

气溶胶稳定硫同位素研究进展

马 皓^{1, 2, 3, 4}, 王 森^{1, 2, 3}, 牛振川^{4, 5, 6, 7}, 冯 雪^{4, 8}, 黄智浦^{1, 4}

1. 西北大学 城市与环境学院, 西安 710127

2. 西北大学 陕西省地表过程与环境承载力重点实验室, 西安 710127

3. 陕西西安城市生态系统定位观测研究站, 西安 710127

4. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061

5. 中国科学院第四纪科学与全球变化卓越创新中心, 西安 710061

6. 陕西省加速器质谱技术及应用重点实验室, 西安加速器质谱中心, 西安 710061

7. 陕西关中平原区域生态环境变化与综合治理国家野外科学观测研究站, 西安 710061

8. 西安地球环境创新研究院, 西安 710061

摘要: 稳定硫同位素可以用来示踪硫酸盐气溶胶的来源、迁移和转化的过程。本文首先介绍了目前气溶胶稳定硫同位素相关的分析测试方法, 即 EA-IRMS、MC-ICPMS 和 NanoSIMS。归纳了国内外气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 的时空组成特征, 两极和沿海区域气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍高于内陆区域; 冬季燃煤和夏季生物排放作用使得气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值冬高夏低。同时, 综述了硫酸盐气溶胶稳定硫同位素分馏特征, 其质量分馏与 SO_2 氧化途径有关, 非质量分馏与 SO_2 光化学反应、燃烧过程和矿物粉尘表面的非均相氧化有关。最后, 探讨了稳定硫同位素在示踪气溶胶硫酸盐来源方面的应用, 分析了人为成因硫和自然成因硫对气溶胶硫酸盐的贡献; 并展望了稳定硫同位素在未来大气气溶胶溯源中的应用, 以期为控制硫酸盐气溶胶的污染源提供科学依据。

关键词: 气溶胶; 硫同位素; $\delta^{34}\text{S}$; 分馏效应; 示踪研究

Research progress on stable sulfur isotopes in aerosols

MA Hao^{1, 2, 3, 4}, WANG Sen^{1, 2, 3}, NIU Zhenchuan^{4, 5, 6, 7}, FENG Xue^{4, 8}, HUANG Zhipu^{1, 4}

1. College of Urban and Environmental Sciences, Northwest University, Xi'an 710127, China

2. Shannxi Key Laboratory of Earth Surface System and Environmental Carrying Capacity, Northwest University, Xi'an 710127, China

3. Shannxi Xi'an Urban Forest Ecosystem Research Station, Xi'an 710127, China

4. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

5. CAS Center for Excellence in Quaternary Science and Global Change, Xi'an 710061, China

6. Shannxi Key Laboratory of Accelerator Mass Spectrometry Technology and Application, Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center, Xi'an 710061, China

7. Shaanxi Guanzhong Plain Ecological Environment Change and Comprehensive Treatment National Observation and Research Station, Xi'an 710061, China

8. Xi'an Institute for Innovative Earth Environment Research, Xi'an 710061, China

收稿日期: 2020-10-14; 录用日期: 2021-01-19; 网络出版: 2021-01-30

Received Date: 2020-10-14; Accepted Date: 2021-01-19; Online first: 2021-01-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(41773141, 42173082); 中国科学院战略性先导科技专项(A类)(XDA23010302); 中国科学院青年创新促进会(2016360)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41773141, 42173082); Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA23010302); Youth Innovation Promotion Association of CAS (2016360)

通信作者: 王森, E-mail: wangsen@nwu.edu.cn

Corresponding Author: WANG Sen, E-mail: wangsen@nwu.edu.cn

引用格式: 马皓, 王森, 牛振川, 等. 2021. 气溶胶稳定硫同位素研究进展 [J]. 地球环境学报, 12(4): 359–377.

Citation: Ma H, Wang S, Niu Z C, et al. 2021. Research progress on stable sulfur isotopes in aerosols [J]. Journal of Earth Environment, 12(4): 359–377.

Abstract: Background, aim, and scope The compositions of stable sulfur isotopes in aerosols can be used to trace the origin, migration, and transformation of sulfate aerosols. The changes in pollution source and SO₂ oxidation pathway will lead to the changes of $\delta^{34}\text{S}$ of sulfate aerosols, which affects the results of sulfur isotope tracing. In addition, some studies have shown that rather than the photochemical oxidation of SO₂ in the stratosphere, the combustion process and mineral surface oxidation contribute to the sulfur isotopic anomalies. It is necessary to summarize the oxidation mode and fractionation effect of SO₂ when analyzing the change of sulfur isotope of aerosol sulfate. **Materials and methods** The review describes the measurement methods, spatial distribution, and temporal variation of stable sulfur isotope ($\delta^{34}\text{S}$) in aerosols. In addition, the fractionation characteristics and tracing researches of the stable sulfur isotope in aerosols are analyzed. Future researches on aerosol sulfur isotope are proposed. **Results** (1) EA-IRMS enables the measurement of multiple sulfur isotopes with high precision, while the MC-ICPMS is suitable for low-sulfur samples. NanoSIMS has a good application prospect in the analysis of stable sulfur isotope of single-particle aerosol. (2) The $\delta^{34}\text{S}$ exhibits the following pattern: ocean area > coastal area > inland area, with its seasonal variation being higher in winter and lower in summer. (3) The oxidation of SO₂ includes homogeneous oxidation, decreasing the $\delta^{34}\text{S}$ value, and the heterogeneous oxidation process, increasing the $\delta^{34}\text{S}$ value. (4) Aerosol sulfur includes anthropogenic sources mainly from vehicle exhaust and fossil fuels, and natural sources from biology, sea salt, and volcano. The $\delta^{34}\text{S}$ of sulfate differs among sources.

Discussion (1) The spatial distribution of aerosol sulfur isotope is affected by pollution sources and long-distance migration, while the seasonal variation of aerosol $\delta^{34}\text{S}$ is mainly due to the temporal fluctuation of SO₂ enriched heavy sulfur isotope emitted from coal combustion in winter and light sulfur isotope from terrestrial biological sources in summer. (2) The oxidation process of SO₂ is accompanied by the equilibrium fractionation of enriched heavy sulfur isotopes and the kinetic fractionation of enriched light isotopes, which contributes to the difference between the sulfur isotopic abundances of SO₂ and sulfate aerosols. The photochemical reaction, combustion, and mineral surface oxidation of SO₂ are the main causes of mass-independent fractionation in aerosol. (3) The sulfur isotope composition contains the information of specific sulfur sources, which can be deemed as a fingerprint to identify sulfur sources and to evaluate the relative contribution and impact of different sulfur sources.

Conclusions The sulfur isotopic composition of aerosols is affected by the change of pollution sources and SO₂ oxidation pathway. To better evaluate the relative contribution of atmospheric sulfur, it is necessary to establish a more accurate measurement method to further explore the sulfur isotope fractionation effect in the process of SO₂ oxidation. **Recommendations and perspectives** (1) The researches on mass-independent fractionation of sulfur isotopes in aerosol should be strengthened. On the one hand, a better understanding of the photochemical reaction of SO₂ in the stratosphere is warranted to clarify the sulfur input from the stratosphere to the troposphere; on the other hand, we suggest analyzing the causes of mass-independent fractionation of sulfur isotope in aerosols. (2) The isotope fractionation should be considered when employing the sulfur isotopes to trace the atmospheric chemical process from source to aerosol particles.

Key words: aerosol; sulfur isotope; $\delta^{34}\text{S}$; fractionation effect; tracing research

硫酸盐是大气气溶胶的重要组成部分，是雾霾和大气酸化的重要因素，硫酸盐细颗粒更是云凝结核的重要来源，经干湿沉降导致环境酸化，引起一系列的生态环境问题（Adams et al, 1999；王代长等, 2003；Bao and Reheis, 2003；郑珂等, 2019；Sun et al, 2019）。还可通过直接和间接辐

射强迫作用，影响全球气候变化（Charlson et al, 1992；Kiehl and Briegleb, 1993；孙家仁和刘煜, 2008）。此外，硫酸盐气溶胶还会引起呼吸系统疾病，对人类健康产生不利影响（Ostro et al, 2010；王瑞霞, 2018）。

大气环境中硫酸盐气溶胶可分为人为和自然

活动排放的一次硫酸盐气溶胶和二次硫酸盐气溶胶。后者是大气硫酸盐气溶胶的重要成分, 是由化石燃料燃烧、火山活动和生物活动排放的含硫气体 (SO_2 、 H_2S 和二甲基硫化物等) 的最终氧化产物 (Lelieveld et al, 2001; Li et al, 2013; Li et al, 2020)。目前硫酸盐气溶胶源解析的方法主要有模型法 (Itahashi et al, 2012; Itahashi et al, 2019), 标记示踪法 (张延君等, 2015; Itahashi et al, 2017) 等, 但这些方法易受环境因素影响, 且只能大致判断污染源的来源, 对污染源的定量表达较差。相比之下, 同位素溯源技术具有测量精度高、对源解析准确和测量误差小等优势, 采用稳定硫同位素组成来有效示踪大气中硫的来源和循环过程已取得一系列进展 (郭照冰等, 2010; 郭照冰等, 2014; Han et al, 2016; Han et al, 2017; Chung et al, 2019)。局部区域的稳定硫同位素组成往往具有均一性和特定性, 而不同硫源的稳定硫同位素组成存在差异, 通过这种差异可以分析不同介质中硫的来源、迁移和转化过程 (Norman et al, 2006; Ghahremaninezhad et al, 2016; Chen et al, 2017)。通过对硫酸盐气溶胶稳定硫同位素的研究, 可以了解大气硫同位素的形成机制, 更好地定量各硫源的贡献率, 揭示不同硫源对大气气溶胶的影响 (Norman et al, 2004a; Guo et al, 2016; Chung et al, 2019)。因此, 本文系统地综述了稳定硫同位素的分析方法, 总结其在不同地区的分布特征, 探究气溶胶硫酸盐稳定硫同位素的示踪研究及其形成过程中的同位素分馏特征, 并展望未来稳定硫同位素技术在气溶胶溯源方面的应用, 为控制气溶胶硫酸盐污染提供科学依据。

1 稳定硫同位素的简介与主要分析方法

1.1 稳定硫同位素的表示方法

硫在环境中四种稳定的同位素: ^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S 、 ^{36}S , 其相对丰度分别为 95%、0.74%、4.2% 和 0.016% (Berglund and Wieser, 2011)。最早以美国代阿布洛大峡谷铁陨石中的陨硫铁 (canyon diablo troilite, CDT) 为硫同位素国际标准, 因 CDT 样品缺乏, 故目前常采用国际原子能机构 (IAEA) 提出的 V-CDT (Vienna-canyon diablo troilite) 为标准, 取 IAEA-S-1 (一种人工合成的 Ag_2S) 相对于 V-CDT 的值 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -0.3‰, 硫同位

素组成用 δ 值来表示, 即:

$$\delta^x\text{S}_{\text{标准}}(\%) = \left\{ \left[\left(\frac{x\text{S}}{\text{32S}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{x\text{S}}{\text{32S}} \right)_{\text{标准}} \right] - 1 \right\} \times 1000 \quad (1)$$

式中: $x\text{S}$ 代表稳定硫同位素种类 (^{33}S 、 ^{34}S 、 ^{36}S) (Stichler et al, 1995)。

硫同位素分馏分为动力学非平衡分馏、热力学平衡分馏和非质量相关分馏, 前两者的分馏过程均与质量相关, 即 $\delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 之间存在如下定量关系 (Hulston and Thode, 1965) :

$$\delta^{33}\text{S} = 0.515 \times \delta^{34}\text{S} \quad (2)$$

$$\delta^{36}\text{S} = 1.90 \times \delta^{34}\text{S} \quad (3)$$

而非质量分馏导致 $\delta^{33}\text{S}$ 和 $\delta^{36}\text{S}$ 偏离了上述质量分馏定律, 通常用 $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\Delta^{36}\text{S}$ 表示, 其计算公式如下 (Hulston and Thode, 1965; Farquhar and Wing, 2003) :

$$\Delta^{33}\text{S} = \delta^{33}\text{S} - \left[\left(\frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} + 1 \right)^{0.515} - 1 \right] \times 1000 \quad (4)$$

$$\Delta^{36}\text{S} = \delta^{36}\text{S} - \left[\left(\frac{\delta^{34}\text{S}}{1000} + 1 \right)^{1.90} - 1 \right] \times 1000 \quad (5)$$

当 $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\Delta^{36}\text{S}$ 不等于 0 时, 就认为存在硫同位素的非质量分馏效应。

1.2 气溶胶稳定硫同位素的分析方法

气溶胶稳定硫同位素的分析方法主要分为两类 (表 1): 一类是整体样品分析, 气溶胶样品经前处理成为纯硫化物, 再通过质谱仪测量硫同位素; 另一类是微区原位分析, 即对单颗粒气溶胶样品进行分析。

传统的气溶胶整体样品分析方法是先将硫化物氧化为 SO_2 或 SF_6 气体后再进行质谱分析 (Coleman and Moore, 1978; Rees, 1978)。 SO_2 进样时, 样品先在高温纯氧环境中氧化燃烧为 SO_2 后, 再进入质谱仪分析。Pichlmayer and Blochberger (1988) 提出用连续同位素质谱法测定硫同位素, 将元素分析仪 (EA) 与稳定同位素比质谱仪 (IRMS) 联用, 建立在线连续流分析方法。该方法实现了 SO_2 的自动燃烧和色谱纯化, 满足快速、高效测定硫同位素的要求 (Giesemann et al, 1994; Grassineau et al, 2001; Studley et al, 2002)。

通常, SO_2 进样的 EA-IRMS 法所需硫化物样品量为 0.2—1.5 mg, 较大的需样量使得珍贵样品难以满足其分析要求 (Giesemann et al, 1994; 韩娟等, 2018)。减少其样品需求量成为目前改进 EA-IRMS 测试方法的一个重要方向。武晓珮等 (2020) 在常规硫同位素分析装置上增加了一个

六通阀和一个自动加热冷阱，并增加氦载气流速，样品利用率由 0.3% 提高至 3%，需硫量降至 30—150 μg，测量值与真值差异在 0.4‰ 以内。此外，

其测量过程中不能很好地约束氧同位素组成的变化， $\delta^{34}\text{S}$ 值较标准值高 1‰—3‰，难以精准测量 ^{33}S 和 ^{36}S (Fry et al, 2002)。

表 1 稳定硫同位素分析方法
Tab. 1 Detection methods for stable sulfur isotopes

方法 Methods	优点 Advantages	缺点 Disadvantages	文献 References
元素分析仪 - 稳定同位素比值质谱 EA-IRMS	SO ₂ 进样 Injection by SO ₂ SF ₆ 进样 Injection by SF ₆	自动化程度高；准确度为 0.15‰，精度 0.12‰。 High degree of automation; the accuracy can reach 0.15‰ and the precision is 0.12‰; small sample amount needed. $\Delta^{33}\text{S}$ 分析精度高， $\Delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\Delta^{36}\text{S}$ 分析精度通常为 0.01‰、0.1‰ 和 0.1‰。 The accuracy of $\Delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{36}\text{S}$ can reach 0.01‰, 0.1‰ and 0.1‰, respectively.	存在氧同位素干扰；样品需求量较大 (0.2—1.5 mg)。 Disturbed by oxygen isotope; more samples are needed (0.2—1.5 mg); complex and time-consuming preprocessing.
多接收电感耦合等离子体质谱 MC-ICPMS	 样品量需求量少 (100 pmol S)。 The accuracy of $\Delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ is better than 0.1‰ and 0.07‰ respectively; a small amount of sample (100 pmol S).	前处理较复杂耗时。 Complex and time-consuming pre-processing.	Yang et al, 2016; Lin and Thiemens, 2020
纳米二次离子质谱技术 NanoSIMS	亚微米区域内可获得微量级灵敏度；可分析粒子直径小于 500 nm 的单个含硫颗粒；可识别硫酸盐化学形态；前处理简单。 Micro level sensitivity can be obtained in submicron region; single sulfur particles with ion diameter less than 500 nm can be analyzed; recognize the chemical form of sulfate; simple pretreatment.	存在基体效应、质量歧视和谱学干扰等因素影响测量结果；因 ^{36}Ar 无法精准测量 ^{36}S 。 Matrix effect, quality discrimination and spectral interferences affect the measurement results; ^{36}Ar affects the measurement of ^{36}S .	Das et al, 2012; Paris et al, 2013; Liu et al, 2016; Kümmel et al, 2020
		$\delta^{34}\text{S}$ 精度为 0.3‰，低于 EA-IRMS 和 MC-ICPMS。 The precision of $\delta^{34}\text{S}$ is 0.3‰, which is lower than EA-IRMS and MC-ICPMS.	Winterholler et al, 2006; Winterholler et al, 2008b; 杨蔚等, 2015 (Yang W et al, 2015)

F 只有一种同位素，样品以 SF₆ 形式引入时不受同位素干扰，能精准测量 ^{33}S 和 ^{36}S 。含硫物质依次转化为 H₂S 和 Ag₂S，最后经氟化系统以 SF₆ 形式进入质谱分析。大气气溶胶研究中使用 Thode solution (氢氟酸、次磷酸和盐酸混合液) 将含硫物质转化为 H₂S，该反应液可长期保存但反应时间较长 (Arnold et al, 2014; Lin and Thiemens, 2020)。SF₆ 法样品量大于 0.1 μmol 时， $\Delta^{33}\text{S}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\Delta^{36}\text{S}$ 的分析精度通常为 0.01‰、0.1‰ 和 0.1‰ (Yang et al, 2016; Jovovic et al, 2020)。

除 EA-IRMS 外，近几年多接收电感耦合等离子体质谱仪 (multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer, MC-ICPMS) 应用于气溶胶硫同位素的分析显著增加。MC-ICPMS 方法所需的样品硫低至 100 pmol 时， $\Delta^{33}\text{S}$ 与 $\delta^{34}\text{S}$ 分析精度为 0.2‰；当样品量硫为数百 pmol 时， $\Delta^{33}\text{S}$ 与 $\delta^{34}\text{S}$ 的分析精度可达 0.1‰ 和 0.07‰ (Das et al, 2012; Kümmel et al, 2020)。常与激光消融、液

相色谱和气相色谱等联用，包括液体进样和固体进样两种方式 (Lin et al, 2014; Martínez-Sierra et al, 2015)。目前对于气溶胶样品的分析常使用溶液进样的方式，可同时精准测量经 HNO₃ 溶液消解和离子树脂纯化的气溶胶样品中 ^{32}S 、 ^{33}S 和 ^{34}S (Craddock et al, 2008; Paris et al, 2013)。此外，可通过调试将基体效应、质量歧视和谱学干扰等影响因素降低 (Clough et al, 2006; Craddock et al, 2008; Zakon et al, 2014; Pribil et al, 2015; Liu et al, 2016; 卞霄鹏, 2017)。Clough et al (2006) 最先建立了利用 MC-ICPMS 测量硫同位素的方法，并采用硅标准溶液来校正硫的质量歧视效应。Das et al (2012) 采用了阴离子交换树脂对样品进行净化，具有程序空白低、化学要求少和样品处理时间短等优势，建立了 MC-ICPMS 在低硫样品 $\delta^{34}\text{S}$ 测量中的方法，可用于冰川、雪、雨水和气溶胶样品的研究。

二次离子质谱 (SIMS) 能测定微区范围内硫

同位素的比值, 是微区地球化学研究的重要工具。该方法摒弃了复杂耗时的湿法化学消解过程, 对固体样品直接进样分析, 采用铯离子轰击样品产生二次离子 S⁻, 通过多个法拉第杯在多接收模式下测试量同位素 (Chen et al, 2015; 范宏瑞等, 2018)。测量过程中仪器分馏和矿物化学成分引起的基体效应等因素使获得的同位素比值不能直接代表样品硫同位素比值, 这需要研发新的标准样品来解决, 因此标样的研发是 SIMS 发展的一个重要方向 (李秋立等, 2013; 范宏瑞等, 2018)。目前已建立了黄铁矿、黄铜矿和火山玻璃等样品硫同位素分析技术, 研制了含硫矿物的标准物质以应对测量过程的基体效应 (Li et al, 2019; Shimizu et al, 2019)。Kozdon et al (2010) 采用 Cs⁺ 离子源 (光斑 10 μm) 对几微米尺度内黄铜矿、方铅矿和黄铁矿进行了原位硫同位素分析, 其 δ³⁴S 分析精度分别为 0.3‰、0.3‰ 和 0.2‰; 将冲击能量由 20 keV 降至 13 keV 时, 闪锌矿的测量精度由 1.7‰ 提高到 0.6‰。现今阶段, SIMS 测量 ³³S 和 ³⁶S 还有较大误差, 通常只能用于有明显非质量分馏的样品, 如地学研究中的太古代样品。在分析精度未能得到有效改善的情况下, SIMS 在现代大气气溶胶的研究潜力还相对有限。

新型二次离子质谱仪的发展提供了高精度和高空间分辨率下原位硫同位素原位测量的机会, 如适合高精度分析的 Cameca IMS—1270/1280 和适合高空间分辨率测量的 Cameca NanoSIMS 等 (李秋立等, 2013)。气溶胶样品稳定硫同位素原位分析常采用纳米二次离子质谱技术 (NanoSIMS), 以具有高空间分辨率的 Cameca NanoSIMS 50L 型二次离子探针质谱仪为主。NanoSIMS 离子探针技术可以对离子直径小于 500 nm 的单个含硫颗粒的多种硫同位素进行分析, 实现 S 同位素纳米空间的测定 (Winterholler et al, 2006; Winterholler et al, 2008a; Hauri et al, 2016)。该方法在 5 μm 的空间分辨率下, δ³⁴S 的精度为 0.3‰ (杨蔚等, 2015)。单颗粒气溶胶的同位素分析可以识别硫酸盐化学形态, 以此为基础细化气溶胶硫酸盐的贡献。Winterholler et al (2008b) 通过对气溶胶整体样品和单颗粒样品硫同位素组成, 分析了不同硫酸盐颗粒的来源及其对整体样品的贡献, 认为海盐粒子中约含 7.5% 硫, 而与 Ca 相关的硫酸盐来源于道路粉尘和建筑排放的一次 CaSO₄ 以及云内矿物粉尘表面形成的二次 CaSO₄。根据硫酸

盐的化学成分或形态特征来进一步分析人为源硫和生物源硫在矿物粉尘表面反应和云内生成等化学反应, NanoSIMS 法可应用于天然气溶胶和人为气溶胶的复杂混合物分析 (Winterholler et al, 2006; Winterholler et al, 2008b)。

2 硫酸盐气溶胶稳定硫同位素组成特征

2.1 硫酸盐气溶胶 δ³⁴S 的空间分布特征

从空间尺度分析, 全球硫酸盐气溶胶 δ³⁴S 值在 -1.6‰—28.3‰, 气溶胶硫酸盐的 δ³⁴S 在南北极地区和部分沿海区域值较高, 在内陆区域值较低 (表 2), 硫酸盐气溶胶来源 δ³⁴S 组成的不同是造成其空间差异的主要原因。南北极区域 (Ghahremaninezhad et al, 2016; Ishino et al, 2019) 和新西兰 Baring Head (Li et al, 2018) 地区受海洋生物硫和海盐作用明显, 其气溶胶 δ³⁴S 值偏高, 集中在 10‰—20‰。而另外一些沿海城市, 如日本 Tsuruoka、Matsuura、Nakanoto 和加拿大 Fraser Valley、Alberta 等地, 海洋来源与化石燃料燃烧来源均不容忽视。当气团主要来自海洋时, 研究区域内海盐颗粒占比重, δ³⁴S 会出现较高值, 接近 15‰ (Akata et al, 2010); 而在海洋气团较弱时, δ³⁴S 则更接近当地化石燃料硫同位素 (Kawamura et al, 2001; Mukai et al, 2001; Norman et al, 2004b; Norman et al, 2006; Proemse et al, 2012; Sakata et al, 2013)。相比沿海区域, 内陆区域硫同位素变化主要受化石燃料燃烧影响。美国 New Hampshire (Saltzman et al, 1983)、印度 Goa (Agnihotri et al, 2015) 以及中国大部分城市气溶胶 δ³⁴S 组成均与当地化石燃料燃烧有关。中国北方城市如北京、天津、宜昌、哈尔滨等气溶胶 δ³⁴S 值主要集中在 3‰—8‰, 南方城市如成都、南京、贵阳等地区 δ³⁴S 值主要集中在 1‰—6‰, 北方城市气溶胶 δ³⁴S 值略高于南方城市, 这与中国北方煤炭 δ³⁴S (3.89‰) 高于南方 (-1.24‰) 相一致 (Hong et al, 1993; Mukai et al, 2001; Guo et al, 2010; 张苗云等, 2011; 郭照冰等, 2012; Yang et al, 2015; 陶月乐, 2018; Yang et al, 2019b)。

此外, 研究发现气溶胶粒径差异对 δ³⁴S 值影响较小。当粒径大于 0.15 μm 时, δ³⁴S 值变化不大; 粒径为 0.15—3 μm 的气溶胶颗粒与粒径大于 7.2 μm 的气溶胶颗粒的 δ³⁴S 值差异仅为 0.9‰ (Ghahremaninezhad et al, 2016)。对比 2012—

2015 年北京市 TSP 和 PM_{2.5}, 发现其 $\delta^{34}\text{S}$ 值均在 6‰ 上下波动 (Guo et al., 2010; Guo et al., 2014; Han et al., 2016; Han et al., 2017; Wei et al., 2018)。

表 2 全球硫酸盐气溶胶中的稳定硫同位素水平
Tab. 2 Stable sulfur isotopic levels in sulfate aerosols

地点 Site	时间 Time	站点类型 Site type	测量方法 Method	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	参考文献 References
衡阳 Hengyang	1996—1997	城市点 Urban site	IRMS	10.73 ^a	姚文辉等, 2003 (Yao W H et al., 2003)
哈尔滨 Harbin	1997 年 2 月 Feb. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	6.4±0.5 ^a	
长春 Changchun	1997 年 2 月 Feb. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	8.1±1.3 ^a	
	1997 年 7 月 Jul. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	3.7±2.6 ^a	
大连 Dalian	1997 年 3 月 Mar. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	5.9±1.6 ^a	
	1997 年 7 月 Jul. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	3.8±3.0 ^a	
瓦里关 Waliguan	1997 年 4 月 Apr. 1997	背景点 Background site	EA-IRMS	4.2±1.1 ^a	Mukai et al., 2001
上海 Shanghai	1997 年 1 月 Jan. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	6.3±0.6 ^a	
	1997 年 8 月 Aug. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	5.4±1.8 ^a	
贵阳 Guiyang	1996 年 12 月 Dec. 1996	城市点 Urban site	EA-IRMS	1.2±0.9 ^a	
	1997 年 8 月 Aug. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	-1.3±1.8 ^a	
中国 China	浙江 Zhejiang	2005	城市点 Urban site	8.1±1.0 (6.4—9.8) ^a	张苗云等, 2011 (Zhang M Y et al., 2011)
	长江三角洲 Yangtze River Delta	2008	城市点 Urban site	4.46—9.87 ^b	郭照冰等, 2012 (Guo Z B et al., 2012)
	台湾 Taiwan	2010	背景点 Background site	2.2±1.6 (-1.0—8.2) ^a	Chung et al., 2019
	宜昌 Yichang	2012	城市点 Urban site	2.82—5.39 ^c	Yang et al., 2015
	成都 Chengdu	2013—2014	城市点 Urban site	3.4—7.1 ^b	Yang et al., 2019b
	天津 Tianjin	2016—2017	城市点 Urban site	0.5—9.5 ^c	陶月乐, 2018 (Tao Y L, 2018)
		2005	乡村 Rural site	1.36—9.16 ^a	Guo et al., 2010
		2008	城市点 Urban site	5.86±2.18 (1.68—12.57) ^b	郭照冰等, 2014 (Guo Z B et al., 2014)
	北京 Beijing	2012—2014	城市点 Urban site	6.6±1.8 (3.4—11.3) ^b	Han et al., 2016
		2013—2014	城市点 Urban site	6.0±1.8 (2.8—9.9) ^c	Wei et al., 2018
		2015—2016	城市点 Urban site	6.0±2.0 (3.3—11.4) ^c	Han et al., 2017

(待续 To be continued)

(续表2 Continued Tab. 2)

	地点 Site	时间 Time	站点类型 Site type	测量方法 Method	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	参考文献 References
中国 China	南京 Nanjing	1997年1月 Jan. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	$6.9 \pm 0.6^{\text{a}}$	Mukai et al, 2001
		1997年7月 Jul. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	$3.0 \pm 1.7^{\text{a}}$	
		2014	郊区 Suburb site	EA-IRMS	5.1 ± 0.9 (2.7—6.4) ^c	魏英等, 2015 (Wei Y et al, 2015)
		2014	郊区 Suburb site	EA-IRMS	4.15 (3.5—4.6) ^c	Guo et al, 2016
		2014	郊区 Suburb site	EA-IRMS	5.7 ± 0.7 (4.4—6.8) ^c	韩珣等, 2018 (Han X et al, 2018)
	2015—2016	2015—2016	郊区 Suburb site	EA-IRMS	5.6 ± 1.0 (3.7—6.8) ^c	Guo et al, 2019
		2015—2016	郊区 Suburb site	EA-IRMS	5.7 ± 0.7 (4.4—6.8) ^c	陈善莉等, 2018 (Chen S L et al, 2018)
美国 America	新罕布什尔州 New Hampshire	1980	城市点 Urban site	IRMS	0.8—3.5 ^a	Saltzman et al, 1983
印度 India	果阿 Goa	2009—2011 冬 Winter	城市点 Urban site	EA-IRMS	$5.0 \pm 1.0^{\text{a}}$	Agnihotri et al, 2015
		2009—2011 夏 Summer	城市点 Urban site	EA-IRMS	$9.0 \pm 2.8^{\text{a}}$	
新西兰 New Zealand	巴灵角 Baring Head	2015—2016	海岸 Coastal site	EA-IRMS	11.0—21.5 ^a	Li et al, 2018
日本 Japan	筑波 Tsukuba	1997年3月 Mar. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	$3.4 \pm 1.3^{\text{a}}$	Mukai et al, 2001
		1997年8月 Aug. 1997	城市点 Urban site	EA-IRMS	$-0.7 \pm 1.1^{\text{a}}$	
	九州岛 Kyushu Island	1998—1999	沿海城市 Coastal city	IRMS	1.9—5.9 ^a	Kawamura et al, 2001
		1993—2003	沿海城市 Coastal city	IRMS	5.7 (1.0—15.1) ^a	Akata et al, 2010
	松浦 Matsuura	2004—2006	乡村 Rural site	EA-IRMS	5.58 (4.15—8.67) ^b	Sakata et al, 2013
		中能登町 Nakanoto	乡村 Rural site	EA-IRMS	5.54 (2.70—8.67) ^b	
	卡尔加里 Calgary	1989—2000	城市点 Urban site	EA-IRMS	9.1—28.3 ^a	Norman et al, 2004b
		1998—2000	城市点 Urban site	EA-IRMS	9.0±4.2 ^a	Norman et al, 2004a
	萨图纳岛 Saturna Island	1998—2000	沿海城市 Coastal city	EA-IRMS	4 (-1.6—9) ^a	Norman et al, 2004a
		1998—2000	沿海城市 Coastal city	EA-IRMS	$5.8 \pm 1.9^{\text{c}}$	Norman et al, 2006
加拿大 Canada	弗雷泽山谷 Fraser Valley	2001	工业区 Industrial site	EA-IRMS	8.3 ± 1.7 (6.1—11.5) ^c	Proemse et al, 2012
		2011	南极 Antarctica	EA-IRMS	9.2—19.4 ^a	Ishino et al, 2019
	Dumont d'Urville Station	2011	南极 Antarctica	MC-ICPMS	8.3—18.8 ^a	
	Dome C	2011	南极 Antarctica	EA-IRMS	12.3—18.9 ^a	Ghahremaninezhad et al, 2016
	北极 Arctic	2014	海域 Ocean	EA-IRMS		

a指气溶胶样品(aerosol), 原文中无粒径信息; b指总悬浮颗粒物(TSP); c指细颗粒物(PM_{2.5})。

a: aerosol samples, no particle size information was obtained (aerosol); b: total suspended particulate (TSP); c: fine particulate matter (PM_{2.5}).

此外,远距离传输会影响当地气溶胶硫同位素的空间分布 (Karnieli et al, 2009)。 $\delta^{34}\text{S}$ 研究表明:中国燃煤排放硫经远距离迁移,对日本区域气溶胶有着较大贡献 (Ohizumi et al, 2016)。日本 Matsuura 和 Nakanoto 地区冬季非海盐硫酸盐气溶胶值为 $6.3\text{\textperthousand} \pm 1.1\text{\textperthousand}$, 这与中国北方冬季煤炭燃烧 $\delta^{34}\text{S}$ ($6.7\text{\textperthousand} \pm 0.8\text{\textperthousand}$) 相近, 这表明中国北方冬季煤炭燃烧可能是该地区的潜在硫源 (Sakata et al, 2013)。Nriagu et al (1991) 发现 1983—1985 年北极区域气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值与挪威、瑞典等北欧国家气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值相似, 结合大气后向轨迹认为北极区域大气硫大部分来源于欧洲。此外, 同一地区还可能受到两个甚至多个方向硫传输的影响。Wei et al (2018) 利用轨迹聚类和 Flexpart 法分析了北京硫酸盐气溶胶受远距离迁移的影响, 认为 $\delta^{34}\text{S}$ 值较轻 ($4.6\text{\textperthousand} \pm 0.8\text{\textperthousand}$) 的硫酸盐来自南方和东方, 而值较重 ($6.7\text{\textperthousand} \pm 1.6\text{\textperthousand}$) 的硫酸盐来自北方和西北。因此, 稳定硫同位素在揭示气溶胶硫酸盐的远距离传输来源中有重要作用。

2.2 硫酸盐气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 的时间变化特征

同时代硫同位素具有相同的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 同地区气溶胶稳定硫同位素值在数年期间不会发生重大变化。北京地区 2005—2015 年气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 均值在 6\textperthousand 左右 (Guo et al, 2010; Guo et al, 2014; Han et al, 2016; Han et al, 2017; Wei et al, 2018), 南京地区 2014—2015 年气溶胶硫同位素均值在 $5.1\text{\textperthousand}—5.7\text{\textperthousand}$ (Guo et al, 2016; Chen et al, 2017; 陈善莉等, 2018; 韩珣等, 2018), 但人为活动会影响硫同位素组成。Akata et al (2010) 分析了 1993—2003 年日本 Tsuruoka 大气硫酸盐气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化, 发现自 2000 年以后气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 的值有明显变化, 从 $0\text{\textperthousand}—15\text{\textperthousand}$ 降至 $0\text{\textperthousand}—5\text{\textperthousand}$, 这与湿式石灰石法烟气脱硫工艺引入当地焦炭生产工业和热电厂有关。该工艺流程中硫同位素发生分馏, 燃烧副产物富集重硫同位素, 释放的 SO_2 气体富集轻硫同位素, 使得气溶胶的 $\delta^{34}\text{S}$ 组成偏低 (Derda et al, 2007)。

此外, 气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 存在季节性变化。日本沿海城市非海盐气溶胶硫酸盐 (Kawamura et al, 2001; Akata et al, 2010; Sakata et al, 2013) 和中国北京 (Han et al, 2016; Han et al, 2017)、成都 (Yang et al, 2019b) 等地气溶胶硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值都呈现出冬季高于夏季的变化趋势。造成气溶胶

$\delta^{34}\text{S}$ 季节性变化的原因是: (1) 冬季煤炭燃烧释放富重硫同位素的 SO_2 , 而夏季陆地生物源排放硫化物的同位素较轻 (刘广深等, 1996; 李亲凯等, 2016)。(2) SO_2 氧化途径的季节性变化。冬季以异相氧化为主, 硫酸盐富重硫同位素, 夏季以均相氧化为主, 硫酸盐富轻硫同位素 (Saltzman et al, 1983; Tanaka et al, 1994)。同时, 不同氧化途径中硫同位素质量分馏效应也会受温度影响 (Harris et al, 2013a), 实验表明温度每升高 1°C, 硫酸盐硫同位素下降 $0.08\text{\textperthousand}$ (Caron et al, 1986)。与上述季节变化特征相反的是, 印度西部 Goa 地区夏季气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (9\textperthousand) 明显高于冬季 (5\textperthousand), 这是因为该地区夏季气溶胶大部分来源于邻近阿拉伯海海洋生物排放富重硫同位素的含硫气体 (Agnihotri et al, 2015)。此外, 因夜间比日间温度低, 影响了 SO_2 的氧化方式, 使得夜间气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值较高于日间 (Yang et al, 2015; 陶月乐, 2018; Yang et al, 2019b)。

3 硫酸盐气溶胶形成过程中稳定硫同位素的分馏特征

3.1 气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 的质量分馏

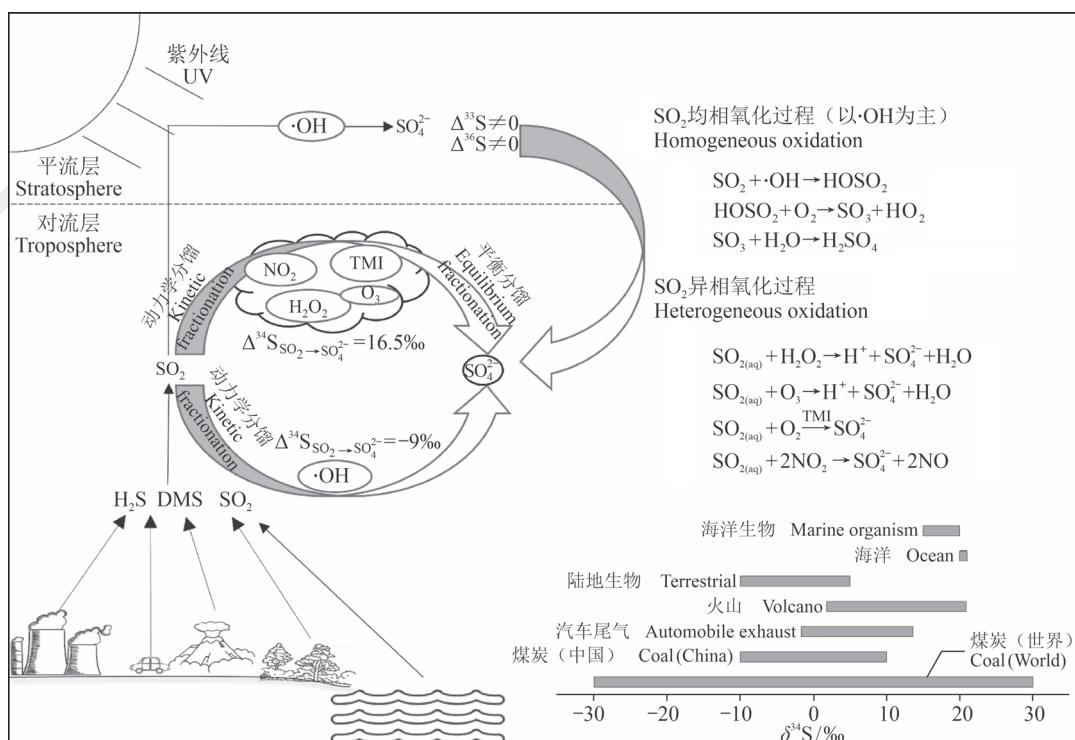
以往硫同位素溯源是建立在从排放源到气溶胶硫酸盐形成过程中硫同位素不发生分馏的基础上, 而 SO_2 的氧化过程 (均相氧化和异相氧化) 伴随着富重硫同位素的平衡分馏和富轻同位素的动力学分馏, SO_2 和硫酸盐气溶胶硫同位素值存在差异 (图 1) (郭照冰等, 2010)。 SO_2 氧化生成的硫酸盐占多数时, 硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 受同位素分馏效应变化明显, 不能直观指示出污染源 (郭照冰等, 2010)。为了细化气溶胶硫酸盐的来源, 需要对 SO_2 氧化过程中硫同位素的分馏进行评估, 分析两种氧化机制对二次硫酸盐的贡献率。常以分馏系数 α 表示 SO_2 和其生成物硫酸盐之间的同位素分馏, 从而判断不同氧化途径的相对重要性 (Saltzman et al, 1983; Chen et al, 2017), 即:

$$\alpha = \left(\frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}}{10^3} + 1 \right) / \left(\frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_2}}{10^3} + 1 \right) \quad (6)$$

SO_2 在以羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 为氧化剂的均相氧化过程中仅存在动力学分馏, 其氧化反应必然导致硫酸盐富集轻同位素, 氧化过程中 ^{34}S 的过渡态临界能的正差导致分馏系数小于 1 (Tanaka et al, 1994)。但这种变化会被过渡态更紧密的振动流

形抵消, ^{34}S 分馏系数可能大于 1 (Leung et al., 2001)。最近研究表明, SO_2 以 $\cdot\text{OH}$ 为氧化剂时,

分馏系数为 $1.0089 \pm 0.0007 - [(4 \pm 5) \times 10^{-5}]T(\text{°C})$ (Harris et al, 2012)。



图中数据来自 Thode et al (1961)、Eriksen (1972)、Rees et al (1978)、Calhoun et al (1991)、Hong et al (1993)、Tanaka et al (1994)。The data were collected from Thode et al (1961), Eriksen (1972), Rees et al (1978), Calhoun et al (1991), Hong et al (1993), Tanaka et al (1994)。

图 1 硫酸盐气溶胶物化过程中 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化及其不同来源 $\delta^{34}\text{S}$ 范围

Fig. 1 Variation in $\delta^{34}\text{S}$ during the physicochemical process of sulfate aerosols and the $\delta^{34}\text{S}$ range of different sources

在云和液滴中，以 H_2O_2 、 O_3 、 NO_2 和过渡金属离子（transition metal ion, TMI）为氧化剂的异相氧化过程中，硫同位素存在两种分馏，但总体上动力学分馏效应要远小于平衡分馏（Saltzman et al., 1983）。平衡分馏氧化反应的产物则会富集重硫同位素， $\delta^{34}\text{S}$ 值升高约 16.5‰，分馏系数大于 1 (Eriksen, 1972)。 H_2O_2 与 O_3 为氧化剂时， ^{34}S 的液相氧化分馏系数为 $1.0167 \pm 0.0019 - [(8.7 \pm 3.5) \times 10^{-5}]T(\text{°C})$ ，研究表明云内酸碱度会使分馏系数升高，生成物硫酸盐相比 SO_2 会富集 ^{34}S (15.1‰—19.9‰) (Harris et al., 2012; Harris et al., 2013b)。 NO_2 氧化 SO_2 时，硫同位素分馏系数表现出明显的温度效应，当温度小于 33 °C 时，生成物富集重硫同位素；当温度大于 33 °C 时，重硫同位素被消耗；温度为 8—33 °C 时，分馏系数大于 1 (Yang et al., 2018)。TMI 催化氧化时，生成物硫酸盐富轻硫同位素 ^{34}S ($-9\text{\textperthousand} \pm 3.1\text{\textperthousand}$)，TMI 氧化过程温度效应为 $(0.237\text{\textperthousand} \pm 0.004\text{\textperthousand}) \cdot \text{°C}^{-1}$ (Harris et al., 2013)。

et al., 2013a; Harris et al., 2013b)。研究表明 19℃ 时 TMI 的催化氧化的分馏效应 α_{Fe} 为 0.9894 ± 0.0043 (Harris et al., 2012)。

一些学者在假定硫酸盐气溶胶全部来源于 SO₂ 氧化和氧化过程只发生硫同位素质量分馏的前提下，基于如下公式评估了 SO₂ 非均相氧化和均相氧化对硫酸盐气溶胶的相对贡献（Seal, 2006; 张苗云等, 2011; Guo et al., 2016）。

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_2} + 16.5 \times f_{\text{异相}} - 9 \times f_{\text{均相}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_2^{\text{a}}} \quad (7)$$

$$f_{\text{异相}} + f_{\text{均相}} = 1 \quad (8)$$

Chen et al (2017) 发现南京冬季 SO_2 氧化成硫酸过程中, α 值为 1.0014—1.0075, 异相氧化的贡献率为 40.7%—64.8%; 而在南京夏季青奥会期间, α 值范围为 1.0024—1.008, 均相氧化贡献率为 51.3%, 略高于异相氧化的贡献率 47.3% (Guo et al, 2016)。分馏系数变化可归因于硫同位素分馏的温度效应。实验研究表明: $\cdot\text{OH}$ 作为氧

化剂时 α 的温度效应 ($(0.004\% \pm 0.015\%) \cdot \text{℃}^{-1}$) 明显低于 H_2O_2 和 TMI 作为氧化剂时的温度效应 ($(0.085\% \pm 0.004\%) \cdot \text{℃}^{-1}$, $(0.237\% \pm 0.004\%) \cdot \text{℃}^{-1}$) (Harris et al, 2013a)。Winterholler et al (2008b) 分析了二次硫酸盐的硫同位素比值, 结合欧洲历年数据发现异相氧化对硫酸盐形成的贡献从 20 世纪 90 年代初的 50% 增加到 2005 年的 60%—70%。研究者认为主要是与 SO_2 的 O_3 氧化过程有关, 一方面因为大气 O_3 的浓度增加, 以 O_3 为氧化剂的 SO_2 氧化贡献率增加, 另一方面则是因为 O_3 氧化速率与 pH 有关, 欧洲大气 pH 从早期的 4.4 变为 4.9, O_3 氧化速率增加。

气溶胶的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一方面与污染源有关, 污染源的种类改变或贡献率变化会引起气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 改变, 但这种变化可能更多地影响初次硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 。另一方面与 SO_2 的氧化过程有关, 主要影响二次硫酸盐颗粒 $\delta^{34}\text{S}$, 尤其是在二次硫酸盐污染严重的城市。最近一项利用气溶胶硫同位素评估北京市 2015 年污染源贡献的研究中发现, 污染天和非污染天的污染源贡献量没有明显变化, 但是其 $\delta^{34}\text{S}$ 有差异, 这种差异是由于 SO_2 氧化途径的变化引起的 (Fan et al, 2020)。因此, 气溶胶硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化是显示了排放源的变化还是氧化途径的变化, 可能需要具体分析初次硫酸盐和二次硫酸盐的贡献率及其 $\delta^{34}\text{S}$, 以此来判断哪种方式影响了气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化。

3.2 气溶胶硫同位素的非质量分馏

气溶胶硫同位素还存在非质量分馏效应。认识气溶胶硫同位素的非质量分馏效应, 有助于探讨燃烧反应过程中硫同位素分馏机理, 分析城市气溶胶硫酸盐的形成机制, 了解大气硫的循环过程 (Romero and Thiemens, 2003; 马红梅等, 2010; Thiemens and Lin, 2019)。早期学者认为城市气溶胶硫同位素非质量分馏与平流层 SO_2 的光化学氧化有关。在小于 310 nm 波段紫外线的影响下, 平流层 SO_2 光解氧化生成硫酸盐气溶胶过程中发生硫同位素非质量分馏现象, 随后平流层大气传输至对流层中, 影响对流层气溶胶硫同位素 (Farquhar et al, 2000; Farquhar et al, 2001; Savarino et al, 2003)。研究发现中国太湖流域硫酸盐气溶胶 $\Delta^{33}\text{S}$ 变化范围为 $0.081\% \text{--} 0.386\%$, $\Delta^{36}\text{S}$ 范围在 $-1.24\% \text{--} -0.14\%$, $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\Delta^{36}\text{S}$ 不存在显著相关 (郭照冰等, 2012); 北京地区 $\text{PM}_{2.5}$

中硫酸盐 $\Delta^{33}\text{S}$ 在春、夏和秋三个季节为 $0.300\% \text{--} 0.480\%$ (Wei et al, 2018)。上述研究中发现的气溶胶硫同位素非质量分馏 (即 $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\Delta^{36}\text{S}$ 不等于 0) 可归因于平流层 SO_2 光化学氧化中产生非质量分馏后向对流层的传输; 实验室模拟研究表明 SO_2 在紫外线氧化过程中存在明显的正 $\Delta^{33}\text{S}$ 和负 $\Delta^{36}\text{S}$ 关系 (Masterson et al, 2011)。

最近的一些研究表明, 燃烧过程和矿物颗粒表面的非均相反应也可导致硫同位素非质量分馏。北京市 2015—2016 年冬季气溶胶 $\Delta^{33}\text{S} < 0\%$, 研究者认为一方面是因为冬季煤炭的不完全燃烧过程发生 $\Delta^{33}\text{S} < 0\%$ 的非质量分馏, 这种硫同位素特征会转移至大气中; 另一方面则与北京市冬季气象条件有关, 北京冬季的逆温现象阻止了平流层的输入 (Lee et al, 2002; Han et al, 2017)。郭照冰等 (2014) 研究了北京气溶胶中多硫同位素的非质量分馏效应, 结合对位有效能 (CAPE) 分析发现其形成机制除与平流层 SO_2 光化学氧化反应有关外, 还可能与含硫化合物的燃烧有关 (Sun et al, 2019)。Lin et al (2018a) 采用放射性同位素 ^{35}S 及其他四种稳定硫同位素综合分析气溶胶硫同位素异常的原因, 认为 $\Delta^{36}\text{S} < 0$ 与平流层的光氧化和煤炭本身无关, $\Delta^{36}\text{S}$ 异常可能与化石燃料或生物质燃烧过程中形成的初级硫酸盐有关。Lin et al (2018b) 基于早期的研究和同位素质量平衡认为生物质燃烧会出现 $\Delta^{33}\text{S}$ 异常 ($-0.67\% \pm 0.20\%$), 2015—2016 年北京市污染期间也观测到相似的气溶胶 $\Delta^{33}\text{S}$ (-0.664%) 异常 (Han et al, 2017)。与燃烧相关的过程会导致气溶胶 $\Delta^{33}\text{S}$ 和 $\Delta^{36}\text{S}$ 异常, 这可能是燃烧过程中基于量子对称效应的硫重组反应 (如 $\text{SH} + \text{H} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2$ 、 $\text{SH} + \text{SH} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{S} + \text{SH} \rightarrow \text{S}_2 + \text{H}$ 等) 可能导致非质量分馏的出现, 这种反应与质量无关 (Yan et al, 2005; Babikov, 2017; Lin et al 2018b; Thiemens and Lin, 2019)。此外, SO_2 在矿物粉尘颗粒表面的非均相氧化反应也是硫同位素非质量分馏的一个可能因素。Yang et al (2018) 和 Yang et al (2019a) 研究认为 SO_2 通常的氧化 ($\text{TMI} + \text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 和 NO_2) 过程中的硫同位素分馏并不能解释城市气溶胶 $\Delta^{33}\text{S}$ 的异常, 其异常跟平流层向对流层传输也无关, 可能跟额外氧化方式有关。近期 Genot et al (2020) 的研究指出, $\Delta^{33}\text{S}$ 的异常可能与矿物颗粒表面的非均相反应有关。

综上所述, 硫同位素非质量分馏的机理仍有许多不确定性, 基于实验室和现场观测来继续研究大气气溶胶多硫稳定同位素非质量分馏的机理仍是未来重要的研究方向。

4 硫酸盐气溶胶稳定硫同位素示踪研究

利用硫同位素自然丰度变化, 对比各种可能存在硫源的 $\delta^{34}\text{S}$ 就可以确定研究区域硫酸盐气溶胶的来源。当潜在硫源不多于两种的时候, 利用 $\delta^{34}\text{S}$ 可以定量分析硫源的贡献率 (Moncaster et al, 2000); 当硫源大于两种时, 可以定性分析硫源, 缩小来源范围 (Shanleya et al, 2008)。

4.1 人为成因硫

煤炭燃烧和交通排放是城市区域大气硫污染的主要来源 (Wadleigh et al, 1996)。在世界范围内, 煤的硫同位素范围在 $-30\text{\textperthousand}$ — $30\text{\textperthousand}$, 而中国煤炭同位素在 $-10\text{\textperthousand}$ — $10\text{\textperthousand}$ (Hong et al, 1993)。中国南方城市煤炭 $\delta^{34}\text{S}$ 相对较低, 为 $-1.24\text{\textperthousand}$, 北方煤炭硫同位素平均值为 $3.89\text{\textperthousand}$ 。郭照冰等 (2014) 发现北京大气气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值集中在 5\textperthousand — 6\textperthousand , 与北京地区煤中硫同位素组成 ($4.75\text{\textperthousand}$) 接近。表明煤炭燃烧是中国城市硫酸盐气溶胶的重要来源 (Hong et al, 1993; Motoyama et al, 2011)。Sakata et al (2013) 研究发现日本西海岸气溶胶受冬季东北风影响, SO_4^{2-} 可能主要来自于中国北方燃煤。

除煤炭燃烧外, 交通排放也是城市气溶胶的重要硫源。研究发现 2014—2015 年南京市气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $2.7\text{\textperthousand}$ — $6.8\text{\textperthousand}$, 其值在当地煤炭燃烧 ($4.6\text{\textperthousand}$ — $6.6\text{\textperthousand}$) 和汽车尾气 ($4.6\text{\textperthousand}$ — $9.7\text{\textperthousand}$) 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围之间, 表明南京市硫酸盐气溶胶主要来源于当地燃煤和汽车尾气排放 (韩珣等, 2018)。Yang et al (2015) 在利用气溶胶 $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 质量比确定固定污染源和移动污染源的基础上, 对比气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 发现冬季宜昌市颗粒物的主要来源是固定源燃煤 ($\delta^{34}\text{S}$, $3.68\text{\textperthousand}$) 和移动源汽车尾气 ($\delta^{34}\text{S}$, 5\textperthousand) 的混合排放。而国外一些城市, 如新西兰 Baring Head、加拿大 Calgary 等地区汽车尾气排放是二次硫酸盐的主要来源。研究发现新西兰地区商业航运的排放物 $\delta^{34}\text{S}$ ($3\text{\textperthousand} \pm 3\text{\textperthousand}$) 与气溶胶硫同位素组成 (3\textperthousand) 几乎一致 (Li et al, 2018)。加拿大 Calgary 地区汽车尾气中 SO_2 和细气溶胶硫酸盐的同位素组成分别为 $9.3\text{\textperthousand}$ 和 $10\text{\textperthousand}$, 汽车

尾气是其气溶胶硫酸盐主要来源 (Norman et al, 2004b)。总体而言, 中国大部分城市气溶胶硫酸盐主要来源煤炭燃烧, 而交通排放可能是国外许多发达城市的重要来源。

4.2 自然成因硫

4.2.1 生物成因

生物硫主要来自陆地生物和海洋生物, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值相差较大。陆地生物硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围在 $-10\text{\textperthousand}$ — 5\textperthousand (Nriagu et al, 1987; 刘广深等, 1996; Mast et al, 2001; Norman et al, 2004a)。夏季生物新陈代谢活动较冬季旺盛, 生物成因硫作用明显, 温哥华地区生物成因硫酸盐贡献率可高达 44% (Norman et al, 2004a)。生物硫的释放影响颗粒物的硫同位素组成, 富轻同位素导致了夏季大气硫同位素组成的降低, 这也是造成气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 季节性变化的重要原因 (Nriagu et al, 1987; Mast et al, 2001; Guo et al, 2016)。Han et al (2016) 等利用 $\delta^{34}\text{S}$ 值探索北京气溶胶硫的来源, 发现生物硫是夏季气溶胶中硫的主要来源。

海洋生物硫酸盐会影响沿海区域大气硫同位素组成, 对其二次硫酸盐贡献率可高达 79% (Arimoto et al, 1996; Li et al, 2018)。海洋上空由浮游植物释放出的二甲基硫化物 (DMS) 经氧化形成的硫酸盐气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $15\text{\textperthousand}$ — $19\text{\textperthousand}$ (Calhoun et al, 1991; Wagenbach, 1996)。Norman et al (2004a) 等发现加拿大 Saturna 岛气溶胶 $\delta^{34}\text{S}$ 值与海洋 DMS 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相近, 并计算了 DMS 对加拿大硫酸盐气溶胶的贡献, 发现海洋生物产生的硫酸盐在 Saturna 岛中占非海盐硫酸盐的 30%, 是其主要来源。在北极地区, 夏季海洋生物对直径小于 $0.49\text{ }\mu\text{m}$ 的细颗粒硫酸盐气溶胶的贡献率高达 63% (Ghahremaninezhad et al, 2016)。Li et al (2018) 利用硫同位素分析确定了南大洋二次硫酸盐的来源: 海洋生物 DMS 生成的硫酸盐占二次硫酸盐的 90%, 这表明海洋生物活动是控制海洋大气中硫酸盐气溶胶含量的重要因素。

4.2.2 海盐成因

海盐硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值高于海洋生物 DMS, 约为 $20\text{\textperthousand}$ — $21\text{\textperthousand}$ (Thode et al, 1961; Rees et al, 1978)。海洋上空由海洋喷雾产生的海盐硫酸盐通过气团迁移, 会对部分沿海地区大气硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 产生一定影响 (Kawamura et al, 2001)。研究发现南北极海域, 沿海城市如日本 Matsuura 和

Nakanoto 等地区气溶胶受海盐气溶胶影响，导致 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏高 0.2‰—1.3‰ (Sakata et al, 2013)。基于 $\delta^{34}\text{S}$ 质量平衡方程可评估出非海盐硫酸盐 (non-sea salt sulfate) 值 $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}} = \frac{\delta^{34}\text{S}_{\text{seawater}} - (1 - [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{nss}}\%) \times \delta^{34}\text{S}_{\text{seawater}}}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{nss}}\%} \quad (9)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{nss}}\% = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] - ([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Na}^+])_{\text{seawater}} \times [\text{Na}^+]}{[\text{SO}_4^{2-}]} \quad (10)$$

式中: $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{nss}}\%$ 指根据气溶胶和海水 SO_4^{2-} 、 Na^+ 浓度得出的非海盐硫酸盐的比例, $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ 和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{seawater}}$ 分别指非海盐硫酸盐气溶胶和海水 $\delta^{34}\text{S}$ 值。利用 $\delta^{34}\text{S}_{\text{nss}}$ 分析示踪研究, 一定程度上排除海盐硫酸盐的影响, 深化了硫同位素技术在海洋边界的示踪研究, 是定量评估海洋边界大气非海盐硫来源各贡献率的常用工具。

4.2.3 火山成因

火山喷发的 SO_2 仍是全球硫的重要来源之一, 与其他来源相比较, 火山气溶胶可在平流层停留长达一年 (Andres and Kasgnoc, 1998; Elias and Sutton, 2012)。火山喷发早期的硫酸盐气溶胶富轻硫同位素, 而后期富重硫同位素 (de Moor et al, 2010)。大型火山喷发时期含硫气体传输至平流层区域, SO_2 经光化学氧化反应发生非质量分馏, $\Delta^{33}\text{S}$ 可以用来辨别火山喷发期间平流层大气 SO_2 的氧化反应和迁移过程 (Baroni et al, 2007)。Bindeman et al (2007) 分析火山灰中硫酸盐同位素发现大型火山喷发时, 火山灰硫酸盐 $\Delta^{33}\text{S}$ 与 $\delta^{34}\text{S}$ 总体呈负相关, $\Delta^{36}\text{S}$ 与 $\delta^{34}\text{S}$ 呈正相关, 而小型火山喷发时则无相关性, 这可能跟大型火山喷发 SO_2 在平流层通过·OH气相氧化生成硫酸盐, 而小型火山喷发 SO_2 在对流层气溶胶表面发生氧化反应有关。Martin (2018) 用硫氧多同位素系统研究火山硫酸盐, 发现不同途径的 SO_2 氧化有可能发生在岩浆、对流层或平流层中。

5 结论与展望

本文对气溶胶硫酸盐硫同位素的分析方法、分布特征、分馏机理和其在硫酸盐来源示踪中的应用进行了总结和归纳, 有如下主要结论:

(1) EA-IRMS 适用于多硫同位素的高精度分析, MC-ICPMS 适用于低硫样品分析, NanoSIMS 适用于不需要化学前处理的单颗粒气溶胶微观

分析。

(2) 气溶胶稳定硫同位素空间分布组成受污染源和远距离迁移作用影响, $\delta^{34}\text{S}$ 空间分布可简单归纳为: 远洋区域>沿海区域>内陆区域。 $\delta^{34}\text{S}$ 的季节变化普遍呈冬高夏低, 与冬夏季节不同的排放源和 SO_2 的氧化方式有关。

(3) 气溶胶稳定硫同位素存在质量分馏和非质量分馏, 质量分馏发生与 SO_2 的氧化过程有关, 影响气溶胶硫同位素组成; 后者归因于 SO_2 光化学氧化、燃烧过程和矿物颗粒表面的非均相反应。

(4) 以煤炭燃烧和汽车尾气为主的人为成因硫是许多内陆城市硫酸盐气溶胶的主要来源, 夏季生物成因硫的贡献也不容忽视。而海盐硫酸盐和火山硫酸盐通过大气传输作用对其周边区域气溶胶组成影响较大。

目前气溶胶硫同位素的非质量分馏和 $\delta^{34}\text{S}$ 变化所代表的意义等研究上仍有许多不同观点, 建议今后的研究应该加强以下几方面工作:

(1) 加强气溶胶硫同位素非质量分馏研究。一方面加强平流层向对流层输入硫的观测, 另一方面深入分析气溶胶硫同位素非质量分馏的原因, 除 SO_2 的光化学反应、燃烧和矿物表面氧化外, 是否还有其他可能的原因还值得未来进一步深入的研究。

(2) 丰富硫同位素示踪模型, 同位素示踪技术应考虑从来源至气溶胶颗粒的大气化学过程中硫同位素分馏变化。大气 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化是显示了排放源变化还是 SO_2 氧化途径的变化, 是现今学界的重要争论, 也是未来的重要研究方向之一。此外, 贝叶斯模型已经较多应用于大气同位素研究中, 可以将贝叶斯模型和硫酸盐硫氧双同位素结合起来精确量化不同污染源对大气硫酸盐的贡献, 为明确大气硫的环境效应和分馏机制提供科学依据。

参考文献

- 卞霄鹏. 2017. MC-ICP-MS 硫同位素分析方法研发及其地质应用 [D]. 南京: 南京大学. [Bian X P. 2017. The development of the analytical method of sulfur isotopes by MC-ICP-MS and its geological applications [D]. Nanjing: Nanjing University.]
- 陈善莉, 韩珣, 赵云卿, 等. 2018. 基于硫碳同位素研究南京北郊冬季霾事件中 $\text{PM}_{2.5}$ 来源 [J]. 中国环境监测, 34(4): 60–67. [Chen S L, Han X, Zhao Y Q, et al. 2018.

- Investigations on PM_{2.5} sources in winter haze event in the northern suburb of Nanjing based on sulfur and carbon isotope [J]. *Environmental Monitoring in China*, 34(4): 60–67.]
- 范宏瑞, 李兴辉, 左亚彬, 等. 2018. LA-(MC)-ICPMS 和 (Nano)SIMS 硫化物微量元素和硫同位素原位分析与矿床形成的精细过程 [J]. *岩石学报*, 34(12): 3479–3496. [Fan H R, Li X H, Zuo Y B, et al. 2018. *In-situ* LA-(MC)-ICPMS and (Nano)SIMS trace elements and sulfur isotope analyses on sulfides and application to confine metallogenetic process of ore deposit [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3479–3496.]
- 郭照冰, 包春晓, 李占清, 等. 2012. 太湖大气气溶胶中硫稳定同位素组成分析 [J]. *地球化学*, 41(5): 411–414. [Guo Z B, Bao C X, Li Z Q, et al. 2012. Analysis of sulfur isotopes in Taihu aerosol [J]. *Geochimica*, 41(5): 411–414.]
- 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. [Guo Z B, Dong Q Y, Chen T, et al. 2010. Identification of environmental pollutants using sulfur stable isotope [J]. *Journal of Nanjing University of Information Science & Technology (Natural Science Edition)*, 2(5): 426–430.]
- 郭照冰, 吴梦龙, 刘凤玲, 等. 2014. 北京大气气溶胶中硫氧稳定同位素组成研究 [J]. *中国科学: 地球科学*, 44(7): 1556–1560. [Guo Z B, Wu M L, Liu F L, et al. 2014. Multiple sulfur and oxygen isotope compositions in Beijing aerosol [J]. *Science China: Earth Sciences*, 44(7): 1556–1560.]
- 韩娟, 刘汉彬, 金贵善, 等. 2018. 样品质量对 EA-IRMS 法测量硫同位素组成的影响 [J]. *铀矿地质*, 34(3): 166–173. [Han J, Liu H B, Jin G S, et al. 2018. Sample mass influence on the measurement of sulfur isotopic composition by EA-IRMS method [J]. *Uranium Geology*, 34(3): 166–173.]
- 韩珣, 任杰, 陈善莉, 等. 2018. 基于硫氧同位素研究南京北郊夏季大气中硫酸盐来源及氧化途径 [J]. *环境科学*, 39(5): 2010–2014. [Han X, Ren J, Chen S L, et al. 2018. Sulfur sources and oxidation pathways in summer aerosols from Nanjing northern suburbs using S and O isotopes [J]. *Environmental Science*, 39(5): 2010–2014.]
- 金贵善, 刘汉彬, 张建锋, 等. 2014. 硫化物中硫同位素组成的 EA-IRMS 分析方法 [J]. *铀矿地质*, 30(3): 187–192. [Jin G S, Liu H B, Zhang J F, et al. 2014. EA-IRMS system measurement of stable sulfur isotope in sulphide [J]. *Uranium Geology*, 30(3): 187–192.]
- 李亲凯, 杨周, 黄俊, 等. 2016. 大气颗粒物稳定同位素组成的研究进展 [J]. *生态学杂志*, 35(4): 1063–1071. [Li Q K, Yang Z, Huang J, et al. 2016. A review of stable isotopic compositions of atmospheric particulate matter [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 35(4): 1063–1071.]
- 李秋立, 杨蔚, 刘宇, 等. 2013. 离子探针微区分析技术及其在地球科学中的应用进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 32(3): 310–327. [Li Q L, Yang W, Liu Y, et al. 2013. Ion microprobe microanalytical techniques and their applications in earth sciences [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 32(3): 310–327.]
- 刘广深, 洪业汤, 朴河春, 等. 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. [Liu G S, Hong Y T, Piao H C, et al. 1996. Study on sources of sulfur in atmospheric particulate matter with stable isotope method [J]. *China Environmental Science*, 16(6): 426–429.]
- 马红梅, 李院生, 姜苏, 等. 2010. 非质量硫同位素分馏效应研究进展 [J]. *地球科学与环境学报*, 32(2): 176–182, 194. [Ma H M, Li Y S, Jiang S, et al. 2010. Overview of mass independent sulfur isotope fractionation [J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 32(2): 176–182, 194.]
- 孙家仁, 刘煜. 2008. 中国区域气溶胶对东亚夏季风的可能影响(I): 硫酸盐气溶胶的影响 [J]. *气候变化研究进展*, 4(2): 111–116. [Sun J R, Liu Y. 2008. Possible effect of aerosols over China on east Asian summer monsoon (I): sulfate aerosols [J]. *Advances in Climate Change Research*, 4(2): 111–116.]
- 陶月乐. 2018. 基于稳定同位素技术的天津市城区PM_{2.5}污染特征与来源研究 [D]. 天津: 天津大学. [Tao Y L. 2018. Study on characteristics and sources of PM_{2.5} pollution in Tianjin urban area based on stable isotope technique [D]. Tianjin: Tianjin University.]
- 王代长, 蒋新, 卞永荣, 等. 2003. 酸沉降对生态环境的影响 [J]. *中国生态农业学报*, 11(1): 107–109. [Wang D Z, Jiang X, Bian Y R, et al. 2003. The impacts of acidic deposition on ecoenvironment [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 11(1): 107–109.]
- 王瑞霞. 2018. 气液界面暴露研究含硫酸盐组分气溶胶致 BEAS-2B 细胞的毒性效应 [D]. 太原: 山西大学. [Wang R X. 2018. Toxicity effect of sulfate group components in gas-aerosol on BEAS-2B cells [D]. Taiyuan: Shanxi University.]

- R X. 2018. Research on the cellular toxicity of BEAS-2B cells after in vitro air-liquid interface exposure to air pollution mimics: sulfate-loaded aerosol particles [D]. Taiyuan: Shanxi University.]
- 魏英, 郭照冰, 葛鑫, 等. 2015. 硫氧同位素示踪南京北郊大气 PM_{2.5} 中硫酸盐来源 [J]. *环境科学*, 36(4): 1182–1186. [Wei Y, Guo Z B, Ge X, et al. 2015. Tracing sources of sulfate aerosol in Nanjing northern suburb using sulfur and oxygen isotopes [J]. *Environmental Science*, 36(4): 1182–1186.]
- 武晓珮, 范昌福, 胡斌, 等. 2020. 微量硫化物、硫酸盐硫同位素 EA-IRMS 在线测试分析 [J]. *地球学报*, 41(5): 605–612. [Wu X P, Fan C F, Hu B, et al. 2020. Micro-sulfur isotopic measurement in sulfide and sulfate by online EA-IRMS analysis [J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 41(5): 605–612.]
- 杨蔚, 胡森, 张建超, 等. 2015. 纳米离子探针分析技术及其在地球科学中的应用 [J]. *中国科学: 地球科学*, 45(9): 1335–1346. [Yang W, Hu S, Zhang J C, et al. 2015. Nano SIMS analytical technique and its applications in earth sciences [J]. *Science China: Earth Sciences*, 45(9): 1335–1346.]
- 姚文辉, 陈佑蒲, 刘坚, 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. [Yao W H, Chen Y P, Liu J, et al. 2003. The research on the environmental significance of atmospheric sulfur isotopic composition in Hengyang [J]. *Research of Environmental Sciences*, 16(3): 3–5, 26.]
- 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. [Zhang M Y, Wang S J, Ma G Q, et al. 2011. Sulfur isotopic composition and source identification of atmospheric environment in central Zhejiang, China [J]. *Science China: Earth Sciences*, 41(2): 216–224.]
- 张延君, 郑攻, 蔡靖, 等. 2015. PM_{2.5} 源解析方法的比较与评述 [J]. *科学通报*, 60(2): 109–121. [Zhang Y J, Zheng M, Cai J, et al. 2015. Comparison and overview of PM_{2.5} source apportionment methods [J]. *Chinese Science Bulletin*, 60(2): 109–121.]
- 郑珂, 赵天良, 张磊, 等. 2019. 2001—2017 年中国 3 个典型城市硫酸盐和硝酸盐湿沉降特征 [J]. *生态环境学报*, 28(12): 2390–2397. [Zheng K, Zhao T L, Zhang L, et al. 2019. Characteristics of wet deposition of sulfate and nitrate in three typical cities in China in 2001—2017 [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 28(12): 2390–2397.]
- Adams P J, Seinfeld J H, Koch D M. 1999. Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D11): 13791–13823.
- Agnihotri R, Karapurkar S G, Sarma V V S S, et al. 2015. Stable isotopic and chemical characteristics of bulk aerosols during winter and summer seasons at a station in western coast of India (Goa) [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 15(3): 888–900.
- Akata N, Yanagisawa F, Kotani T, et al. 2010. Ten-year observation of sulfur isotopic composition of sulfate in aerosols collected at Tsuruoka, a coastal area on the Sea of Japan in northern Japan [J]. *Geochemical Journal*, 44(6): 571–577.
- Andres R J, Kasgnoc A D. 1998. A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D19): 25251–25261.
- Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. 1996. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 101(D1): 2011–2023.
- Arnold G L, Brunner B, Müller I A, et al. 2014. Modern applications for a total sulfur reduction distillation method—what's old is new again [J]. *Geochemical Transactions*, 15(1). DOI: 10.1186/1467-4866-15-4.
- Babikov D. 2017. Recombination reactions as a possible mechanism of mass-independent fractionation of sulfur isotopes in the Archean atmosphere of Earth [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(12): 3062–3067.
- Bao H M, Reheis M C. 2003. Multiple oxygen and sulfur isotopic analyses on water-soluble sulfate in bulk atmospheric deposition from the southwestern United States [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D14): 4430. DOI: 10.1029/2002JD003022.
- Baroni M, Thiemens M H, Delmas R J, et al. 2007. Mass-independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions [J]. *Science*, 315(5808): 84–87.
- Berglund M, Wieser M E. 2011. Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 83(2): 397–410.
- Bindeman I N, Eiler J M, Wing B A, et al. 2007. Rare sulfur and triple oxygen isotope geochemistry of volcanogenic

- sulfate aerosols [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(9): 2326–2343.
- Calhoun J A, Bates T S, Charlson R J. 1991. Sulfur isotope measurements of submicrometer sulfate aerosol particles over the Pacific Ocean [J]. *Geophysical Research Letters*, 18(10): 1877–1880.
- Caron F, Tessier A, Kramer J R, et al. 1986. Sulfur and oxygen isotopes of sulfate in precipitation and lakewater, Quebec, Canada [J]. *Applied Geochemistry*, 1(5): 601–606.
- Charlson R J, Schwartz S E, Hales J M, et al. 1992. Climate forcing by anthropogenic aerosols [J]. *Science*, 255(5043): 423–430.
- Chen L, Li X H, Li J W, et al. 2015. Extreme variation of sulfur isotopic compositions in pyrite from the Qiuling sediment-hosted gold deposit, West Qinling orogen, central China: an *in situ* SIMS study with implications for the source of sulfur [J]. *Mineralium Deposita*, 50(6): 643–656.
- Chen S L, Guo Z Y, Guo Z B, et al. 2017. Sulfur isotopic fractionation and its implication: sulfate formation in PM_{2.5} and coal combustion under different conditions [J]. *Atmospheric Research*, 194: 142–149.
- Chung C H, You C F, Hsu S C, et al. 2019. Sulfur isotope analysis for representative regional background atmospheric aerosols collected at Mt. Lulin, Taiwan [J]. *Scientific Reports*, 9: 19707. DOI: 10.1038/s41598-019-56048-z.
- Clough R, Evans P, Catterick T, et al. 2006. $\delta^{34}\text{S}$ measurements of sulfur by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 78(17): 6126–6132.
- Coleman M L, Moore M P. 1978. Direct reduction of sulfates to sulfate dioxide for isotopic analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 50(11): 1594–1595.
- Craddock P R, Rouxel O J, Ball L A, et al. 2008. Sulfur isotope measurement of sulfate and sulfide by high-resolution MC-ICP-MS [J]. *Chemical Geology*, 253(3/4): 102–113.
- Das A, Chung C H, You C F, et al. 2012. Application of an improved ion exchange technique for the measurement of $\delta^{34}\text{S}$ values from microgram quantities of sulfur by MC-ICPMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27(12): 2088–2093.
- de Moor J M, Fischer T P, Sharp Z D, et al. 2010. Sulfur isotope fractionation during the May 2003 eruption of Anatahan volcano, Mariana Islands: implications for sulfur sources and plume processes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(18): 5382–5397.
- Derda M, Grzegorz Chmielewski A, Licki J. 2007. Sulphur isotope compositions of components of coal and S-isotope fractionation during its combustion and flue gas desulphurization [J]. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 43(1): 57–63.
- Elias T, Sutton A J. 2012. Sulfur dioxide emission rates from Kilauea Volcano, Hawaii, 2007–2010 [R]. US Geological Survey Open-File Report. DOI: 10.3133/ofr20121107.
- Eriksen T E. 1972. Sulphur isotope effects. III. Enrichment of ^{34}S by chemical exchange between SO_{2(g)} and aqueous solutions of SO₂ [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 26: 975–979.
- Fan M Y, Zhang Y L, Lin Y C, et al. 2020. Roles of sulfur oxidation pathways in the variability in stable sulfur isotopic composition of sulfate aerosols at an urban site in Beijing, China [J]. *Environmental Science & Technology Letters*. DOI: 10.1021/acs.estlett.0c00623. (online first)
- Farquhar J, Bao H M, Thiemens M. 2000. Atmospheric influence of Earth's earliest sulfur cycle [J]. *Science*, 289(5480): 756–758.
- Farquhar J, Savarino J, Airieau S, et al. 2001. Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: implications for the early atmosphere [J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 106(E12): 32829–32839.
- Farquhar J, Wing B A. 2003. Multiple sulfur isotopes and the evolution of the atmosphere [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 213(1/2): 1–13.
- Fry B, Silva S R, Kendall C, et al. 2002. Oxygen isotope corrections for online $\delta^{34}\text{S}$ analysis [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16(9): 854–858.
- Genot I, Yang D A, Martin E, et al. 2020. Oxygen and sulfur mass-independent isotopic signatures in black crusts: the complementary negative $\Delta^{33}\text{S}$ reservoir of sulfate aerosols? [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(7): 4255–4273.
- Ghahremaninezhad R, Norman A L, Abbott J P D, et al. 2016. Biogenic, anthropogenic and sea salt sulfate size-segregated aerosols in the Arctic summer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(8): 5191–5202.
- Giesemann A, Jäger H J, Norman A L, et al. 1994. Online sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer [J]. *Analytical Chemistry*,

- 66(18): 2816–2819.
- Grassineau N V, Mattey D P, Lowry D. 2001. Sulfur isotope analysis of sulfide and sulfate minerals by continuous flow-isotope ratio mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 73(2): 220–225.
- Guo Z B, Li Z Q, Farquhar J, et al. 2010. Identification of sources and formation processes of atmospheric sulfate by sulfur isotope and scanning electron microscope measurements [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D7): D00K07. DOI: 10.1029/2009JD012893.
- Guo Z B, Shi L, Chen S L, et al. 2016. Sulfur isotopic fractionation and source appointment of PM_{2.5} in Nanjing region around the second session of the Youth Olympic Games [J]. *Atmospheric Research*, 174/175: 9–17.
- Guo Z B, Wu M L, Liu F L, et al. 2014. Multiple sulfur and oxygen isotope compositions in Beijing aerosol [J]. *Science China Earth Sciences*, 57(11): 2671–2675.
- Guo Z Y, Guo Q J, Chen S L, et al. 2019. Study on pollution behavior and sulfate formation during the typical haze event in Nanjing with water soluble inorganic ions and sulfur isotopes [J]. *Atmospheric Research*, 217: 198–207.
- Han X K, Guo Q J, Liu C Q, et al. 2016. Using stable isotopes to trace sources and formation processes of sulfate aerosols from Beijing, China [J]. *Scientific Reports*, 6: 29958. DOI: 10.1038/srep29958.
- Han X K, Guo Q J, Strauss H, et al. 2017. Multiple sulfur isotope constraints on sources and formation processes of sulfate in Beijing PM_{2.5} aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(14): 7794–7803.
- Harris E, Sinha B, Hoppe P, et al. 2012. Sulfur isotope fractionation during oxidation of sulfur dioxide: gas-phase oxidation by OH radicals and aqueous oxidation by H₂O₂, O₃ and iron catalysis [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(1): 407–423.
- Harris E, Sinha B, Hoppe P, et al. 2013a. High-precision measurements of ³³S and ³⁴S fractionation during SO₂ oxidation reveal causes of seasonality in SO₂ and sulfate isotopic composition [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(21): 12174–12183.
- Harris E, Sinha B, van Pinxteren D, et al. 2013b. Enhanced role of transition metal ion catalysis during in-cloud oxidation of SO₂ [J]. *Science*, 340(6133): 727–730.
- Hauri E H, Papineau D, Wang J H, et al. 2016. High-precision analysis of multiple sulfur isotopes using NanoSIMS [J]. *Chemical Geology*, 420: 148–161.
- Hong Y T, Zhang H B, Zhu Y X. 1993. Sulfur isotopic characteristics of coal in China and sulfur isotopic fractionation during coal-burning process [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 12(1): 51–59.
- Hulston J R, Thode H G. 1965. Variations in the ³³S, ³⁴S, and ³⁶S contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 70(14): 3475–3484.
- Ishino S, Hattori S, Savarino J, et al. 2019. Homogeneous sulfur isotope signature in East Antarctica and implication for sulfur source shifts through the last glacial-interglacial cycle [J]. *Scientific Reports*, 9: 12378. DOI: 10.1038/s41598-019-48801-1.
- Itahashi S, Hatakeyama S, Shimada K, et al. 2019. Sources of high sulfate aerosol concentration observed at Cape Hedo in spring 2012 [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(3): 587–600.
- Itahashi S, Hayami H, Yumimoto K, et al. 2017. Chinese province-scale source apportionments for sulfate aerosol in 2005 evaluated by the tagged tracer method [J]. *Environmental Pollution*, 220: 1366–1375.
- Itahashi S, Uno I, Kim S. 2012. Source contributions of sulfate aerosol over East Asia estimated by CMAQ-DDM [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(12): 6733–6741.
- Jovovic I, Grossi V, Adam P, et al. 2020. Quantitative and specific recovery of natural organic and mineral sulfur for (multi-)isotope analysis [J]. *Organic Geochemistry*, 146: 104055. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2020.104055.
- Karnieli A, Derimian Y, Indoitu R, et al. 2009. Temporal trend in anthropogenic sulfur aerosol transport from central and eastern Europe to Israel [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 114(D10): D00D19. DOI: 10.1029/2009JD011870.
- Kawamura H, Matsuoka N, Tawaki S, et al. 2001. Sulfur isotope variations in atmospheric sulfur oxides, particulate matter and deposits collected at Kyushu island, Japan [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130(1/2/3/4): 1775–1780.
- Kiehl J T, Briegleb B P. 1993. The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing [J]. *Science*, 260(5106): 311–314.
- Kozdon R, Kita N T, Huberty J M, et al. 2010. *In situ* sulfur isotope analysis of sulfide minerals by SIMS: precision

- and accuracy, with application to thermometry of ~3.5 Ga Pilbara cherts [J]. *Chemical Geology*, 275(3/4): 243–253.
- Kümmel S, Horst A, Gelman F, et al. 2020. Simultaneous compound-specific analysis of $\delta^{33}\text{S}$ and $\delta^{34}\text{S}$ in organic compounds by GC-MC-ICPMS using medium- and low-mass-resolution modes [J]. *Analytical Chemistry*, 92(21): 14685–14692.
- Lee C C W, Savarino J, Cachier H, et al. 2002. Sulfur (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) and oxygen (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) isotopic ratios of primary sulfate produced from combustion processes [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 54(3): 193–200.
- Lelieveld J, Crutzen P J, Ramanathan V, et al. 2001. The Indian Ocean experiment: widespread air pollution from South and Southeast Asia [J]. *Science*, 291(5506): 1031–1036.
- Leung F Y, Colussi A J, Hoffmann M R. 2001. Sulfur isotopic fractionation in the gas-phase oxidation of sulfur dioxide initiated by hydroxyl radicals [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(34): 8073–8076.
- Li J, Michalski G, Davy P, et al. 2018. Investigating source contributions of size-aggregated aerosols collected in Southern Ocean and Baring Head, New Zealand using sulfur isotopes [J]. *Geophysical Research Letters*, 45(8): 3717–3727.
- Li J, Zhang Y L, Cao F, et al. 2020. Stable sulfur isotopes revealed a major role of transition-metal ion-catalyzed SO_2 oxidation in haze episodes [J]. *Environmental Science & Technology*, 54(5): 2626–2634.
- Li R C, Xia X P, Yang S H, et al. 2019. Off-mount calibration and one new potential pyrrhotite reference material for sulfur isotope measurement by secondary ion mass spectrometry [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43(1): 177–187.
- Li X Q, Bao H M, Gan Y Q, et al. 2013. Multiple oxygen and sulfur isotope compositions of secondary atmospheric sulfate in a mega-city in central China [J]. *Atmospheric Environment*, 81: 591–599.
- Lin A J, Yang T, Jiang S Y. 2014. A rapid and high-precision method for sulfur isotope $\delta^{34}\text{S}$ determination with a multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometer: matrix effect correction and applications for water samples without chemical purification [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28(7): 750–756.
- Lin M, Kang S C, Shaheen R, et al. 2018b. Atmospheric sulfur isotopic anomalies recorded at Mt. Everest across the Anthropocene [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(27): 6964–6969.
- Lin M, Thiemens M H. 2020. A simple elemental sulfur reduction method for isotopic analysis and pilot experimental tests of symmetry-dependent sulfur isotope effects in planetary processes [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21(7): e2020GC009051. DOI: 10.1029/2020GC009051.
- Lin M, Zhang X L, Li M H, et al. 2018a. Five-S-isotope evidence of two distinct mass-independent sulfur isotope effects and implications for the modern and Archean atmospheres [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(34): 8541–8546.
- Liu C H, Bian X P, Yang T, et al. 2016. Matrix effects of calcium on high-precision sulfur isotope measurement by multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 151: 132–140.
- Martin E. 2018. Volcanic plume impact on the atmosphere and climate: O- and S-isotope insight into sulfate aerosol formation [J]. *Geosciences*, 8(6): 198. DOI: 10.3390/geosciences8060198.
- Martínez-Sierra J G, San Blas O G, Gayón J M M, et al. 2015. Sulfur analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry: a review [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 108: 35–52.
- Mast M A, Turk J T, Ingersoll G P, et al. 2001. Use of stable sulfur isotopes to identify sources of sulfate in Rocky Mountain snowpacks [J]. *Atmospheric Environment*, 35(19): 3303–3313.
- Masterson A L, Farquhar J, Wing B A. 2011. Sulfur mass-independent fractionation patterns in the broadband UV photolysis of sulfur dioxide: pressure and third body effects [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 306(3/4): 253–260.
- Moncaster S J, Bottrell S H, Tellam J H, et al. 2000. Migration and attenuation of agrochemical pollutants: insights from isotopic analysis of groundwater sulphate [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 43(2): 147–163.
- Motoyama R, Yanagisawa F, Ueda A, et al. 2011. Spatial distribution of stable sulfur isotope ratio in coal samples in east Asian region [J]. *Radioisotopes*, 60(1): 27–33.

- Mukai H, Tanaka A, Fujii T, et al. 2001. Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 35(6): 1064–1071.
- Norman A L, Anlauf K, Hayden K, et al. 2006. Aerosol sulphate and its oxidation on the Pacific NW Coast: S and O isotopes in PM_{2.5} [J]. *Atmospheric Environment*, 40(15): 2676–2689.
- Norman A L, Belzer W, Barrie L. 2004a. Insights into the biogenic contribution to total sulphate in aerosol and precipitation in the Fraser Valley afforded by isotopes of sulphur and oxygen [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D5): D05311. DOI: 10.1029/2002JD003072.
- Norman A L, Krouse H R, MacLeod J M. 2004b. Apportionment of pollutant S in an urban airshed: Calgary, Canada, a case study [M]// Borrego C, Incecek S. Air pollution modeling and its application XVI. Boston, MA: Springer: 107–125.
- Nriagu J O, Coker R D, Barrie L A. 1991. Origin of sulphur in Canadian Arctic haze from isotope measurements [J]. *Nature*, 349(6305): 142–145.
- Nriagu J O, Holdway D A, Coker R D. 1987. Biogenic sulfur and the acidity of rainfall in remote areas of Canada [J]. *Science*, 237(4819): 1189–1192.
- Ohizumi T, Take N, Inomata Y, et al. 2016. Long-term variation of the source of sulfate deposition in a leeward area of Asian continent in view of sulfur isotopic composition [J]. *Atmospheric Environment*, 140: 42–51.
- Ostro B, Lipsett M, Reynolds P, et al. 2010. Long-term exposure to constituents of fine particulate air pollution and mortality: results from the California Teachers Study [J]. *Environmental Health Perspectives*, 118(3): 363–369.
- Paris G, Sessions A L, Subhas A V, et al. 2013. MC-ICP-MS measurement of $\delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{33}\text{S}$ in small amounts of dissolved sulfate [J]. *Chemical Geology*, 345: 50–61.
- Pichlmayer F, Blochberger K. 1988. Isotopenhäufigkeitsanalyse von Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel mittels Gerätekopplung Elementaranalysator-Massenspektrometer [J]. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 331(2): 196–201.
- Pribil M J, Ridley W I, Emsbo P. 2015. Sulfate and sulfide sulfur isotopes ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{33}\text{S}$) measured by solution and laser ablation MC-ICP-MS: an enhanced approach using external correction [J]. *Chemical Geology*, 412: 99–106.
- Proemse B C, Mayer B, Chow J C, et al. 2012. Isotopic characterization of nitrate, ammonium and sulfate in stack PM_{2.5} emissions in the Athabasca Oil Sands Region, Alberta, Canada [J]. *Atmospheric Environment*, 60: 555–563.
- Rees C E. 1978. Sulphur isotope measurements using SO₂ and SF₆ [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(4): 383–389.
- Rees C E, Jenkins W J, Monster J. 1978. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42(4): 377–381.
- Romero A B, Thiemens M H. 2003. Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D16): 4524. DOI: 10.1029/2003JD003660.
- Sakata M, Ishikawa T, Mitsunobu S. 2013. Effectiveness of sulfur and boron isotopes in aerosols as tracers of emissions from coal burning in Asian continent [J]. *Atmospheric Environment*, 67: 296–303.
- Saltzman E S, Brass G W, Price D A. 1983. The mechanism of sulfate aerosol formation: chemical and sulfur isotopic evidence [J]. *Geophysical Research Letters*, 10(7): 513–516.
- Savarino J, Romero A, Cole-Dai J, et al. 2003. UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate [J]. *Geophysical Research Letters*, 30(21): 2131. DOI: 10.1029/2003GL018134.
- Seal R R. 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1): 633–677.
- Shanley J B, Mayer B, Mitchell M J, et al. 2008. Seasonal and event variations in $\delta^{34}\text{S}$ values of stream sulfate in a vermont forested catchment: implications for sulfur sources and cycling [J]. *Science of the Total Environment*, 404(2/3): 262–268.
- Shimizu K, Ushikubo T, Murai T, et al. 2019. *In situ* analyses of hydrogen and sulfur isotope ratios in basaltic glass using SIMS [J]. *Geochemical Journal*, 53(3): 195–207.
- Stichler W, Gonfiantini R, Rozanski K. 1995. Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements [R]. International Atomic Energy Agency (IAEA) TECDOC-825(67-74): 5.
- Studley S A, Ripley E M, Elswick E R, et al. 2002. Analysis of sulfides in whole rock matrices by elemental analyzer-

- continuous flow isotope ratio mass spectrometry [J]. *Chemical Geology*, 192(1/2): 141–148.
- Sun Z L, Duan F K, He K B, et al. 2019. Sulfate-nitrate-ammonium as double salts in PM_{2.5}: direct observations and implications for haze events [J]. *Science of the Total Environment*, 647: 204–209.
- Tanaka N, Rye D M, Xiao Y T, et al. 1994. Use of stable sulfur isotope systematics for evaluating oxidation reaction pathways and in-cloud-scavenging of sulfur dioxide in the atmosphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 21(14): 1519–1522.
- Thiemens M H, Lin M. 2019. Use of isotope effects to understand the present and past of the atmosphere and climate and track the origin of life [J]. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, 58(21): 6826–6844.
- Thode H G, Monster J, Dunford H B. 1961. Sulphur isotope geochemistry [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 25(3): 159–174.
- Wadleigh M A, Schwarcz H P, Kramer J R. 1996. Isotopic evidence for the origin of sulphate in coastal rain [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 48(1): 44–59.
- Wagenbach D. 1996. Coastal Antarctica: atmospheric chemical composition and atmospheric transport [M]// Chemical exchange between the atmosphere and polar snow. Berlin, Heidelberg: Springer: 173–199.
- Wei L F, Yue S Y, Zhao W Y, et al. 2018. Stable sulfur isotope ratios and chemical compositions of fine aerosols (PM_{2.5}) in Beijing, China [J]. *Science of the Total Environment*, 633: 1156–1164.
- Winterholler B, Hoppe P, Andreae M O, et al. 2006. Measurement of sulfur isotope ratios in micrometer-sized samples by NanoSIMS [J]. *Applied Surface Science*, 252(19): 7128–7131.
- Winterholler B, Hoppe P, Foley S, et al. 2008a. Sulfur isotope ratio measurements of individual sulfate particles by NanoSIMS [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 272(1): 63–77.
- Winterholler B, Hoppe P, Huth J, et al. 2008b. Sulfur isotope analyses of individual aerosol particles in the urban aerosol at a central European site (Mainz, Germany) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(23): 7217–7238.
- Yan J D, Yang J L, Liu Z Y. 2005. SH radical: the key intermediate in sulfur transformation during thermal processing of coal [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(13): 5043–5051.
- Yang D A, Bardoux G, Assayag N, et al. 2018. Atmospheric SO₂ oxidation by NO₂ plays no role in the mass independent sulfur isotope fractionation of urban aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 193: 109–117.
- Yang D A, Cartigny P, Desboeufs K, et al. 2019a. Seasonality in the $\Delta^{33}\text{S}$ measured in urban aerosols highlights an additional oxidation pathway for atmospheric SO₂ [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(6): 3779–3796.
- Yang D A, Landais G, Assayag N, et al. 2016. Improved analysis of micro- and nanomole-scale sulfur multi-isotope compositions by gas source isotope ratio mass spectrometry [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 30(7): 897–907.
- Yang Z, Li X D, Deng J, et al. 2015. Stable sulfur isotope ratios and water-soluble inorganic compositions of PM₁₀ in Yichang City, central China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(17): 13564–13572.
- Yang Z, Li X D, Wang S L, et al. 2019b. Aerosol pollution in a megacity of southwest China inferred from variation characteristics of sulfate- $\delta^{34}\text{S}$ and water-soluble inorganic compositions in TSP [J]. *Particuology*, 43: 202–209.
- Zakon Y, Halicz L, Gelman F. 2014. Isotope analysis of sulfur, bromine, and chlorine in individual anionic species by ion chromatography/multicollector-ICPMS [J]. *Analytical Chemistry*, 86(13): 6495–6500.