Acta Scientiae Circumstantiae

郭庆军 陈同斌 杨军 等. 2011. 利用不同形态硫同位素组成辨识土壤污染过程的方法初探[J]. 环境科学学报 31(8): 1730–1735 Guo Q J, Chen T B, Yang J, *et al.* 2011. Using different facies of sulfur isotopic composition for tracing the process of soil pollution[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 31(8): 1730–1735

## 利用不同形态硫同位素组成辨识土壤污染过程的方 法初探

郭庆军<sup>1,\*</sup> 陈同斌<sup>1</sup>杨军<sup>1</sup>, Harald Strauss<sup>2</sup>, 雷梅<sup>1</sup>, 朱光旭<sup>1</sup>, 李艳梅<sup>1</sup>, 周小勇<sup>1</sup>

1. 中国科学院地理科学与资源研究所环境修复与资源工程室 北京 100101

2. Geologisch-Paläontologisches Institut , Westfälische Wilhelms-Universität Münster , 48148 Münster , Germany

收稿日期: 2010-12-14 修回日期: 2011-01-12 录用日期: 2011-01-13

摘要:本研究利用硫含量变化特征和不同形态硫同位素组成的变化规律,分析土壤硫源和迁移转化过程,辨识土壤污染过程.在北京市首钢烧 结厂和通州永乐店分别采集了2条土壤剖面.研究结果显示:首钢工业区土壤硫含量在0.01%和0.69%间变化,土壤全硫在0.001%和0.03% 间变化;工业区附近土壤样品可溶性硫酸盐硫同位素组成、硫化物硫同位素组成(CRS)分别在16.6%和31.3%之间和在7.6%到14.0%间变 化;而城郊土壤样品的可溶性硫酸盐硫同位素组成、硫化物硫同位素组成(CRS)在7.0%和9.2%之间和在-7.1%和5.8%。间变化,首钢工业 区和城郊土壤样品相差比较大.煤渣和燃煤排放的烟尘颗粒物、雨水、石膏溶解等可能是工业区土壤中不同形态硫主要的来源之一,而自然剖 面土壤中的不同形态硫同位素组成反映了自然演化的特征.雨水沉降和生物成因硫可能是其硫的主要来源.本研究为工业区环境质量评价和 了解环境污染硫来源、污染程度和范围等问题提供了依据.

关键词: 土壤; 不同形态硫; 硫同位素组成; 硫来源; 工业场地

文章编号: 0253-2468(2011) 08-1730-06 中图分类号: X53 文献标识码: A

# Using different facies of sulfur isotopic composition for tracing the process of soil pollution

GUO Qingjun<sup>1,\*</sup>, CHEN Tongbin<sup>1</sup>, YANG Jun<sup>1</sup>, Harald Strauss<sup>2</sup>, LEI Mei<sup>1</sup>, ZHU Guangxu<sup>1</sup>, LI Yanmei<sup>1</sup>, ZHOU Xiaoyong<sup>1</sup>

1. Center for Environmental Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101

**Abstract:** Different facies of sulfur abundance and sulfur isotopic composition are utilized for tracing its sources and identifying soil sulfur turnover. For sintering plant section soil samples , soil total sulfur contents are highly variable between 0.01% and 0.69%; Soluble sulfur isotopic compositions varied between  $16.6\%c \sim 31.3\%c$ ; chromium reducible sulfur (CRS) isotopic compositions varied between  $7.6\%c \sim 14.0\%c$ ; In the soil profile of Yongledian , considered to be the most natural and least polluted site , total sulfur abundances ranged from  $0.001\% \sim 0.03\%$ . Soluble sulfur isotopic compositions varied between  $7.0\%c \sim 9.2\%c$ ; CRS isotopic compositions varied between  $-7.1\%c \sim 5.8\%c$ .  $\delta^{34}$ S values from the sintering plant section disclosed that the sulfur sources are mainly from burning coal residue , soot particles , rain , gypsum dissolution and so on. The  $\delta^{34} S_{S0_4^2}$  values from the Yongledian section disclosed that topsoil and deep soil samples have not been polluted and retained the original natural characteristics , where the main sulfur sources are from rain and biological sulfur. The usefulness of stable isotope investigations of S compounds in soils provides a technology for tracing the sources of different facies of sulfur in soil and their environmental assessment.

Keywords: soils; different facies of sulfur; sulfur isotope; sulfur sources; industrial site

作者简介:郭庆军(1975—) 男 研究员 E-mail: guoqj@igsnrr.ac.cn; \* 通讯作者(责任作者)

Biography: GUO Qingjun (1975----), male, professor, E-mail: guoqj@igsnrr.ac.cn; \* Corresponding author

基金项目:中国科学院"百人计划"项目;德国洪堡基金会和北京市科技计划项目重大项目

Supported by the "One Hundred Person Project" of the Chinese Academy of Sciences and the Project of Alexander von Humboldt Foundation and the Beijing Science and Technology Project

#### 1 引言(Introduction)

改革开放以来,我国经济虽然有了长足发展, 但是由于传统的资源开发利用方式仍未根本转变, 一些地方生态环境日趋恶化,特别是污染场地产生 的大量废弃物、烟尘颗粒物、废气、废水等,通过大 气、地表径流和地下水等地表地质作用,造成了许 多污染场地附近的农田、生活区域、水流域的严重 污染.煤中硫化物燃烧和颗粒物严重影响了区域乃 至全球环境下硫的地球化学循环,这是全球、区域 和城市大气污染和酸沉降的主要原因. 自然界中硫 以多种形态存在,比如硫酸盐硫、硫化物硫、有机硫 等,它们的来源和迁移过程都不一样.不同形态硫 同位素组成能指示不同硫来源,也体现生物化学循 环中同位素的选择性(Krouse et al., 1992). 输入到 土壤的硫有几种可能的形式:①大气沉降(干湿); ② 母质同化; ③含硫化肥的输入; ④植物和动物的 残留物 (Krous et al. ,1992); ⑤煤渣和燃煤燃烧中 排放的烟尘颗粒物. 研究表明,除了浓度和来源的 暴露时间 (Krause et al., 1991; 1984; Legge et al., 1992)、植物覆盖的数量 (Krause *et al.*, 1989; Winner et al., 1981)、土壤的类型和结构(Krause et al., 1991; 1986)、土壤中的硫总量(Mayer, 1993) 和排水的情况等 (Krause et al., 1989) 是决定人类 活动硫进入土壤深度的主要决定因素(Krause et al., 1992). 研究显示,硫酸盐与土壤有强烈地联 系,渗入一个复杂的有机-无机土壤硫循环 (Stempvoort et al., 1992).

土壤保存了工业、农业和人类活动等信息.为 保障人民群众的生命安全和维护正常的生产建设 活动,防止环境污染事故发生,对污染企业场地进 行污染源分析和迁移扩散过程研究已变得越来越 紧迫.大气降水是地表水的主要来源,化石燃料燃 烧释放的 SO<sub>2</sub>等大量酸性气体会在地表水的硫酸盐 硫同位素组成上有所体现.测定某种环境多种形态 硫的稳定同位素组成,能够示踪物源及环境过程, 因此硫同位素已经成为环境科学研究的一种重要 方法和手段(Krouse et al., 1992; 洪业汤等,1993; Thompson et al., 1998; Chu et al., 2000; Xiao et al., 2003; Liu et al., 2008).本文将应用硫同位 素来示踪污染场地土壤剖面和地表水中不同形态 硫的来源、迁移过程,对比自然环境土壤剖面情况, 探讨硫同位素在环境污染辨识方面的指示意义.

#### 2 研究区和采样(Geographic setting and sampling)

研究区位于北京市石景山区的首钢工业区和 通州区的永乐店镇,地貌为洪冲积平原,气候为典 型的暖温带半湿润大陆性季风气候.北京首钢股份 有限公司创建于1919年,拥有从焦化、烧结、炼铁、 炼钢到轧材等生产线,成品钢材年生产能力在320 万 t 以上. 我们在首钢工业区的烧结厂附近采集了 土壤剖面(39°55′20.8″N,116°8′36.3″E) 从表层到 深部土壤,颜色从黑灰色和黑色变化到浅灰和褐 色 最终变化为黄色; 颗粒也由表层的黑色、褐色粗 粒 向下变为细粒 最后是粘土质黄土 北京市通州 永乐店镇位于北京的东南部,森林覆盖率高,是通 州区建设北京新城区所确定的"一城五镇双走廊" 的主要组成部分.我们在北京市通州永乐店采集了 自然土壤(39°38′47″N,116°46′48″E) 表层到35 cm 土是粗粒砂质褐色、黄色土,然后到深部逐渐变成 细粒砂质粘土质黄土.

2010年5月 在北京市采集了5个湖泊(积水 潭(39°56′45.2″N,116°22′37.2″E)、紫竹院(39°56′ 27.5″N,116°19′8.3″E)、颐和园(39°59′46.4″N, 116°16′46.6″E)、未名湖(39°59′42.3″N,116°18′ 35.4″E)、川洞园(39°56′21.2″N,116°14′2.7″E)等) 水样品各1个,每个样品5L.

3 分析方法(Analytical methods)

3.1 水样品分析

先用 0.45 μm 纤维素硝酸盐滤纸过滤水样品, 然后加入 BaCl<sub>2</sub>,沉淀水样品中的硫酸根离子为硫酸钡.

3.2 土壤样品可溶硫酸盐、黄铁矿硫和有机硫同位 素组成分析

① 黄铁矿硫同位素组成分析(Goldberg et al., 2007):加入 25% HCl 到自然风干 200 目的土壤样 品 溶解可溶硫酸盐、单硫化物等;然后采用 CrCl<sub>2</sub>作 为还原剂来还原黄铁矿;使用 Zn(CH<sub>3</sub> COOH)<sub>2</sub>和 AgNO<sub>3</sub>溶液,将生成的 H<sub>2</sub>S 最后转化为 Ag<sub>2</sub>S;②通 过以上分离所剩余的残余固体(只含有机硫:OBS) 与艾士卡(Eschkas)按比例混合置于马弗炉中,通过 热水过滤、盐酸作用、BaCl<sub>2</sub>溶液作用等一序列过程, 最终转化为 BaSO<sub>4</sub>;2)残余溶液(可溶的硫酸盐硫) 先用 0.45 $\mu$ m 硝酸盐滤纸过滤再加入 BaCl<sub>2</sub>来沉淀 硫酸根离子为硫酸钡.

最后 在德国明斯特大学使用 EA-ConFlo-IRMS

#### 测定硫酸钡和硫化银硫同位素组成.

- 4 结果 (Results)
- 4.1 首钢烧结厂土壤剖面硫分析
  全硫含量在 0.01% 和 0.69% 间变化(表 1,图
  1),在地表以下20~60cm,含量在0.15% 以上.不

同形态硫同位素组成随深度加深而逐渐减小(图 2).硫酸盐硫同位素组成在 16.6% ~ 31.3% 间变化 ( $\delta^{34}S_{SO_4^{2-},avg}$  = 22.5% ± 4.7% N = 10);硫化物硫同 位素组成在 7.6% ~ 14.0% 间变化( $\delta^{34}S_{CRS,avg}$  = 10.5% ± 2.2% N = 6);有机硫同位素组成是 2.8%.

衣   自诩烷结/ >	和迪州水ホ佔工堪刮岨万忻结米
-------------	----------------

Table 1 Content and sulfur isotopic composition of different facies of soil sulfur from Beijing soil profiles

首钢烧结厂土壤剖面硫分析								
样品	深度/cm	$\delta^{34}$ S( CRS)	$\delta^{34}$ S(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	$\delta^{34}$ S( OBS)	TS	$SO_4^2$		
1_0_2	0	11.7%	21.7%	无数值	0.257%	6744.33 × 10 <sup>-6</sup>		
1_1_2	- 10	无数值	31.3%	无数值	0.694%	20449.58 $\times 10^{-6}$		
1_2_2	- 20	9.4%	29.6%	2.8%	0.623%	$13864.61 \times 10^{-6}$		
1 – 3	- 30	9.9%	21.1%	无数值	0.042%	1040.73 $\times 10^{-6}$		
1 - 4	- 40	14.0%	22.0%	无数值	0.032%	$1327.06 \times 10^{-6}$		
1 – 5	- 50	无数值	24.0%	无数值	0.069%	1742.54 $\times 10^{-6}$		
1 - 6	- 60	7.6‰	20.5%	无数值	0.172%	4028.59 $\times 10^{-6}$		
1 - 7	- 70	10.3‰	19.4%	无数值	0.023%	516.34 $\times 10^{-6}$		
1 - 8	- 80	无数值	18.4%	无数值	0.012%	$469.51 \times 10^{-6}$		
1 - 9	- 90	无数值	16.6%	无数值	0.013%	$461.78 \times 10^{-6}$		
			永乐店土壤剖面硫分					
样品	深度/cm	$\delta^{34}$ S( CRS)	$\delta^{34}$ S(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	$\delta^{34}$ S( OBS)	TS	$SO_4^2$		
044 - 0	0	5.8%	7‰	无数值	0.016%	48.11 × 10 <sup>-6</sup>		
044 – 1	- 10	3.5%	9.2‰	无数值	0.027%	$333.95 \times 10^{-6}$		
044 - 2	- 20	无数值	无数值	无数值	0.005%			
044 - 3	- 30	5‰	7.2‰	无数值	0.012%	338.65 $\times 10^{-6}$		
044 - 4	- 40	4.5%	8.3%	5.6%	0.017%	418.74 $\times 10^{-6}$		
044 - 5	- 50	5.6%	无数值	无数值	0.022%	$68.97 \times 10^{-6}$		
044 - 6	- 60	1.1%	9.1‰	无数值	0.014%	$351.03 \times 10^{-6}$		
044 - 7	- 70	-7.1%	无数值	无数值	0.010%			
044 - 8	- 80	5‰	8.8%	无数值	0.017%	$344.95 \times 10^{-6}$		
044 – 9	- 90	无数值	8.2%	无数值	0.015%	205.19 × 10 $^{-6}$		
044 – 10	- 100	-4.3‰	无数值	无数值	0.018%	24. 17 $\times$ 10 $^{-6}$		
044 – 11	- 110	-0.5%	7.6‰	4.3%	0.018%	$231.59 \times 10^{-6}$		
044 – 12	- 120	-0.7%	8.1%	无数值	0.016%	57.04 $\times 10^{-6}$		
044 – 13	- 130	无数值	无数值	无数值	0.012%			
044 – 14	- 140	无数值	无数值	无数值	0.005%			
044 - 15	- 150	无数值	无数值	无数值	0.005%			
044 – 16	- 160	无数值	无数值	无数值	0.001%			
044 – 17	- 170	4.9%	7.2‰	无数值	0.007%	216.80 $\times 10^{-6}$		

注: 不同形态硫同位素组成以 VCDT( Vienna Canyon Diablo 陨石中之陨硫铁, 硫同位素国际标准) 计.

### 4.2 永乐店土壤剖面硫分析

全硫含量在 0.001% ~0.03% 间变化( 图 1). 不同形态硫同位素组成随深度增加而变化( 图 2) , 硫酸盐硫同位素组成在 7.0% ~9.2% 间变化  $\delta^{34}S_{so_{1}^{2}-ayg} = 8.1\% \pm 0.8\%$ , N = 10);硫化物硫同 位素组成在 – 7.1‰ ~ 5.8‰ 间变化( $\delta^{34}$ S<sub>CRS avg</sub> = 1.9‰ ±4.3‰ *N* = 12);有机硫同位素组成在4.3‰ 和 5.6‰间变化.

4.3 湖泊水的硫酸盐硫组成

同位素组成在 5.5‰~10.2‰间变化; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓



8 期



Fig. 1 Vertical distribution of soil total sulfur( TS) content for two profiles studied here







#### 表 2 北京湖泊水样分析结果

Table 2 Content and sulfate sulfur isotopic composition of lake water samples from Beijing

sumpies	nom beijing			
湖泊水	〈样品	$s^{34}s(P_{a}sO_{a})$	$\mathrm{SO}_4^2$	
采样地点	样品	$= 0.5(Ba50_4)$		
积水潭	JST24	8.2%	$63.8500 \times 10^{-6}$	
穿洞园	CDY 24	9.2%	216.9902 × 10 $^{-6}$	
紫竹园	ZZY24	5.5%	$87.7428 \times 10^{-6}$	
未名湖	WMH24	9.0%	$85.8364 \times 10^{-6}$	
颐和园	YHY24	7.5‰	47.7506 $\times 10^{-6}$	

#### 讨论 (Discussion) 5

同一个土壤样品中硫化物的硫同位素组成  $(\delta^{34}S_{CRS})$ 通常是比硫酸盐的硫同位素组成  $(\delta^{34}S_{so^{2}})$ 低(图2); $\delta^{34}S_{so^{2}}$ 和 $\delta^{34}S_{crs}$ 平行分布 这 反映硫化物黄铁矿是硫酸盐异化还原的产物,相对 亏损<sup>34</sup>S 而残余母体富集<sup>34</sup>S;随着深度加深 深部硫 酸盐含量降低,硫酸盐还原细菌作用降低, $\delta^{34}$ S<sub>so2</sub>- $-\delta^{34}S_{CRS}$ 减少 分馏减少  $\delta^{34}S_{SO^2}$ -和  $\delta^{34}S_{CRS}$ 值接近.

工业区的硫同位素组成可以与加拿大阿尔伯 塔的研究结果相比(Kraus et al., 1992): 阿尔伯塔 附近的酸气处理的操作  $SO_2$ 的排放导致  $\delta^{34}S$  达到 20%。,首钢土壤剖面有相似的结果:硫酸盐硫同位 素组成在 16.6‰和 31.3‰之间变化 表层土壤的值 甚至达到 31.3‰.

大气沉降、生物成因硫、石膏的溶解、含硫酸盐 化肥的输入、煤中硫化物矿物的氧化、植物、土壤有 机物的腐败脱硫等是土壤硫的来源.本研究工业区 土壤剖面表层的硫含量和硫同位素组成相对较高, 而永乐店土壤剖面表层的硫含量和硫同位素组成 相对较低(表1、2;图1~3),反映了不同土地类型 形态硫来源的差异.相对于原煤或烟气二氧化硫而 言(洪业汤等,1993;高连芬等,2005;周强,2007), 煤燃烧过程中,由于同位素分馏,排出的烟尘颗粒 物富集<sup>34</sup>S 重同位素, 硫同位素组成升高, 释放的 SO<sub>2</sub>气体相对富集<sup>32</sup>S 同位素组成降低. 来源于华北 的煤,有更低的硫浓度和更高的总硫同位素组成  $(\delta^{34}S_{ABR} = 3.7\%)$ ,而华南的煤有相反的结果 (δ<sup>34</sup>S<sub>总硫 avg</sub> = -0.3‰)(洪业汤等,1993;高连芬 等 2005;周强 2007),而总硫中有不同形态硫 ,其 中的硫酸盐硫同位素组成较总硫更富集<sup>34</sup>S δ<sup>34</sup>S<sub>so2</sub>-更高; 而硫化物硫富集<sup>32</sup>S  $\delta^{34}$ S<sub>CPS</sub>组成相对更负. 通 常 北京首钢工业区使用北方来源的煤中硫含量 低 硫同位素组成相对较高. 首钢工业区烧结厂样 品特别富集  ${}^{34}S$  高的  $\delta^{34}S$  值指示了不同形态硫的 来源,<sup>34</sup>S部分来自于雨水外,还有大量的<sup>34</sup>S来自于 其他来源:煤渣和燃煤燃烧过程中,有硫同位素的 分馏 排放的烟尘颗粒物富集<sup>34</sup>S,他们就近进入附 近的土壤中,可能导致工业区土壤样品硫酸盐硫同 位素组成较高(图3),而富集<sup>32</sup>S的SO<sub>2</sub>进入大气. 土壤平均硫同位素组成受到工业排放的影响,取决 于与工业硫发生地点的范围、距离和强度等因素. 烧结厂表层土壤的不同形态硫同位素组成有不同 程度的富集重 $\hat{\mathbf{m}}^{34}\mathbf{S}$ 的现象,混入比例和富集 $^{34}\mathbf{S}$ 的 比例随深度加深和距离越远逐渐减少和降低,土壤 的不同形态硫同位素组成也会随之降低. 本研究结 果显示 这些来源<sup>34</sup>S的渗入已影响到研究区地下1 m 处左右,也就是说污染可达地下1 m  $\delta^{34}$ S 随深度 加深和距离越远逐渐减少和降低.

图1 北京地区土壤剖面总硫含量分布图



#### 图 3 北京地区土壤剖面和湖泊样品 $SO_4^2 - 10^{34}S_{SO_4^2}$ - 对比图

Fig. 3 Cross-plot of  $\delta^{34}\,S_{SO_4^2}^{}-$  and  $SO_4^2^-$  ( ppm) for samples from lakes and sections studied here

2006 年北京雨水的硫酸盐含量在 986 × 10<sup>-6</sup>和 64.8×10<sup>-6</sup>间变化(Xu et al., 2009), 1994 年湖水 的硫同位素组成在 6% ~ 10% 间变化(储雪蕾, 2000).本研究的北京湖泊水硫酸盐含量和硫同位 素组成分别在 47.8 × 10<sup>-6</sup> ~ 216 × 10<sup>-6</sup>间和在 5.5% ~ 10.2% 间变化(2010年5月). 湖水的硫酸 盐含量和  $\delta^{34}S_{SO_{2}}$ - 与以上的研究结果相似(储雪蕾, 2000; Xu et al., 2009). 永乐店剖面 δ<sup>34</sup>S<sub>so2</sub>-(7.0‰ 和 9.2‰) 更接近北京雨水和湖水的硫酸盐硫同位 素组成,土壤的硫酸盐主要来源于雨水大气湿沉 降,也有来自生物成因硫酸盐还原细菌的作用和石 **膏的溶解. 不像首钢工业区剖面的硫同位素组成从** 表层向下同位素组成逐渐减小的变化趋势 ,永乐店 土壤剖面表层和深层土的不同形态硫同位素组成 接近 表示表层和深层土壤并没有受到污染,仍保 持原始自然的特性.  $\delta^{34}S_{so^2}$ - 和  $\delta^{34}S_{crs}$ 平行分布,也 反映硫化物黄铁矿是硫酸盐异化还原的产物,不同 组成的硫可能是由于动力学同位素分馏的影响或 涉及到化学和生物转换的同位素交换反应作用所 致(Krouse et al., 1992).

6 结论 (Conclusions)

工业成因产生的硫存在于土壤中,雨水、石膏 溶解、煤渣和燃煤燃烧中排放的烟尘颗粒物的沉降 可能是工业区主要的土壤硫酸盐、硫化物和有机硫 来源之一,较高的 $\delta^{34}S_{so_4^2}$ 值揭示了首钢剖面表层土 壤和深部土壤样品受到了影响,结果显示剖面附近 和深部的土壤也受到了不同程度的污染:这些来源 的 $^{34}S$ 的渗入已影响到地下1m处左右.而较低 $\delta^{34}S$ 值反映了永乐店剖面表层和深部土壤未受到污染, 硫酸盐主要来源于雨水大气沉降,也包括来自生物 成因硫、石膏溶解等来源;保持了自然土壤特性.硫 同位素组成分析可以作为探寻不同土地利用类型 土壤硫来源、影响范围和过程的有效方法之一.

责任作者简介: 郭庆军( 1975一) ,男 ,研究员、博士生导师 , 主要从事同位素地球化学和区域土壤环境质量研究.

参考文献( References):

- 储雪蕾.2000. 北京地区地表水的硫同位素组成与环境地球化学 [J]. 第四纪研究,20(1):87-97
- Chu X L. 2000. Sulfur isotopic compositions and environmental geochemistry of surface water in Beijing District [J]. Quaternary Sciences , 20(1): 87–97( in Chinese)
- 高连芬,刘桂建,Chou ChenLin *et al.* 2005. 中国煤中硫的地球化学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报 24(1):79-87
- Gao L F , Liu G J , Chou C L , et al. 2005. The study of sulfur geochemistry in Chinese coals [J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry 24(1):79–87( in Chinese)
- Goldberg T , Strauss H , Guo Q , et al. 2007. Reconstructing marine redox conditions for the Early Cambrian Yangtze Platform: evidence from biogenic sulphur and organic carbon isotopes [J]. Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol , 254: 175–193
- 洪业汤 朱泳煊 张鸿斌 等.1993. 燃煤过程硫同位素分馏效应及其 环境意义[J]. 环境科学学报 ,13(2):240-243
- Hong Y T , Zhu Y X , Zhang H B , *et al.* 1993. Fractionation of sulfur isotope during coal burning process and its environmental significance [J]. Acta Scientiae Circumstantiae ,13(2):240-243(in Chinese)
- Krouse H R. 1989. Stable Isotopes in Ecological Research//Rundel P W, Ehleringer J R, Nagy K A. Sulfur Isotope Studies of the Pedosphere and Biosphere [M]. New York: Springer–Verlag. 424–444
- Kouse H R , Grinenko V A. 1991. Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulfur in the Environment // Krouse H R , Stewart W B , Grinenko V A. Pedosphere and Biosphere [M]. Chichester: John Wiley and Sons. 267–306
- Krouse H R , Legge A H , Brown H M. 1984. Sulfur gas emissions in the boreal forest: the west Whitecourt case study V. Stable sulfur isotopes[J]. Water , Air and Soil Pollution , 22:321–347
- Krouse H R , Mayer B , Schoenau J. 1996. Application of stable isotope techniques to soil sulfur cycling// Boutton T W ,Yamasaki S I. Mass Spectrometry of Soils[M]. New York: Marcel Dekker. 247–284
- Krouse H R , Tabatabai M A. 1986. Stable sulfur isotopes// Tabatabai M A. Sulfur in Agriculture , Amer Soc Agron , Crop Sci Soc [M]. Amer Madison , Wisconsin , USA: Amer Soil Sci Soc. 160–205
- Legge A H , Krouse H R. 1992. An assessment of the environmental fate of industrial sulphur in a temperate pine forest ecosystem (Paper 1U22B.01) [C]. In: Critical Issues in the Global Environment , Ninth World Clean Air Congress Towards Year 2000. Vol. 5, 12

Liu C , Lang Y , Satake H ,et al. 2008. Identification of anthropogenic

and natural inputs of sulfate and chloride into the karstic ground water of Guiyang , SW China: Combined  $\delta^{37}$ Cl and  $\delta^{34}$ S Approach [J]. Environ Sci Technol ,42: 5421–5427

- Mayer B. 1993. Untersuchungen zur Isotopengeochemie des Schwefels in WaldbOden und neu gebildetem Grundwasser unter Wald, GSF-Bericht 2/93, GSF Forschungszentmm for Umwelt und Gesundheit, Institut für Hydrologie, Oberschleissheim, Germany
- Thompson A , Bottrell S. 1998. Sulfur isotopic investigation of a polluted raised bog and the uptake of pollutant sulfur by *Sphagnum* [J]. Environmental Pollution , 101: 201–207
- Van Stempvoort D R , Fritz P , Reardon E J. 1992. Sulfate dynamics in upland forest soils , central and southern Ontario , Canada: stable isotope evidence[J]. Applied Geochemistry ,7: 159–175

- Winner W E , Smith C L , Koch G W , et al. 1981. Rates of emission of H<sub>2</sub>S from plants and patterns of stable sulfur isotope fractionation [J]. Nature , 289: 672-673
- Xiao H , Liu C. 2002. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang , southwest China [J]. Atmos Environ , 36: 5121–5130
- Xu Z , Han G. 2009. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in Beijing , China [J]. Atmospheric Environment , 43: 1954–1961
- 周强.2007.中国煤中稳定同位素地球化学[J]. 质谱学报 28(增 刊):11-13
- Zhou Q. 2007. Stable isotope geochemistry in coal in China [J]. Mass Spectrometry ,28 ( Suppl) :11-13( in Chinese)