

我国酸沉降地区硫源的硫同位素组成研究

胡菲菲, 张 良

(东华理工大学放射性地质与勘探技术国防重点学科实验室, 江西 南昌 330013)

摘要:我国同世界大部分地区的酸雨类型一致,均为典型的硫酸型酸雨,因此硫同位素组成是示踪酸雨来源的重要手段。在前人研究的基础上,对酸雨硫同位素组成研究的思路 and 实验方法进行综述,重点介绍燃煤过程中硫同位素的分馏效应和大气 SO_2 、气溶胶、大气降水、苔藓和小麦等植物中的硫同位素组成等,对环境地球化学的研究具有重要意义。

关键词:酸沉降;硫源;硫同位素组成;植物

中图分类号:P597+.2;P66;X517

文献标识码:A

文章编号:1674-3636(2013)04-0675-06

0 引 言

硫的原子序数为 16,相对原子量为 32.06,在自然界中以 4 种稳定同位素的形式存在,分别是 ^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S 、 ^{36}S ,它们的相对丰度依次为 94.941%、0.769%、4.273%、0.012% (陈岳龙, 2005)。在地球化学研究中,一般考虑分布最广泛的 ^{32}S 和 ^{34}S 这 2 种同位素的比值,研究中通常用 $\delta^{34}\text{S}$ 表示。稳定硫同位素示踪技术在分析大气中硫的多种来源、分布和传输以及定量评估人为活动释放硫和天然生物硫对大气环境质量的相对贡献和影响方面起了非常重要的作用。

1 酸雨研究概述

国内外学者对酸雨的研究已取得了许多重要进展。(1) 酸雨的分布。世界最严重的三大酸雨区分布在西欧、北美和东南亚。欧洲酸雨较突出的国家是瑞典和挪威(刘萍, 2012)。中国的酸雨重灾区主要分布在西南、华南与长江中下游地区(张丽芬等, 2006)。(2) 酸雨的类型。通过对酸雨的化学成分以及酸雨的成因进行分析后认为,世界上大部分地区的酸雨都是硫酸型酸雨(Mouli et al, 2005; Safai et al, 2004),我国也大多属于典型的硫酸型。因

此,硫同位素组成是示踪酸雨来源的重要手段(徐义刚等, 2001; 张丽芬等, 2006; Fujita et al, 2000)。(3) 酸雨硫同位素示踪研究。Savoie 等(1989)指出,大气降水中硫酸盐的主要来源因地域不同也会出现差异,在沿海地区以海源硫酸盐为主,而重工业地区雨水的硫酸盐则主要来自工业排放的 SO_2 。张鸿斌等(2002)对华南地区大气降水硫同位素组成的研究结果表明,大气降水的硫同位素组成只与污染硫源有关,与降水量等没有直接的相关性。(4) 酸雨的环境效应。酸雨对土壤的破坏往往是不可逆的,在若干年后才显示出土壤的酸化、板结现象(闫百瑞等, 2011)。陈启红等(2011)在研究中指出,酸雨对农作物产生直接作用,影响农作物的产量和质量。此外,水体、森林、建筑、名胜古迹等均会受到酸雨的影响和破坏。(5) 酸雨的防治。许多学者针对酸雨导致土壤酸化对农作物的影响、酸雨对金属与名胜古迹的腐蚀机理等进行了模拟研究,并提出了许多相应的防治对策(余苹中等, 2004; 王代长等, 2004; Menz et al, 2004)。

2 采样与实验方法介绍

2.1 样品采集及实验预处理

在研究区域内设置一定数量具有代表性的采样点,针对不同的研究目的,采集相应类型的样品。如

收稿日期:2013-04-17;修回日期:2013-05-06;编辑:陆李萍

作者简介:胡菲菲(1988—),女,硕士研究生,研究方向为环境地球化学, E-mail:13340113133@163.com

收集大气降水、气溶胶、河流水样、土壤、植物(苔藓、小麦、油菜等)样品、煤和重油及其燃烧产物等。对收集到的样品进行拍照、观测并记录其特征。

为获得足够供质谱分析用的稳定硫同位素样品,以精确地研究酸雨中硫同位素组成变化,在采集样品的过程中,需注意一定的原则。如雨水样品以1个降水过程计算,即以1天或近几天的雨水组合成1个测试样品。所有水样都经0.45 μm的滤膜过滤后储存于聚氯乙烯瓶中。为配合雨水样品的硫同位素分析,结合实际需求,有时候还需要监测如雨水的pH值、降雨量及气候情况等。

一般情况下,大气中的SO₂采用氧化铅挂片吸收;大气中气溶胶样品通过大容量气体采样器(如KB-120)收集;工业用煤及其燃烧产物SO₂气体和固体颗粒物样品,均按不同季节系统采集样品(张鸿斌等,1995)。需要指出的是,所有采集到的新鲜植物样品(如苔藓、油菜等)需用干净自封袋保存,回到室内先自然晾干,然后用镊子、刷子等去除附着在植物表面的尘土、泥沙等杂物,用超纯水反复冲洗以达到彻底去除杂物的目的。接着放入电热鼓风干燥箱中,调至75℃,烘干24h后取出样品,用粉碎机粉碎样品,再过0.15 mm(100目)筛,用称量纸包好后放入密封的玻璃瓶中。

2.2 实验方法

硫同位素组成采用质谱仪进行测定,其结果通常用相对于国际标准CDT的千分差δ值来表示,δ值被定义为: $\delta^{34}\text{S}(\times 10^{-3}) = (R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \times 1\,000$,其中, $R_{\text{样品}}$ 、 $R_{\text{标准}}$ 分别为样品与标准相对应的同位素比值。

根据样品的类型,需采用不同的方法制备实验试样,将得到的样品用不同的物理化学方法转变成BaSO₄固体,然后在高真空样品制备系统中转化成适于同位素分析的SO₂气体。

大气降水硫同位素组成的测定采用阴离子交换法。首先将收集到的水样经滤膜过滤去掉不溶成分,再取1 L水样在电热炉上低温浓缩,用稀盐酸溶液调节pH值在3.00左右,加入足量的BaCl₂溶液,充分振荡产生白色的BaSO₄沉淀,煮沸后静置过夜陈化,次日将沉淀离心分离,干燥后得到纯净的BaSO₄固体,储存于干燥器中(储雪蕾,2000)。

植物样品采用艾氏卡分离并转化为BaSO₄的方法制备。实验原理为:将样品与艾氏卡试剂按一

定的比例混合,放入马弗炉中高温燃烧。燃烧过程中,将样品中的各种无机硫和有机硫全部转化为SO₂和部分SO₃,之后与MgO、NaCO₃发生反应,生成MgSO₄和Na₂SO₄,在此基础上加入BaCl₂溶液,将SO₄²⁻全部转化成BaSO₄沉淀。干燥后得到纯净的BaSO₄固体,储存于干燥器中以待测定。可用FlashEA-MAT 253连续流质谱仪测试其硫同位素组成。

土壤样品则需要先通过化学方法萃取土壤中的硫酸盐,用离子色谱测试萃取溶液中的SO₄²⁻离子浓度,通过阴离子交换方法来富集和提取其中的SO₄²⁻离子,并转变成BaSO₄固体,然后再通过FlashEA-MAT 253连续流质谱仪测试其硫同位素组成。

3 大气中硫的主要来源

大气中的硫主要来自4个方面:人类活动产生的SO₂,生物作用产生的DMS(二甲基硫化合物)和H₂S,海洋产生的硫酸盐气溶胶,火山喷发释放出的SO₂等气体(郭照冰等,2010)。而大气中形成酸雨的硫主要来源于人为成因硫和天然生物硫,部分地区还会受到远距离传输硫和海雾硫的影响。

人类活动产生的硫是导致大气环境酸化的主要来源。煤和石油中含有一定量的硫,煤与石油燃烧后产生大量的SO_x(主要是SO₂)进入大气中,是大气酸沉降硫和酸的主要来源。

生物作用产生的硫主要有2个方面:一是水生环境(海洋、湖泊、河流、沼泽、湿地等)里微生物通过还原作用会排放硫;二是由陆地动、植物组织中的含硫物质经生物作用分解而生成,主要以H₂S等形式释放出来(张丽芬等,2006)。生物硫源普遍富集轻硫同位素,δ³⁴S值分布区都呈负值或高负值(Cahoun et al,1991)。

其次,远距离传输硫也是形成酸雨的硫源之一。部分地区由于受气流控制,大气降水的δ³⁴S受到来自气流方向带有明显标识特征硫源的影响,从而使区域上空的云水大面积酸化,形成酸雨。远距离传输硫在冬季贡献较为突出,12月份高达43%(张鸿斌等,1995)。

除了人为成因硫、天然生物硫以及远距离传输硫之外,海雾硫的影响也不可忽视。大气污染物与

雾滴相互作用不仅污染大气,还能转化为酸雾,成为导致酸雨形成的原因之一。如华南珠江三角洲和湘桂走廊及其周边地区,全年之中海雾硫对于酸雨的贡献一般在 10% 左右(张鸿斌等,2002)。

4 多介质中的硫同位素组成研究

4.1 煤的硫同位素组成及燃煤过程硫同位素分馏效应

煤燃烧过程中释放的 SO_2 和固体颗粒物严重地扰动了硫的自然环境地球化学循环,是全球大气污染和酸沉降的重要原因,也是定量研究酸雨硫源的基础。

综合对比我国 15 个省区煤的硫同位素组成和硫含量测定数据,洪业汤等(1992)研究指出,中国北方煤以相对高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和低的含硫量为特征,而南方煤则以相对低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和高的含硫量为特征。我国主要煤矿的煤含硫量偏高,大多在 0.31% ~ 6.02% 之间,平均值约为 1.22%,但不同地区产出的煤,其含硫量也存在很大的差异,而这种煤含硫量的地域性差异,与大气污染和酸沉降的区域性特征有一定的联系。

张鸿斌等(1995)对广州地区煤燃烧过程中硫同位素分馏进行了研究,结果表明,煤在燃烧过程中有明显的硫同位素分馏效应。由于同位素动力效应,燃煤释放的气体产物 SO_2 总是比原煤相对富集轻硫同位素 ^{32}S ;而另一种燃烧产物固体颗粒物则比原煤相对富集重硫同位素 ^{34}S 。倪建宇等(1999)对燃煤硫同位素分馏规律进行了研究,得到了相同的结果。上述规律证明燃煤将产生 2 种带有不同硫同位素组成标记的污染物,它们以不同方式参与全球环境地球化学循环,而它们所带不同的同位素组成标记,为识别它们的来源和跟踪它们的运动提供了依据。

另外,重油含硫量远高于煤炭,油燃烧过程中 90% 的硫以 SO_2 的形式污染大气,也是导致酸雨形成的重要硫源之一。张鸿斌等(1995)对广州地区重油燃烧过程中硫同位素分馏也进行了研究,结果表明,重油在燃烧过程中有明显类似于煤的硫同位素分馏效应,其燃烧产物 SO_2 气体富集轻硫同位素,而固体颗粒物富集重硫同位素。

4.2 大气中 SO_2 和气溶胶的硫同位素组成

气态污染物和气溶胶硫酸盐是导致大气环境酸化、加剧酸沉降污染的重要因素,也是降水中酸和硫的主要来源。硫酸盐是大气中的主要气溶胶粒子之一,能够在大气粒子表面沉淀或者通过气-粒转化过程形成气溶胶粒子,引起酸雨污染(张苗云等,2011)。

目前,国内外许多学者针对大气 SO_2 和气溶胶的硫同位素组成已做了一定的研究工作。洪业汤等(1990)、刘广深等(1996)和张鸿斌等(1995,2002)分别对贵阳地区和华南的部分地区大气 SO_2 和气溶胶的硫同位素进行了分析测定;张苗云等(2011)对浙江中部地区 2005 年大气中的 SO_2 和气溶胶硫同位素组成进行了研究,结果显示气溶胶的 $\delta^{34}\text{S}$ 值全部大于相应的大气的 SO_2 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,这种现象与燃煤硫同位素分馏规律相符合,即燃煤释放出的 SO_2 总是比原煤相对富集轻硫同位素,而释放出的颗粒物总是比原煤相对富集重硫同位素(洪业汤等,1992,1993)。

4.3 大气降水中硫同位素的组成特征

(1) 大气降水过程对大气中 SO_2 和颗粒物中硫的洗脱作用是硫进入雨水的重要途径。姚文辉等(2003)对衡阳市大气硫同位素组成的监测结果表明,大气降水中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与降水量没有相关性;张鸿斌等(2002)对华南地区大气降水硫同位素组成的研究结果也表明,降水中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与降水量以及雨水中的 SO_4^{2-} 含量都没有相关性。在雨水洗脱 SO_2 的过程中未见有硫同位素分馏效应。说明大气降水的硫同位素组成只与污染硫源有关,与降水量等没有直接关系。

(2) 我国大气降水的硫同位素组成在空间上具有明显的区域分异特征。这一特征主要与各地区使用的化石燃料有关,不同地区化石燃料的硫同位素组成有很大的差异。北方煤以相对高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和低的含硫量为特征,而南方煤则以相对低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和高的含硫量为特征。

洪业汤等(1994)对我国大气降水的硫同位素组成特征进行了研究,认为我国长江以南地区大气降水以富集轻硫同位素 ^{32}S 为特征,而长江以北地区则以相对富集重硫同位素 ^{34}S 为特征。后来许多学者称之为“以长江为界的大气降水硫同位素南北区域分异理论”。

张鸿斌等(1995)对广州地区酸雨的硫同位素组成特征进行了研究。结果表明,广州地区7个采样点收集的雨水样,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围在 $-3.9 \times 10^{-3} \sim 14 \times 10^{-3}$ 之间,平均值为 4×10^{-3} ,主要为大于0的正值。这个结果明显不符合洪业汤等提出的“南北区域分异理论”。同时,姚文辉等(2003)对衡阳大气硫同位素组成进行了分析,也发现在监测期的11个月里,衡阳大气降水中重硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值全部为正,年加权均值为 6.12×10^{-3} 。这与我国西南贵阳地区大气降水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要为负值截然不同,表明大气降水中硫同位素组成具有明显的区域特征。此外,乐淑葵等(2007)对南昌市2006年雨水的硫同位素组成特征进行了研究,数据显示,南昌市大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值有正有负,年均值为正值。这些地区的研究结果说明,以长江为界的大气降水硫同位素南北区域分异理论并不能完全适用于所有地区。

(3)不同的酸沉降地区,其大气降水的硫同位素组成表现出不同的季节性变化。如肖红伟等(2011)对贵阳地区大气降水进行了监测,发现其大气降水中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值夏季偏负,冬季偏正,表现出显著的季节性变化。广州地区大气降水中硫同位素组成也具有规律的波动性,其春季和夏初季节 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏重,而秋、冬季节 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏轻,其中5月份 $\delta^{34}\text{S}$ 的月平均值为 6.59×10^{-3} ,为全年的最大值。但12月份出现最小平均值 -3.9×10^{-3} ,这一情况不同于贵阳、衡阳等其他酸沉降地区(张鸿斌等,1995)。

通过对比推测,生物成因硫是造成这种季节性变化以及区域差异的重要原因。生物硫源普遍富集轻硫同位素, $\delta^{34}\text{S}$ 值分布区都呈负值。广州地区除人为成因硫外,生物硫贡献突出,如9月份高达71%,超过当月人为硫的贡献率,因此秋、冬季节相对春季 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏轻。而衡阳地区夏季温度高,生物成因硫的排放量远远大于冬季,因此大气降水 $\delta^{34}\text{S}$ 值表现出冬高夏低的特征。除生物硫的影响外,不同地域可能还受到大气环流的影响,造成大气降水的硫同位素组成表现出不同的波动规律。

4.4 植物的硫同位素组成研究

目前,利用苔藓指示大气硫污染的研究工作已在我国展开,苔藓和地衣能有效地吸收大气中的硫,尤其是石生苔藓还能不受基质的干扰,只从大气中

吸收硫,而且在硫的吸收和迁移过程中同位素分馏比较小。因此,苔藓和地衣可以作为大气硫沉降的监测植物(Nriagu et al, 1992; Liu et al, 2009)。

贵阳和南昌地区相同时间内采集的大气雨水和苔藓样品,其硫同位素组成一致,说明苔藓硫同位素组成可以替代雨水硫同位素组成。

利用苔藓植物的硫同位素信息一方面可以示踪区域内硫污染源的变化,另一方面能够反应大气污染对苔藓组织的影响以及苔藓植物对大气硫的吸收情况(Nriagu et al, 1991)。Xiao等(2010)对苔藓组织进行稳定硫同位素分析,探讨城市、乡村和山区大气硫沉降的主要硫源,研究表明在城市地区大气硫沉降的主要源于本地煤的燃烧,而乡村地区硫的主要来源是生物质的燃烧。Case等(1980)利用硫同位素示踪法研究表明,炼油厂下风向的苔藓的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与炼油厂释放的 SO_2 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近,而上风向以及更偏远地方的苔藓的 $\delta^{34}\text{S}$ 值则相对更低,说明受风向的影响,植物受大气中 SO_2 的影响程度不同。Yun等(2010)通过研究加拿大CBC炼油厂附近的地衣*Alectoria sarmentosa*,指出地衣的新嫩部位具有较低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和较高的S浓度,而根部具有较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和较低的S浓度,这与CBC炼油厂附近大气中不断增强的低 $\delta^{34}\text{S}$ 值与人为硫的影响相一致,这种影响贯穿地衣的整个生长周期,从而导致 $\delta^{34}\text{S}$ 值随时间不断减小。Wadleigh等(1999)通过监测加拿大纽芬兰地区的地衣硫同位素的空间分布,发现该地区受海盐硫酸盐和当地人为硫源的影响比较大,而受加拿大内陆长距离迁移的硫酸盐的影响较小。

Zhao等(2001, 2003)研究数据显示,小麦、油菜等农作物中含有较高的硫质量分数(一般 $>1.0 \text{ g/kg}$),现有的分析测试手段足以精确地测定这些农作物样品的硫同位素组成(Monaghan et al, 1992; Yun et al, 2004)。英国小麦样品的硫同位素组成研究结果显示,小麦的 $\delta^{34}\text{S}$ 值从1845年的 $6 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3}$ 减少到20世纪70年代的 $-2 \times 10^{-3} \sim -5 \times 10^{-3}$;之后,随着 SO_2 排放量的减少,小麦的 $\delta^{34}\text{S}$ 值又回升到 $0.5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$ (Zhao et al, 2003),这说明酸雨区小麦的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与酸雨存在密切的关系。油菜是一种维管束植物,其对硫的需求主要来自土壤和大气硫沉降,研究油菜各组织的硫含量和硫同位素组成之间的关系,可以为解释大气

硫源提供一定的依据。

5 结 论

大气酸沉降给地球生态环境和人类社会经济带来了严重的影响和破坏。稳定硫同位素示踪技术在环境中的应用十分广泛,对于寻找酸雨硫源具有重要意义。

煤和石油等化石燃料的含硫量存在地域性差异,导致大气酸沉降也呈现出区域性特征,燃烧过程中显著的硫同位素分馏效应为示踪硫源提供了依据,其燃烧产物(SO_2 和固体颗粒物)成为酸雨最主要的硫源。我国南北地区的大气降水的硫同位素组成存在地域差异,而且各地区酸雨的硫同位素组成也表现出季节性的变化规律。这不仅与化石燃料的含硫量大小有关,与大气环流带来的远距离传输硫也有一定关系,沿海地区还要考虑海洋产生的硫酸盐气溶胶的影响。大气中的 SO_2 通过大气降水洗脱过程进入雨水,其硫同位素组成只与污染源有关,与降水量没有明显相关性。目前研究治理酸雨的措施主要聚焦在减少 SO_2 排放量和改善生产技术上,但是其他硫源对酸雨的贡献也不容忽视。因此,从其他硫源入手探索酸雨防治对策的研究仍是个盲点,有待于日后进行系统研究。

近些年,许多研究人员致力于探讨不同生长期植物的硫同位素组成与酸雨的关系,这是酸雨研究领域取得的又一进展。植物组织中的硫主要来自于土壤和大气硫沉降两方面,植物组织在吸收、运输、储存和利用硫元素的过程中,会发生同位素分馏效应,而且土壤硫的吸收能力会影响植物的生理成长,这就使得植物通过营养器官吸收大气硫出现了干扰。因此,在选择植物组织记录大气硫的变化规律时,要充分考虑各方面干扰因素,选取适当的指示植物或农作物。

参考文献:

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]. 第四纪地质, 20(1): 87-97.
陈岳龙. 2005. 同位素地质年代学与地球化学[M]. 北京: 地质出版社.
陈启红, 黄艳飞. 2011. 酸雨的危害及防治[J]. 吉林农业: 学术版, (5): 244-245.

郭照冰, 董琼元, 陈天, 等. 2010. 硫稳定同位素对环境污染物的示踪[J]. 南京信息工程大学学报: 自然科学版, 2(5): 426-430.
洪业汤, 张鸿斌, 朱泳焯, 等. 1990. 西南酸雨来源的稳定硫同位素研究[R]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
洪业汤, 张鸿斌, 朱泳焯, 等. 1992. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程的硫同位素分馏[J]. 中国科学: 化学, 37(8): 868-873.
洪业汤, 朱泳焯, 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.
洪业汤, 张鸿斌, 朱泳焯, 等. 1994. 中国大气降水的硫同位素组成特征[J]. 自然科学进展, 4(6): 741-745.
刘广深, 洪业汤. 1996. 用稳定同位素方法探讨大气颗粒物中硫的来源[J]. 中国环境科学, 16(6): 426-429.
乐淑葵, 潘家永, 陈益平, 等. 2007. 南昌市雨水和湖水硫同位素特征的研究[J]. 地球与环境, 35(4): 297-302.
刘萍. 2012. 江西省酸雨的氢、氧、硫同位素特征及成因探讨[D]. 南昌: 东华理工大学.
倪建宇, 洪业汤. 1999. 贵州晚二叠世煤中硫同位素的组成特征[J]. 地质地球化学, 27(2): 63-69.
王代长, 蒋新, 贺纪正, 等. 2004. 模拟酸雨对阳离子在土体内迁移的影响[J]. 地球化学, 33(1): 46-52.
徐义刚, 周光益, 吴仲民, 等. 2001. 广州市典型森林区酸雨的化学组成、季节变化及其成因探讨[J]. 生态学报, 21(11): 1775-1781.
肖红伟, 肖化云, 龙爱民, 等. 2011. 贵阳大气降水硫同位素地球化学特征[J]. 地球化学, 40(6): 559-565.
姚文辉, 刘坚, 姚伟新, 等. 2003. 衡阳大气硫同位素组成环境意义的研究[J]. 环境科学研究, 16(3): 3-5, 26.
余苹中, 廖柏寒, 宋稳成, 等. 2004. 模拟酸雨和Cd对小白菜四季豆生理生化特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 23(1): 43-46.
闫百瑞, 王永平. 2011. 酸雨的危害及其控制浅析[J]. 北方环境, 23(3): 74-76.
张鸿斌, 陈毓蔚, 刘德平. 1995. 广州地区酸雨硫源的硫同位素示踪研究[J]. 地球化学, 24(增刊1): 126-133.
张鸿斌, 胡霏琴, 卢承祖. 2002. 华南地区酸沉降的硫同位素组成及其环境意义[J]. 中国环境科学, 22(2): 165-169.
张丽芬, 张树明, 潘家永. 2006. 酸雨的硫源及其硫同位素示踪综述[J]. 地球与环境, 34(1): 65-69.
张苗云, 王世杰, 马国强, 等. 2011. 大气环境的硫同位素组成及示踪研究[J]. 中国科学: 地球科学, 41(2): 216-224.
CASE J W, KROUSE H R. 1980. Variations in sulfur content and stable isotopic composition of vegetation near a SO_2 source at Fox Creek, Alberta, Canada [J]. Oecologia,

- 44:248–257.
- FUJITA S, TAKAHASHI A, WENG J H, et al. 2000. Precipitation chemistry in East Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 34(4):525–537.
- LIU XUEYAN, XIAO HUAYON, LIU CONGQIANG, et al. 2009. Assessment of atmospheric sulfur with the epilithic moss *Haplcladium microphyllum*; evidences from tissue sulfur and delta ^{34}S analysis [J]. *Environment Pollution*, 157(7):2066–2071.
- MONAGHAN J M, SCRIMGEOUR C M, STEIN W M, et al. 1999. Sulfur accumulation and redistribution in wheat (*Triticum aestivum*): a study using stable sulfur isotope ratios as a tracer system [J]. *Plant Cell and Environment*, 22(7):831–839.
- MENZ F C, SEIP H M. 2004. Acid rain in Europe and the United States; an update [J]. *Environmental Science & Policy*, 7(4):253–265.
- MOULI P C, MOHAN S V, REDDY S J. 2005. Rainwater chemistry at a regional representative urban site; influence of terrestrial sources on ionic composition [J]. *Atmospheric Environment*, 39(6):999–1008.
- NRIAGU J O, COKER R D, BARRIE L A. 1991. Origin of sulfur in Canadian Arctic haze from isotope measurements [J]. *Nature*, 349:142–145.
- NRIAGU J O, GLOOSCHENKO W A. 1992. Isotopic composition of sulfur in mosses across Canada [J]. *Environmental Science and Technology*, 26:85–86.
- SAVOIE D L, PROSPERO J M. 1989. Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulfate over the Pacific Ocean [J]. *Nature*, 339:685–686.
- SAFAI P D, RAO P S P, MORNIN G A, et al. 2004. Chemical composition of precipitation during 1984–2002 at Pune, India [J]. *Atmospheric Environment*, 38(12):1705–1714.
- WADLEIGH M A, BLAKE D M. 1999. Tracing sources of atmospheric sulfur using epiphytic lichens [J]. *Environmental Pollution*, 106:265–271.
- XIAO HUAYUN, TANG CONGGUO, XIAO HONGWEI, et al. 2010. Stable sulfur and nitrogen isotopes of the moss *Haplcladium microphyllum* at urban, rural and forested sites [J]. *Atmospheric Environment*, 44(34):4312–4317.
- YUN M, WADLEIGH M A, MAYER B. 2010. Variations of sulfur isotope ratios in a single lichen thallus: A potential historical archive for sulfur pollution [J]. *Environmental Pollution*, 158(12):3534–3538.
- ZHAO FANGJIE, VERKAMPEN K C J, BIRDSEY M, et al. 2001. Use of the enriched stable isotope S-34 to study sulfur uptake and distribution in wheat [J]. *Journal of Plant Nutrition*, 24(10):1551–1560.
- ZHAO F J, KNIGHTS J S, HU Z Y, et al. 2003. Stable sulfur isotope ratio indicates long-term changes in sulfur deposition in the broad balk experiment since 1845 [J]. *Journal of Environmental Quality*, 32(1):33–39.

Study on sulfur isotopic composition of sulfur source in acid deposition regions in China

HU Fei-fei, ZHANG Liang

(Fundamental Science on Radioactive Geology and Exploration Technology Laboratory, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: On the basis of previous studies, the authors summarized the research ideas and experimental methods of the study on acid rain, and focused on introduction of the isotope fractionation effect during the coal burning process and the characteristics of sulfur isotopic composition in atmospheric sulfur dioxide, aerosol, precipitation, wheat, mosses and other plants.

Keywords: Acid deposition; Sulfur source; Sulfur isotopic composition; Plants