased

本文由国家自然科学基金项目(40473011)和国家 973 项目(2007CB815601)资助。

收稿日期: 2009-02-24; 改回日期: 2009-03-17。

第一作者简介: 丁悌平, 男, 1941 年。研究员, 博士生导师。长期从事矿床地质和同位素地质研究。通信地址: 100037, 北京西城区百万庄大街 26 号。电话: 010-68999095。E-Mail: tding@cags.net.cn。

from roots to stem, but then increased from stem, through branch, to leaves. This kind of silicon isotope variation might be caused by isotope fractionation in a Rayleigh process when SiO_2 precipitated in stem, branches, leaves and husks gradually from plant fluid. The Si isotope fractionation factor between dissolved Si and precipitated Si is inferred to be 0.9981 in bamboo plant and 0.9996 in rice plant. Another biochemical silicon isotope fractionation was also observed in process of silicon uptake by roots of rice and bamboo from soil solution. The silicon isotope fractionation factor between plant and growth solution is inferred to be 0.9988 for bamboo and 0.9989 for rice. Based on above observations, it can be inferred that: a) Monosilicic acid is the major silicon-bearing component taken up by roots of rice and bamboo; b) Passive uptake of silicon is important for these plants; c) Evaporate-transpiration may be the major mechanism for the transportation and precipitation of silicon in these plants. The quantitative data obtained in this study provide us a solid base for understanding the mechanisms of silicon absorption, transportation and precipitation in plants and the role of plant growth in the continental Si cycle.

Key words: silicon isotope; rice; bamboo; silica mineralization; global geochemical cycle

硅在植物中广泛存在,在水稻、竹子、甘蔗、花生等农作物的生长中至关重要。但对植物体中硅的行为仍缺乏一致的、明确的认识。何种硅组分能被植物吸收?植物吸收硅的方式是被动的,还是主动的?硅在植物体内如何运移?硅是以什么形式在何种条件下在植物体中沉淀?硅参加不参加植物体内的代谢过程?它是否为植物生长的必需营养元素?对这些关键性的问题,目前仍有许多争论。

由于植物在陆地上广泛分布,它对于硅的吸收、运移和沉淀作用对大陆硅循环有举足轻重的影响,构成地球表层硅循环的重要一环。同时,已发现植物硅矿化形成的植物石的特征与其生长环境、条件有一定关系。查明这些关系有可能建立起指示古环境的新指标。为此,有必要对植物中硅的矿化作用进行有针对性的深入研究,特别是对土壤、水和作物中硅的不同存在形式及相互关系进行动态观测和系统研究。

这首先要要求在技术上有重大的突破。需要找到检测植物中含硅化合物存在形式、结构特征,特别是示踪硅的来龙去脉的手段。近年来发展起来的硅同位素示踪方法为此提供了一种新的有效手段。

人们自 20 世纪 50 年代就开展了硅同位素研究(Reynold and Verhoogen, 1953; Allenby, 1954)。但早期研究偏于硅同位素组成变化较大的陨石和月岩,在地球样品方面着力较小(Epstein and Taylor, 1970; Clayton et al., 1974, 1978)。

Douthitt(1982)首次对地球物质的硅同位素组成做了较全面的调查,获得一百多个硅同位素数据。其研究的重点是探讨能否用硅同位素区分 S 型和 I 型花岗岩。结果发现花岗岩硅同位素变化范围狭窄,在测试方法的误差范围内,应用受到限制。

丁悌平等(1988)对 Clayton 的 BrF_5 法做了重要改进。随后对各类地球物质的硅同位素组成进行系统观测,勾画出自然界硅同位素变化的基本轮廓。

结果发现粘土矿物、硅质岩、石英脉、水溶硅及生物硅等地球表层生成物质的硅同位素变化比较明显,是硅同位素地质应用研究的良好对象,并在地质应用方面取得实质进展(Ding et al., 1996)。

20 世纪 90 年代后,生物圈的硅同位素开始为人们所关注。人们先后对放射虫(Song and Ding, 1990; Ding et al., 1996; Wu et al., 1997)、硅藻(De La Rocha et al., 1997, 1998)海绵等海洋生物进行了较详细的硅同位素研究,发现对研究古海洋环境演化有明显意义。

在陆生植物方面,对竹子(Ding et al., 1998, 2003)、水稻(Ding et al., 1998)和香蕉(Opfergelt et al., 2006)进行了初步的硅同位素研究,发现水稻、竹子和香蕉的硅同位素组成呈现规律性的变化,有良好的应用前景。

水稻和竹子是陆地上含硅很高,且分布极广的物种。两者都有重要的经济价值,且对地球表层硅循环均有重要影响。为此本研究决定以水稻和竹子为样本,开展植物中硅的矿化作用及其环境与农业效应的硅同位素示踪研究,为解决相关农业和环境问题提供理论依据。

1 样品

此次研究样品包括稻田生长的水稻,竹林中的竹子和实验室培养的水稻。

1.1 稻田水稻样品

稻田水稻样品分别采自浙江省嘉兴、浦江、富阳和绍兴等地(Ding et al., 2005)。共采集了 4 个品种的水稻样品,分别为糯性(SX-9714)和团粒非糯性(C-97252、N-97-77、XS-63CK),均在成熟期采集。采集的稻株用蒸馏水反复洗涤以去除附着的尘土和其它污物。洗涤后用吸湿纸吸干,分为根、茎叶、稻壳和糙米 4 部分,置于 80°C 烘箱中鼓风烘干 72 h。对干燥样品进行称重。对稻田土壤也同时采样,方

法是在水稻收获时取 0-15 cm 耕层土壤, 并混匀风干。

1.2 竹子样品

本研究共采集了 7 株竹子样品。其中 3 株采自北京, 2 株采自浙江普陀, 1 株采自湖南长沙县, 还有 1 株采自山东崂山。竹子样品按器官分为根、茎、枝和叶 4 部分。所有的样品都用蒸馏水反复冲洗(10 次以上)除去表面的附着物。根部样品在冲洗后再放入超声波清洗锅中用蒸馏水反复清洗 3 次。各样品置于 80°C 烘箱中鼓风烘干 72 h, 烘干的样品经磨细过 0.5 mm 筛后供分析用。各试验点取 0-15 cm 层土壤混匀风干。

1.3 实验室培养的水稻

水稻栽培试验于 2005 年 4~8 月在浙江大学玻璃温室进行。供试水稻品种为浙农 952, 采用盆栽水培方法。种子用 10% 双氧水消毒 5 分钟, 用蒸馏水反复冲洗, 然后铺在润湿的滤纸上置于 25°C 恒温箱内培养 10 天。选择匀称、健壮的幼苗移栽到塑料盆中。盆周围包有遮光黑布, 盆上盖板均布 12 个定植孔。每只塑料盆盛有 50 L 营养液, 营养元素浓度采用国际水稻研究所提供的常规水稻水培营养液配方。所加硅用分析纯 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 制备, 经 H_2SO_4 中和后使用。营养液中硅的浓度为 16 mM, 超过饱和浓度, 形成单硅酸与硅酸多聚物的平衡体。采用超饱和大剂量含硅营养液进行水培的主要目的是使营养液含硅量大于植物的吸收量, 以避免硅营养耗竭或频繁更换营养液。试验中设 4 次重复。水稻采样时, 将水稻根部泡在蒸馏水的塑料桶中, 以去除根部表面附着的营养物。塑料桶盛 5 L 蒸馏水, 每次浸泡 5 分钟, 清洗后将蒸馏水弃去。浸泡清洗过程重复进行 3 次。整株水稻用蒸馏水冲洗去除表面附着物, 然后用吸湿纸吸干。将水稻按照不同的器官分为根、茎、叶、稻壳和糙米 5 部分。置于 80°C 烘箱中鼓风烘干 72 h。烘干的样品经磨细过 0.5mm 筛后供元素分析用。在整个水稻生长期间, 对水稻培养液进行 14 次采样。每样采集水样 50ml。

2 分析测试方法

2.1 SiO_2 提取

2.1.1 植株 SiO_2 提取

称取约 0.2 g 粉碎后的水稻(根、茎、叶、稻壳)和竹子(根、竿、枝、叶)干样, 置于铂金坩埚中, 在马弗炉中于 650-700°C 下灰化 5 h。将灰化后的样品置于 100 mL 的塑料烧杯中, 加入 10 mL 盐酸(1:1)在 100 °C 下溶解; 然后加入 5 mL 浓硝酸, 加热蒸发

至近干。重复上述流程 3 次。再加入 15 mL 稀盐酸(5%)煮沸 2 min。将所得溶液用 No. 42 号滤纸过滤, 并用热的稀盐酸(5%)和蒸馏水分别润洗滤纸 5 次。将带有 SiO_2 沉淀的滤纸放入铂金坩埚, 在马弗炉中于 650~700 °C 下灰化 5 h, 再于 1000 °C 下灼烧 1 h, 得到样品的 SiO_2 , 并用重量法计算出各器官硅含量。

因为糙米中硅含量较低, 故采用湿法提取, 以避免 SiO_2 的损失。称取约 10 g 样品, 置于 200 mL 塑料烧杯中, 加入 15 mL 浓硝酸浸润 24 h。加入 2 mL 高氯酸, 微沸加热使混合液蒸发近干。再加入 2 mL 高氯酸, 又蒸发至近干。加入 15 mL 稀盐酸(5%)煮沸 2 min。将所得溶液用 No. 42 滤纸过滤, 并用热的稀盐酸(5%)和蒸馏水分别润洗滤纸 5 次。将带有 SiO_2 沉淀的滤纸放入铂金坩埚在马弗炉中于 650~700 °C 下灰化 5 h 后, 再于 1000 °C 下灼烧。

2.1.2 土壤 SiO_2 提取

称取大约 0.2 g 的土样按照 1:6 的比例与 Na_2CO_3 混合后置于铂金坩埚中, 在马弗炉中 1000 °C 下灼烧 1 h。冷却后, 用蒸馏水溶解, 经过 No. 42 滤纸过滤, 除去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和其它沉淀杂质。所得滤液微沸蒸发至近干, 加入 10 mL 浓盐酸。将此溶液在水浴锅中 80 °C 下加热 10 min 后加入 3~5 mL 0.1% 聚环氧乙烷溶液沉淀 SiO_2 , 经 No. 42 滤纸过滤。用热的稀盐酸(5%)和蒸馏水分别润洗滤纸 5 次。将带有 SiO_2 沉淀的滤纸放入铂金坩埚在马弗炉中, 于 650~700 °C 下灰化 5 h, 再于 1000 °C 下灼烧 1 h, 得到 SiO_2 样品。用重量法计算出土样的硅含量。

2.1.3 土壤水溶性 SiO_2 提取

土壤水溶性 SiO_2 的提取参照 Nonaka and Takahashi(1988)的方法进行。称取约 30 g 风干土样至于塑料烧杯中, 加入 300 mL 蒸馏水, 在室温下(约 25 °C)放置 48 h, 期间用塑料棒搅动 6-8 次。处理后溶液经 No. 42 滤纸过滤。在滤液中加入 10 mL 浓盐酸, 在水浴锅中 80 °C 下加热 10 min。加入 3~5 mL 0.1% 聚环氧乙烷溶液沉淀溶液中的 SiO_2 , 用 No. 42 滤纸过滤, 并用热的稀盐酸(5%)和蒸馏水分别润洗滤纸 5 次。将带有 SiO_2 沉淀的滤纸放入铂金坩埚在马弗炉中于 650~700 °C 下灰化 5 h, 再于 1000 °C 下灼烧 1 h, 得到 SiO_2 样品。用重量法计算出土样水溶性硅含量。

2.1.4 从营养液溶解硅提取 SiO_2

将营养液加热到微沸, 加入稍过量的 BaCl_2 溶液(3%), 以去除营养液中的 SO_4^{2-} 。保持微沸状态 45 min, 待溶液冷却后通过 No. 42 滤纸去除 BaSO_4 沉

淀。用热的稀盐酸(5%)和蒸馏水分别润洗滤纸 5 次。在滤液中加入 10 mL 浓盐酸,在水浴锅中 80 °C 下加热 10 min 后加入 0.1% 聚环氧乙烷溶液 3-5 mL,使溶液中的硅沉淀为 SiO₂。将含有 SiO₂ 沉淀的溶液用 No. 42 滤纸过滤,并用热的稀盐酸(5%)和蒸馏水分别润洗滤纸 5 次。将带有 SiO₂ 沉淀的滤纸放入铂金坩埚在马弗炉中于 650~700 °C 下灰化 5 h 后,再于 1000 °C 下煅烧 1 h,得到营养液中的 SiO₂ 样品。

2.2 硅同位素测量

样品硅同位素组成的测量采用 SiF₄ 法(Ding, 2004)。将提取的 SiO₂ 与 BrF₅ 在金属反应管中反应,生成 SiF₄。首先使用丙酮-干冰和液氮冷冻分离技术提纯 SiF₄, 去除样品中所含有的 O₂、N₂、BrF₅ 和 BrF₃。接下来使提取的 SiF₄ 样品通过加热到 60 °C 的装有锌粒的铜管,除去残余的活性氟化物,进一步净化 SiF₄。在 MAT-253 气体同位素质谱仪测量所得 SiF₄ 样品的稳定硅同位素组成。测试结果用相对于 NBS-28 的 δ³⁰Si 表示。

$$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}(\text{‰}) = \left[\frac{(^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si})_{\text{Sample}}}{(^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si})_{\text{NBS-28}}} - 1 \right] \times 10^3$$

3 结果

3.1 浙江稻田水稻 SiO₂ 含量和硅同位素组成项目首次开展水稻硅同位素示踪研究。研究中

采集了浙江省嘉兴、绍兴、浦江、富阳 4 县稻田土壤样品和水稻的根、茎叶、稻壳和稻米样品,对其硅含量、硅同位素组成和相关化学成分进行了系统分析。研究发现水稻中氧化硅含量可达到植株干重的 5%-12%。在单株水稻的不同器官间观测到硅含量的系统变化,即由根到茎叶到壳,氧化硅含量逐渐升高。但稻米中硅含量显著降低(图 1)。

在单株水稻的不同器官间观测到系统的硅同位素变化。由根到茎叶、壳和米,其 δ³⁰Si 有逐渐增高的趋势,表明在水稻植株内沉淀氧化硅过程中,存在硅同位素动力分馏(图 2)。在嘉兴的两株水稻中发现稻米的 δ³⁰Si 值高达 6.1‰,为目前在地球样品中观测到的最高值。

综合考虑水稻各部分所占的质量份额、硅含量和硅同位素组成,可勾划出水稻中 SiO₂ 沉淀时的硅同位素分馏图式(图 3)。由图 3 可清楚看出:在 SiO₂ 沉淀过程中,沉淀的 SiO₂ 总是倾向于富集硅的轻同位素,而残留溶液则富集重同位素,产生明显的硅同位素动力分馏。结果导致较后在更高部位沉淀的 SiO₂ 拥有更重的硅同位素组成。

由根部往上,氧化硅含量和硅同位素组成逐渐升高的现象表明蒸腾作用对水稻体中硅的迁移与沉淀起着重要的作用。

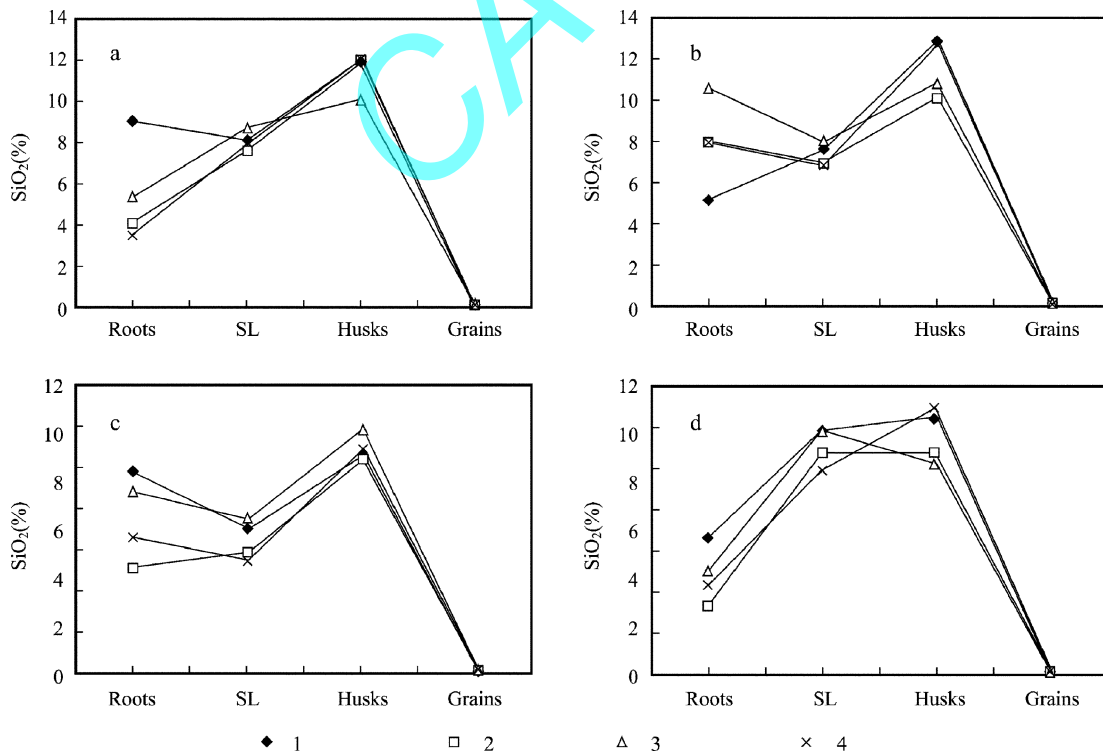


图 1 浙江水稻不同器官中的氧化硅含量

Fig. 1 The SiO₂ contents in different rice organs of rice plants from Zhejiang Province

a. 嘉兴; b. 浦江; c. 阜甯; d. 绍兴; 1.SX-9714; 2.C-97252; 3.N-97-77; 4. XS-63CK

a. Jiaxing; b. Pujiang; c. Fuyang; d. Shaoxing; 1.SX-9714; 2.C-97252; 3.N-97-77; 4. XS-63CK

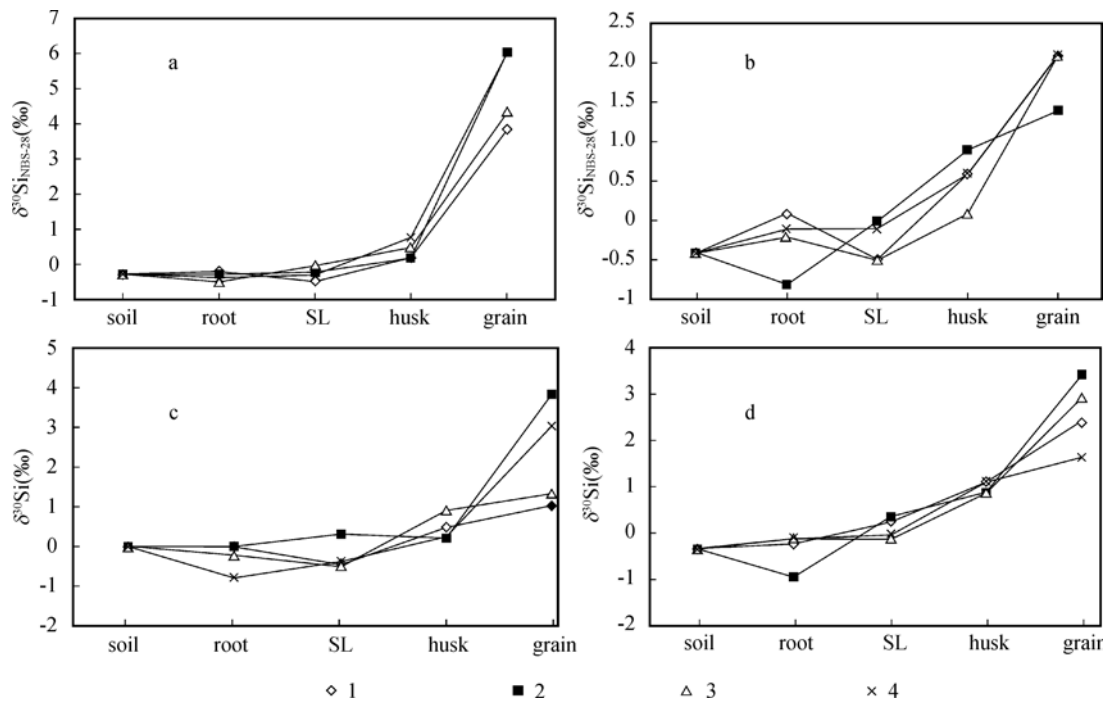


图 2 浙江水稻不同器官和稻田土壤的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值

Fig. 2 The $\delta^{30}\text{Si}$ values of different rice organs and soils

a. 嘉兴; b. 浦江; c. 阜甯; d. 绍兴; 1.SX-9714; 2.C-97252; 3.N-97-77; 4. XS-63CK

a. Jiaxing; b. Pujiang; c. Fuyang; d. Shaoxing; 1. SX-9714; 2. C-97252; 3. N-97-77; 4. XS-63CK

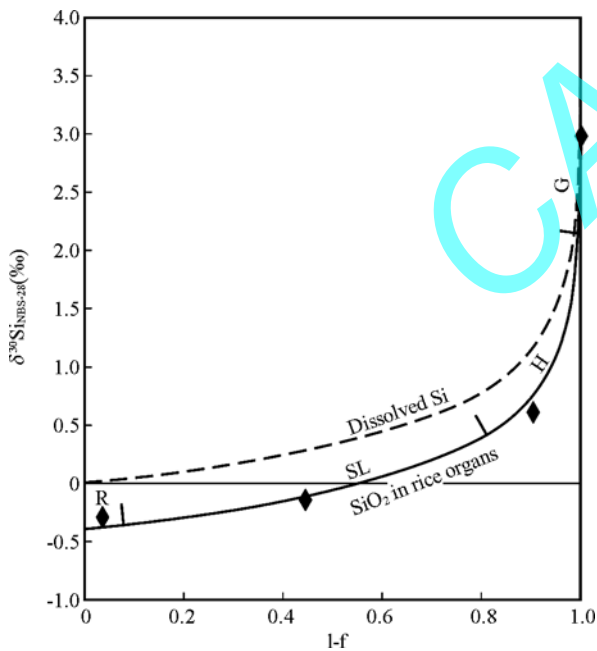


图 3 水稻中 SiO_2 沉淀时的硅同位素分馏。

R-根, SL-茎叶, H-稻壳, G-稻米

Fig. 3 Plot showing the silicon isotope fractionation during SiO_2 precipitation in rice plants

$\delta^{30}\text{Si}_{\Sigma\text{Si}} = -0.02\text{‰}$; f-稻株内残留的溶解硅的份额。

R-roots, SL-stem and leaves, H-husks, G-grains $\delta^{30}\text{Si}_{\Sigma\text{Si}} = -0.02\text{‰}$; f-fraction of dissolved silicon remained in rice plant

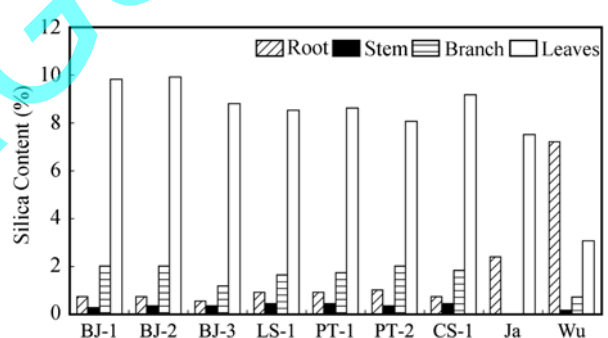


图 4 由中国不同地点采集的 7 株竹子的不同部分的硅含量。作为对比, 图中还显示了 Lux 等(2003)报道的一株日本竹子的硅含量与 Li 等报道的武夷山竹子的硅含量。

Fig. 4 The silica contents in different parts of studied bamboos. For comparison, the results of Lux et al (2003) on Japanese bamboo (Ja) and Li et al (2006) on Wuyishan bamboo (Wu) are also plotted.

崂山、普陀山、长沙等地采集了 7 株竹子。对其根、杆、枝、叶分别进行了硅含量与硅同位素测定。结果发现像在水稻中观察到的那样, 从竹竿到枝、叶, 硅含量逐步升高(图 4)。但从根到竿, 硅含量却有降低的趋势。另外, 通过显微镜研究发现, 竹根中的氧化硅主要分布于内皮层, 而竹竿、枝、叶中的氧化硅主要分布于外皮层(图 5、图 6)。

研究发现: 由根到竿, $\delta^{30}\text{Si}$ 值降低; 而由竿到枝、叶, $\delta^{30}\text{Si}$ 值逐步升高(图 7)。进一步研究发现土

3.2 竹子的硅含量及硅同位素组成

项目首次开展了竹子的硅同位素研究。由北京、

壤中可溶硅 $\delta^{30}\text{Si}$ 值与全竹硅 $\delta^{30}\text{Si}$ 值有密切相关关系(图 8)。

综合考虑竹子各部分的质量份额、硅含量和硅同位素组成,可勾划出竹子中 SiO_2 沉淀时的硅同位素动力分馏图式(图 9)。由图 9 可清楚看出:在 SiO_2 沉淀过程中,沉淀的 SiO_2 总是倾向于富集硅的轻同位素,而残留溶液富集硅的重同位素。结果使后来在更上部位沉淀的 SiO_2 拥有更重的硅同位素组成。竹根的硅含量与硅同位素组成稍高于竹竿,可能是竹根含有较多的浆液引起的。

由竹竿往上,氧化硅含量和 $\delta^{30}\text{Si}$ 值逐渐升高,表明蒸腾作用在竹子内部硅的迁移与沉淀过程中也起着重要的作用。竹子的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值较土壤中的可溶硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值偏低,表明它由土壤溶液中吸收硅时优先吸收硅的轻同位素。据估算,竹子中氧化硅沉淀时的硅同位素分馏系数为 0.9981,竹子吸收硅与土壤中可溶硅的硅同位素分馏系数为 0.9988(Ding et al., 2008a)。

3.3 实验室栽培水稻时营养液的硅含量及硅同位素组成

采用高硅含量的营养液,在室内进行了水培水稻的实验研究。在水稻生长的不同阶段系统采样,测量营养液的硅含量和硅同位素组成。得到的营养液硅含量变化情况见图 10,硅同位素组成变化见图 11。由图 10 可明显看出:随着水稻的生长,营养液中的硅浓度逐渐降低。由图 11 可明显看出:随着水稻的生长,营养液中的硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值逐渐升高,反映了水稻从营养液吸收硅时优先吸收 ^{28}Si 的硅同位素分馏。

在水稻生长的不同阶段系统采样,得到栽培水稻的硅含量变化情况(图 12)。与稻田培养水稻类似,除秧苗期外,在分蘖、拔节、扬花、成熟期的水稻中,从根到茎、到叶、到稻壳,硅含量均呈逐渐增高的趋势。

对水稻中氧化硅的赋存状态和分布情况进行了电子探针研究。发现水稻根中的硅主要发育于内皮

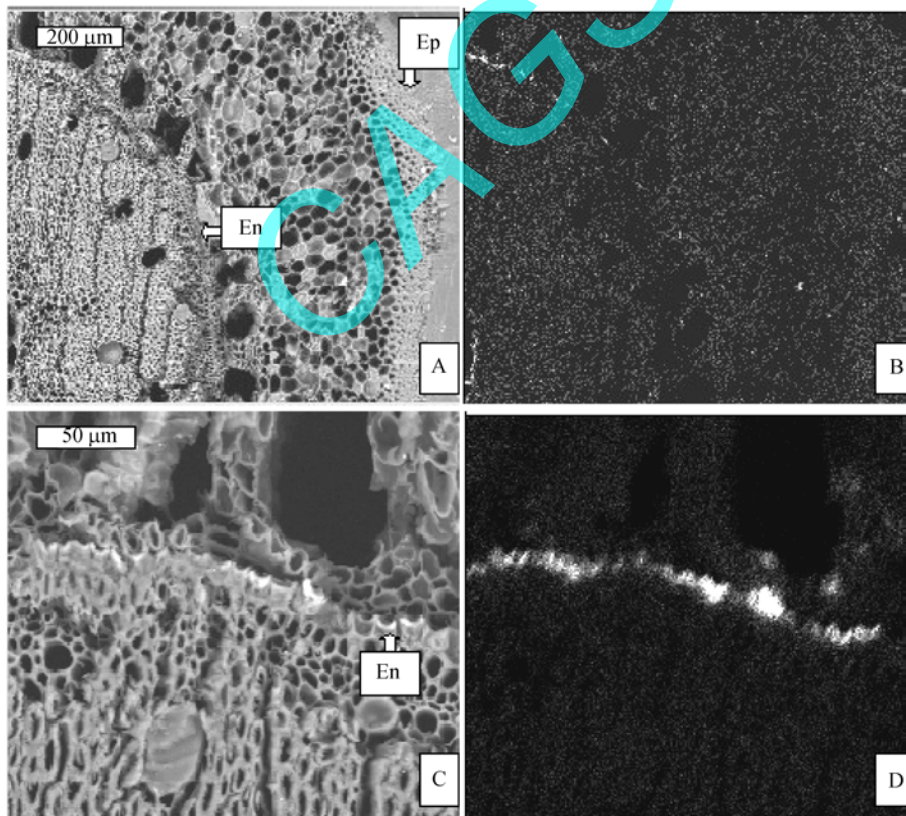


图 5 BJ-3 号竹子根部的电子显微镜图像。电子背散射图像(A、C)和 X-射线(B、D)显示出竹根中硅主要集中于内皮层。比例尺分别为 200 μm (A、B)和 50 μm (C、D)。Ep-外皮层; En-内皮层。

Fig. 5 Electron micrographs of the root of bamboo BJ-3. Electron backscattering images (A and C) and X-ray mapping of Si show that Si is exclusively in endodermis cells (B and D). Bars represent 200 (A and B) and 50 μm (C and D). Ep-Epidermis; En-Endodermis.

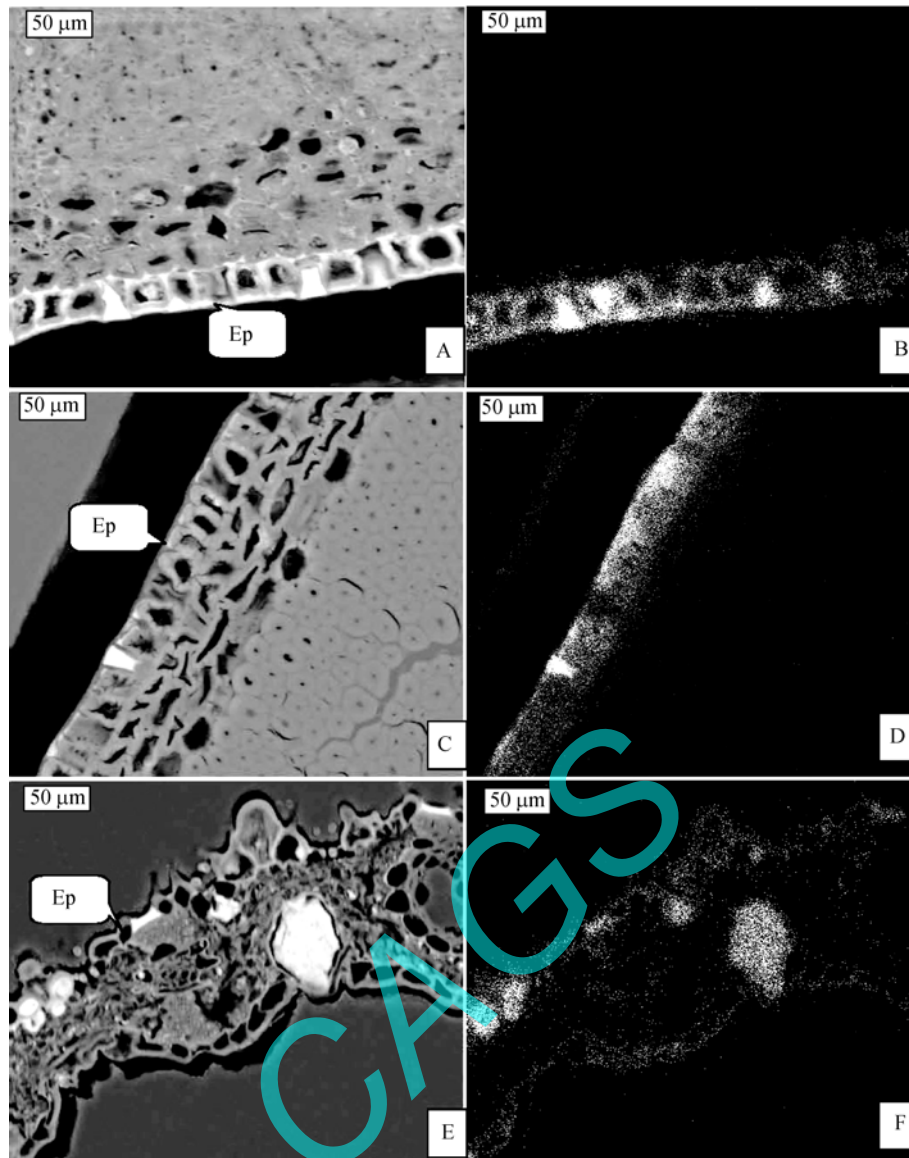


图 6 BJ-3 号竹子竿(A, B)、枝(C, D)、叶(E, F)部的电子显微镜图像。电子背散射图像(A, C)和 X-射线(B, D)显示出竹竿与枝竹中硅主要集中于外皮层。比例尺分别为 200 μm (A, B)和 50 μm (C, D)。电子背散射图像(E)和 X-射线(F)显示出竹叶中的硅主要在外皮层, 在特殊的异细胞中含硅最高。比例尺为 50 μm 。Ep-外皮层; En-内皮层。

Fig. 6 Electron micrographs of the stem (A, B), branch (C, D) and leaf (E, F) of bamboo BJ-3. Electron backscattering images (A, C) and X-ray mapping of Si (B, D) show that Si in stem and branch is exclusively in epidermal cells. Electron backscattering image (E) and X-ray mapping of Si (F) show that Si in leaf mainly in epidermal cells, with the highest levels in specialized idioblasts. Bars represent 50 μm . Ep-Epidermis.

层, 而在茎、叶与稻壳中, 氧化硅集中于外皮层, 与竹子的硅分布情况极为类似(图 13)。

实验室栽培水稻的硅同位素组成变化见图 14。成熟期的水稻与浙江稻田水稻相似, 从茎到叶到稻壳到稻米, $\delta^{30}\text{Si}$ 值呈增长的趋势。但发现从根到茎, $\delta^{30}\text{Si}$ 值降低。扬花期的水稻情况与此相同。从秧苗期到拔节期, 根的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值均高于茎叶的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。水稻根的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值高于茎的现象与竹子中观察到的情况相似。可能也反映水稻根中沉淀硅所占份额较小, 而保留在体液中的溶解硅所占份额较大。

综合考虑不同时期水稻及培养液的硅含量和硅同位素组成, 可得出水稻由营养液中吸收硅的硅同位素分馏图式(图 15)。由图 15 可清楚看出: 水稻由营养液中吸收硅时存在明显的硅同位素动力分馏。在水稻由营养液中吸收硅的过程中, 总是优先吸收硅的轻同位素, 结果使残留在营养液中的硅富集硅的重同位素。反过来, 又促使下一步吸收的硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值增高。当水稻成熟, 营养液中的硅接近完全被吸收时, 水稻中硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值接近于初始营养液的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。

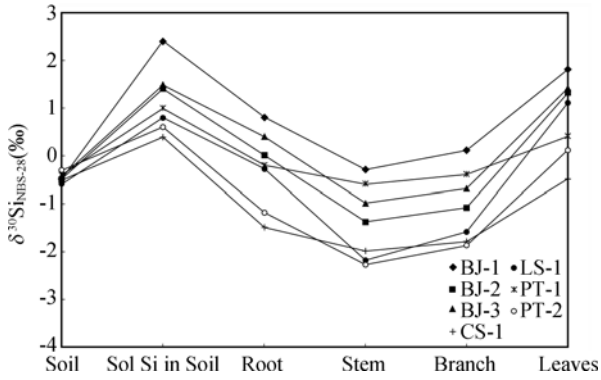


图 7 中国不同地点采集的 7 株竹子的不同部分的硅同位素组成

Fig. 7 Silicon isotope compositions of different portions of studied 7 bamboos collected from different locations of China

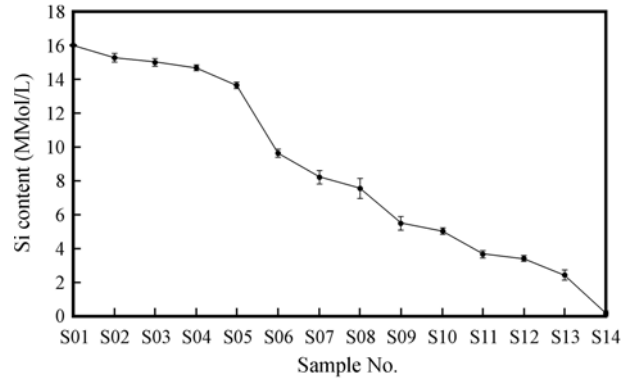


图 10 营养液中硅浓度的变化。表示出平均值及其误差范围。

Fig. 10 Variation of the silicon concentrations in samples of nutrient solution. The average values and error bars are plotted.

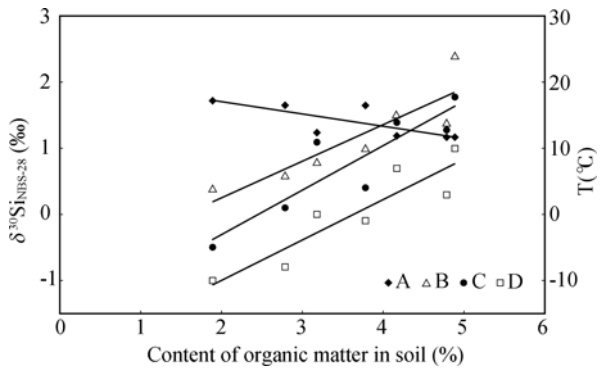


图 8 土壤中有有机物含量与地区年均温度和土壤可溶硅、竹叶及全竹的 δ³⁰Si 值之间的关系。

Fig. 8 A plot showing the relationships of the contents of organic matter in soil with the annual average temperatures (A) and the δ³⁰Si values of water soluble fractions of soils (B), the bamboo leaves (C) and bulk bamboos (D)

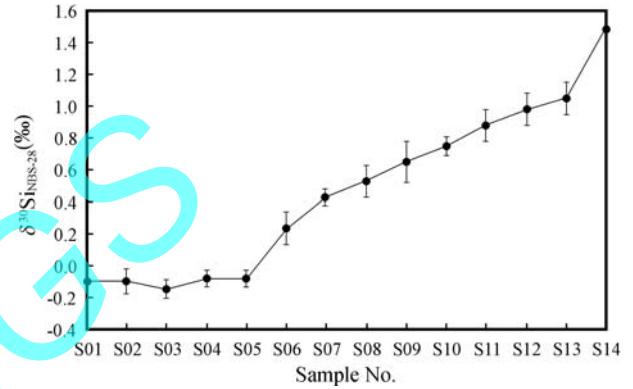


图 11 营养液的硅同位素组成变化。表示出平均值及其误差范围。

Fig. 11 Variation of silicon isotope compositions of the nutrient solutions.

The average values and error bars are plotted.

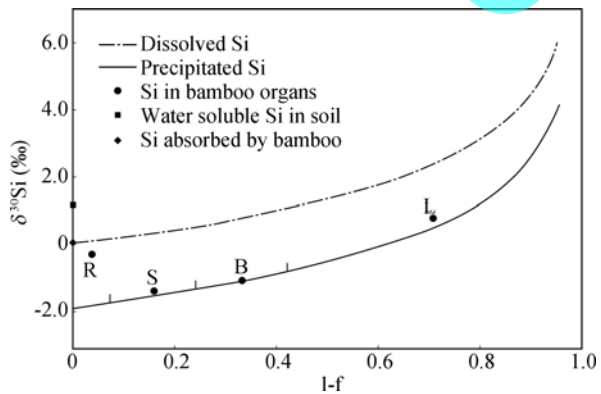


图 9 竹子中 SiO₂ 沉淀时的硅同位素变化。初始溶液的 δ³⁰Si 值为 0.01‰。标出土壤水中溶解硅的 δ³⁰Si 值 (1.16‰) 和根(R)、竿(S)、支(B)、叶(L)的数据点。

Fig. 9 A plot showing silicon isotope variation in bamboo when SiO₂ precipitated from plant fluid. The δ³⁰Si value of starting fluid in bamboo is assumed to be 0.01‰. The average δ³⁰Si value (1.16‰) of water soluble Si in soil and the data points of Si in roots (R), stem (S), branch (B) and leaves (L) are plotted.

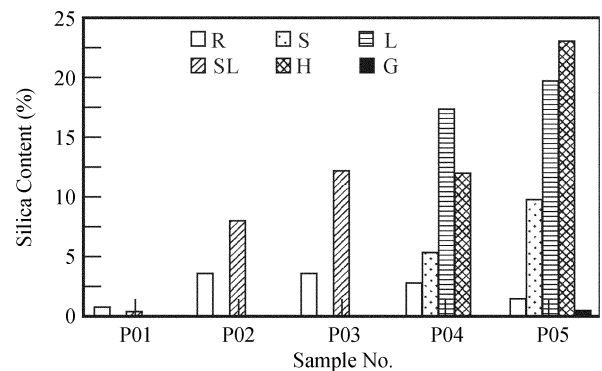


图 12 不同生长期水稻不同器官中的硅含量。

Fig. 12 The silica contents in different organs of the rice plants from various growth stages.

P01~P05: 不同期次的样品。R-根; S-茎; L-叶;

SL-茎叶; H-稻壳; G-稻米。

P01~P05: The samples of different stages. R-roots; S-stem; L-leaves; SL-stem plus leaves; H-husks; G-grains.

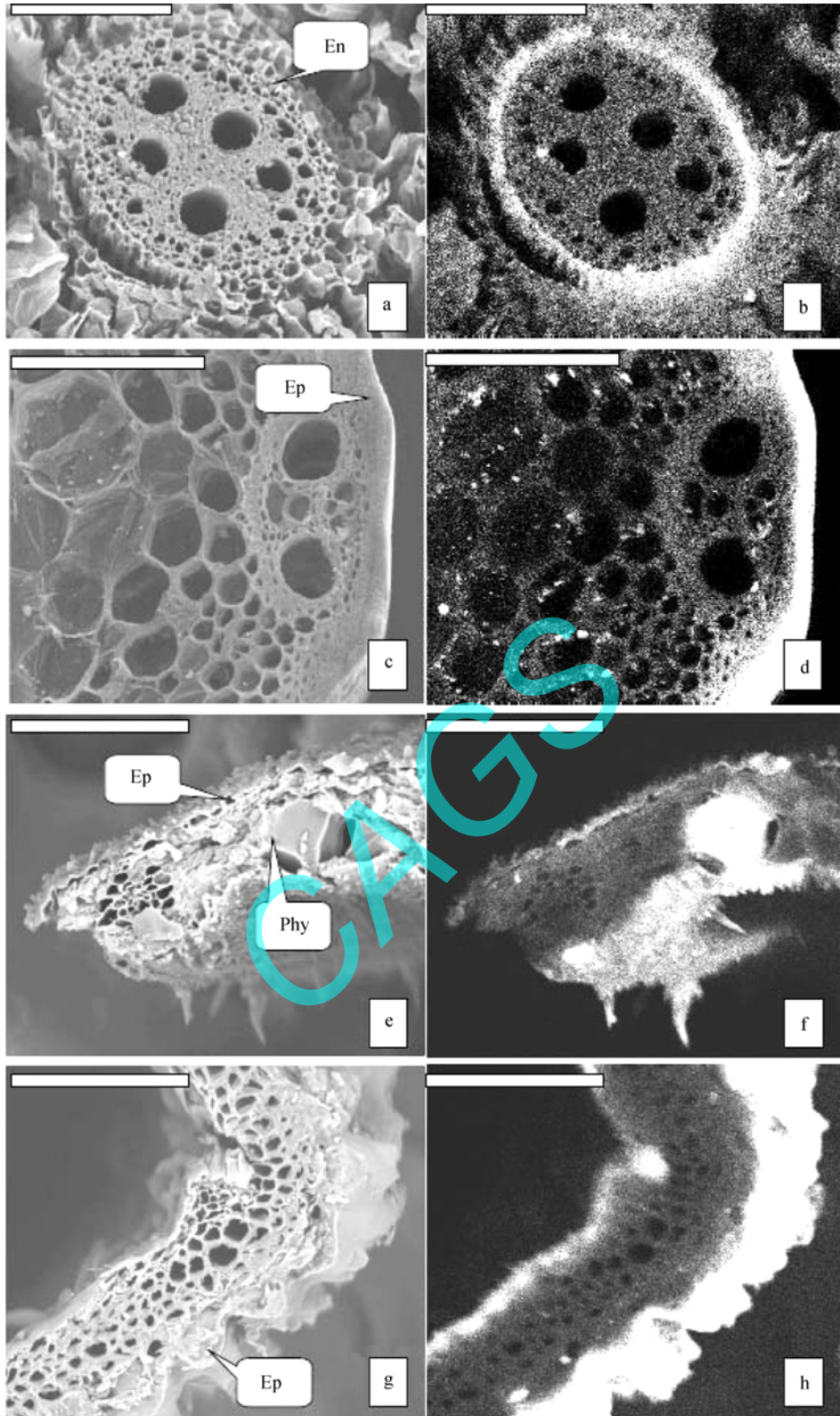


图 13 水稻根、茎、叶、壳的电子显微图片。

Fig. 13 The electron micrographs for roots, stem, leaf and husks of the rice plants.

a, c, e, g 为根、茎、叶、壳的背散射图像。b, d, f, h 为根、茎、叶、壳中硅分布情况的 X-ray 扫描图。比例尺为 100 μm 。

En-内皮层, Ep-外皮层, Phy-植硅石。

a, c, e, g show electron backscattering images for root, stem, leaf and husk, respectively. b, d, f, h show X-ray mappings of Si in root, stem, leaf and husk, respectively. Bars represent 100 μm . En-endodermis, Ep-epidermis, Phy-phytoliths.

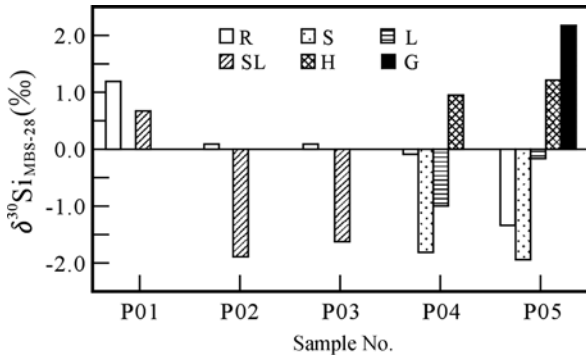


图 14 不同生长期水稻不同器官中的硅同位素组成。
Fig.14 Silicon isotope compositions of different organs of the rice plants from various growth stages.

P01~P05: 不同期次的样品。R-根; S-茎; L-叶;
SL-茎叶; H-稻壳; G-稻米。

P01~P05: The samples of different stages. R-roots;
S-stem; L-leaves; SL-stem plus leaves; H-husks; G-grains.

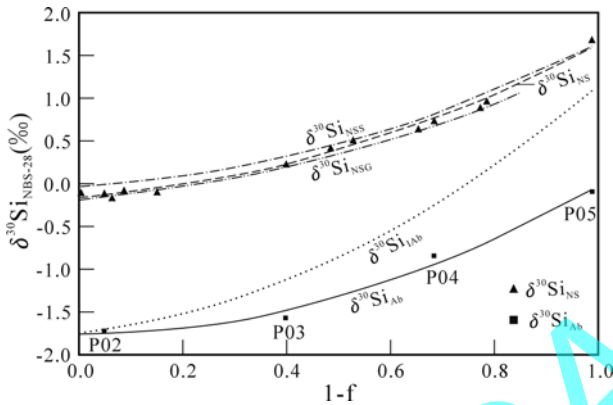


图 15 营养液中的硅和水稻吸收硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值与 $(1-f)$ 间的函数关系。

Fig. 15 The $\delta^{30}\text{Si}$ variation curves for the silicon in the nutrient solution ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{NSS}}$) and the silicon absorbed by rice plant ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{Ab}}$) as functions of $(1-f)$.

图上也表示了营养液中溶解硅($\delta^{30}\text{Si}_{\text{NSS}}$)、胶状硅($\delta^{30}\text{Si}_{\text{NSG}}$)以及水稻瞬时吸收硅($\delta^{30}\text{Si}_{\text{Abs}}$)的 $\delta^{30}\text{Si}$ 变化曲线。 f = 营养液中残留硅的份额。P02~P05: 不同阶段的样品。

The calculated $\delta^{30}\text{Si}$ variation curves for dissolved Si in the nutrient solution ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{NSS}}$), gel like silica in the nutrient solution ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{NSG}}$) and silicon instantaneously absorbed by the rice plants ($\delta^{30}\text{Si}_{\text{Abs}}$) are also plotted. f = fraction of silicon remaining in nutrient solution. P02~P05: The samples of different stages

4 讨论

4.1 水稻与竹子吸收、搬运和沉淀硅的机制

不少人对植物吸收硅的机制进行过探索, 提出过多种看法。一般认为, 硅是以单硅酸的形式由根部进入植物(Barber 与 Shone, 1966)。但 Fu 等(2000, 2001, 2002)曾提出有些植物可能直接从土壤中吸收硅酸盐颗粒, 然后将硅酸盐颗粒中的可溶性离子提取出来, 输送到地上器官中, 而将剩余的氧化硅留在皮层中。本研究中的观测结果对此问题的解决提

供了新的依据。

首先来考虑氧化硅的分布。如果 Fu et al. (2000, 2001, 2002)提出的机制适用于竹子和水稻, 那它们的根部的氧化硅含量应当最高; 而往茎、枝、叶逐渐减少。但是我们在水稻和竹子中观察到的情况与此恰恰相反。尽管有时根部的含硅量高于茎杆的含硅量, 但总是大大低于枝、叶的含硅量。Sangster 与 Hodson(1986)提出的水溶硅吸收形式更能解释在水稻与竹子中观察到的氧化硅分布形式。

接下来, 我们来考虑硅同位素组成的变化。我们知道: 土壤中的硅主要有 3 种(Sauer et al., 2006): (1)氧化硅和硅酸盐; (2)土壤溶液中的溶解硅; (3)植硅石(phytoliths)。其中氧化硅和硅酸盐占到 99% 以上。如果水稻和竹子是直接吸收硅酸盐颗粒的话, 其整株的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值应该比较接近土壤 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。但是在稻田水稻和竹子中观测到的情况表明, 其整株的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值都高于土壤 $\delta^{30}\text{Si}$ 值, 而低于土壤中可溶硅或稻田水的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。鉴于在水培水稻中观测到水稻整株的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值低于营养液中溶解硅的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值, 可以证明, 土壤溶液或稻田水中的溶解硅是植物硅的主要来源。竹子整株的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值与土壤中可溶性硅 $\delta^{30}\text{Si}$ 值呈现正相关关系更进一步证实了这一看法。

现在让我们进一步讨论植物的根是如何吸收硅的。对此问题总的有两种基本看法。一种认为是主动吸收, 另一种认为是被动吸收。主动吸收说认为植物吸收硅是一个主动过程(Ma et al., 2004, Tamai and Ma, 2003; Rains et al., 2006; Ma and Yamaji, 2006)。有人提出: 通过某种特殊传送物为中介的硅吸收, 比水的吸收快得多, 且不受蒸发作用的影响。还有报道说发现了决定水稻主动吸收能力的基因(Lsi1)(Ma et al., 2006)。但是, Ma et al.(2006)又指出: 基因(Lsi1)主要在水稻的根部表达, 而在茎叶中未见表达。这就是说, 这种基因与茎叶中硅的搬运与沉淀无关。此外, 人们还发现高等植物中硅吸收的系统与硅藻中大不相同, 后者以硅为基本元素(Ma et al., 2006)。同时, 至今还未在高等植物中发现含硅的有机化合物(Knight and Kinrade, 2001)。这些情况为别的机制留下了活动的空间。不少人曾报道过植物茎、叶中氧化硅和 $\delta^{30}\text{Si}$ 的分布(Epstein, 1999; Raven, 2003; Ding et al., 2005a, 2008; Opfergelt et al., 2006b)受到蒸腾作用的显著影响, 表明被动机制对硅在水稻、竹子与香蕉的茎、叶中的搬运起关键性的作用。本研究得到的结果可能对硅的被动吸收机制提供一些依据。我们发现: 对水稻、竹子、香蕉和硅藻等多种植物而言, 植物与生长溶液之间的硅

同位素分馏系数均极为相似(表 1), 表明某种非基因因素在他们吸收硅的过程中发挥着重要的作用。蒸腾作用过程中的被动吸收也许就是这样的一种机制。水稻和竹子的根(主要出现于内皮层)、茎(竿)、叶(主要出现在外皮层)中氧化硅的分布状态也显示蒸腾作用的影响。另外, 水培水稻实验中发现的稻根的硅同位素组成与营养液的硅同位素组成的密切相关性也有利于被动吸收说。

近年来, 有人提出了主动吸收与被动吸收共同作用的模式, 并将之用于玉米、向日葵和竹子(Motomura et al., 2004; Mitani and Ma 2005; Liang et al., 2006; Ding et al., 2008)。本研究得到的结果表明, 这一模式可能也适用于水稻。

表 1 水稻、竹子、香蕉和硅藻与生长液间的硅同位素分馏系数

Table 1 The silicon isotope fractionation factors between rice, bamboo, banana and diatoms and growth solutions

种类	$\Delta^{30}\text{Si}_{\text{Pl-Sol}}$ (‰)	$\alpha_{\text{Pl-Sol}}$	文献	备注
水稻	-0.5 — -1.6	0.9995—0.9984	Ding et al., 2008b	不同生长期
竹子	-0.8 — -1.4	0.9992—0.9986	Ding et al., 2008a	7 株竹子
香蕉	-0.6 — -1.0	0.9994—0.9990	Opfergelt et al., 2006b	由 $\Delta^{29}\text{Si}_{\text{Pl-Sol}}$ 计算
硅藻	-0.7 — -1.5	0.9993—0.9985	De La Rocha et al., 1997	由数据机标准偏差计算

Pl-植物; Sol-溶液

4.2 植物在全球硅循环中的作用

近年来, 人们已认识到植物在全球硅循环中起着重要的作用(Tréguer et al., 1995; Alexandre et al., 1997; Conley 2002; Raven 2003; Lux et al., 2003; Ding et al., 2004; Derry et al., 2005; Ziegler et al., 2005; Opfergelt et al., 2006a, 2006b; Reynolds et al., 2006)。它们从土壤和溶液中吸取硅, 对地下水、河水、湖水与海水的硅含量及硅同位素组成发生影响。它们死后, 所含硅返回土壤与溶液(Hiebert and Bennett, 1992; Varadachari et al., 1994; Berner and Cochran, 1998)。植物是动物和人体硅的来源(Jones et al., 1967; Carlisle et al., 1972; Schwarz et al., 1972; Schrage et al., 1996; Van Dyck et al., 2000; Yamada et al., 2003; Jugdaohsingh et al., 2004; Izu et al., 2006)。因此植物是全球硅循环的重要一环。

河水中的溶解硅是海洋中溶解硅的主要来源(Tréguer et al., 1995), 而水稻和水草对江水溶解硅浓度与硅同位素组成有重要影响(Conley, 2002; Ding et al., 2004; Basile-Doelsch, 2006)。本研究显示: 当水稻从溶液中提取 80%以上的硅时, 溶液的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值

可上升 1‰, 为水稻和水草对江水的溶解硅浓度与硅同位素组成的影响提供了定量数据。

长江年径流量约为 8940 亿立方米, 而水中的平均溶解硅浓度为 0.1mM, 相当于 6 mg/L 氧化硅(Ding et al., 2004)。每年被长江带入海洋的溶解硅大约为 534 万吨。长江流域水稻种植面积约为 280 万公顷(Xiao et al., 2005), 而水稻平均年产量为 8 吨/公顷(Terjung et al., 1985)。因此, 长江流域每年的水稻产量为 2.24 亿吨。据此可算出长江流域水稻每年吸收的 SiO_2 为 2632 万吨, 大约为长江带入海洋的溶解硅的 5 倍。进一步把水草、竹子、树木的作用考虑在内, 则影响将更为显著。

表 2 河流溶解硅的硅同位素组成与流域生物发育情况的关系

Table 2 The relation between silicon isotope compositions of dissolved Si and the biochemical activities in the drainage areas

河流	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{INBS-28}}$ (‰)	植物生长状况	文献
长江	2.13	很发育	Ding et al., 2004
黄河	1.7	较发育	Gao et al., 2006
瑞士河流	0.84	不发育	Georg et al., 2006
冰岛河流	0.63	很不发育	Georg et al., 2007

其它河流的测量结果也为我们提供了补充信息。据报道瑞士河流的溶解硅的平均 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 0.84‰(Georg et al., 2006), 而冰岛河流的平均 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 0.63‰(Georg et al., 2007), 大大低于长江 2.13‰的平均 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(Ding et al., 2004)。瑞士河流位于高山地区(Georg et al., 2006), 而冰岛河流位于高纬度地带(Georg et al., 2007)。它们所在地域的生物活动强度都比较低。也有报道说, 黄河水中溶解硅的平均 $\delta^{30}\text{Si}$ 值为 1.7‰(Gao et al., 2006), 明显高于瑞士和冰岛河流溶解硅的平均 $\delta^{30}\text{Si}$ 值, 但稍低于长江溶解硅的平均 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(2.13‰)。这种状况也与其生物活动强度相符合。黄河流域是中国的重要农业区。其生物活动强度较之瑞士和冰岛高得多, 但与长江流域相比却相对较弱。因为气候较干冷, 降雨量少, 黄河流域的水稻和竹子生长面积比长江流域小得多, 对于河水中溶解硅浓度和硅同位素组成的影响也要少一点。由以上对比, 可清楚地看出: 流域地区的生物活动强度对世界河流中溶解硅的含量与同位素组成有明显影响。当然, 这并不是说植物生长是控制河流溶解硅的硅同位素组成的唯一因素。其它因素, 如岩石风化程度, 淡水硅藻的生长, 矿物的吸附作用, 乃至人类的活动都会带来一定的影响。我们的结果只是强调了植物生长活动的不可

忽视的重要性。这同时说明：硅同位素示踪技术可以在研究全球硅循环中发挥重要作用。

5 结论

综合起来，本研究获得了如下基本认识。

1. 在水稻和竹子的根部，氧化硅主要分布于内皮层；而在水稻茎、叶、壳和竹子的竿、枝、叶中，氧化硅主要分布于外皮层；

2. 单株水稻和竹子内，氧化硅含量呈现规律性变化。水稻从根到茎，硅含量略有降低，然后往叶、稻壳逐渐增高。竹子从根到竹竿，硅含量略有降低，然后往枝、叶逐渐增高。

3. 在单株水稻和竹子内观测到系统的硅同位素变化。由根到茎 $\delta^{30}\text{Si}$ 略有降低。水稻由茎到叶、壳和米，其 $\delta^{30}\text{Si}$ 有逐渐增高的趋势，表明氧化硅在水稻植株内沉淀过程中，存在硅同位素动力分馏。同样，竹子由竿到枝、叶， $\delta^{30}\text{Si}$ 值逐步升高。土壤中可溶硅 $\delta^{30}\text{Si}$ 值与全竹硅 $\delta^{30}\text{Si}$ 值有密切相关关系。

4. 水稻与营养液间的硅同位素分馏由开始的0.9984变化到收获时的0.9995。氧化硅在竹子中沉淀时的硅同位素分馏系数为0.9981，竹子吸收硅与土壤中可溶硅的硅同位素分馏系数为0.9988。

5. 竹根与水稻根由土壤中吸收硅的主要组分是正硅酸，被动吸收起主导作用，蒸腾作用是硅在水稻中迁移与沉淀的主要机制。

6. 植物生长对河水溶解硅浓度与硅同位素组成有重要影响。由于大陆河流带来的溶解硅是海洋中溶解硅的主要来源，植物对河水的影响势必在全球硅循环中起重要的作用。

参考文献:

丁悌平, 万德芳, 李金城, 蒋少涌, 宋鹤彬, 李延河, 刘志坚 (1988): 硅同位素测量方法及其地质应用[J]. 矿床地质, 7(4): 90-95.

References:

ALEXANDRE A, MEUNIER J D, COLIN F, KOUD J M. 1997. Plant impact on the biogeochemical cycle of silicon and related weathering processes[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61: 677-682.

ALLEMAN L Y, CARDINAL D, COCQUYT C, PLISNIER P D, DESCY J P, KIMIREI I, SINYINZA D, ANDRE L. 2005. Silicon isotopic fractionation in lake Tanganyika and its main tributaries[J]. *Journal of Great Lake Research.* 31(4): 509-519.

ALLENBY R J. 1954. Determination of the isotopic ratios of silicon in rocks[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 5: 40-48.

BARBER D A, SHONE G T. 1966. The absorption of silica from aqueous solutions by plants[J]. *J. Exp. Bot.* 17: 569-578.

BASILE-DOELSCH I. 2006. Si stable isotopes in the Earth's surface: A review[J]. *Journal of Geochemical Exploration.* 88(1-3): 252-256.

BERNER R A, COCHRAN M F. 1998. Plant-induced weathering of Hawaiian basalts[J]. *Journal of Sedimentary Research.* 68(5): 723-726.

CARLISL E M. (1972) Silicon: An essential element for the chick[J]. *Science.* 178: 619-621.

CLAYTON R N, MAYEDA T K, EPSTEIN S. 1978. Isotopic fractionation of Si in Allende inclusions[A]. *Proceedings of the 9th Lunar Sci. Conf., Houston.* Vol. 1: 129-130.

CLAYTON R N, MAYEDA T K, HURD J M. 1974. Loss of oxygen, silicon, sulfur and potassium from the lunar regolith[A]. *Proc. Fifth Lunar Sci. Conf.:* 1801-1809.

CONLEY D J. 2002. Terrestrial ecosystems and the global biogeochemical silica cycle[J]. *Global Biogeochem. Cycles.* 16(4), 1121.

De La Rocha C. L. (2003) Silicon isotope fractionation by marine sponges and the reconstruction of the silicon isotope composition of ancient deep water[J]. *Geology.* 31: 423-426.

De La ROCHA C L, BRZEZINSKI M A, DeNIRO M J, SHEMESH A. 1998. Silicon-isotope composition of diatoms as a indicator of past oceanic change[J]. *Nature.* 395: 680-683.

De La ROCHA C L, BRZEZINSKI M A, DeNIRO M J. 1997. Fractionation of silicon isotopes by marine diatoms during biogenic silica formation[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61: 5051-5056.

DERRY L A, KURTZ A C, ZIEGLER K, CHADWICK O A. 2005. Biological control of terrestrial silica cycling and export fluxes to watersheds. *Nature.* 433: 728-731.

DING T P, MA G R, SHUI M X, WAN D F, LI R H. 2005a. Silicon isotope study on rice plants from the Zhejiang province, China[J]. *Chemical Geology.* 218: 41-50.

DING T P, MA G R, TIAN S H, GAO J F. 2005b. Effect of rice growth on geochemical circle of silicon: Silicon isotope study on rice plants grew in field and laboratory[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69(10): A551.

DING T P, TIAN S H, SUN L, WU L H, ZHOU J X, CHEN Z Y. 2008b. Silicon isotope fractionation between rice plants and nutrient solution and its significance to the study of the silicon cycle[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72: 5600-5615.

DING T P, ZHOU J X, WAN D F, CHAN Z Y, WANG C Y, ZHANG F. 2008a. Silicon isotope fractionation in bamboo and its significance to the biogeochemical cycle of silicon[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72(5): 1381-1395.

DING T, JIANG S, WAN D, LI Y, LI J, SONG H, LIU Z, YAO X. 1996. Silicon isotope geochemistry[M]. Geological Publishing

- House, Beijing, China.
- DING T, TIAN S, GAO J. 2007. Silicon isotope compositions of the underground water, limestone and soil from karst caves in Guilin city, Guangxi, China[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 71 (15S): A225.
- DING T, WAN D, BAI R, ZHANG Z, SHEN Y, MENG R. 2005c. Silicon isotope abundance ratios and atomic weights of NBS-28 and other reference materials[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69(23): 5487-5494.
- DING T, WAN D, WANG C, ZHANG F. 2004. Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yangtze River, China[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68(2): 205-216.
- DING T, WANG C, ZHANG F, WAN D. 1998. Silicon isotope fractionation in some surface processes(A study on river water and plants)[J]. *Abstract of ICOG-9, (Beijing), Chinese Science Bulletin*, 43(sup): 33.
- DING T. 2004. Analytical methods for silicon isotope determinations[J]. In: *Handbook of stable isotope analytical techniques*, Vol. 1. (Ed. P.A. De Groot) Elsevier:523-537.
- DING Ti-ping, WAN De-fang, LI Jin-cheng, JIANG Shao-yong, SONG He-bing, LI Yan-he, LIU Zhi-jian. 1988. The analytic method of silicon isotopes and its geological application[J]. *Mineral Deposits*, 7(4): 90-95(in Chinese with English abstract).
- DING T P, WAN D F, WANG C Y, ZHANG F. 2003. Large and systematic silicon isotope fractionation discovered in single sticks of bamboo[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 67 (18): A79-A79.
- DOUTHITT C B. 1982. The geochemistry of the stable isotopes of silicon[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 46: 1449-1458.
- EPSTEIN E. 1999. Silicon. *Annual Review of Plant Physiology and Plant[J]*. *Molecular Biology.* 50: 641-664.
- EPSTEIN S, TAYLOR H P Jr. 1970. Stable isotopes, rare gases, solar wind, and spallation products. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ studies of lunar rocks and minerals[J]. *Science*, 167: 533-535.
- FU F F, AKAGI T, YABUKI S, IWAKI M, OGURA N. 2000. Distribution of rare earth elements in seaweed: Implication for two different sources of rare earth elements and silicon in seaweed[J]. *J. Phycol.* 36: 62-70.
- FU F F, AKAGI T, YABUKI S, IWAKI M. 2001. The variation of REE (rare earth elements) pattern in soil-grown plants: A new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants[J]. *Plant Soil.* 235: 53-64.
- FU F F, AKAGI T, YABUKI S. 2002. Origin of silica particles found in the cortex of *Matteuccia* roots[J]. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66: 1265-1271.
- GAO J, DING T, TIAN S. 2006. Silicon isotope compositions of dissolved silicon and suspended matter in the Yellow river, China[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 70 (18S): A192.
- GEORG R B, REYNOLDS B C, FRANK M, HALLIDAY A N. 2006. Mechanisms controlling the silicon isotopic compositions of river waters[J]. *Earth and Planetary Science Letters.* 249: 290-306.
- GEORG R B, REYNOLDS B C, WEST A J, BURTON K W, HALLIDAY A N. 2007. Silicon isotope variations accompanying basalt weathering in Iceland[J]. *Earth and Planetary Science Letters.* 261 (3-4): 476-490.
- HIEBERT F K, BENNETT P C. 1992. Microbial Control of Silicate Weathering in Organic-Rich Ground Water[J]. *Science.* 258 (5080): 278-281.
- IZU A, KUMAI T, TOHNO Y, TOHNO S, MINAMI T, YAMADA G, YAMADA M. 2006. Silicon intake to vertebral columns of mice after dietary supply[J]. *Biological Trace Element Research.* 113(3): 297-316.
- JONES L H P, HANDRECK K A. 1967. Silica in soil, plants and animals[J]. *Adv. Argon.* 19: 107-149.
- JUGDAOHSINGH R, TUCKER K L, QIAO N, CUPPLES L A, KIEL D P, POWELL J J. 2004. Dietary silicon intake is positively associated with bone mineral density in men and premenopausal women of the Framingham Offspring cohort[J]. *J Bone Miner Res.* 19(2): 297-307.
- KNIGHT C T G, KINRADE S D. 2001. A primer on the aqueous chemistry of silicon[A]. In Datnoff L. E., Snyder G. H. and Korndorfer G. H., editors, *Silicon in agriculture*, 57-84. Elsevier, The Netherlands.
- LI Z, LIN P, HE J, YANG Z, LIN Y. 2006. Silicon's organic pool and biological cycle in moso bamboo community of Wuyishan Biosphere Reserve[J]. *Journal of Zhejiang University Science B.* 7(11): 849-857.
- LIANG Y C, HUA H, ZHU Y G, ZHANG J, CHANG C, ROMHELD V. 2006. Importance of plant species and external silicon concentration to active silicon uptake and transport. *New Phytologist.* 172(1): 63-72.
- LUX A, LUXOVA M, ABE J, MORITA S, INANAGA S. 2003. Silicification of bamboo (*Phyllostachys heterocycla* Mitf.) root and leaf[J]. *Plant Soil.* 255: 85-91.
- MA J F, MITANI N, NAGAO S, KONISHI S, TAMAI K, IWASHITA T, YANO M. 2004. Characterization of the silicon uptake system and molecular mapping of the silicon transporter gene in rice[J]. *Plant Physiology.* 136(2): 3284-3289.
- MA J F, TAMAI K, YAMAJI N, MITANI N, KONISHI S, KATSUHARA M, ISHIGURO M, MURATA Y, YANO M. 2006a. A silicon transporter in rice[J]. *Nature.* 440(7084): 688-691.
- MA J F, YAMAJI N. 2006b. Silicon uptake and accumulation in higher plants[J]. *Trends in Plant Science.* 11(8): 392-397.
- MITANI N, MA J F, IWASHITA T. 2005. Identification of the silicon form in xylem sap of rice (*Oryza sativa* L.). *Plant and Cell*

- Physiology. 46(2): 279-283.
- MOTOMURA H, FUJII T, SUZUKI M. 2004. Silica deposition in relation to ageing of leaf tissues in *Sasa veitchii* (Carriere) Rehder (Poaceae: Bambusoideae) [J]. *Annals of Botany*. 93(3): 235-248.
- OPFERGELT S, CARDINAL D, HENRIET C, ANDRE L, DELVAUX B. 2006a. Silicon isotope fractionation between plant parts in banana: In situ vs. in vitro[J]. *Journal of Geochemical Exploration*. 88 (1-3 S): 224-227.
- OPFERGELT S, CARDINAL D, HENRIET C, ANDRE L, DELVAUX B. 2006b. Silicon isotopic fractionation by banana (*Musa spp.*) grown in a continuous nutrient flow device[J]. *Plant and Soil*. 285(1-2), 333-345.
- RAINS D W, EPSTEIN E, ZASOSKO R J, ASLAM M. 2006. Active silicon uptake by wheat[J]. *Plant and Soil*. 280: 223-228.
- RAVEN J A. 2003. Cycling silicon - the role of accumulation in plants - Commentary[J]. *New Phytologist*. 158(3): 419-421.
- REYNOLDS J H, VERHOOGEN J. 1953. Natural variations in the isotopic constitution of silicon[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 3: 224-234.
- REYNOLDS B C, FRANK M, HALLIDAY A N. 2006. Silicon isotope fractionation during nutrient utilization in the North Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*. 244(1-2): 431-443.
- ROVNER I. 1971. Potential of opal phytoliths for use in paleoecological reconstruction[J]. *Quaternary Research* 1(3): 343-359.
- SANGSTER A G, HODSON M J. 1986. Silica in higher plants[A]. In Everard, D. and O'Connor, M., editors, *Silicon Biogeochemistry*, 90-107, Chichester, UK. J. Wiley.
- SAUER D, SACCONI L, CONLEY D J, HERRMANN L, SOMMER M. 2006. Review of methodologies for extracting plant-available and amorphous Si from soils and aquatic sediments[J]. *Biogeochemistry* 80: 89-108.
- SCHRAGE N F, ALMKERMANN A, SALLA S, BURCHARD W, REIM M. 1996. Does the human cornea contain silicon[J]. *Graefe's Archive for Clinical and Experimental Ophthalmology*. 234 (S1): 106-109
- SCHWARZ K, MIME D B. 1972. Growth promoting effects of silicon in rats[J]. *Nature*. 239: 333-334.
- SONG T R, DING T P. 1990. A new probe on application of silicon isotopes composition ($\delta^{30}\text{Si}$) in siliceous rocks to sedimentary facies analysis[J]. *Chin. Sci. Bull.* 35: 761-766.
- SUN L, WU L H, DING T P, TIAN S H. 2008. Silicon isotope fractionation in rice plants, a experimental study on rice growth under hydroponic conditions[J]. *Plant and Soil*. 304(1-2): 291-300.
- TAKAHASHI E, OKUDA A. 1962. The characteristics of silicic acid uptake in paddy rice[J]. *J. Sci. Soil Manure Japan*. 33: 217-221.
- TAMAI K, MA J F. 2003. Characterization of silicon uptake by rice roots[J]. *New Phytologist*. 158(3): 431-436.
- TERJUNG W H, HAYES J T, JI H-Y, TODHUNTER P E, O'ROURKE P A. 1985. Potential Paddy Rice Yields for Rainfed and Irrigated Agriculture in China and Korea[J]. *Annals of the Association of American Geographers*. 75 (1): 83-101.
- TREGUER P, NELSON D M, Van BENKOM A J, DeMASTER D J, LEYNAERT A, QUEGUINER B. 1995. The silica balance in the world ocean: A reestimate[J]. *Science*. 268: 375-379.
- Van DYCK K, ROBBERECHT H, Van CAUWENBERGH R, Van VLASLAER V, DEELSTRA H. 2000. Indication of silicon essentiality in humans. Serum concentrations in Belgian children and adults, including pregnant women[J]. *Biological Trace Element Research*. 77 (1): 25-32.
- VARADACHARI C, BARMAN A K, GHOSH K. 1994. Weathering of silicate minerals by organic acids II. Nature of residual products[J]. *Geoderma*. 61(3-4): 251-268.
- WU S, DING T, MENG X, BAI L. 1997. Determination and geological implication of O-Si isotope of the sediment core in the CC area, the Pacific ocean[J]. *Chinese Science Bulletin*. 42: 1462-1465.
- XIAO X M, BOLES S, LIU J Y, ZHUANG D F, FROLKING S, LI C S, SALAS W, MOORE B. 2005. Mapping paddy rice agriculture in southern China using multi-temporal MODIS images[J]. *Remote Sensing of Environment*. 95(4): 480-492.
- YAMADA M, TOHNO Y, TOHNO S, UTSUMI M, MORIWAKE Y, YAMADA G. 2003. Silicon compatible with the height of human vertebral column[J]. *Biological Trace Element Research*. 95 (2): 113-121
- ZIEGLER K, CHADWICK O. A, BRZEZINSKI M A, KELLY E F. 2005. Natural variations of $\delta^{30}\text{Si}$ ratios during progressive basalt weathering, Hawaiian Islands[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 69 (19): 4597-4610.