

# 喀斯特坡地土壤硫同位素变化指示的土壤硫循环

张伟<sup>1</sup>,刘丛强<sup>2\*</sup>,李晓东<sup>2</sup>,刘涛泽<sup>2</sup>,张丽丽<sup>3</sup>

(1. 天津师范大学水环境与水资源天津市重点实验室,天津 300387; 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,贵阳 550002; 3. 贵州师范大学化学与材料科学学院,贵阳 550001)

摘要:用土壤硫形态连续提取方法分离测定了喀斯特坡地土壤总硫、有机硫、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{FeS}_2$  的硫同位素组成及其含量。总体来看,土壤剖面表层各形态硫  $\delta^{34}\text{S}$  值  $\text{FeS}_2$  最低,介于  $-6.86\text{‰} \sim -4.22\text{‰}$ ,其次为  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $-2.64\text{‰} \sim -1.34\text{‰}$ ),第三为总硫 ( $-3.25\text{‰} \sim -1.03\text{‰}$ ),最高为有机硫( $-1.63\text{‰} \sim 0.50\text{‰}$ )。随土壤剖面加深各形态硫  $\delta^{34}\text{S}$  值均有增大的趋势。 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{FeS}_2$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值深度分布具有共变性,这与  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原有关;而总硫和有机硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值随剖面加深而平行增大,则与有机硫循环有关。硫同位素组成可鉴别土壤硫源,同时  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原和有机硫矿化有明显的硫同位素分馏,而硫化物氧化及  $\text{SO}_4^{2-}$  同化基本不产生同位素分馏,则土壤各形态硫的硫同位素组成的垂直变化可以很好地记录与深度相关的硫循环过程。并且,通过对比各形态硫含量及其硫同位素组成的深度分布特征,也可以很好地判别土壤内部的  $\text{SO}_4^{2-}$  和有机硫组分的迁移过程。

关键词:喀斯特;黄色石灰土;黄壤;硫同位素;硫循环

中图分类号:X142;X53 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)02-0415-08

## Sulfur Isotopic Ratios Indicating Sulfur Cycling in Slope Soils of Karst Areas

ZHANG Wei<sup>1</sup>, LIU Cong-qiang<sup>2</sup>, LI Xiao-dong<sup>2</sup>, LIU Tao-ze<sup>2</sup>, ZHANG Li-li<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory for Water Environment and Resources, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

**Abstract** Sequential extraction methods for soil sulfur were used to determine  $\delta^{34}\text{S}$  ratios and sulfur contents of total sulfur, organic sulfur,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{FeS}_2$  in slope soils of karst areas. In general,  $\text{FeS}_2$  has the lowest  $\delta^{34}\text{S}$  ratios, ranging from  $-6.86\text{‰}$  to  $-4.22\text{‰}$ , followed in ascending order by  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $-2.64\text{‰} \sim -1.34\text{‰}$ ), total sulfur ( $-3.25\text{‰} \sim -1.03\text{‰}$ ) and organic sulfur ( $-1.63\text{‰} \sim 0.50\text{‰}$ ) in surface soils of profiles, and  $\delta^{34}\text{S}$  ratios in different sulfur forms all show increasing trend with profiles deepening. Covariations of  $\delta^{34}\text{S}$  ratios of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{FeS}_2$  with increasing depth are related to  $\text{SO}_4^{2-}$  dissimilatory reduction, while the increase in parallel of  $\delta^{34}\text{S}$  ratios of total sulfur and organic sulfur could be resulted from organic sulfur cycling.  $\delta^{34}\text{S}$  ratios have been extensively used to indicate sulfur sources, moreover,  $\text{SO}_4^{2-}$  dissimilatory reduction and organic sulfur mineralization result in significant sulfur isotopic fractionation, and sulfides oxidation and  $\text{SO}_4^{2-}$  assimilation have no isotopic fractionation occurred, the vertical variations of  $\delta^{34}\text{S}$  ratios in different sulfur forms can therefore be good records for depth-dependant sulfur cycling processes. Furthermore, by comparing depth distributions of sulfur contents and  $\delta^{34}\text{S}$  ratios in different sulfur forms, it is easily to discuss the migration of  $\text{SO}_4^{2-}$  and organic sulfur fractions in soil profiles.

**Key words** karst; yellow limestone soils; yellow soils; sulfur isotopes; sulfur cycling

过去 20 a 里,随着酸沉降影响范围不断扩大,许多学者都重点关注酸沉降对土壤硫及其他营养元素循环的影响以及土壤酸化的环境效应<sup>[1-5]</sup>。土壤硫的生物地球化学研究中,单纯的硫形态和化学含量的分析不足以清楚地阐明含硫物质的来源、迁移转化的途径及其控制因素。由于硫以不同的价态和多种形式存在于土壤中,导致土壤硫在地球化学迁移过程中出现较大的同位素分馏。土壤硫同位素组成主要受硫源的同位素组成及若干生物过程( $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原及有机硫矿化)和非生物过程(吸附/解吸、硫化物迁移)的影响,蕴含着丰富的土壤硫循环动态的信息。因此,硫的稳定同位素组成成为研究土壤硫的生物地球化学循环提供了最为直接有效的手

段,目前,稳定硫同位素已经被广泛应用于示踪土壤中硫的来源和迁移转化,以及硫对环境影响的研究<sup>[6-11]</sup>。

我国西南以贵州为中心的岩溶地区是世界上最为典型的喀斯特地区,同时也是酸沉降非常严重的地区<sup>[12]</sup>。酸沉降影响下的喀斯特地区土壤硫循环实际上与碳酸盐岩溶解及土壤质量演化密切相关。国内有关喀斯特地区土壤硫循环的研究还不多见,尤

收稿日期:2009-04-07;修订日期:2009-05-25

基金项目:中国科学院西部行动计划项目(KZCX2-XB2-08);国家重点基础研究发展规划(973)项目(2006CB403205);天津市科技发展计划项目(06YFSZSF05100)

作者简介:张伟(1980~),男,博士研究生,主要研究方向为环境微生物地球化学,E-mail:zhw1258@126.com

\* 通讯联系人,E-mail:jiucongqiang@vip.skleg.ac.cn

其是有关硫同位素示踪土壤硫循环的研究还鲜见报道. 本研究选择贵州普定典型喀斯特地区, 以石灰土和黄壤两大土壤类型为代表, 通过对喀斯特坡地土壤各形态硫的硫同位素组成及其含量深度变化特征的分析, 了解喀斯特坡地土壤硫的来源及迁移转化过程, 研究结论有助于加深对喀斯特地区土壤硫循环的认识, 以期对喀斯特石漠化恢复和治理提供重要的科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

土壤样品采集时间为 2007 年 5 月, 采样区位于贵州省普定县马官镇境内( N26°16'5.4", E105°46'35.5", 海拔1 388 ~ 1 408 m), 年均气温 15 ~ 22℃, 多

年平均降水量 1 396 mm. 采样区内具有典型的喀斯特峰丛洼地地貌特征, 坡地坡度多在 25°以上, 土壤主要以石灰土和黄壤为主, 土壤粘着性差且浅薄, 土层厚度一般不超过 60 cm, 具备良好的区域代表性. 在采样区内选择自然坡地, 并选取坡地上小地形和植被类型相对均一的位置挖取土壤剖面, 剖面以 10 cm 间隔取样, 并选择剖面各层最具代表性的中部采取, 每个剖面采集 3 ~ 5 个样品. 采样具体情况见表 1.

土壤样品现场用 20% 乙酸锌溶液固定易氧化的二价硫<sup>[13]</sup>, 单个剖面从下至上采集样品, 以减少样品间的交叉污染. 样品采集后立即放入便携式冰箱 4℃ 保存, 所有样品经冷冻干燥处理, 并分别研磨过 10 目筛和 120 目筛供后续实验分析.

表 1 土壤剖面采样情况

Table 1 Descriptions of sampling soil profiles

采样地点	土壤类型	植被类型	位置	母质(母岩)	土壤剖面
普定	黄色石灰土	灌丛	坡顶	石灰岩	PYL-1
			坡腰	石灰岩	PYL-2
			坡脚	石灰岩	PYL-3
	黄壤	低矮森林	坡顶	第四纪红色黏土, 砂岩	PY-1
			坡腰	第四纪红色黏土, 砂岩	PY-2
			坡脚	第四纪红色黏土, 砂岩	PY-3

### 1.2 实验部分

#### 1.2.1 土壤各形态硫含量的测定

土壤总硫含量用艾氏卡熔融 BaSO<sub>4</sub> 重量法测定<sup>[14,15]</sup>. 土壤 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 用 0.016 mol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液浸提<sup>[14]</sup>, 离子色谱( DIONEX ICS-90 )测定 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量, 测试精度 ≤ 0.01.

在分离单硫化物硫(主要是 FeS-S)之前, 土壤样品( < 120 目 )用光谱纯的丙酮振荡提取单质硫( S<sup>0</sup>-S )约 16 h<sup>[16,17]</sup>, 离心后上清液移至硫连续提取装置<sup>[16]</sup>, 用新鲜配制的 CrCl<sub>2</sub> 溶液还原 S<sup>0</sup>-S<sup>[18]</sup>. 丙酮提取后的残渣移入硫连续提取装置, 依次加入盐酸和 CrCl<sub>2</sub> 溶液进行单硫化物硫( FeS-S )和黄铁矿硫( FeS<sub>2</sub>-S )的分离<sup>[19]</sup>. 每一步反应生成的 H<sub>2</sub>S 气体均用 10% 乙酸锌溶液吸收, 参照 EPA9034<sup>[20]</sup> 碘量法测定 S<sup>0</sup>-S、FeS-S、FeS<sub>2</sub>-S 的含量.

用参考物质( S<sup>0</sup>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、FeS 及 FeS<sub>2</sub> )进行实验方法可靠性检验, 国家土壤标准物质 GSS-5 和 GSS-8 校正土壤总硫含量, 正常情况下, 各形态硫含量测定回收率 ≥ 93.0% ( n = 6 ). 土壤总硫含量减去硫酸盐态硫含量( SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S )和总还原态无机硫含量( S<sup>0</sup>-

S + FeS-S + FeS<sub>2</sub>-S )得到有机硫含量.

#### 1.2.2 土壤各形态硫的硫同位素比值的测定

土壤总硫含量测定的 BaSO<sub>4</sub> 沉淀进一步用于总硫同位素分析. 由于土壤 S<sup>0</sup>-S 及 FeS-S 含量很低, 其同位素组成未能测定. 本实验用硫连续提取装置测定了 FeS<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和有机硫的硫同位素组成. S<sup>0</sup>-S 及 FeS-S 分离后的残渣参照文献[ 19 ]的方法进行 FeS<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和有机硫的硫同位素比值的测定. 此外, 在采样点周围随机采集 6 个石生苔藓样品, 用去离子水洗净, 低温烘干并粉碎. 苔藓硫同位素分析方法与土壤总硫同位素分析方法相同.

土壤硫同位素比值用连续流同位素质谱仪( CF-IRMS )测定, 所用标样为 GBW04414 和 GBW04415, 其分析结果用相对于国际标准 CDT 的 δ<sup>34</sup>S 表示, 每个样品至少平行测定 2 次, 测试精度优于 ± 0.2‰.

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤各形态硫含量分布

土壤总硫、有机硫、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-S 和总还原态无机硫含量( S<sup>0</sup>-S + FeS-S + FeS<sub>2</sub>-S )深度分布见图 1.

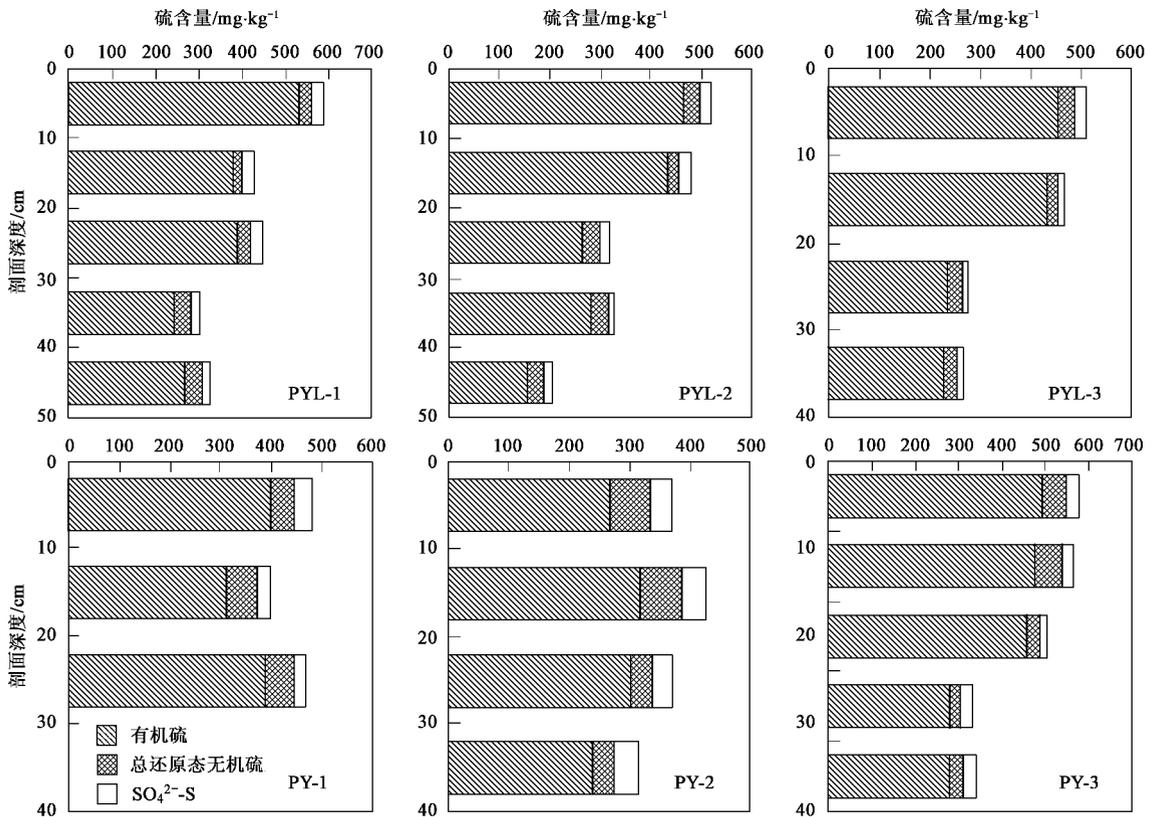


图 1 土壤硫含量分布特征

Fig. 1 Depth distributions of sulfur contents in soil profiles

在所采样剖面的各个深度,有机硫都是土壤硫的主要形态.黄色石灰土有机硫占总硫的 75.7% ~ 92.9%,黄壤为 72.1% ~ 90.6%. 总体来看,剖面表层有机硫占总硫比例较高,深层比例降低,这主要是有机硫矿化的结果<sup>[21]</sup>. 但个别剖面也有例外,如有机硫含量在 PY-1 底层有明显的增加,这可能与有机硫组分在剖面中的迁移有关,而有机硫含量在 PY-2 亚表层达到峰值可能与  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原生成碳键硫有关<sup>[22]</sup>. 剖面表层  $\text{SO}_4^{2-}$ -S 占总硫的比例较小 (< 8%),中层  $\text{SO}_4^{2-}$ -S 降低,而总还原态无机硫含量有所增加,这可能与  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原有关. 底层  $\text{SO}_4^{2-}$ -S 占总硫的比例有增加的趋势,这可能是上层  $\text{SO}_4^{2-}$  被淋溶迁移至底层的结果,如黄壤剖面底层  $\text{SO}_4^{2-}$  的大量积累就是强烈淋溶的表现.

## 2.2 土壤各形态硫同位素组成特征

土壤总硫、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{FeS}_2$  和有机硫的硫同位素比值的深度分布见图 2.

土壤剖面表层  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值均为负值,黄壤与黄色石灰土相差不多,分别介于  $-2.64\text{‰}$  ~  $-1.72\text{‰}$  和  $-2.15\text{‰}$  ~  $-1.34\text{‰}$ ,指示 2 个坡地有

相同的硫源. 总体来看,  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值随剖面加深而增大. 黄壤剖面表层  $\text{FeS}_2$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值介于  $-6.41\text{‰}$  ~  $-4.22\text{‰}$ ,与黄色石灰土相差不多 ( $-6.86\text{‰}$  ~  $-5.87\text{‰}$ ). 土壤  $\text{FeS}_2$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值总的变化趋势是随深度增加而增大,但总是低于同层  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值,且  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{FeS}_2$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值随剖面加深具有共变性,这与  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原导致的硫同位素分馏有关<sup>[23]</sup>.

黄壤剖面表层总硫  $\delta^{34}\text{S}$  值介于  $-3.25\text{‰}$  ~  $-1.03\text{‰}$ ,有机硫  $\delta^{34}\text{S}$  值介于  $-1.63\text{‰}$  ~  $0.50\text{‰}$ ,黄色石灰土剖面表层总硫  $\delta^{34}\text{S}$  值介于  $-1.84\text{‰}$  ~  $-1.65\text{‰}$ ,有机硫  $\delta^{34}\text{S}$  介于  $-0.41\text{‰}$  ~  $-0.08\text{‰}$ . 总体来看,土壤总硫和有机硫  $\delta^{34}\text{S}$  值随剖面加深而平行地增大,底层土较表层土明显富集  $^{34}\text{S}$ ,类似的现象在中欧一些地区土壤中也有发现<sup>[2,3,9]</sup>,这可能是有机硫不断矿化的反映<sup>[3,11,24-26]</sup>.

## 2.3 土壤硫循环的同位素示踪

土壤硫同位素组成主要受硫源的同位素组成及循环过程中同位素分馏的控制. 如上所述,土壤各形态硫的硫同位素组成均随剖面加深而增大,这与  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原和有机硫矿化有关,而硫化物氧化和

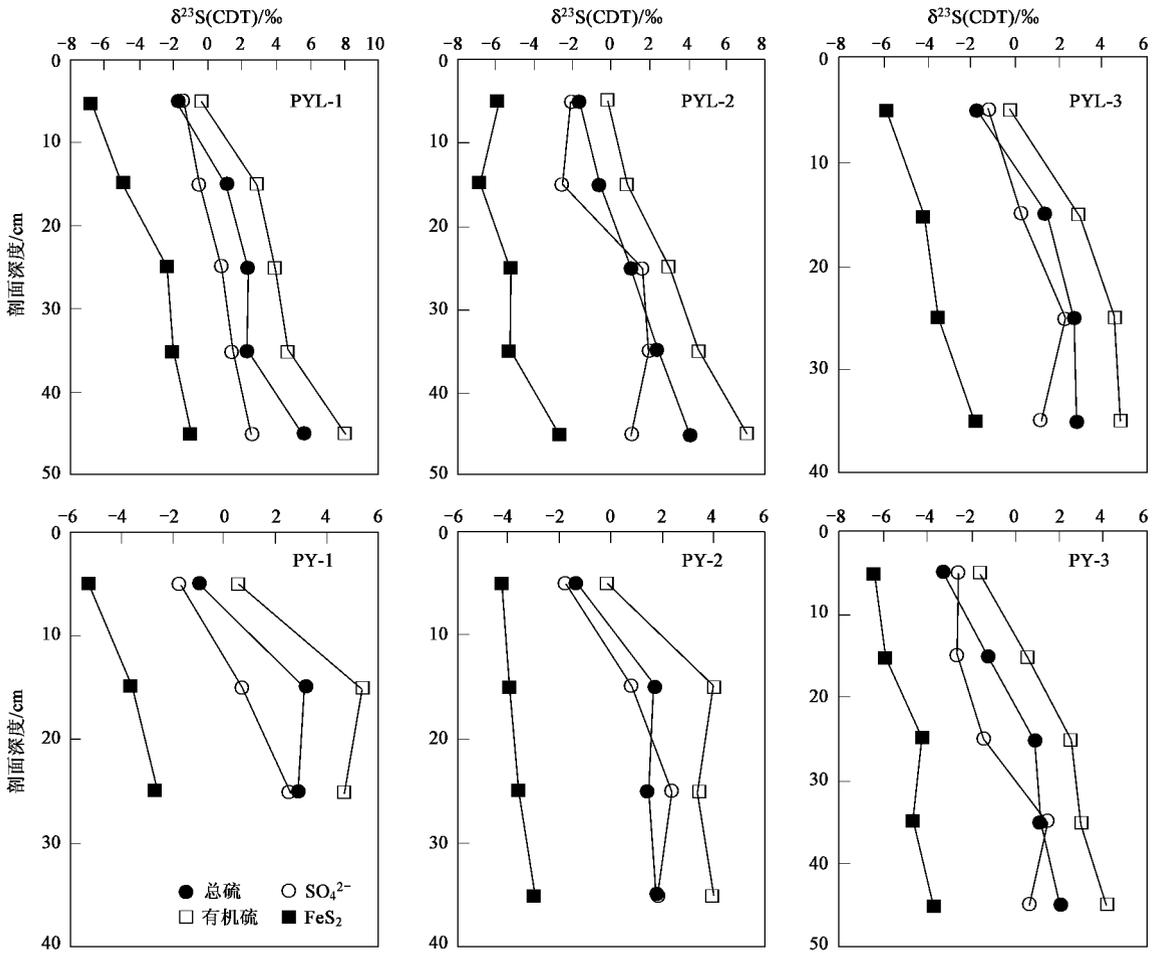


图2 土壤硫同位素组成特征

Fig.2  $\delta^{34}\text{S}$  ratios of different sulfur forms in soil profiles

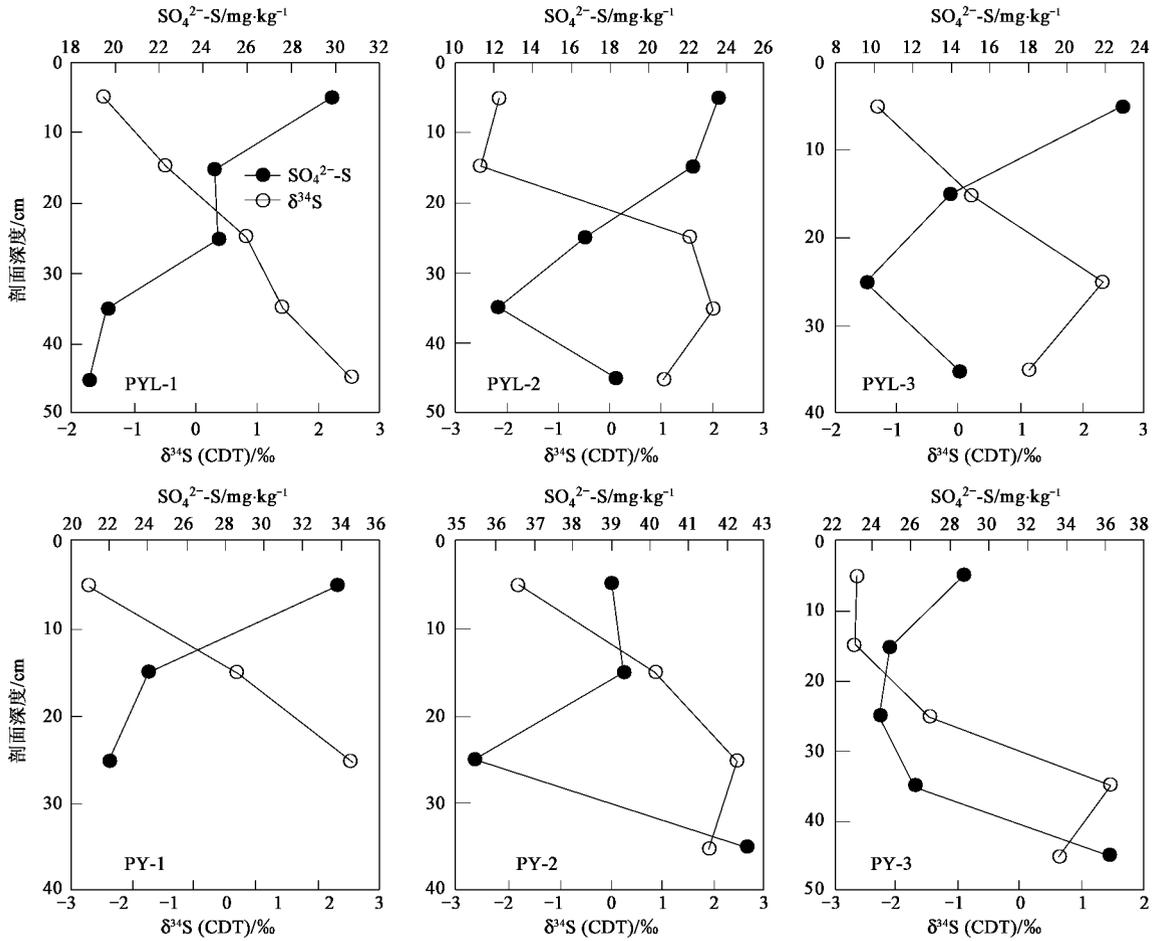
$\text{SO}_4^{2-}$  同化硫同位素分馏不明显,并且土壤  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附/解吸和硫矿物风化基本不发生同位素分馏<sup>[27,28]</sup>,则土壤各形态硫的硫同位素组成的垂直变化,结合各形态硫含量的深度分布特征,可以很好地示踪与土壤深度相关的硫循环及迁移过程。

### 2.3.1 喀斯特坡地土壤 $\text{SO}_4^{2-}$ 的来源及迁移转化

研究坡地土壤剖面表层  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值与随机采集的石生苔藓硫同位素比值(  $-2.46\text{‰} \sim -0.65\text{‰}$  )较为接近,说明表层土壤中的  $\text{SO}_4^{2-}$  主要来自大气沉降<sup>[29]</sup>。黄色石灰土和黄壤  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值均随剖面加深而逐渐增大,这是厌氧条件下细菌对  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原的结果<sup>[23]</sup>。土壤中的  $\text{SO}_4^{2-}$  经细菌(如脱硫弧菌属)异化还原作用,由于还原过程中对重硫同位素的“歧视效应”,还原产物的硫同位素组成中将显著地亏损 $^{34}\text{S}$ ,同时随还原反应进行,  $\text{SO}_4^{2-}$ -S 逐渐降低,而残余的母体  $\text{SO}_4^{2-}$  逐渐富集 $^{34}\text{S}$ ,即表现为随剖面加深  $\delta^{34}\text{S}$  值逐渐增大(图3)。

值得注意的是在 PYL-2、PYL-3、PY-2 和 PY-3 底层  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值较上一层有明显的降低,但  $\text{SO}_4^{2-}$ -S 含量不降反增,个别底层  $\text{SO}_4^{2-}$ -S 含量甚至超过表层,综合分析来看,这应该是表层  $\text{SO}_4^{2-}$  遭遇较为强烈淋溶而向下迁移的结果,即剖面底层积累了表层相对富 $^{32}\text{S}$  的  $\text{SO}_4^{2-}$ ,这部分  $\text{SO}_4^{2-}$  的混入致使底层总的  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值降低,说明  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值的垂直变化也是剖面内部  $\text{SO}_4^{2-}$  迁移积累的有力证据。

土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原是还原态无机硫化物( $\text{S}^0$ -S、 $\text{FeS}$ -S 及  $\text{FeS}_2$ -S)生成的主要机制<sup>[22,30]</sup>。如图2所示,在所采样剖面的不同深度,  $\text{FeS}_2$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值均明显低于同层  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值,且  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{FeS}_2$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值随剖面加深而平行地增大,这是因为  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原过程对重硫同位素有“歧视效应”,导致还原产物  $\text{FeS}_2$  显著地亏损 $^{34}\text{S}$ <sup>[23]</sup>,并且随着反应不断进行,母体  $\text{SO}_4^{2-}$  逐渐富集 $^{34}\text{S}$ ,随后生成  $\text{FeS}_2$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值

图3 土壤  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  与  $\delta^{34}\text{S}$  值关系Fig. 3  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  vs  $\delta^{34}\text{S}$  ratios in soil profiles

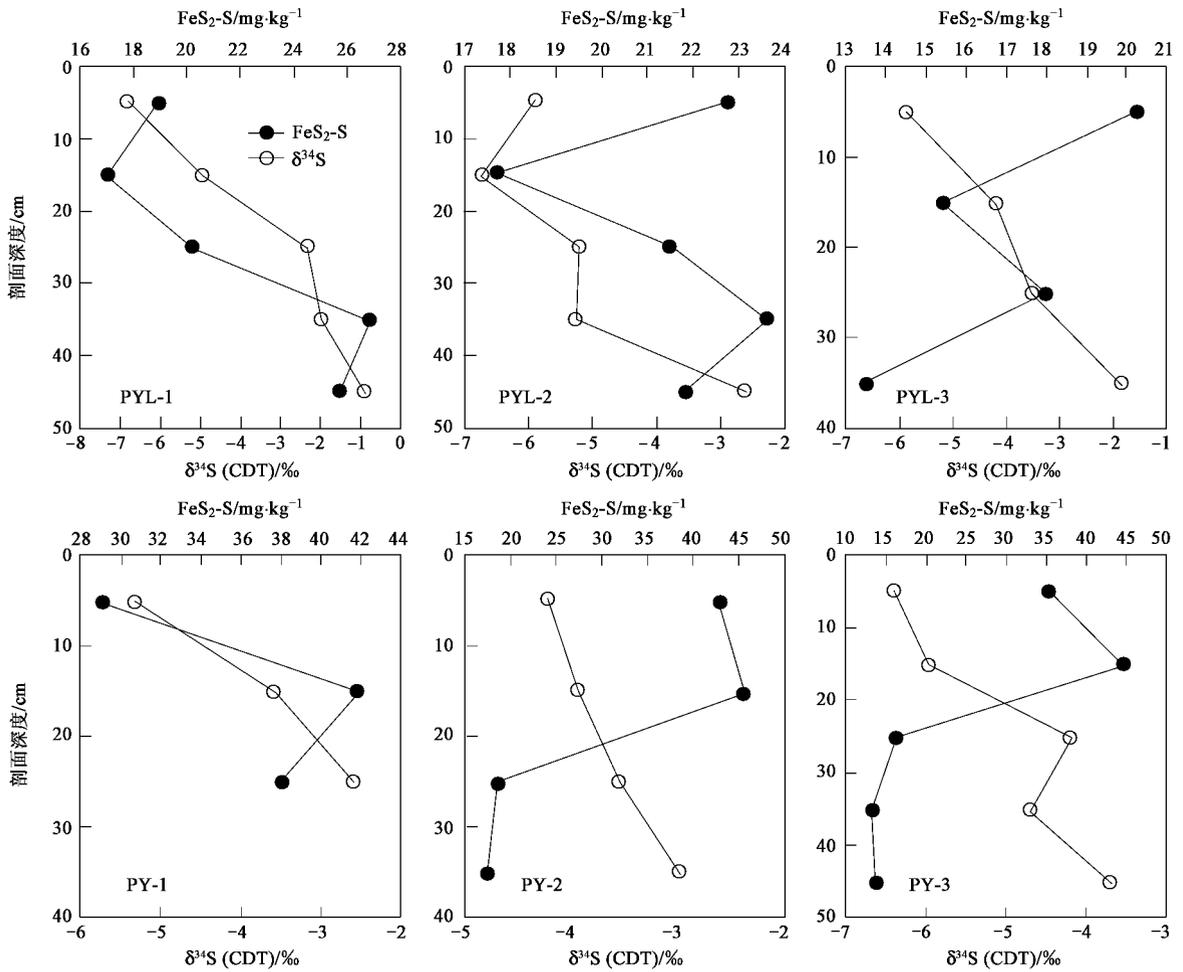
随剖面加深也逐渐增大(图4),这是  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{FeS}_2$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值随剖面加深而平行增大的主要原因,证实了  $\text{FeS}_2$  来源于  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原这一基本事实。

在 PYL-2 亚表层  $\text{FeS}_2$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值明显低于表层,但  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  含量降低不明显,同时  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值有明显降低,这可能是表层富 $^{32}\text{S}$ 的  $\text{SO}_4^{2-}$  迁移至亚表层后异化还原形成更贫 $^{34}\text{S}$ 的  $\text{FeS}_2$  的结果, $\text{FeS}_2\text{-S}$  降低可能与活性铁离子分布有关。同样在 PY-3 中间层以下深度  $\text{FeS}_2$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值有所降低,而  $\text{FeS}_2\text{-S}$  含量有增加的趋势,参照  $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$  含量在此剖面中的分布状况,可能是剖面上层相对富 $^{32}\text{S}$ 的  $\text{SO}_4^{2-}$  迁移至深层后再经细菌异化还原作用生成更贫 $^{34}\text{S}$ 的  $\text{FeS}_2$  的结果。剖面内部  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原形成的各种还原态无机硫化物可被土壤中大量存在的硫化菌所氧化,氧化生成的终产物  $\text{SO}_4^{2-}$  被生物吸收而进入有机硫循环阶段。

### 2.3.2 喀斯特坡地土壤有机硫的迁移转化

土壤总硫和有机硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值基本上随剖面加深而平行的增大(图2),并且有机硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值始终高于同层总硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值(高2‰左右)。总硫的大部分为有机硫,因此,总硫  $\delta^{34}\text{S}$  值的深度变化可用有机硫在土壤中的循环来解释。Norman 等<sup>[26]</sup>野外及室内实验发现碳键硫的矿化过程会产生明显的同位素分馏,导致土壤有机硫逐渐富集 $^{34}\text{S}$ 。现在越来越多的证据表明土壤总硫  $\delta^{34}\text{S}$  值随剖面加深而增大是由有机硫矿化造成的<sup>[2,3,9]</sup>。

土壤有机硫主要来自  $\text{SO}_4^{2-}$  的生物同化吸收,同时有机硫矿化会产生硫同位素分馏。研究坡地土壤剖面表层有机硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值介于  $-1.63\text{‰} \sim 0.50\text{‰}$ ,高于  $\text{SO}_4^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值( $-2.64\text{‰} \sim -1.34\text{‰}$ )。这可能是有机硫矿化的结果。无论是黄色石灰土还是黄壤,有机硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值均随剖面加深而增大(图2),由以上分析可知,这是土壤有机硫矿化的结果,矿化产生的硫酸盐可被生物吸收利用,或被土壤水淋溶至剖面底层,或者淋滤出剖面。具体表

图4 土壤  $\text{FeS}_2\text{-S}$  与  $\delta^{34}\text{S}$  值关系Fig. 4  $\text{FeS}_2\text{-S}$  vs  $\delta^{34}\text{S}$  ratios in soil profiles

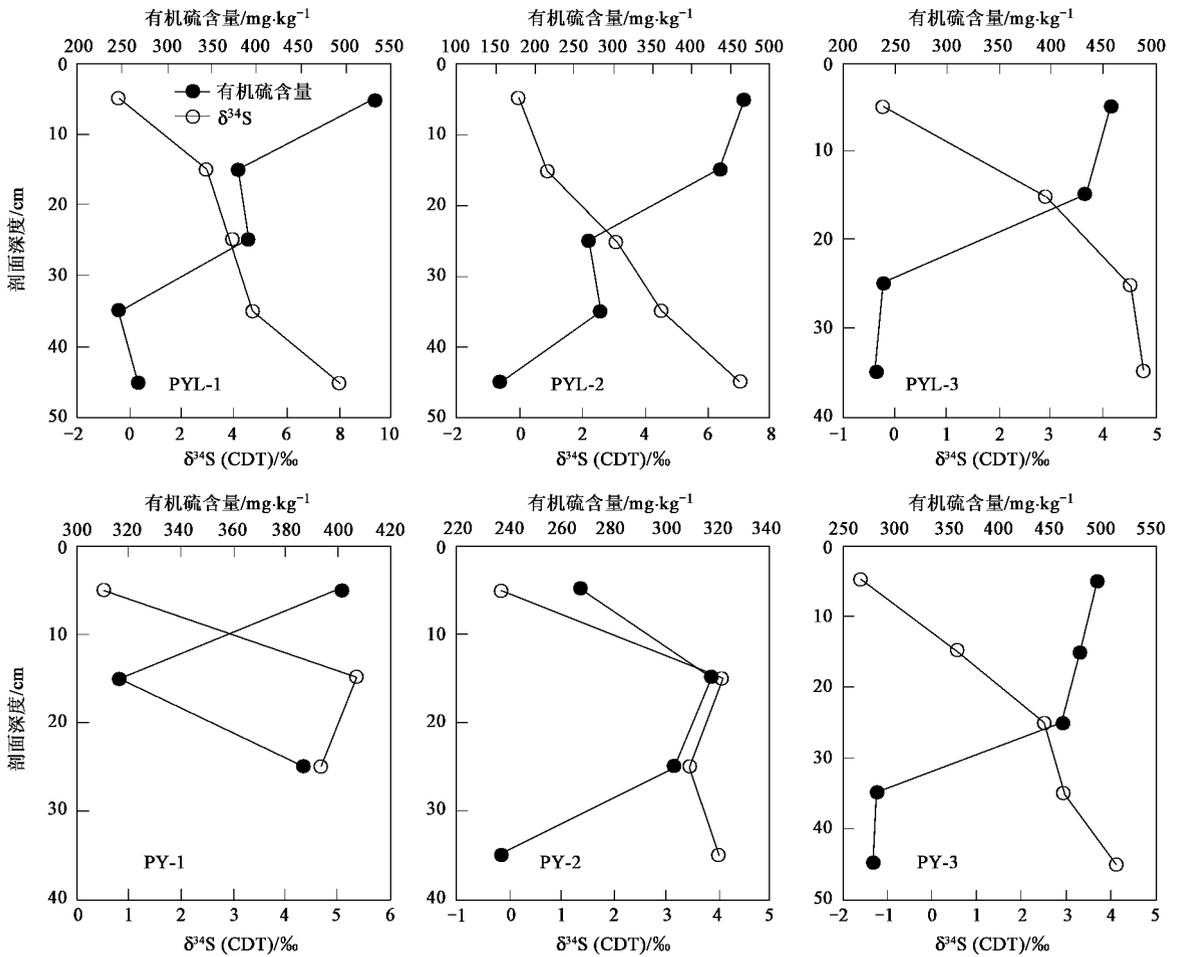
现为随土壤深度的增加,有机硫含量因矿化而逐渐减少,但其  $\delta^{34}\text{S}$  值却逐渐增大,二者随剖面加深具有明显相反的变化趋势(图5)。

值得讨论的是 PY-1 底层有机硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值有明显降低,可能的解释是剖面上层有机硫矿化产生的贫 $^{34}\text{S}$  的小分子有机硫组分淋溶迁移到底层所致。根据 Houle 等<sup>[31]</sup>和 Schoenau 等<sup>[32]</sup>的研究,有机硫的迁移是土壤硫运移不可忽视的一个方面。因此, PY-1 底层有机硫  $\delta^{34}\text{S}$  值降低,但有机硫含量明显增加,这很可能是上层贫 $^{34}\text{S}$  的有机硫组分向下迁移并积累在底层的结果,这是有机硫在土壤中迁移的同位素证据。

在 PY-2 和 PY-3 亚表层以下深度有机硫  $\delta^{34}\text{S}$  值先降低后又增大,指示在此深度范围存在贫 $^{34}\text{S}$  的有机硫的加入,这部分有机硫很可能是  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原产生的。研究表明,  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原的产物  $\text{HS}^-$  在

首先满足与金属离子结合后,也可与活性有机质结合形成有机硫化物<sup>[33, 34]</sup>。如图1所示,  $\text{FeS}_2\text{-S}$  在 PY-2 和 PY-3 亚表层达到峰值,而在亚表层以下深度急剧下降,此时  $\text{SO}_4^{2-}$  的异化还原的产物  $\text{HS}^-$  就可能与有机质结合形成有机硫化物(主要是碳键硫),对有机硫含量增加,并且由于还原过程对重硫同位素的“歧视效应”,生成的有机硫贫 $^{34}\text{S}$ 。剖面底层由于生物可利用的有机质供给不足,  $\text{SO}_4^{2-}$  异化还原速率降低<sup>[22]</sup>,同时有机硫的矿化仍在进行,所以有机硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值保持增大的趋势。

土壤有机硫循环是一个逐渐富集 $^{34}\text{S}$  的过程。由于可能只有少部分有机硫组分参与循环,因此,单次循环并不能对有机硫整体的硫同位素组成产生影响。但是,如果这种循环往复进行下去,在一定的时间内就会产生较大的硫同位素分馏效应,导致有机硫明显富集重硫同位素,这可能就是喀斯特坡地土

图5 土壤有机硫含量与  $\delta^{34}\text{S}$  值关系Fig. 5 Organic sulfur contents vs  $\delta^{34}\text{S}$  ratios in soil profiles

壤总硫和有机硫随剖面加深逐渐富集 $^{34}\text{S}$ 的原因。

### 3 结论

有机硫是土壤硫的主要形态,随土壤深度增加总硫和有机硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐增大,而其含量降低,这与有机硫循环有关。 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{FeS}_2$ 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值随剖面加深而平行地增大则反映了 $\text{SO}_4^{2-}$ 异化还原生成 $\text{FeS}_2$ 这一基本事实。土壤 $\text{SO}_4^{2-}$ 还原和有机硫矿化是同步进行的,而 $\text{SO}_4^{2-}$ 和有机硫的相互转化构成了土壤硫循环的主要内容。硫同位素可示踪土壤硫的来源,同时由于 $\text{SO}_4^{2-}$ 异化还原和有机硫矿化具有明显的硫同位素分馏,而 $\text{SO}_4^{2-}$ 同化吸收、硫化物氧化及 $\text{SO}_4^{2-}$ 吸附/解吸过程基本没有同位素分馏,则通过分析各形态硫的硫同位素组成及其含量的深度分布特征,可以很好地示踪与土壤深度相关的硫循环过程,以及判别土壤内部的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和有机硫组分的迁移过程。

### 参考文献:

- [ 1 ] Mitchell M J , Fuller R D . Models of sulfur dynamics in forest and grassland ecosystems with emphasis on soil processes[ J ] . *Biogeochemistry* , 1988 , 5 : 133-163 .
- [ 2 ] Mayer B , Feger K H , Giesemann A , *et al.* Interpretation of sulfur cycling in two catchments in the black forest ( Germany ) using stable sulfur and oxygen isotope data[ J ] . *Biogeochemistry* , 1995 , 30 : 31-58 .
- [ 3 ] Novák M , Bottrell S H , Fottova D , *et al.* Sulfur isotope signals in forest soils of Central Europe along an air pollution gradient [ J ] . *Environ Sci Technol* , 1996 , 30 : 3473-3476 .
- [ 4 ] Larsen T , Carmichael G R . Acid rain and acid? cation in China : the importance of base cation deposition[ J ] . *Environ Pollut* , 2000 , 110 : 89-102 .
- [ 5 ] Driscoll C T , Driscoll K M , Mitchell M J , *et al.* Effects of acidic deposition on forest and aquatic ecosystems in New York State [ J ] . *Environ Pollut* , 2003 , 123 : 327-336 .
- [ 6 ] Prietzel J , Weick C , Korintenberg J , *et al.* Effects of repeated (  $\text{NH}_4$  )<sub>2</sub>  $\text{SO}_4$  application on sulfur pool in soil , soil microbial biomass , and ground vegetation of two watersheds in the Black Forest , Germany[ J ] . *Plant Soil* , 2001 , 230 : 287-305 .

- [ 7 ] Prietzel J , Mayer B , Legge A H . Cumulative impact of 40 years of industrial sulfur emissions on a forest soil in west-central Alberta ( Canada ) [ J ] . *Environ pollut* , 2004 , **132** : 129-144 .
- [ 8 ] Novák M , Kirchner J W , Groscheová H , *et al.* Sulfur isotope dynamics in two Central European watersheds affected by high atmospheric deposition of SO<sub>2</sub> [ J ] . *Geochim Cosmochim Acta* , 2000 , **64** : 367-383 .
- [ 9 ] Novák M , Buzek F , Harrison A F , *et al.* Similarity between C , N and S stable isotope profiles in European spruce forest soils : implications for the use of δ<sup>34</sup>S as a tracer [ J ] . *Appl Geochem* , 2003 , **18** : 765-779 .
- [ 10 ] Alewell C , Gehre M . Patterns of stable S isotopes in a forested catchment as indicators for biological S turnover [ J ] . *Biogeochemistry* , 1999 , **47** : 319-333 .
- [ 11 ] Zhang Y M , Mitchell M J , Christ M , *et al.* Stable sulfur isotopic biogeochemistry of the Hubbard Brook Experimental Forest , New Hampshire [ J ] . *Biogeochemistry* , 1998 , **41** : 259-275 .
- [ 12 ] 刘丛强 , 蒋颖魁 , 陶发祥 , 等 . 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环 [ J ] . *地球化学* 2008 , **37** : 404-414 .
- [ 13 ] Duan W M , Hedrick D , Pye K , *et al.* Preliminary study on the geochemical and microbiological characteristics of modern sedimentary concretions [ J ] . *Limnol Oceanogr* , 1996 , **41** : 1404-1414 .
- [ 14 ] Alewell C , Novák M . Spotting zones of dissimilatory sulfate reduction in a forested catchment : The <sup>34</sup>S-<sup>35</sup>S approach [ J ] . *Environ Pollut* , 2001 , **112** : 369-377 .
- [ 15 ] Backlund K , Boman A , Fröjdö S , *et al.* An analytical procedure for determination of sulfur species and isotopes in boreal acid sulfate soils and sediments [ J ] . *Agr Food Sci* , 2005 , **14** : 70-82 .
- [ 16 ] Wieder R K , Lang G E , Granus V A . An evaluation of wet chemical methods for quantifying sulfur fractions in freshwater wetland peat [ J ] . *Limnol Oceanogr* , 1985 , **30** : 1109-1115 .
- [ 17 ] Bates A L , Spiker E C , Orem W H , *et al.* Speciation and isotopic composition of sulfur in sediments from Jellyfish Lake , Palau [ J ] . *Chem Geol* , 1993 , **106** : 63-76 .
- [ 18 ] Canfield D E , Raiswell R , Westrich J T , *et al.* The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales [ J ] . *Chem Geol* , 1986 , **54** : 149-155 .
- [ 19 ] Duan W M , Coleman M L , Pye K . Determination of reduced sulphur species in sediments-an evaluation and modified technique [ J ] . *Chem Geol* , 1997 , **141** : 185-194 .
- [ 20 ] EPA Method 9034 , Titrimetric procedure for acid-soluble and acid insoluble sulfides [ S ] . 1996 .
- [ 21 ] Stevenson F J , Cole M A . Cycles of soil : carbon , nitrogen , phosphorus , sulfur , micronutrients [ M ] . ( 2nd eds ) . New York : John Wiley , 1999 . 330-365 .
- [ 22 ] Novák M , Wieder R K . Inorganic and organic sulfur profiles in nine Sphagnum peat bogs in the United States and Czechoslovakia [ J ] . *Water Air Soil Poll* , 1992 , **65** : 353-369 .
- [ 23 ] Krouse H R , Grinenko V A . Stable isotopes : Natural and anthropogenic sulphur in the environment [ M ] . New York : John Wiley , 1991 . 1-440 .
- [ 24 ] Gebauer G , Giesemann A , Schulze E D , *et al.* Isotope ratios and concentrations of sulfur and nitrogen in needles and soils of Picea abies stands as influenced by atmospheric deposition of sulfur and nitrogen compounds [ J ] . *Plant Soil* , 1994 , **164** : 267-281 .
- [ 25 ] Mitchell M J , Mayer B , Bailey S W , *et al.* Use of stable isotope ratios for evaluating sulfur sources and losses at the Hubbard Brook Experimental Forest [ J ] . *Water Air Soil Poll* , 2001 , **130** : 75-86 .
- [ 26 ] Norman A L , Giesemann A , Krouse H R , *et al.* Sulphur isotope fractionation during sulphur mineralization : Results of an incubation-extraction experiment with a Black Forest soil [ J ] . *Soil Biol Biochem* , 2002 , **34** : 1425-1438 .
- [ 27 ] van Stempvoort D R , Reardon E J , Fritz P . Fractionation of sulfur and oxygen isotopes in sulfate by soil sorption [ J ] . *Geochim Cosmochim Acta* , 1990 , **54** : 2817-2826 .
- [ 28 ] 郑永飞 , 陈江峰 . 稳定同位素地球化学 [ M ] . 北京 : 科学出版社 , 2000 . 243-244 .
- [ 29 ] Wadleigh M A . Lichens and atmospheric sulphur : What stable isotopes reveal [ J ] . *Environ Pollut* , 2003 , **126** : 345-351 .
- [ 30 ] Canfield D E , Thamdrup B . Fate of elemental sulfur in an intertidal sediment [ J ] . *FEMS Microbiol Ecol* , 1996 , **19** : 95-103 .
- [ 31 ] Houle D , Carignan R , Ouimet R . Soil organic sulfur dynamics in a coniferous forest [ J ] . *Biogeochemistry* , 2001 , **53** : 105-124 .
- [ 32 ] Schoenau J J , Bettany J R . Organic-matter leaching as a component of Carbon , Nitrogen , Phosphorus , and Sulfur Cycles in a Forest , Grassland , and Gleyed Soil [ J ] . *Soil Sci Soc Am J* , 1987 , **51** : 646-651 .
- [ 33 ] Brown K A . Sulfur in the environment : A review [ J ] . *Environ Pollut ( Series B )* , 1982 , **3** : 47-82 .
- [ 34 ] Berner R A . Sedimentary pyrite formation : An update [ J ] . *Geochim Cosmochim Acta* , 1984 , **48** : 605-615 .