

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^{1,*} 陈同斌¹ 杨军¹ , Harald Strauss² 雷梅¹ 朱光旭¹ 李艳梅¹ 周小勇¹

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^{1,*} , CHEN Tongbin¹ , YANG Jun¹ , Harald Strauss² , LEI Mei¹ , ZHU Guangxu¹ , LI Yanmei¹ , ZHOU Xiaoyong¹

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

2. Institut für Geologie und Paläontologie , Westfälische Wilhelms-Universität Münster , Corrensstr. 24 , 48149 Münster , Germany

Received 14 December 2010;

received in revised form 12 January 2011;

accepted 13 January 2011

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‰ ~ 31.3‰ ; chromium reducible sulfur (CRS) isotopic compositions varied between 7.6‰ ~ 14.0‰ ; In the soil profile of Yongledian , considered to be the most natural and least polluted site , total sulfur abundances ranged from 0.001% ~ 0.03% . Soluble sulfur isotopic compositions varied between 7.0‰ ~ 9.2‰ ; CRS isotopic compositions varied between -7.1‰ ~ 5.8‰ . $\delta^{34}\text{S}$ 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 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 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

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

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

Biography: GUO Qingjun (1975—) , male , professor , E-mail: guojq@igsnnr.ac.cn; * **Corresponding author**

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(Krouse *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_2 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 and 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($39^\circ55'20.8''\text{N}$, $116^\circ8'36.3''\text{E}$),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($39^\circ38'47''\text{N}$, $116^\circ46'48''\text{E}$)。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($39^\circ56'45.2''\text{N}$, $116^\circ22'37.2''\text{E}$)、紫竹院($39^\circ56'27.5''\text{N}$, $116^\circ19'8.3''\text{E}$)、颐和园($39^\circ59'46.4''\text{N}$, $116^\circ16'46.6''\text{E}$)、未名湖($39^\circ59'42.3''\text{N}$, $116^\circ18'35.4''\text{E}$)、川洞园($39^\circ56'21.2''\text{N}$, $116^\circ14'2.7''\text{E}$)等)水样品各1个,每个样品5 L。

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_2 ,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_2 作为还原剂来还原黄铁矿;使用 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ 和 AgNO_3 溶液,将生成的 H_2S 最后转化为 Ag_2S ;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_2 溶液作用等一序列过程,最终转化为 BaSO_4 ;2)残余溶液(可溶的硫酸盐硫)先用0.45 μm 硝酸盐滤纸过滤再加入 BaCl_2 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 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}\text{-avg}} = 22.5\text{‰} \pm 4.7\text{‰}$, $N = 10$) ; 硫化物硫同位素组成在 7.6‰ ~ 14.0‰间变化 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS,avg}} = 10.5\text{‰} \pm 2.2\text{‰}$, $N = 6$) ; 有机硫同位素组成是 2.8‰.

表 1 首钢烧结厂和通州永乐店土壤剖面分析结果
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	$\delta^{34}\text{S}(\text{CRS})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{OBS})$	TS	SO_4^{2-}
1_0_2	0	11.7‰	21.7‰	无数值	0.257%	6744.33×10^{-6}
1_1_2	-10	无数值	31.3‰	无数值	0.694%	20449.58×10^{-6}
1_2_2	-20	9.4‰	29.6‰	2.8‰	0.623%	13864.61×10^{-6}
1-3	-30	9.9‰	21.1‰	无数值	0.042%	1040.73×10^{-6}
1-4	-40	14.0‰	22.0‰	无数值	0.032%	1327.06×10^{-6}
1-5	-50	无数值	24.0‰	无数值	0.069%	1742.54×10^{-6}
1-6	-60	7.6‰	20.5‰	无数值	0.172%	4028.59×10^{-6}
1-7	-70	10.3‰	19.4‰	无数值	0.023%	516.34×10^{-6}
1-8	-80	无数值	18.4‰	无数值	0.012%	469.51×10^{-6}
1-9	-90	无数值	16.6‰	无数值	0.013%	461.78×10^{-6}
永乐店土壤剖面硫分析						
样品	深度 /cm	$\delta^{34}\text{S}(\text{CRS})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{OBS})$	TS	SO_4^{2-}
044-0	0	5.8‰	7‰	无数值	0.016%	48.11×10^{-6}
044-1	-10	3.5‰	9.2‰	无数值	0.027%	333.95×10^{-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%	338.65×10^{-6}
044-4	-40	4.5‰	8.3‰	5.6‰	0.017%	418.74×10^{-6}
044-5	-50	5.6‰	无数值	无数值	0.022%	68.97×10^{-6}
044-6	-60	1.1‰	9.1‰	无数值	0.014%	351.03×10^{-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%	344.95×10^{-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%	24.17×10^{-6}
044-11	-110	-0.5‰	7.6‰	4.3‰	0.018%	231.59×10^{-6}
044-12	-120	-0.7‰	8.1‰	无数值	0.016%	57.04×10^{-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%	216.80×10^{-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 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}\text{-avg}} = 8.1\text{‰} \pm 0.8\text{‰}$, $N = 10$) ; 硫化物硫同位素组成在 - 7.1‰ ~ 5.8‰间变化 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS,avg}} = 1.9\text{‰} \pm 4.3\text{‰}$, $N = 12$) ; 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_4^{2-} 浓

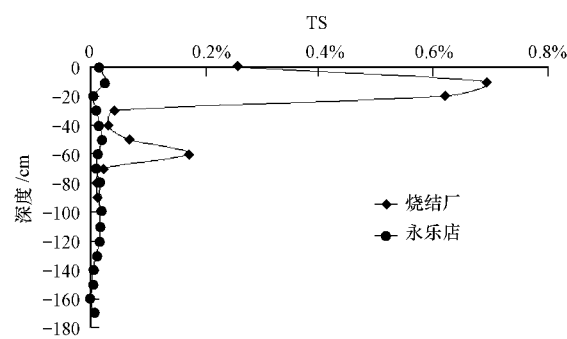


图1 北京地区土壤剖面总硫含量分布图

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

度在 47.8×10^{-6} 和 216×10^{-6} 间变化(图2,表2).

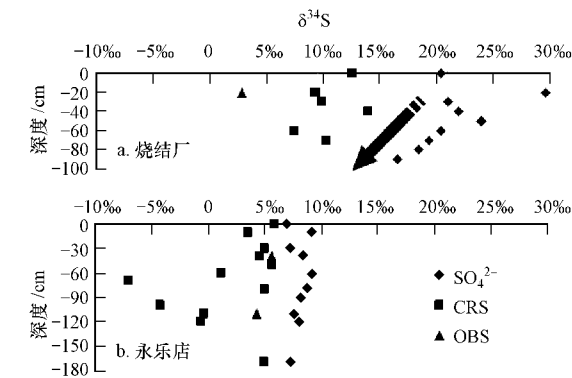


图2 北京地区土壤剖面不同形态硫同位素组成分布图

Fig. 2 Vertical distribution of different facies of soil sulfur isotopic composition ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{OBS}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$) 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

湖泊水样品		$\delta^{34}\text{S}(\text{BaSO}_4)$	SO_4^{2-}
采样地点	样品		
积水潭	JST24	8.2‰	63.8500×10^{-6}
穿洞园	CDY 24	9.2‰	216.9902×10^{-6}
紫竹园	ZZY24	5.5‰	87.7428×10^{-6}
未名湖	WMH24	9.0‰	85.8364×10^{-6}
颐和园	YHY24	7.5‰	47.7506×10^{-6}

5 讨论 (Discussion)

同一个土壤样品中硫化物的硫同位素组成 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$) 通常是比硫酸盐的硫同位素组成 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$) 低 (图2); $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ 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 ^{34}S , 而残余母体富集 ^{34}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, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ 减少, 分馏减少, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ 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 $\delta^{34}\text{S}$ 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 ^{34}S 重同位素, 硫同位素组成升高, 释放的 SO_2 气体相对富集 ^{32}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 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{总硫, avg}} = 3.7‰$), 而华南的煤有相反的结果 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{总硫, avg}} = -0.3‰$) (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 ^{34}S , $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 更高; 而硫化物硫富集 ^{32}S , $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ 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 $\delta^{34}\text{S}$ 值指示了不同形态硫的来源, ^{34}S 部分来自于雨水外, 还有大量的 ^{34}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 ^{34}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 ^{32}S 的 SO_2 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硫 ^{34}S 的现象, 混入比例和富集 ^{34}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 ^{34}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, $\delta^{34}\text{S}$ 随深度加深和距离越远逐渐减少和降低.

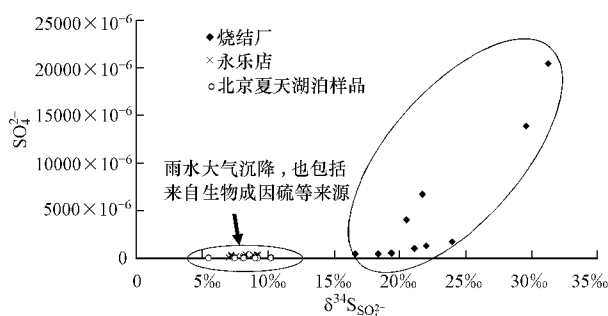


图3 北京地区土壤剖面和湖泊样品 SO_4^{2-} 和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 对比图

Fig. 3 Cross-plot of $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 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^{-6} 和 64.8×10^{-6} 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^{-6} ~ 216×10^{-6} 间和在 5.5‰ ~ 10.2‰ 间变化 (2010 年 5 月). 湖水的硫酸盐含量和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 与以上的研究结果相似 (储雪蕾, 2000; Xu *et al.*, 2009). 永乐店剖面 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ (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. $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CRS}}$ 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 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$ 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 1 m 处左右. 而较低 $\delta^{34}\text{S}$ 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—), 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, 朱泳煌, 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
- Krouse 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 $\delta^{37}\text{Cl}$ and $\delta^{34}\text{S}$ Approach [J]. *Environ Sci Technol* ,42: 5421-5427
- Mayer B. 1993. Untersuchungen zur Isotopengeochemie des Schwefels in Waldböden und neu gebildetem Grundwasser unter Wald , GSF-Bericht 2/93 , GSF Forschungszentrum für 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_2S 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)