

贵阳大气降水硫同位素地球化学特征

肖红伟¹, 肖化云^{2*}, 龙爱民¹, 王燕丽²

(1. 中国科学院 南海海洋研究所 热带海洋环境国家重点实验室, 广东 广州 510301; 2. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

摘要: 对贵阳地区 2008 年 10 月 1 日至 2009 年 9 月 30 日降水样品的 SO_4^{2-} 含量和 $\delta^{34}\text{S}$ 值进行了测定。结果表明, 研究时段内降水 SO_4^{2-} 浓度为 13.2 mg/L, $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围为 $-12.0\text{‰}\sim+9.4\text{‰}$, 年均值为 $-2.8\text{‰}\pm 1.4\text{‰}$, 主要来源于燃煤释放的含硫物质。大气降水 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在明显的季节性变化特征: 冬季高, 夏季低。 SO_4^{2-} 浓度的季节性变化主要受降水量、污染来源的影响。 $\delta^{34}\text{S}$ 值的季节性变化, 其主控制因素可能是同位素平衡分馏的温度效应, 但还可能受水汽团来源、生物活动和降水量等多方面的影响。贵阳燃煤释放 SO_2 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值比其他来源偏负, 由于能源结构的调整和技术改进, 燃煤释放 SO_2 量逐年下降, 大气降水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐年升高。

关键词: 降水; 硫同位素组成; 来源; 季节变化; 分馏; 贵阳

中图分类号: P597; P402 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2011)06-0559-07

Sulfur isotopic geochemical characteristics in precipitation at Guiyang

XIAO Hong-wei¹, XIAO Hua-yun^{2*}, LONG Ai-min¹ and WANG Yan-li²

1. State Key Laboratory of Tropical Oceanography, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: This study analyzed the concentrations of SO_4^{2-} and values of $\delta^{34}\text{S}$ in precipitation taken at Guiyang throughout one year from October 1, 2008 to September 30, 2009. The results indicated that the volume-weighted average concentration of SO_4^{2-} in one year was 13.2 mg/L, and value of $\delta^{34}\text{S}$ was $-2.8\text{‰}\pm 1.4\text{‰}$ within range of -12.0‰ and $+9.4\text{‰}$. Significant seasonal variations in SO_4^{2-} concentration and $\delta^{34}\text{S}$ value, which are high in winter and low in summer, showed that SO_4^{2-} concentration was affected by precipitation amount and pollutant sources, while $\delta^{34}\text{S}$ value was mainly affected by isotopic fractionation of equilibrium reaction, and may also by others such as coal combustion, air mass, biological activity, precipitation amount, and the oxidation of atmospheric sulfur. Because the $\delta^{34}\text{S}$ value of SO_2 from coal combustion is more negative than other sources and the amount of SO_2 declined each year, the $\delta^{34}\text{S}$ value in precipitation increased each year.

Key words: precipitation; $\delta^{34}\text{S}$; source apportionment; seasonal variation; fractionation; Guiyang

0 引言

全球硫循环问题是国际环境科学界广泛关注的领域, 因为它与全球性的大气污染、酸沉降以及硫

化物在全球气候变温过程中所起的降温作用相关^[1], 同时大气的硫酸盐气溶胶还对人类的呼吸系统产生危害^[2]。大气环境中硫来源于自然源和人为源, 但人为释放的 SO_2 经光化学氧化形成的硫酸是雨水中最重要的酸化因素^[3]。在过去的 20 年中, 工业和农业

收稿日期(Received): 2011-05-22; 改回日期(Revised): 2011-07-01; 接受日期(Accepted): 2011-07-04

基金项目: 国家自然科学基金(40573006, 40721002, 40373039)

作者简介: 肖红伟(1984-), 男, 助理研究员, 环境地球化学专业。E-mail: xiaohw@scsio.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): XIAO Hua-yun, E-mail: xiaohuayun@vip.skleg.cn, Tel: +86-851-5890420

XIAO Hong-wei et al.: Sulfur isotope in precipitation for sources and fractionation

的快速发展,给中国带来严重的酸雨问题。

稳定同位素的示踪已被广泛运用到环境等多领域中,硫同位素在大气酸沉降的研究始于20世纪五六十年代^[4]。之后,国内外对大气降水硫同位素进行了广泛的研究^[5-6]。各个地区硫释放源的不同,直接导致大气降水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值的差别。如中国的南北分异格局,主要是由于南北煤中硫同位素组成存在较大差异,从而造成其燃烧排放产物的硫同位素组成明显不同^[5,7]。多数学者将大气降水中硫同位素的季节变化归结为燃煤的季节变化以及生物释放轻同位素的季节变化^[5,8,9],但是硫在大气中本身的物理化学变化引起的同位素分馏以及水汽来源携带含硫物质也可能是引起大气降水硫同位素季节变化的重要原因^[9,10,11]。

大量研究表明,大气物质来源、物理化学过程极为复杂,降水中的 SO_4^{2-} 浓度及 $\delta^{34}\text{S}$ 值取决于不同源及其排放强度、大气物理化学的转换。同一地区,不同季节、不同气象因素等,对降水 SO_4^{2-} 浓度及 $\delta^{34}\text{S}$ 值都存在较大的影响。因此,本研究拟利用贵阳2008年10月1日至2009年9月30日长期连续降水数据,通过测定样品中 SO_4^{2-} 浓度及 $\delta^{34}\text{S}$ 值,了解降水中硫来源、硫同位素季节特征,探讨影响硫同位素季节变化的原因,以期达到更好解析大气硫来源的目的。

1 样品采集与分析方法

1.1 研究区域

贵阳市北纬26.35°,东经106.43°,平均海拔1250 m,年降水量为900~1500 mm(平均1174.7 mm)并且降水主要集中在夏季,2008年10月1日至2009年9月30日降雨量约894 mm。贵阳市大气 SO_2 浓度2008年和2009年分别为0.064 mg/m³和0.058 mg/m³(2008和2009年贵阳环境质量公报)。

1.2 采样与分析方法

采样时间为2008年10月1日至2009年9月30日,共采集1235个样品,样品采集方法以及pH值、阴阳离子测试详见文献[3]。样品用0.45 μm稀盐酸泡过的尼龙微孔滤膜过滤,取走用于测试阴阳离子的样品,剩余样品加饱和氯化汞2滴,防止发生生物转化。水样中的阴、阳离子用离子交换色

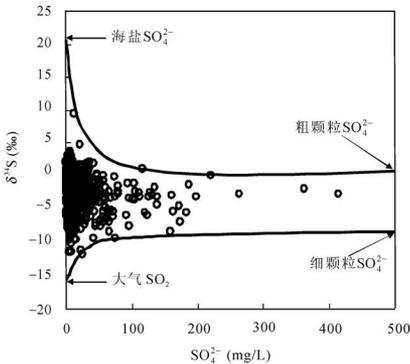
层法^[12]测定。用Dowex® 1-X8(OH型)阴离子树脂富集水样中的 NO_3^- 和 SO_4^{2-} ,过滤完样的树脂用KCl进行洗脱,洗脱液直接流进扩散瓶中(60 mL, NALGENE®)。将阴离子洗脱液分出10 mL转移至15 mL离心管中用于硫同位素测试的准备(其余样品用于测试 NO_3^- -N同位素)。先加1~2滴二次蒸馏过的稀盐酸酸化,再加足量2 mol/L BaCl_2 溶液,充分振荡并静置沉淀24 h,将混合物用定量慢速滤纸过滤。过滤完之后为了彻底清除滤纸上残存的 Cl^- ,用足量的超纯水反复清洗滤纸。清洗过程中可不断用 AgNO_3 溶液检测残存的 Cl^- 是否已清除干净。清洗后的滤纸立即转移至干净的瓷坩埚(事先在800℃烘烤30 min)中,并置于马弗炉中在800℃燃烧40 min,最后获得纯净的 BaSO_4 粉末,转移至小离心管中保存待测。 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的测定在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室连续流质谱仪上进行,分析测试的标准偏差为±0.2‰(2009年9月硫同位素数据缺失)。

2 结果与讨论

2.1 来源分析

贵阳市大气降水 SO_4^{2-} 浓度和 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为13.2 mg/L和-2.8‰±1.4‰(-12.0‰~+9.4‰)。本研究的 SO_4^{2-} 浓度比20世纪80年代初减少近二分之一^[3,13],说明贵阳市政府减能减排政策取得了较好的效果,但 SO_4^{2-} 浓度仍然高于国内外许多发达地区^[14-15],形势依然严峻。 $\delta^{34}\text{S}$ 值与桂林大气降水 $\delta^{34}\text{S}$ 值(-3.5‰)^[16]较为接近,可能反映了它们具有相似的来源;贵阳市大气降水中 SO_4^{2-} 主要来源于人为源,并且主要是煤燃烧释放硫^[3]。中国北方大气降水 $\delta^{34}\text{S}$ 值与贵阳和桂林相比,明显偏正,如北京(+6.8‰)、哈尔滨(+7.9‰)、西安(+13.4‰)等^[1-5]。可能主要是受化石燃料及区域地理环境不同的影响,如中国南方的煤具有相对偏负的硫同位素组成,而北方的煤具有相对偏正的硫同位素组成^[5,17]。

从大气降水 $\delta^{34}\text{S}$ 值与 SO_4^{2-} 浓度的关系可以看出(如图1),少量 SO_4^{2-} 来源于 SO_2 (-15.1‰)^[18]和河源(+21‰)^[19]。河源来源主要是夏季台风等造成的,个别情况下河源硫的贡献可达90%以上^[12]。有研究认为气态 SO_2 对雨滴 SO_4^{2-} 的贡献率约为30%,颗粒物

图 1 全年样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值与 SO_4^{2-} 浓度的关系Fig.1 $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4^{2-} plot in precipitation

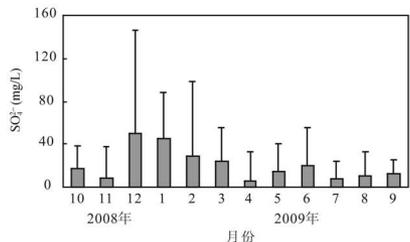
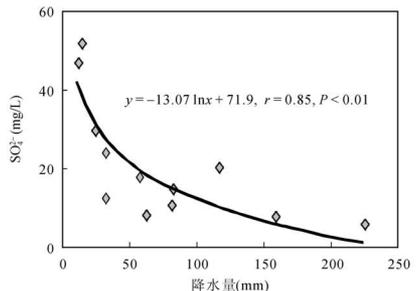
对雨滴的贡献约为 70%^[20], 而贵阳颗粒物的硫同位素值范围为 +7.48‰ ~ -7.60‰^[18], 因此降水中的 SO_4^{2-} 主要来源于颗粒物。随着 SO_4^{2-} 浓度的增加, $\delta^{34}\text{S}$ 值趋向于一个更小的范围, 这个范围与前人在贵阳所观测颗粒物 $\delta^{34}\text{S}$ 值的范围一致^[18], 表明大气降水对气溶胶具有较好的冲刷效果。不同粒径的颗粒物具有不同的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 粗颗粒的硫同位素值接近 0‰, 可能主要来源于自然土壤的扬尘(-2.2‰)^[18]以及燃煤释放的颗粒物(-2.3‰)^[5]。细颗粒含硫物质 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对于粗颗粒偏负, 可能是因为细颗粒物的主要成分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 是由大气 SO_2 转换而来的^[18,21], 在转换过程中发生了多相氧化反应, 造成颗粒态硫比气态 SO_2 具有更高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。颗粒态硫比气态 SO_2 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏正的现象在浙江中部地区、珠江三角洲地区、湘桂走廊地区和衡阳地区也有发现^[9,11,16]。由于来源的差异, 细颗粒物上的硫酸盐主要是来自化石燃料燃烧, 而粗颗粒物则主要是自然来源, 因此, 粗颗粒物上硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值要大于细颗粒物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

2.2 SO_4^{2-} 和 $\delta^{34}\text{S}$ 季节变化及原因

2.2.1 SO_4^{2-} 季节变化及原因

如图 2 所示, 贵阳大气降水 SO_4^{2-} 浓度具有明显的季节性变化, 冬季高, 夏季低。冬季 SO_4^{2-} 浓度达到最大值, 其中 12 月的浓度达 51.9 mg/L; 而在夏季 SO_4^{2-} 浓度达到最小值, 其中 4 月的浓度为 6.4 mg/L,

最高浓度值是最低浓度值的 8.1 倍。 SO_4^{2-} 浓度的季节性变化可能主要受降水量影响, SO_4^{2-} 浓度与降水量存在很好的负自然对数关系($y = -13.07 \ln x + 71.9$, $r = 0.85$, $P < 0.01$, 如图 3 所示): 降水量小时, SO_4^{2-} 浓度高; 降水大时, SO_4^{2-} 浓度低。降水量小一般出现在冬季, 冬季少雨, 且贵阳市四面环山, 边界层大气稳定, 大气污染物容易积累, 使得冬季降水 SO_4^{2-} 浓度较高; 相反, 夏季降水量大且降水次数多, 大气污染物浓度低, 并且在降水后期主要反映云水化学特征, 云中不同离子浓度跟水汽来源以及气团传输路径有关^[3]。大气降水对含硫气溶胶等具有较好的冲刷效果, 是清除大气污染物的主要途径之一^[3,21]。

图 2 SO_4^{2-} 浓度的季节变化Fig.2 Seasonal variation of SO_4^{2-} concentration图 3 SO_4^{2-} 浓度与降水量的关系Fig.3 Relationship between SO_4^{2-} concentration and precipitation amount

2.2.2 $\delta^{34}\text{S}$ 季节变化及原因

与 SO_4^{2-} 浓度规律相似, 贵阳大气降水 SO_4^{2-} -

$\delta^{34}\text{S}$ 值具有明显的季节性变化(如图4): 冬季偏正, 夏季偏负(正弦曲线关系: $y = -2.7 + 1.5 \sin(2\pi x/8.7 - 1.6)$, $r = 0.64$, $P < 0.01$), 这个规律跟美国、日本等多数国家相似^[22-23]。与欧洲中部大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值不同: 欧洲中部大气降水 SO_4^{2-} - $\delta^{34}\text{S}$ 值夏季偏正, 冬季偏负。但是与贵阳大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相似, 欧洲中部大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也存在正弦曲线变化规律($y = 2.6 + 1.4 \sin(2\pi x/13.7 + 3.4)$)^[10], 并且认为欧洲中部冬季低的硫同位素组成是受到当地低 $\delta^{34}\text{S}$ 值的燃煤排放的影响, 而夏季高是受海源硫的影响。贵阳大气降水 SO_4^{2-} - $\delta^{34}\text{S}$ 值的季节性变化, 不存在工业或居民用煤随季节而规律改变的情况^[5], 但可能受来源及气象因素多方面的影响。

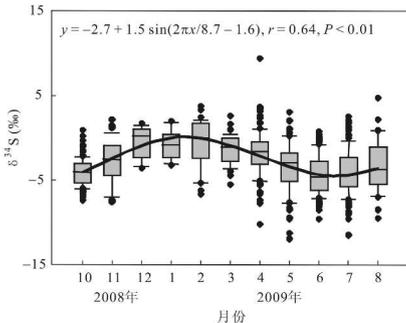


图4 $\delta^{34}\text{S}$ 值的季节变化

Fig.4 Seasonal variations of $\delta^{34}\text{S}$ in precipitation
箱线图箱体边线为 25% 和 75%, 中线为平均值。箱上下须线为 90% 和 10%。

The boundary of the box indicates the 25th and 75th percentile. The lines within the box mark the mean. Whiskers above and below the box indicate the 90th and 10th percentiles.

贵阳市冬季的水汽气团主要来自东北方向^[5], 携带东北方燃煤释放的高 $\delta^{34}\text{S}$ 值物质(如南昌 +1.0‰^[24]、西安+13.4‰^[11])进入贵阳。在冬季, 远距离输送含硫物质影响最高可达 49%^[16]。相反, 贵阳夏季的水汽气团主要来自南方等沿海城市, 携带低 $\delta^{34}\text{S}$ 值物质(如深圳-5.4‰^[5]、桂林-3.5‰^[16])进入贵阳。但是大部分水汽来源受局地影响^[3], 水汽气团来源的季节变化, 只能一定程度上影响贵阳大气降水硫同位素值的季节变化, 这与肖化云等的研究结果一致^[12]。

生物成因硫富集轻硫同位素, 因而夏季大量的生物成因硫释放降低了大气中硫同位素的组成^[5,25],

但即使在温度较高的华南地区, 生物成因硫贡献也只在 30% 左右^[16]。因此, 生物成因硫对夏季温度较低的贵阳大气降水 $\delta^{34}\text{S}$ 值的季节变化影响有限。

由于冬季降水量较小且降水时间间隔长, 大气中污染物累积较多, 冬季较小的降水量主要冲刷大气中的粗颗粒物; 相反, 夏季降水量大且降水时间间隔短, 大气污染物不易在大气中积累, 夏季较大的降水量主要冲刷细颗粒物和气态 SO_2 ^[3]。由图 5 可知, $\delta^{34}\text{S}$ 值与降水量存在明显的线性关系($y = -0.03x - 0.78$, 不包括 4 月数据); 随降水量的增加, 降水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值减少。由前面的分析可以发现, 粗颗粒物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 > 细颗粒物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 > 气态 SO_2 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 由于冬、夏季降水冲刷不同粒径颗粒物的比例不同, 使得降水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在季节性变化。

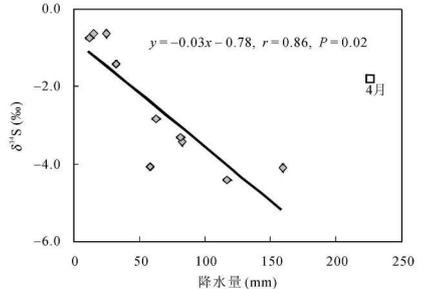
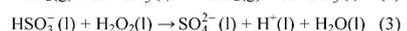
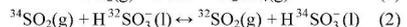


图5 $\delta^{34}\text{S}$ 值与降水量的关系

Fig.5 Relationship between $\delta^{34}\text{S}$ and precipitation amount

大气中 SO_2 除部分被植物、地面等直接吸收外, 由于 SO_2 等低氧化态的硫化物化学性质相对活泼, 在大气中很快就被氧化, 绝大部分被氧化形成硫酸盐。 SO_2 在大气中均相氧化和多相氧化是两种主要的氧化途径。均相氧化是指反应物及产物均在同一相中, 主要是 SO_2 被大气中的 OH 等自由基氧化, 此过程仅含动力学反应, 见公式(1)。 SO_2 的多相氧化是指 SO_2 溶于云水或吸附在颗粒中被 O_3 等氧化, 此过程既包括平衡交换反应, 又包括动力学反应, 见公式(2)和(3)。 SO_2 经过均相氧化过程, 产物将达到-9‰分馏; 在 25 °C 时, 经过多相氧化过程, 产物将达到+16.5‰分馏, 如公式(2)^[26]。



SO₂ 均相氧化主要发生在夏季光化学反应中, 而冬季相对较弱^[27]。从理论上讲, 温度的增加, SO₂ 在水中的溶解度减小, 并且在夏季大气中氧化剂的光化学产生量达到最大值^[27]。因此, SO₂ 均相氧化使产物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏负, 在一定程度上也会造成大气降水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值冬季高夏季低的现象。

多相氧化的同位素分馏主要发生在平衡交换反应过程中, 温度对硫同位素的平衡分馏影响较大, 平衡分馏将导致产物中富集重同位素, 并且温度每降低 1 °C 时, 分馏系数将增加 0.08‰~0.15‰^[6,27]。同时, 随着温度的下降, SO₂ 的水溶性也增强^[27], 结果导致贵阳大气降水 $\delta^{34}\text{S}$ 值冬季比夏季偏正。大气 SO₂ 氧化形成硫酸盐的过程中, 多相氧化可能起了主导作用^[11]。

多相氧化受温度影响较大, 并对大气 SO₂ 的平衡分馏产生影响: 温度降低, 分馏系数增加, 产物富集 ³⁴S。这个现象也在贵阳的大气降水中发现, 如图 6 所示, 1987^[5]年和 2008~2009 年的大气降水 $\delta^{34}\text{S}$ 值与温度存在很好的线性关系(1987: $y = -0.25x - 0.99$; 2008~2009: $y = -0.13x - 0.88$), $\delta^{34}\text{S}$ 值随温度降低而升高, 表明贵阳大气 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要受平衡分馏控制。不同年代温度与 $\delta^{34}\text{S}$ 值线性关系系数不同, 表明 SO₂ 随温度发生平衡分馏的分馏系数不同, 1987 年的平衡分馏系数要高于 2008~2009 年的, 这可能受大气 SO₂ 浓度等多种因素的影响。

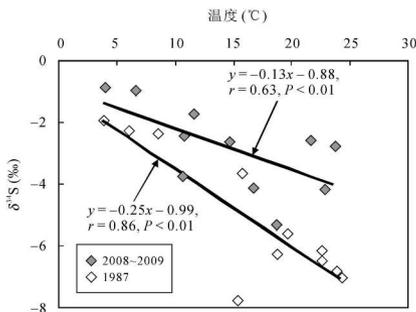


图 6 $\delta^{34}\text{S}$ 值与温度的关系(1987 年数据来源于文献[5])
Fig.6 Relationship between $\delta^{34}\text{S}$ and temperature

比较大气降水量和温度对 $\delta^{34}\text{S}$ 值的影响可以发现, 降水量与 $\delta^{34}\text{S}$ 值线性关系的系数比温度与 $\delta^{34}\text{S}$ 值线性关系的系数要小, 说明温度对大气降水 $\delta^{34}\text{S}$

值的影响较大。并且结合图 4 和图 5 发现, 4 月降水量较大, 但是并未对 $\delta^{34}\text{S}$ 值曲线产生干扰, 这进一步证明, 同位素平衡分馏的温度效应可能是引起贵阳市大气降水 $\delta^{34}\text{S}$ 值的这种季节变化的主要控制因素。

2.3 年际变化

不同时期, 由于大气 SO₂ 源的改变或者某种源的减少和(或)增加, 使得大气 SO₂ 同位素组成发生变化, 进而造成大气降水 SO₄²⁻ 硫同位素组成发生变化。从 1987 年至 2009 年, 贵阳市政府逐年加大力度进行能源结构调整以及脱硫技术改进, 因而燃煤释放 SO₂ 量逐年下降。从图 7 中可以看出, 大气降水 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐年升高, 并且与燃煤释放 SO₂ 量具有很好的线性关系($y = -0.14x + 0.10$, $r = 0.91$, $P < 0.05$)。燃煤释放 SO₂ 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值约为 -15.1‰, 比其他来源的 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏负。燃煤释放 SO₂ 量逐年减少, 其他硫来源的相对比例增加, 因此大气降水中 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐年上升。这一现象与欧洲中部恰好相反, 欧洲中部大气降水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐年下降^[10], 这主要是由于燃煤释放 SO₂ 的硫同位素值比其他来源偏正。

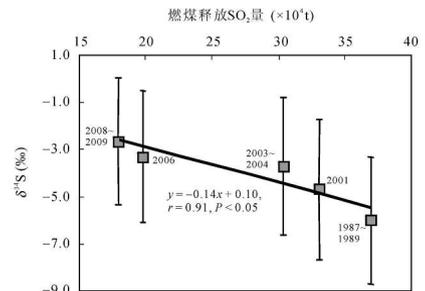


图 7 燃煤释放 SO₂ 浓度与 $\delta^{34}\text{S}$ 值年际变化关系

Fig.7 A plot of $\delta^{34}\text{S}$ versus emissions of SO₂
燃煤释放 SO₂ 量数据来源于 2001、2003、2004、2006、2008、2009 年贵阳质量公报; $\delta^{34}\text{S}$ 值: 1987~1989 年数据来源于文献[5], 2001 年数据来源于文献[12], 2003~2004 年数据来源于文献[28], 2006 年数据来源于文献[29]。

3 结论

(1) 贵阳大气降水中 SO₄²⁻ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 加权平均值分别为 13.2 mg/L 和 -2.8‰±1.4‰, 主要来源于人为污染。粗颗粒中 SO₄²⁻ 来源于土壤扬尘及燃煤释放颗粒物中

的 SO_4^{2-} , 而细颗粒中 SO_4^{2-} 可能是由 SO_2 转换而来。

(2) 贵阳大气降水中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在明显的季节性变化: 冬季偏正, 夏季偏负, 同位素平衡分馏的温度效应可能是引起这种季节变化的主要控制因素。

(3) 由于贵阳市政府进行能源结构调整以及脱硫技术改进, 使得由燃煤引起的 SO_2 排放量减少。因为燃煤释放的 SO_2 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏负, 从而使大气降水中 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐年上升。

参考文献(References):

- [1] 白莉, 王中良. 西安城市工业区和咸阳郊区大气降水 S 同位素地球化学[J]. 地球化学, 2009, 38(3): 273-281.
- Bai Li, Wang Zhong-liang. Sulfur isotope geochemistry of atmospheric precipitation in Xi'an and Xianyang, Shaanxi Province, China [J]. *Geochimica*, 2009, 38(3): 273-281 (in Chinese with English abstract).
- [2] Haywood J, Boucher O. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review [J]. *Rev Geophys*, 2000, 38(4): 513-543.
- [3] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽. 贵阳大气降水化学特征及来源分析[J]. 中国环境科学, 2010, 30(12): 1590-1596.
- Xiao Hong-wei, Xiao Hua-yun, Wang Yan-li. Chemical characteristics and source apportionment of precipitation in Guiyang [J]. *China Environ Sci*, 2010, 30(12): 1590-1596 (in Chinese with English abstract).
- [4] Östlund G. Isotopic composition of sulfur in precipitation and Sea-water [J]. *Tellus*, 1959, 11(4): 478-480.
- [5] 洪业汤, 张鸿斌, 朱詠焯, 朴河春, 姜洪波, 刘德平. 中国大气降水的硫同位素组成特征[J]. 自然科学进展, 1994, 4(6): 741-745.
- Hong Ye-tang, Zhang Hong-bin, Zhu Yong-xuan, Piao He-chun, Jiang Hong-bo, Liu De-ping. Characteristics of sulphur isotopic composition of meteoric water in China [J]. *Progr Nat Sci*, 1994, 4(6): 741-745 (in Chinese).
- [6] Caron F, Tessier A, Kramer J R, Schwarzh H P, Rees C E. Sulfur and oxygen isotopes of sulfate in precipitation and lakewater, Quebec, Canada [J]. *Appl Geochem*, 1986, 1(5): 601-606.
- [7] 洪业汤, 张鸿斌, 朱咏焯, 朴河春, 姜洪波, 曾朝强, 刘广深. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏[J]. 中国科学(B 辑), 1992, 22(8): 868-873.
- Hong Yetang, Zhang Hongbin, Zhu Yongxuan, Piao Hechun, Jiang Hongbo, Zeng Yiqiang, Liu Guangshen. Sulfur isotopic characteristics of coal in China and sulfur isotopic

- fractionation during coal-burning process [J]. *Sci China (B)*, 1992, 22(8): 868-873 (in Chinese).
- [8] 储雪雷. 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, 2000, 20(1): 87-97.
- Chu Xue-lei. Sulfur isotopic compositions and environmental geochemistry of surface water in Beijing district [J]. *Quatern Sci*, 2000, 20(1): 87-97 (in Chinese with English abstract).
- [9] 姚文辉, 陈佑藩, 刘望, 姚伟新, 陈贻, 尹小凤, 文秀凤. 衡阳大气硫同位素组成环境意义的研究[J]. 环境科学研究, 2003, 16(3): 3-5, 26.
- Yao Wen-hui, Chen You-pu, Liu Jian, Yao Wei-xin, Chen Han, Yin Xiao-feng, Wen Xiu-feng. The research on the environmental significance of atmospheric sulfur isotopic composition in Hengyang [J]. *Res Environ Sci*, 2003, 16(3): 3-5, 26 (in Chinese with English abstract).
- [10] Novák M, Jačková I, Přečková E. Temporal trends in the isotope signature of air-borne sulfur in Central Europe [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(2): 255-260.
- [11] 张苗云, 王世杰, 马国强, 周怀中, 傅军. 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, 2011, 41(2): 216-224.
- Zhang Miaoyun, Wang Shijie, Ma Guoqiang, Zhou Huaizhong, Fu Jun. Sulfur isotopic composition and source identification of atmospheric environment in central Zhejiang, China [J]. *Sci China Earth Sci*, 2010, 53(11): 1717-1725.
- [12] 肖化云, 刘丛强, 李思亮. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征[J]. 地球化学, 2003, 32(3): 248-254.
- Xiao Hua-yun, Liu Cong-qiang, Li Si-liang. Geochemical characteristics of sulfur and nitrogen isotopic compositions in rains of Guiyang in summer [J]. *Geochimica*, 2003, 32(3): 248-254 (in Chinese with English abstract).
- [13] Zhao D W, Xiong J L, Xu Y, Chan W H. Acid rain in south-western China [J]. *Atmos Environ*, 1988, 22(2) 349-358.
- [14] 牛晓文, 何凌燕, 胡敏. 深圳大气降水的化学组成特征[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 1014-1019.
- Niu Xu-wen, He Ling-yan, Hu Min. Chemical characteristics of atmospheric precipitation in Shenzhen [J]. *Chinese J Environ Sci*, 2008, 29(4): 1014-1019 (in Chinese with English abstract).
- [15] Arsene C, Olariu R I, Mihailopoulos N. Chemical composition of rainwater in the northeastern Romania, Iasi region (2003-2006) [J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(40): 9452-9467.
- [16] 张鸿斌, 胡霏琴, 卢承祖, 张国新. 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, 2002, 22(2): 165-169.
- Zhang Hong-bin, Hu Ai-qin, Lu Cheng-zu, Zhang Guo-xin.

- Sulfur isotopic composition of acid deposition in South China Regions and its environment significance [J]. *China Environ Sci*, 2002, 22(2): 165–169 (in Chinese with English abstract).
- [17] Xiao H Y, Liu C Q. The elemental and isotopic composition of sulfur and nitrogen in Chinese coals [J]. *Org Geochem*, 2010, 42(1): 84–93.
- [18] 刘广深, 洪业汤, 朴河春, 曾毅强. 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*, 1996, 16(6): 426–429.
- Liu Guang-shen, Hong Ye-tang, Piao He-chun, Zeng Yi-qiang. Study on sources of sulfur in atmospheric particulate matter with stable isotope method [J]. *China Environ Sci*, 1996, 16(6): 426–429 (in Chinese with English abstract).
- [19] Pichlmayer F, Schöner W, Seibert P, Stichter W, Wagenbach D. Stable isotope analysis for characterization of pollutants at high elevation alpine sites: A review [J]. *Atmos Environ*, 1998, 32(23): 4075–4085.
- [20] 赵殿五, 刘怀全, 熊际翎, 范增华. 大气颗粒物在酸雨形成中的作用[J]. *中国环境科学*, 1987, 7(2): 1–8.
- Zhao Dian-wu, Liu Huai-quan, Xiong Ji-ling, Fan Zeng-hua. Atmospheric particulates and acid rain [J]. *China Environ Sci*, 1987, 7(2): 1–8 (in Chinese with English abstract).
- [21] 肖红伟, 肖化云, 王燕丽, 唐从国, 刘学炎. 典型污染城市9 d 连续大气降水化学特征: 以贵阳市为例[J]. *环境科学*, 2010, 31(4): 865–870.
- Xiao Hong-wei, Xiao Hua-yun, Wang Yan-li, Tang Cong-guo, Liu Xue-yan. Chemical characteristics of 9 d continuous precipitation in a typical polluted city: A case study of Guiyang, China [J]. *Environ Sci*, 2010, 31(4): 865–870 (in Chinese with English abstract).
- [22] Ohizumi T, Fukuzaki N, Kusakabe M. Sulfur isotopic view on the sources of sulfur in atmospheric fallout along the coast of the Sea of Japan [J]. *Atmos Environ*, 1997, 31(9): 1339–1348.
- [23] Zhang Y, Mitchell M J, Christ M, Likens G, Krouse H O. Stable sulfur isotopic biogeochemistry of the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire [J]. *Biogeochemistry*, 1998, 41(3): 259–275.
- [24] 乐淑葵, 潘家永, 陈益平, 严兆彬, 韩善楚. 南昌市雨水和湖水硫同位素特征的研究[J]. *地球与环境*, 2007, 35(4): 297–302.
- Le Shu-kui, Pan Jia-yong, Chen Yi-ping, Yan Zhao-bin, Han Shan-chu. Study on sulfur isotopes in rain water and lake water in Nanchang City [J]. *Earth Environ*, 2007, 35(4): 297–302 (in Chinese with English abstract).
- [25] Nriagu J O, Holdway D A, Coker R D. Biogenic sulfur and the acidity of rainfall in remote areas of Canada [J]. *Science*, 1987, 237(4819): 1189–1192.
- [26] Sinha B W, Hoppe P, Huth J, Foley S, Andreae M O. Sulfur isotope analyses of individual aerosol particles in the urban aerosol at a central European site (Mainz, Germany) [J]. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8(23): 7217–7238.
- [27] Saltzman E S, Brass G W, Price D A. The mechanism of sulfate aerosol formation: Chemical and sulfur isotopic evidence [J]. *Geophys Res Lett*, 1983, 10(7): 513–516.
- [28] 刘丛强. 生物地球化学过程与地表物质循环: 西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 科学出版社, 2007: 1–608.
- Liu Cong-qiang. Bio-geochemical Processes and Cycling of Nutrients in the Earth's Surface: Erosion of Karstic Catchment and Nutrients Cycling in Southwest China [M]. Beijing: Science Press, 2007, 1–608 (in Chinese).
- [29] Xiao H Y, Tang C G, Xiao H W, Liu X Y, Liu C Q. Identifying the change in atmospheric sulfur sources in China using isotopic ratios in mosses [J]. *J Geophys Res*, 2009, 114: D16304, doi:10.1029/2009JD012034.