

江西省表层土壤和苔藓硫含量及硫同位素组成对比研究

李男^{1,2}, 肖化云^{1,2,3*}, 陈永忠⁴, 周丹^{1,2}, 罗笠^{1,2}, 吴代赦¹

(1. 南昌大学环境与化学工程学院, 南昌 330031; 2. 南昌大学鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330031; 3. 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, 贵阳 550002; 4. 南昌师范高等专科学校, 南昌 330103)

摘要: 为探讨土壤受大气硫源的影响, 采集了江西省北部地区的表层森林土壤样品, 分别测定了土壤不同形态硫(总硫、水溶态硫、吸附态硫和有机硫)的含量以及同位素组成。并随机采集土壤样品附近的石生苔藓样品, 测定其硫含量和同位素组成, 再与土壤样品进行比较。江西省苔藓组织硫含量平均为 $0.34\% \pm 0.20\%$, 同位素组成除丰城外 (-3.31%) 均偏正, 平均为 $5.64\% \pm 2.23\%$ 。土壤总硫平均含量在 $189.0 \sim 793.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 有机硫是土壤硫的主要形态, 水溶态硫含量最少。土壤总硫同位素值在 $4.45\% \sim 10.28\%$ 之间变化。各形态硫同位素值均偏正, 有机硫同位素值最大, 水溶态硫与吸附态硫的同位素值接近。土壤总硫含量明显低于苔藓硫含量, 且与苔藓硫含量无明显相关。除有机硫外 ($R=0.50, P>0.05$), 土壤总硫、水溶态硫、吸附态硫均与苔藓硫同位素值有着较为显著的线性关系 (R 均在 0.7 以上, $P<0.01$), 即随着苔藓硫同位素值的增大而增大, 说明土壤总硫、 SO_4^{2-} 受大气硫源的影响较大, 而有机硫受大气硫的影响较小。

关键词: 表层土壤; 苔藓; 硫含量; 硫同位素; 大气硫

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)10-3782-06

Comparisons of Sulfur Contents and Isotopes Between Mosses and Surface Soils in Jiangxi Province

LI Nan^{1,2}, XIAO Hua-yun^{1,2,3}, CHEN Yong-zhong⁴, ZHOU Dan^{1,2}, LUO Li^{1,2}, WU Dai-she¹

(1. Environmental and Chemical Engineering College, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization of Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 3. State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 4. Nanchang Teachers College, Nanchang 330103, China)

Abstract: In order to study the influence of atmospheric sulfur on soil sulfur, the forest surface soil samples and moss samples were collected in north areas of Jiangxi province. Contents and isotopes of sulfur in different forms (total sulfur, water-soluble sulfur, absorbed sulfur and organic sulfur) were determined. The average sulfur content of mosses was $0.34\% \pm 0.20\%$. All of the $\delta^{34}\text{S}$ values except at Fengcheng (-3.31%) were positive, the average was $5.64\% \pm 2.23\%$. The average contents of soil total sulfur were between $189.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $793.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The organic sulfur was the main sulfur form in surface soils and the contents of water-soluble sulfur were the lowest. The $\delta^{34}\text{S}$ values of total sulfur were in the range of $4.45\% \sim 10.28\%$. The highest soil $\delta^{34}\text{S}$ values were determined for organic sulfur and the $\delta^{34}\text{S}$ values of water-soluble and absorbed sulfur were similar. The contents of soil total sulfur were much lower than those of the mosses. Except for organic sulfur ($R=0.50, P>0.05$), the $\delta^{34}\text{S}$ values of total sulfur, water-soluble sulfur and absorbed sulfur were all significantly correlated with those of moss sulfur ($R>0.7, P<0.01$). These results indicated that atmospheric sulfur directly affected the total sulfur, water-soluble sulfur and absorbed sulfur, but not the organic sulfur.

Key words: surface soil; moss; sulfur content; sulfur isotope; atmospheric sulfur

硫是自然界重要的生命元素之一, 土壤是为植物提供硫的重要媒介^[1,2]。土壤中的硫受多种因素影响^[3]。苔藓由于其特殊的形态结构, 对于环境中的 SO_2 、重金属和多环芳烃等都有很好的指示监测作用^[4~6]。硫稳定同位素值具有“指纹”效应, 可以根据硫同位素组成的不同, 辨识大气、土壤、河流沉积物等硫的不同来源。硫同位素技术的地球化学研究开始于 20 世纪 40 年代末^[7,8], 如今已被广泛地应用于各种领域。

苔藓植物在吸收同化硫的过程中没有明显的同位素分馏现象^[9], 因此, 苔藓硫同位素技术可以很

好地指示其生长环境的大气硫来源^[10,11]。而硫同位素技术在土壤研究中的应用, 弥补了过去传统的化学手段不能很好地阐明硫在土壤中的迁移转化的不足, 硫同位素组成中蕴含的丰富信息, 如今已被广泛地应用于土壤硫来源和硫循环的研究^[12~14]。

本研究对江西北部部分地区表层森林土壤不同形态硫以及苔藓硫含量和硫同位素组成进行测定,

收稿日期: 2013-01-27; 修订日期: 2013-04-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(41273027, 41173027)

作者简介: 李男(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为硫同位素地球化学, E-mail: goodlinan@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xiaohuayun@vip.skleg.cn

并将两者进行比较,探讨土壤受大气硫源的影响,以期对硫稳定同位素技术的地球化学研究提供信息和依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与处理

本研究选取江西北部一些森林地区的苔藓和表层土壤样品进行了采集(图1),采集的时间为2010年5月。土壤样品采集时要避免树木遮盖,并除去表面覆盖的落叶或动物粪便等,采集深度为土壤表层以下5 cm,并随机在所采土壤样品附近采集石生苔藓样品,同样要避免遮盖物,避免地表水的冲击。

采集的土壤和苔藓样品装入干净的自封袋中带回实验室。将苔藓样品自然风干,后用镊子挑除枯枝、落叶、小石块等杂物,Million-Q水反复冲洗以彻底去除表面吸附的尘土和颗粒物,70℃下烘干,粉碎机粉碎后过100目筛。土壤样品同样风干除杂后,取20 g过100目筛,过筛后的土壤和苔藓样品用于硫含量和同位素值的测定。

另取100 g土壤过约1 mm筛,以水土比5:1混合,振荡1~2 h,离心,经0.45 μm滤膜抽滤,保留上清液。抽滤后的土壤再以水土比5:1与0.016 mol·L⁻¹ Ca(H₂PO₄)₂溶液混合^[15],同样振荡、离心、过滤,取上清液。上清液用于水溶态、吸附态硫酸根含量与同位素值的测定(在贵溪和横峰采集的土壤量少,未进行硫形态分析)。

1.2 元素含量分析及同位素测定

土壤和苔藓的总硫含量ω(S)(以干质量计,%)均采用元素分析仪(Elementar Vario macro, German)进行测定,其精度高于0.1%。

土壤硫酸根浓度测定采用离子色谱法。

土壤有机硫含量这里采用估算:

含量 = 总硫 - 水溶态硫 - 吸附态硫

土壤总硫和SO₄²⁻同位素以及苔藓组织硫同位素测定采用艾氏卡分离并转化为硫酸钡的方法^[16]制备样品,然后用连续流同位素质谱仪(CF-IRMS, Euro 3000, GV instruments)测定硫同位素值。测定数据采用以国际硫同位素CDT标准标定的国家硫同位素标准(硫化银)进行校正,编号分别为GBW-4414 [δ³⁴S = -0.07‰]和GBW-4415 [δ³⁴S = 22.15‰],测量误差小于±0.2‰(n=5)。

δ³⁴S定义:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\left(\frac{R_{\text{样品}}}{R_{\text{标准}}} \right) - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

式中R为³⁴S与³²S的自然丰度比。

有机硫同位素值采用同位素质量平衡法估计:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{有机}} = \left(\delta^{34}\text{S}_{\text{总硫}} \times W_{\text{总硫}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{水溶态硫}} \times W_{\text{水溶态硫}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{吸附态硫}} \times W_{\text{吸附态硫}} \right) / W_{\text{有机硫}}$$

式中,W代表不同形态硫的含量,mg·kg⁻¹。

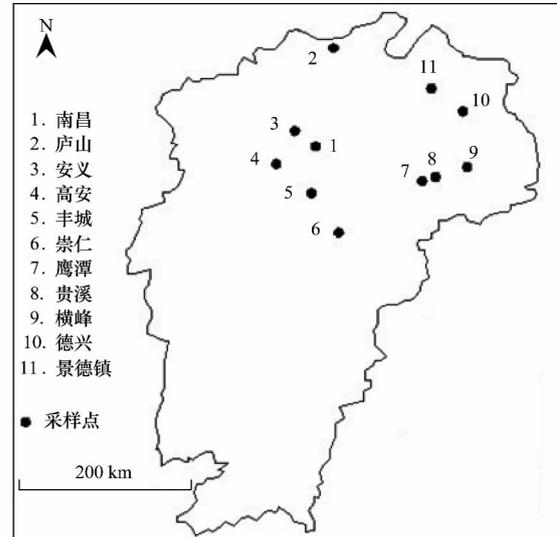


图1 采样点分布示意

Fig. 1 Map showing sampling locations in Jiangxi Province

2 结果与讨论

2.1 苔藓组织硫含量及硫同位素值特征

本研究中测得的苔藓组织硫含量以及硫同位素值见表1。江西省苔藓的平均硫含量为0.34% ± 0.20%,取值范围在0.20%~0.89%之间。高于在浙江温岭市、路桥区农村和云南曲靖市农村以及贵阳市磊庄采集苔藓样品的平均硫含量(本人未发表数据),也明显高于加拿大纽芬兰Alectoria sarmentosa地区苔藓硫含量(0.005%~0.015%)^[17]。由苔藓硫含量与大气硫沉降量的正相关关系可知,江西省的大气硫沉降要高于浙江、云南曲靖、贵阳磊庄以及加拿大纽芬兰Alectoria sarmentosa地区。

从表1也可看出,江西省苔藓硫含量最高出现在贵溪,为0.89% ± 0.18%。除丰城、德兴也较大之外,其余地区相差不大。根据Xiao等^[18]测得的位于中国四川海拔3276 m的贡嘎山苔藓硫含量0.20% ± 0.04%作为不受人为硫影响的硫含量背景值,可见江西省几乎全部地区均受到不同程度的人为因素的影响。贵溪苔藓高的沉降量可能是由于贵溪作为江西省重要的工业园区,以加工铜而著名,其所属的贵溪冶炼厂是亚洲最大的铜冶炼企业,每年排放大量的硫氧化物。

表 1 苔藓组织硫含量和同位素值
Table 1 Sulfur contents and $\delta^{34}\text{S}$ of mosses

地区	硫含量 / %	$\delta^{34}\text{S} / ‰$
高安	0.20	5.65
前湖	0.26	0.55
庐山	0.31	7.38
丰城	0.43 ± 0.02	-3.31 ± 0.43
崇仁	0.23 ± 0.03	6.56 ± 0.72
鹰潭	0.23	6.55
贵溪	0.89 ± 0.18	5.83 ± 0.46
横峰	0.22	9.17
德兴	0.36 ± 0.04	4.10 ± 1.78
景德镇	0.27	7.14
安义	0.21	5.96
台州温岭 ^[19]	0.22 ± 0.04	10.53 ± 1.17
台州路桥区 ^[19]	0.21 ± 0.03	9.87 ± 1.21
云南曲靖 ^[19]	0.27 ± 0.04	2.27 ± 1.06

江西省苔藓硫同位素值平均为 $5.64‰ \pm 2.23‰$ 除丰城外 ($-3.31‰ \pm 0.43‰$) ,其余均偏正. 较小正值出现在南昌大学前湖校区和德兴 ($0.55‰$ 和 $4.1‰$) ,较大正值出现在庐山和景德镇 ($7.38‰$ 和 $7.14‰$) ,其他地区(高安、崇仁、鹰潭和安义)相差不大,范围在 $5.64‰ \sim 6.56‰$ 之间. 江西省苔藓硫同位素值低于同时期采集的浙江台州温岭 ($10.53‰ \pm 1.17‰$) 和路桥区 ($9.87‰ \pm 1.21‰$) 苔藓硫同位素值,但却高于云南曲靖苔藓的硫同位素值. 本研究结果与贵阳郊区苔藓的硫同位素值 ($-5.3‰ \sim -4.2‰$)^[20] 差别较大,但却略小于武汉 ($7.5‰ \pm 2.8‰$)、合肥 ($7.9‰ \pm 4.0‰$) 城郊的苔藓硫同位素值^[21],其平均值也处于 Nriagu 等^[11] 对加拿大境内大量苔藓同位素值的测定范围 ($1.1‰ \sim 16‰$) 之内.

2.2 土壤硫形态含量与硫同位素值特征

一般认为,在南方气候和土壤环境条件下,除去有效硫之外,土壤中的硫主要是有机硫^[22],因此本研究有机硫含量采用总硫除去有效硫后的估算值. 由图 2 可以看出,土壤总硫含量最高为鹰潭, $793.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其次为庐山 $591.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 含量最低的为安义,只有 $189.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,其他地区相差不大,基本处于 $300 \sim 500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间. 由图 2 也可看出,对于大部分土壤来说,有机硫是土壤硫的主要形态,在 $54.1\% \sim 91.2\%$ 之间,低于我国湿润地区表层土壤的 $85\% \sim 94\%$ ^[23]. 只有安义地区,吸附态硫占土壤硫的质量分数最高 (47.7%),有机硫略低 (45.0%). 土壤中含量最少的是水溶态硫,质量分数在 $0.9\% \sim 7.3\%$ 之间,其中安义地区比例最高,鹰潭地区则含量最少,均低于俄罗斯北部科拉半岛

表层森林土壤水溶态硫占总硫的质量分数 8% ^[24]. 吸附态硫含量则居中,除安义外,在 $7.9\% \sim 40.5\%$ 之间,平均含量最少的也是鹰潭. 本研究结果远远高于陕西黄绵土 (0.66%)、黑垆土 (0.66%) 和黄泥巴 (2.22%) 中吸附态硫占总硫的质量分数^[25].

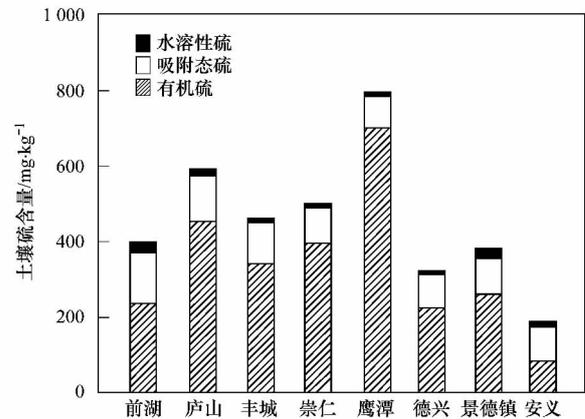


图 2 江西省不同地区不同形态硫含量组成比较

Fig. 2 Content comparisons of sulfur forms in Jiangxi Province

江西省土壤不同形态硫的同位素值均为正值(表 2),其中总硫同位素值在 $4.45‰ \sim 10.28‰$ 之间,明显高于张伟等^[13]对贵州喀斯特坡地石灰土表层土壤总硫同位素值 ($0.68‰ \sim 4.48‰$). 平均值最大为安义 ($9.88‰$) 和崇仁 ($9.80‰$),最小为南昌前湖 ($6.02‰$) 和丰城 ($6.67‰$). 江西省土壤总硫同位素值具有连续性,趋向正态分布,主要分布在 $6.5‰ \sim 9.5‰$ 之间(图 3).

水溶态硫和吸附态硫的同位素值分别在 $1.34‰ \sim 5.61‰$ 和 $1.10‰ \sim 5.61‰$ 之间,二者相近. 这与 Fuller 等^[26]研究 HBEF 地区土壤水溶态硫的同位素值 ($5.8‰ \pm 1.5‰$) 与吸附态硫的同位素值 ($4.3‰ \pm 3.4‰$) 十分接近相一致. 此类研究再次证明土壤中 SO_4^{2-} 的吸附与解吸并不会发生同位素的分馏现象^[27,28]. 经比较可知,水溶态与吸附态硫的同位素值明显小于土壤总硫同位素值,几乎只有总硫同位素值的一半.

土壤有机硫同位素值(除鹰潭外)是土壤各种形态硫同位素值中最大的,在 $6.60‰ \sim 12.65‰$ 之间,与英国设得兰群岛 (Shetland Isles) 泥炭沼泽地土壤有机硫同位素值接近 ($3.3‰ \sim 15.4‰$)^[29],但是高于石灰土表层土壤有机硫的同位素值 ($2.76‰ \sim 6.12‰$)^[13] 和北京永乐店土壤有机硫的同位素值 ($4.3‰ \sim 5.6‰$)^[14]. 由于有机硫是土壤中硫的主要存在形态,因此,有机硫同位素组成对总硫同位素组成有相当重要的影响^[30].

表 2 江西省表层土壤硫同位素值

Table 2 Value of sulfur isotopes in surface soil in Jiangxi Province

地区	硫同位素值取值范围/‰			
	总硫	水溶态硫	吸附态硫	有机硫
高安	6.66~7.71	2.20~2.58	—	—
前湖	4.45~7.18	0.76~2.00	0.36~1.78	6.60~12.49
庐山	6.46~10.28	3.00~4.88	2.97~4.81	7.73~14.92
丰城	6.41~6.93	1.69~3.73	1.66~3.50	7.30~9.09
崇仁	9.43~10.16	4.94~6.27	4.69~6.53	10.26~11.51
鹰潭	8.47	3.85	4.94	8.95
德兴	8.50	4.32	4.13	10.36
景德镇	7.48	3.86	3.52	9.25
安义	9.88	3.84	3.54	17.59

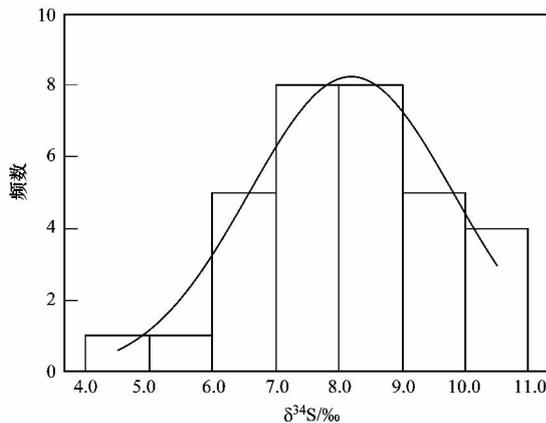


图 3 江西省土壤总硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值的直方分布示意
Fig. 3 Histogram distribution of soil total sulfur $\delta^{34}\text{S}$ in Jiangxi Province

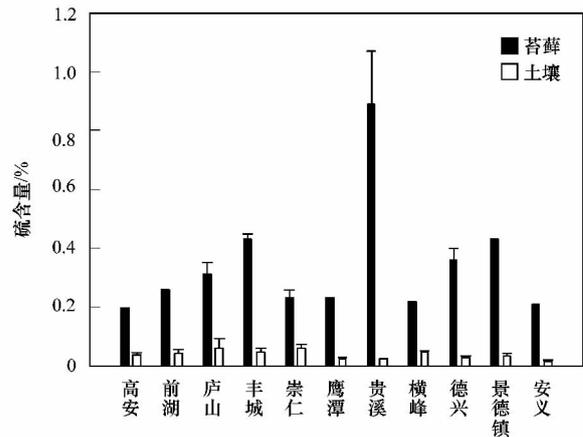


图 4 江西省苔藓与土壤总硫含量比较
Fig. 4 Comparison of the sulfur contents between mosses and soils in Jiangxi Province

2.3 江西省土壤与苔藓硫含量及 $\delta^{34}\text{S}$ 值的比较

2.3.1 硫含量比较

比较江西省土壤总硫与苔藓组织中硫含量(图 4),可知,土壤中硫的含量远远小于苔藓组织中的硫含量,但苔藓硫含量高的地区,土壤总硫含量并不一定较高.由于苔藓硫含量可以指示其生长环境大气硫沉降量,且在一定范围内,苔藓硫含量随着大气硫沉降的增加而增加.江西省城市苔藓硫含量和大气 SO_2 大气浓度呈显著线性正相关($R^2 = 0.95, P = 0.003$)^[19].因此,土壤硫含量与大气沉降间并不存在明显关系.

Novák 等^[31]对欧洲中部表层土壤硫含量与大气硫沉降量关系的研究表明,表层土壤总硫含量与大气硫沉降正相关. Koptsik 等^[24]对欧洲科拉半岛土壤硫含量与大气硫沉降关系研究表明,该地区土壤硫含量与大气硫沉降量之间线性关系并不显著.这与本研究结果一致,可能由于地球成因学,与土壤母质、类型有关.

2.3.2 硫同位素值比较

苔藓硫同位素值则可以指示其大气硫的不同来源. Bottrell 等^[32]研究苔藓(*Sphagnum*)的硫同位素值(4.2‰)与当地大气输入中硫酸盐的同位素值(4.8‰)接近.贵阳城市苔藓硫同位素值(-4.9‰ ± 1.0‰)也与当地大气中 SO_2 同位素值(平均 -4.3‰,取值范围 -7.8‰ ~ 2.7‰)十分接近^[20]. Case 等^[10]测得 Teepee Creek 工厂附近苔藓硫同位素值为 23.5‰,与该工厂排放出的 SO_2 气体同位素值(23‰ ~ 24‰)几乎相同.可见,可以苔藓硫同位素值反映大气硫的不同来源.

从图 5 可见,苔藓硫同位素值均低于土壤总硫的同位素值,更低于土壤有机硫同位素值,但与土壤 SO_4^{2-} 同位素值较为接近.对苔藓与土壤不同形态硫同位素值进行相关性显著性分析,结果表明,除有机硫外($P > 0.05$),土壤总硫、水溶态硫、吸附态硫均与苔藓硫同位素值有着较为显著的线性关系($P < 0.01$),即随着苔藓硫同位素值的增大而增大,且与总硫相比,土壤 SO_4^{2-} 与苔藓硫同位素值线性关系更为显著,说明土壤总硫、 SO_4^{2-} 受大气硫源的直

接影响较大,而有机硫受大气硫的直接影响较小。

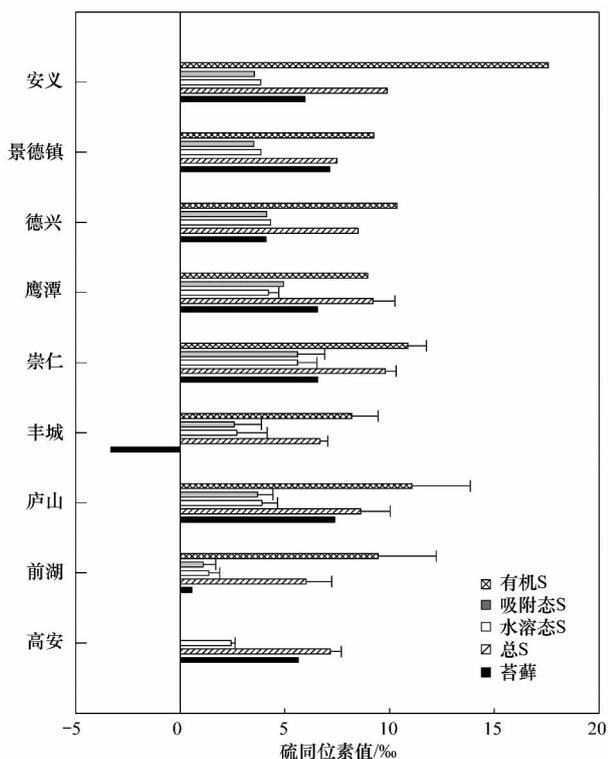


图5 江西省苔藓与土壤不同形态硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值比较

Fig. 5 Comparison of $\delta^{34}\text{S}$ between mosses and soil sulfur in different forms in Jiangxi Province

3 结论

(1) 江西省苔藓平均硫含量为 $0.34\% \pm 0.20\%$, 取值范围在 $0.20\% \sim 0.89\%$ 之间。而硫同位素值除丰城外 (-3.31%) 普遍偏正, 平均为 $5.64\% \pm 2.23\%$ 。

(2) 江西省土壤总硫含量在 $189.0 \sim 793.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 且大部分以有机硫形态存在; 水溶态硫含量最少, 吸附态硫含量居中。总硫同位素值在 $4.45\% \sim 10.28\%$ 之间, 具有连续性, 有机硫同位素值最高, 水溶态硫与吸附态硫同位素值接近, 证明硫酸根的吸附与解析几乎不发生同位素的分馏。

(3) 土壤总硫含量明显低于苔藓组织硫的含量, 且与苔藓硫含量间无明显相关。除有机硫外, 土壤总硫、水溶态硫以及吸附态硫与苔藓硫同位素值之间不同程度的相关关系说明三者均受到大气硫同位素组成的直接影响, 其中 SO_4^{2-} 所受影响较大。

参考文献:

[1] 王庆仁, 崔岩山. 不同轮作制对农田生态系统中土壤硫攫取与归还途径的研究[J]. 应用生态学报, 2003, 14(6): 935-940.

[2] 王凡, 朱云集, 路玲. 土壤中的硫素及其转化研究综述[J].

中国农学通报, 2007, 23(5): 249-253.

- [3] 马强. 土壤与植物中的硫素营养研究进展[J]. 农技服务, 2011, 28(2): 165-167.
- [4] 孙秋雨. 利用苔藓(紫花苜蓿)对大气污染(SO_2)指示作用研究——对包头市重工业环境进行监测[J]. 科技信息, 2010, (1): 7-8.
- [5] 曹同, 路勇, 吴玉环, 等. 苔藓植物对鞍山市环境污染生物指示的研究[J]. 应用生态学报, 1998, 9(6): 635-639.
- [6] 许春晖, 卢龙. 苔藓植物监测大气多环芳烃研究进展[J]. 广东化工, 2010, 37(3): 181-183.
- [7] Thode H G, Macnamara J, Collins C B. Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance[J]. Canadian Journal of Research, 1949, B27(4): 361-373.
- [8] Trofim A. Isotopic composition of sulfur in meteorites and terrestrial objects[J]. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1949, 66: 181-184.
- [9] Mektiyeva V L, Gavrilov E Y, Pankina R G. Sulfur isotopic composition in land plants[J]. Geochemistry International, 1976, 13: 85-88.
- [10] Case J W, Krouse H R. Variations in sulphur content and stable sulphur isotope composition of vegetation near a SO_2 source at Fox Creek, Alberta, Canada[J]. Oecologia, 1980, 44(2): 248-257.
- [11] Nriagu J O, Glooschenko W A. Isotopic composition of sulfur in mosses across Canada[J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(1): 85-89.
- [12] Novák M, Buzek F, Harryson A F, et al. Similarity between C, N and S stable isotope profiles in European spruce forest soils: implications for the use of $\delta^{34}\text{S}$ as a tracer[J]. Applied Geochemistry, 2003, 18(5): 765-779.
- [13] 张伟, 刘从强, 刘涛泽, 等. 喀斯特坡地石灰土硫形态分布及其同位素组成特征[J]. 地球化学, 2010, 39(3): 251-257.
- [14] 郭庆军, 陈同斌, 杨军, 等. 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, 2011, 31(8): 1730-1735.
- [15] 于泽民, 付国臣. 土壤中硫的形态分析及其测定方法研究进展[J]. 内蒙古环境科学, 2009, 21(4): 94-96.
- [16] Xiao H Y, Tang C G, Zhu R G, et al. Tracing sources of coal combustion using stable sulfur isotope ratios in epilithic mosses and coals from China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(8): 2243-2249.
- [17] Wadleigh M A, Blake D M. Tracing sources of atmospheric sulphur using epiphytic lichens[J]. Environmental Pollution, 1999, 106(3): 265-271.
- [18] Xiao H Y, Tang C G, Liu X Y, et al. Sulphur isotopic ratios in mosses indicating atmospheric sulphur sources in southern Chinese mountainous areas[J]. Geophysical Research Letters, 2008, 35(19), L19807, doi: 10.1029/2008GL034255.
- [19] 李男. 表层土壤硫含量和硫同位素组成以及与苔藓植物的对比研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- [20] Liu X Y, Xiao H Y, Liu C Q. Physiological and isotopic signals

- in epilithic mosses for indicating anthropogenic sulfur on the urban-rural scale [J]. *Ecological Indicators*, 2011, **11** (5): 1245-1250.
- [21] Xiao H Y, Tang C G, Xiao H W, *et al.* Tissue S/N ratios and stable isotopes ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of epilithic mosses (*Haplocladium microphyllum*) for showing air pollution in urban cities in Southern China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1726-1732.
- [22] 刘崇群, 陈国安, 曹淑卿, 等. 我国南方土壤硫素状况和硫肥施用[J]. *土壤学报*, 1981, **18**(2): 185-193.
- [23] 刘崇群, 曹淑卿, 陈国安, 等. 中国南方农业中的硫[J]. *土壤学报*, 1990, **27**(4): 398-404.
- [24] Koptsik G, Alewell C. Sulphur behaviour in forest soils near the largest SO_2 emitter in northern Europe [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(6): 1095-1104.
- [25] 曲东, 尉庆丰. 陕西几种代表性土壤硫形态与土壤性质的关系[J]. *土壤通报*, 1996, **27**(1): 16-18.
- [26] Fuller R D, Mitchell M J, Krouse H R, *et al.* Stable sulfur isotope ratios as a tool for interpreting ecosystem sulfur dynamics [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1986, **28** (1-2): 163-171.
- [27] 张伟, 刘从强, 李晓东, 等. 喀斯特坡地土壤硫同位素变化指示的土壤硫循环[J]. *环境科学*, 2010, **31**(2): 415-422.
- [28] Van Stempvoort D R, Reardon E J, Fritz P. Fractionation of sulfur and oxygen isotopes in sulfate by soil sorption [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, **54** (10): 2817-2826.
- [29] Bottrell S H, Coulson J P. Preservation of environmental sulfur isotope records in maritime peats: a test of baseline pre-anthropogenic signal and diagenetic effects in a mid-Pleistocene peat [J]. *Chemical Geology*, 2003, **201**(3-4): 185-190.
- [30] Alewell C, Novak M. Spotting zones of dissimilatory sulfate reduction in a forested catchment: the ^{34}S - ^{35}S approach [J]. *Environmental Pollution*, 2001, **112**(3): 369-377.
- [31] Novák M, Bottrell S H, Fottová D A, *et al.* Sulfur isotope signals in forest soils of central Europe along an air pollution gradient [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30** (12): 3473-3476.
- [32] Bottrell S H, Hatfield D, Bartlett R, *et al.* Concentrations, sulfur isotopic compositions and origin of organosulfur compounds in pore waters of a highly polluted raised peatland [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, **41**(1): 55-62.