

张东,曹莹,赵志琦,等. 煤矿开采活动对黄河中游窟野河流域溶解性硫酸盐的影响[J]. 地球科学与环境学报, 2023, 45(2): 414-426.

ZHANG Dong, CAO Ying, ZHAO Zhi-qi, et al. Impacts of Coal Mining Activities on Dissolved Sulfate in the Kuye River Basin, the Midstream of Yellow River, China[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2023, 45(2): 414-426.

DOI: 10.19814/j.jese.2022.10029

·《地球科学与环境学报》更名二十周年纪念专辑·

煤矿开采活动对黄河中游窟野河流域 溶解性硫酸盐的影响

张东¹, 曹莹¹, 赵志琦^{2*}, 郭巧玲³, 王世东^{4,5}, 许峰^{4,5,6},
薛天¹, 张俊文², 张琮¹, 黄兴宇¹, 麻冰涓¹

(1. 河南理工大学 资源环境学院, 河南 焦作 454000; 2. 长安大学 地球科学与资源学院, 陕西 西安 710054;

3. 东华理工大学 水资源与环境工程学院, 江西 南昌 330013; 4. 中煤科工集团西安研究院有限公司,

陕西 西安 710077; 5. 陕西省煤矿水害防治技术重点实验室, 陕西 西安 710077;

6. 煤炭科学研究总院, 北京 100013)

摘要:煤矿矿井水是河水溶解性硫酸盐(SO_4^{2-})的重要来源,但黄土高原煤矿开采活动对河水溶解性硫酸盐的影响仍不清楚。煤矿矿井水硫酸盐主要来自煤中黄铁矿氧化以及含煤地层附近裂隙水中硫酸盐,地表水硫酸盐还受其他人为输入的影响。因此,煤矿矿井水与河水硫酸盐具有不同的水化学特征、硫酸盐硫同位素($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$)与氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$)以及氢同位素($\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$)与氧同位素($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$)组成。基于上述不同可以判定煤矿开采活动对河水溶解性硫酸盐的影响。选取受煤矿开采活动影响的窟野河流域作为研究对象,系统采集河水、地下水、煤矿矿井水、大气降水和泉水等水体样品,结合前人研究资料,借助 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 以及水体水化学组成,辨析煤矿矿井水对窟野河流域河水溶解性硫酸盐的影响以及流域煤矿矿井水溶解性硫酸盐来源,并依据贝叶斯同位素混合模型量化其贡献比例。结果表明:窟野河流域煤矿矿井水溶解性硫酸盐浓度、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 $0.07\sim 1\,206.45\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $-2.7\%\sim 32.9\%$ 和 $-5.5\%\sim 11.6\%$,平均值分别为 $231.91\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 11.4% 和 4.3% ;窟野河流域河水溶解性硫酸盐浓度、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 $73.23\sim 171.83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $4.3\%\sim 13.0\%$ 和 $-2.9\%\sim 5.1\%$,平均值分别为 $113.94\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 10.4% 和 3.0% ,溶解性硫酸盐浓度平均值与区内煤矿矿井水存在差异, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 平均值与区内煤矿矿井水差异不显著($p>0.05$);贝叶斯同位素混合模型结果显示,煤矿矿井水对上游乌兰木伦河溶解性硫酸盐的贡献比例为 $30.3\%\pm 18.9\%$,对下游窟野河溶解性硫酸盐的贡献比例为 $12.5\%\pm 10.2\%$,同时煤矿矿井水溶解性硫酸盐受裂隙水汇入影响,贡献比例为 $34.6\%\pm 16.5\%$,窟野河流域河水下渗补给煤矿矿井水溶解性硫酸盐的比例为 $18.8\%\pm 16.5\%$ 。结合硫和氧同位素组成,验证了煤矿矿井水溶解性硫酸盐的来源及其对窟野河流域河水溶解性硫酸盐的影响,阐明黄土高原煤矿开采活动对黄河流域河水溶解性硫酸盐的影响途径和程度,为黄河流域生态保护和高质量发展提供科学依据。

关键词:环境地球化学;硫酸盐;矿井水;硫同位素;氧同位素;氢氧同位素;同位素混合模型;黄河
中图分类号:X522 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-6561(2023)02-0414-13

收稿日期:2022-10-16;修回日期:2022-11-30 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目:国家自然科学基金项目(42073009,41573095)

作者简介:张东(1978-),男,山东泰安人,教授,博士研究生导师,理学博士, E-mail: zhangdong@hpu.edu.cn。

* 通讯作者:赵志琦(1971-),男,甘肃庆阳人,教授,博士研究生导师,理学博士, E-mail: zhaozhiqi@chd.edu.cn。

Impacts of Coal Mining Activities on Dissolved Sulfate in the Kuye River Basin, the Midstream of Yellow River, China

ZHANG Dong¹, CAO Ying¹, ZHAO Zhi-qi^{2*}, GUO Qiao-ling³, WANG Shi-dong^{4,5},
XU Feng^{4,5,6}, XUE Tian¹, ZHANG Jun-wen², ZHANG Cong¹,
HUANG Xing-yu¹, MA Bing-juan¹

(1. School of Resource & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China;

2. School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 3. School of Water Resource & Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 4. CCTEG Xi'an Research Institute, Xi'an 710077, Shaanxi, China; 5. Shaanxi Key Laboratory of Prevention and Control Technology for Coal Mine Water Hazard, Xi'an 710077, Shaanxi, China; 6. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Coal mining drainage (CMD) is dominant dissolved sulfate (SO_4^{2-}) source in river system; however, the impacts of CMD on riverine SO_4^{2-} in the Loess Plateau are still unclear. The SO_4^{2-} in CMD is primarily derived from coal-bearing pyrite oxidation and sulfate in fissure groundwater buried around the coal-bearing strata, and the SO_4^{2-} in surface water is affected by variable anthropogenic activities. Hence the hydrochemical compositions, sulfate sulfur and oxygen isotope values ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$), and water hydrogen and oxygen isotope values ($\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) are different in CMD and surface waters, and these characteristics could solve the impacts of CMD on riverine SO_4^{2-} . The Kuye river was selected due to the obvious CMD effects on river water hydrochemistry. Water samples were collected in the Kuye river basin, including river water, groundwater, CMD, atmospheric precipitation and spring water; and the sulfate $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, water $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, and the hydrochemistry of water samples were analyzed to uncover the impacts of CMD on riverine SO_4^{2-} in the Kuye river and watershed coal mine water. Bayesian isotope mixing model (BIMM) was used to calculate the contribution ratios of CMD on riverine sulfate. The results show that SO_4^{2-} concentrations, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ values in CMD range from 0.07 to 1 206.45 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with a mean value of 231.91 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, from -2.7‰ to 32.9‰ with a mean value of 11.4‰ , and from -5.5‰ to 11.6‰ with an average of 4.3‰ . The Kuye river water has SO_4^{2-} concentrations varying from 73.23 to 171.83 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with an average of 113.94 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ values from 4.3‰ to 13.0‰ with a mean value of 10.4‰ , and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ values from -2.9‰ to 5.1‰ with a mean value of 3.0‰ , respectively. These average $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ values have no significant difference between CMD and Kuye river water ($p > 0.05$); the average SO_4^{2-} concentration of CMD is different from that of Kuye river water; the results of BIMM show that the contributions of CMD to riverine SO_4^{2-} are $30.3\% \pm 18.9\%$ in the upstream Wulanmulun river, and $12.5\% \pm 10.2\%$ in the downstream Kuye river water. Meanwhile, the SO_4^{2-} in CMD is also affected by both overlying fissure water, which contributes $34.6\% \pm 16.5\%$ sulfate to CMD, and Kuye river water, which contributes $18.8\% \pm 16.5\%$ sulfate to CMD. Combined with sulfur and oxygen isotopic compositions, the SO_4^{2-} sources in CMD and their impacts on riverine SO_4^{2-} in the Kuye river basin have been well confirmed, which also provide the evidences of CMD on riverine SO_4^{2-} in the Yellow River Basin through the Loess Plateau.

Key words: environmental geochemistry; sulfate; mining drainage; sulfur isotope; oxygen isotope; hydrogen and oxygen isotopes; isotope mixing model; Yellow River

0 引言

黄土高原位于我国东南湿润季风气候区向西北内陆干旱气候区过渡地带,是黄河流域内水资源匮乏地区,人均占有水量为 546 m^3 ,约占全国人均水平的 30% ^[1]。黄河中游河口镇至龙门间年降雨量为 $300\sim 550 \text{ mm}$,汛期(7 月至 10 月)降水量占全年比例为 74% 左右^[2],且年降雨量变化不大,但河川径流量呈现显著下降趋势^[3]。黄土高原是我国重要煤炭基地,其中陕北榆神府矿区煤炭储量占全国总储量的 15% ^[4],煤炭开采导致区内泉水流量急剧减少,总流量由 1994 年的 $4\,997 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ 降低至 2015 年的 $996 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[5],黄河中游窟野河流域尤为严重,泉水流量衰减率大于 80% ^[5]。在窟野河流域,1987~1996 年煤炭开采对径流的影响量平均为 $1.84 \text{ mm}\cdot\text{年}^{-1}$,随着煤炭开采量加剧,1997~2006 年煤炭开采对径流的影响量平均为 $33.3 \text{ mm}\cdot\text{年}^{-1}$ ^[6]。因此,区内煤炭开采是窟野河流域基流量减少的最主要因素^[7-10]。但 2012 年以来,窟野河流域径流量和基流量明显回升,入黄径流量呈现增加趋势,这与区内煤矿矿井封存水的缓慢溢出汇入有关^[11]。

黄土高原煤炭开采不但影响区内地表水资源量,而且造成一定范围的水体污染现象。煤炭开采对水资源的污染主要来自于外排矿井水及堆存于地表的煤矸石^[12]。2017 年卫星解译结果显示,陕北神东矿区地表水重度污染比例为 65% ,轻度污染比例为 22% ,造成水体污染的主要因素包括煤尘颗粒和洗煤废水^[13]。外排矿井水除了污染地表水以外^[14-15],也引起区内地下水硫酸盐以及 Mg^{2+} 的富集^[16]。

黄土高原煤炭开采对区内地表水和地下水水化学组成产生影响^[17-19],引起河道表层沉积物重金属富集^[20]。虽然借助水体氢氧同位素可以一定程度上辨识黄土高原因煤矿开采造成的地表水和地下水之间水力联系变化^[21],但是煤炭开采后采空区顶板冒落,造成地表发生形变,形成地裂缝和塌陷盆地,改变地表水、包气带水以及地下水循环模式^[22]。这些改变影响了黄土高原水资源的有效保护,因此利用水体氢氧同位素难以准确识别这一过程。我国北方地区煤矿矿井水中含有硫酸盐,其硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}$)与流经石膏岩层的水体硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异明显^[23];煤矿矿井水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与煤中所含有机硫和黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值密切相关。内蒙古乌海煤层

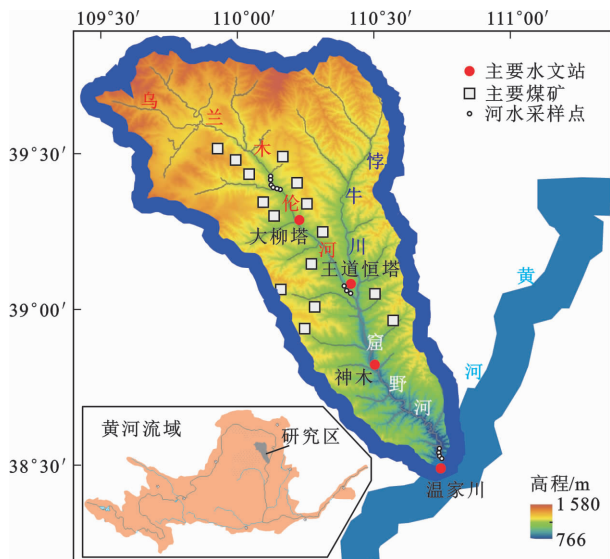
有机硫和黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为 -4.7% 和 -9.0% ^[23];山西柳林煤矿矿井水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -13.6% ^[23];我国志留系(D)、上石炭统(C_3)、下二叠统(P_1)、上二叠统(P_2)、上三叠统(T_3)、下侏罗统(J_1)、中侏罗统(J_2)和上侏罗统(J_3)煤中总硫同位素中间值分别为 10.2% 、 3.5% 、 7.1% 、 2.8% 、 12.3% 、 13.3% 、 18.7% 和 7.2% ^[24]。陕北煤田主要由石炭纪(C)—二叠纪(P)和侏罗纪(J)煤组成^[25],但其 $\delta^{34}\text{S}$ 值鲜见报道,与之有密切联系的煤矿矿井水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值也尚未报道。神府煤田主要以侏罗纪煤田为主^[25],根据前人统计结果,其煤中 $\delta^{34}\text{S}$ 值均大于 0% ^[24],如果煤矿矿井水硫酸盐主要来自于煤中有机硫和黄铁矿氧化,则矿井水 $\delta^{34}\text{S}$ 值应大于 0% 。张江华等研究表明,奥陶统石膏 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $23.8\%\sim 31.4\%$ ^[23],远高于煤矿矿井水 $\delta^{34}\text{S}$ 值,因此,借助硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以区分二者对水体硫酸盐的贡献比例。

煤矿矿井水外排对陕北地区河水水质造成影响,借助硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以很好地辨识这一过程,同时借助贝叶斯同位素混合模型,可进一步量化其贡献比例。基于此,本文以受煤矿矿井水影响较大的黄河中游窟野河流域为例,通过系统收集区内大气降水、泉水、浅层地下水、深层地下水、基岩裂隙水以及煤矿矿井水,分析其硫酸盐中的硫和氧同位素组成,辨识这些潜在来源对窟野河流域河水的影响,并量化其贡献比例;同时,尝试探究煤矿矿井水中硫酸盐来源,辨析地表水与地下水之间水力联系,为窟野河流域水资源保护提供科学依据,服务黄河流域生态文明高质量发展。

1 研究区地质概况

窟野河是黄河中游河口镇—龙门间右岸一级支流,发源于内蒙古自治区鄂尔多斯市伊金霍洛旗合同庙乡杨家壕北山^[26],流经伊金霍洛旗和陕西省神木市,于贺家川镇沙峁头村注入黄河^[17]。支流悖牛川在神木市店塔镇北与干流交汇,交汇点上游为乌兰木伦河,交汇点下游为窟野河(图 1)。窟野河干流长度 242 km ,流域面积 $8\,706 \text{ km}^2$,年均径流量为 $5.83\times 10^8 \text{ m}^3$ ^[27],降水多集中在 7 月至 9 月^[28]。流域内煤炭资源丰富,其中神东煤田储量 $1.92\times 10^{11} \text{ t}$,占全国探明储量的 25% ^[27],主要分布在龙湾至神木市区间的乌兰木伦河两侧以及窟野河干流两侧(图 1)。

窟野河流域上游分布的地层有中生界侏罗系、



高程数据引自文献[29]

图 1 黄河中游窟野河流域位置及采样点和煤矿分布
Fig. 1 Location of Kuye River Basin in the Midstream of Yellow River, and Distributions of Sampling Sites and Coal Mining

白垩系和新生界新近系、第四系^[17]。区内地下水含水层主要由第四系全新统冲洪积潜水含水层、上更新统萨拉乌苏组含水层、侏罗系烧变岩含水层、延安组基岩风化裂隙和砂岩孔隙含水层组成,其中上更新统萨拉乌苏组和侏罗系烧变岩含水层为区内重要生态水源和供水水源^[30]。流域下游分布地层包括中生界三叠系、侏罗系和新生界新近系、第四系,含水层主要包括第四系全新统冲积层孔隙潜水、中更新统风积黄土裂隙孔洞潜水和侏罗系、三叠系碎屑岩孔隙裂隙水^[17]。

2 样品采集与分析方法

2.1 样品采集

结合窟野河流域河水潜在来源,分别在支流乌兰木伦河、悖牛川及窟野河干流沿岸采集地下水、矿井水、生活用水,同时收集采样期间的大气降水。2014 年 9 月采样期间,获取 9 件乌兰木伦河水样品(图 1)、4 件窟野河水样品(图 1)、5 件雨水样品、17 件煤矿矿井水样品、2 件泉水样品及 2 件深层地下水样品^[17]。2021 年 1 月采样期间,获取 2 件煤矿污水处理厂废水样品、4 件基岩裂隙水样品、11 件煤矿矿井水样品。

2.2 水体离子组成分析

2014 年 9 月采集的样品经 0.45 μm 混合纤维滤膜过滤后,用去离子水稀释 10 倍后上机测试,测定阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})和阴离子(Cl^- 、

SO_4^{2-} 、 HCO_3^-)浓度。其中,阳离子浓度采用原子吸收分光光度计测定,测试精度优于 $\pm 5\%$ ^[17], SO_4^{2-} 浓度采用重量法测定^[17], Cl^- 浓度采用硝酸银滴定法测定^[17], HCO_3^- 浓度采用盐酸滴定法测定^[17]。2021 年 1 月采集的样品经过滤后,阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})和阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})浓度采用离子色谱法测定(ICS3000,戴安),测试精度优于 $\pm 5\%$, HCO_3^- 浓度采用盐酸滴定法测定。

2.3 水体同位素组成分析

水体氢氧同位素样品经 0.45 μm 滤膜过滤后,置于 2 mL 棕色色谱瓶内密封保存。水体氢氧同位素采用高精度水同位素分析仪(L2130-i, Picarro 公司)测定,氢氧同位素测试精度分别优于 1% 和 0.2% ^[31]。硫酸盐硫和氧同位素样品经 0.45 μm 滤膜过滤后,加入 2 mL 优级纯浓盐酸,确保水样 $\text{pH} < 2$ ^[32],加入 15 mL 饱和 BaCl_2 溶液,确保水中 SO_4^{2-} 全部沉淀为 BaSO_4 。上述溶液置于坩埚内,在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 马弗炉内灼烧 2 h,冷却取出后,研磨备用。硫酸盐硫同位素采用元素分析仪(Flash 2000 HT)和稳定同位素质谱仪(Delta V)测定,氧同位素采用元素分析仪(Flash 2000 HT)和稳定同位素质谱仪(MAT253)测定。采用国际标准样品(NBS127)和实验室标准样品来校准待测样品,硫和氧同位素测试准确度分别优于 0.2% 和 0.5% ^[32]。

2.4 贝叶斯同位素混合模型基本原理

贝叶斯同位素混合模型依据不同来源的同位素组成特征范围,求解不同来源对河水硫酸盐的混入比例。该模型基本原理为

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^k P_k (S_{jk} + C_{jk}) + \epsilon_{ij} \quad (1)$$

$$S_{jk} \sim N(\mu_{jk}, \omega_{jk}^2) \quad (2)$$

$$C_{jk} \sim N(\lambda_{jk}, \tau_{jk}^2) \quad (3)$$

$$\epsilon_{ij} \sim N(0, \sigma_j^2) \quad (4)$$

式中: k 代表窟野河流域河水硫酸盐潜在来源的个数,本研究中 $k=6$; i 代表混合物样品的个数,本研究中指获取河水样品的数量,将下游窟野河和上游乌兰木伦河分开计算,其中下游窟野河 $i=4$,乌兰木伦河 $i=9$; j 代表稳定同位素的种类,本研究仅选择 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值来进行混合比例计算,因此, $j=2$; X_{ij} 代表河水样品中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值,其中下游窟野河样品由 4 组同位素组成,上游乌兰木伦河由 9 组同位素组成; P_k 代表各潜在来源的混入比例,是该模型最终计算得出的结果^[33]; S_{jk} 代表 6 个不同潜在来源的 2 种同位素组成情况,用平均值 μ_{jk}

和标准偏差 ω_{jk} 表示; C_{jk} 代表从 6 个不同潜在来源进入河水过程中 2 种同位素分馏系数大小,用平均值 λ_{jk} 和 τ_{jk} 表示,本研究中不再考虑不同来源在混入河水过程中的同位素分馏大小; ϵ_{ij} 表示第 i 个混合物中额外不能量化的一些变化,用平均值 0 和方差 σ_j 表示^[33-35]。

2.5 统计分析

借助 OriginPro2021 软件(Northampton, Massachusetts, USA)对获取不同类型水样离子组成与同位素组成进行正态分布检验(Normality Test)和单因子方差分析(One-way ANOVA);对于非正态分布样品之间的差异性检验采用非参数检验法(Kruskal-Wallis ANOVA),辨识其组成之间是否具有显著差异^[36]。

3 结果分析

3.1 硫酸盐浓度

本文收集 13 件窟野河流域河水样品的 SO_4^{2-} 浓度符合正态分布($p>0.05$),为 73.23~171.83 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,中间值为 115.75 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1);28 件矿井水样品的 SO_4^{2-} 浓度不符合正态分布($p<0.05$),为 0.07~1 206.45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,中间值为 138.68 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1)。2 件深层地下水样品的 SO_4^{2-} 浓度分别为 115.42 和 135.12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;2 件泉水样品的 SO_4^{2-} 浓度分别为 94.74 和 135.12 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;2 件煤矿污水处理厂废水样品的 SO_4^{2-} 浓度分别为 413.72 和 543.41 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;5 件雨水样品的 SO_4^{2-} 浓度不符合正态分布($p<0.05$),为 6.24~64.35 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,中间值为 8.45 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;4 件基岩裂隙水样品的 SO_4^{2-} 浓度符合正态分布($p>0.05$),为 12.60~157.93 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,中间值为 45.46 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.2 硫和氧同位素组成

本文收集 13 件窟野河流域河水样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值均不符合正态分布($p<0.05$),分别为 4.3‰~13.1‰和 -2.9‰~5.1‰,中间值分别为 10.7‰和 4.2‰(表 1)。28 件煤矿矿井水样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值不符合正态分布($p<0.05$),为 -2.7‰~32.9‰,中间值为 9.2‰; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值符合正态分布($p>0.05$),为 -5.5‰~11.6‰,中间值为 4.5‰(表 1)。2 件深层地下水样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 9.1‰和 8.0‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 9.0‰和 5.0‰;2 件泉水样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 6.8‰和 5.2‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$

表 1 不同水体 SO_4^{2-} 浓度、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 组成特征
Table 1 Characteristics of SO_4^{2-} Concentrations, $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ of Various Water Bodies

类型	指标	SO_4^{2-} 浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值/ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值/ ‰
窟野河流域河水	最大值	171.83	13.1	5.1
	最小值	73.23	4.3	2.9
	中间值	115.75	10.7	4.2
	平均值	113.94	10.4	3.0
煤矿矿井水	最大值	1 206.45	32.9	11.6
	最小值	0.07	-2.7	-5.5
	中间值	138.68	9.2	4.5
	平均值	231.91	11.4	4.3
深层地下水	最大值	135.12	9.1	9.0
	最小值	115.42	8.0	5.0
	中间值	125.27	8.6	7.0
	平均值	125.27	8.6	7.0
泉水	最大值	135.12	6.8	5.6
	最小值	94.74	5.2	1.4
	中间值	114.93	6.0	3.5
	平均值	114.93	6.0	3.5
煤矿污水处理厂废水	最大值	543.41	9.8	12.0
	最小值	413.72	5.0	6.4
	中间值	478.57	7.4	9.2
	平均值	478.57	7.4	9.2
雨水	最大值	64.35	6.2	11.0
	最小值	6.24	5.0	
	中间值	8.45	6.2	
	平均值	21.71	5.8	
基岩裂隙水	最大值	157.93	29.0	12.4
	最小值	12.60	3.7	4.8
	中间值	45.46	13.2	8.9
	平均值	65.36	14.8	8.8

值分别为 5.6‰和 1.4‰;2 件煤矿污水处理厂废水样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 9.8‰和 5.0‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 12.0‰和 6.4‰;3 件雨水样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 平均值为 5.8‰,其中 1 件雨水样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值为 11.0‰;4 件基岩裂隙水样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值均符合正态分布($p>0.05$),分别为 3.7‰~29.0‰和 4.8‰~12.4‰,中间值分别为 13.2‰和 8.9‰。

3.3 氢氧同位素组成

2021 年 1 月收集的 11 件矿井水样品的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值均符合正态分布($p>0.05$),分别为 -88‰~-69‰和 -11.9‰~-9.3‰,平均值分别为 -79‰和 -10.6‰;4 件基岩裂隙水样品的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值均符合正态分布($p>0.05$),分别为

—85‰~—68‰和—11.3‰~—9.3‰,平均值分别为—77‰和—10.3‰;2件煤矿污水处理厂废水样品的 δD_{H_2O} 值分别为—75‰和—10.2‰, $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值分别为—65‰和—9.2‰。

4 讨论

4.1 河水硫酸盐来源

4.1.1 硫酸盐浓度及同位素组成

2014年9月窟野河流域河水 SO_4^{2-} 浓度为73.23~171.83 mg·L⁻¹,平均值为115.75 mg·L⁻¹,远高于窟野河流域1958~2000年 SO_4^{2-} 浓度平均值(45.31 mg·L⁻¹)^[37-38],与2012年7月至8月间窟野河流域河水 SO_4^{2-} 浓度相当(119.04 mg·L⁻¹)^[39-40]。窟野河流域河水 SO_4^{2-} 浓度平均值略高于黄河2012年干流河水 SO_4^{2-} 浓度平均值(108.48 mg·L⁻¹)^[39],低于我国西北地区黑河2006年9月河水 SO_4^{2-} 浓度平均值(383 mg·L⁻¹)^[41]、黄河支流祖厉河1958~2000年河水 SO_4^{2-} 浓度平均值(5 984.93 mg·L⁻¹)^[38]以及2012年清水河 SO_4^{2-} 浓度平均值(3 786.24 mg·L⁻¹)^[39]。窟野河流域河水 SO_4^{2-} 浓度平均值远高于我国长江流域河水 SO_4^{2-} 浓度平均值,如嘉陵江2008~2009年河水 SO_4^{2-} 浓度平均值为47.52 mg·L⁻¹^[42],雅砻江2008~2010年河水 SO_4^{2-} 浓度平均值为16.13 mg·L⁻¹^[43],长江武汉站2011年河水 SO_4^{2-} 浓度平均值为29.95 mg·L⁻¹^[44];同时也高于国外部分河流河水 SO_4^{2-} 浓度平均值,如尼泊尔 Marsyandi 河水 SO_4^{2-} 浓度平均值为57.70 mg·L⁻¹^[45],美国密西西比河河水 SO_4^{2-} 浓度平均值为42.14 mg·L⁻¹^[46],但低于美国西部干旱地区 Pecos 河河水 SO_4^{2-} 浓度平均值(1 178.21 mg·L⁻¹)^[47]。

2014年9月窟野河流域河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 值分别为4.3‰~13.1‰和—2.9‰~5.1‰,中间值分别为10.7‰和4.2‰; $\delta^{34}S_{SO_4}$ 中间值高于窟野河流域2012年河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值(7.8‰)^[39],与清水河2012年河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值(10.2‰)接近,但 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 中间值低于窟野河流域2012年河水的 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 值(10.4‰)^[39]。我国长江流域河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 值较低,如嘉陵江河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 平均值分别为6.7‰和3.7‰^[42],雅砻江河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 平均值分别为1.5‰和—2.8‰^[43],夏季长江干流河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 平均值分别为1.5‰和6.6‰^[44]。黑河流域河水的

$\delta^{34}S_{SO_4}$ 和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 平均值分别为4.1‰和5.8‰^[41],美国 Pecos 河河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 平均值分别为8.4‰和9.7‰^[47]。窟野河流域河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 值与国内外其他河流河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 平均值相比可以发现,其 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值与其他干旱区河流河水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 平均值接近, $\delta^{18}O_{SO_4}$ 值与我国长江流域部分河水的 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 值接近,但是显著低于其他干旱区河流河水的 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 平均值。

4.1.2 硫酸盐潜在来源的同位素组成特征

窟野河流域河水硫酸盐潜在来源主要包括大气降水、石膏、土壤硫酸盐、煤矿矿井水、生活污水以及化学肥料等,因此,可以结合这些不同来源的硫和氧同位素组成来辨识其对窟野河流域河水的贡献比例。本文获取3件雨水样品的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 平均值为5.8‰(其中1件雨水样品的 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 值为11.0‰),位于前人研究得到的窟野河流域雨水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值范围内(—2.6‰~10.0‰)^[48],与焦作地区大气降水 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 平均值(5.9‰)和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 平均值(9.4‰)^[49]接近。本文获取2件泉水样品的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值分别为6.8‰和5.2‰, $\delta^{18}O_{SO_4}$ 值分别为5.6‰和1.4‰, $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值位于前人研究得到的窟野河流域泉水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值范围内(3.7‰~7.8‰)^[48]。泉水硫酸盐主要来自于大气降水以及上覆土壤硫酸盐,结合前人研究结果^[48],窟野河流域4件泉水样品的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 平均值为6.0‰,与区内大气降水的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 平均值接近。

本文获取28件煤矿矿井水样品的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值为—2.7‰~32.9‰,平均值为11.4‰,中间值为9.2‰, $\delta^{18}O_{SO_4}$ 值为—5.5‰~11.6‰,平均值为4.3‰。研究区煤矿矿井水可能主要来自于上覆更新统萨拉乌苏组、侏罗系烧变岩等含水层以及侏罗系砂岩含水层^[50]。本文获取4件基岩裂隙水样品的 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 和 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 值分别为3.7‰~29.0‰和4.8‰~12.4‰,平均值分别为14.8‰和8.8‰。前人统计窟野河流域31件深层地下水 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值为1.4‰~22.2‰,平均值为7.7‰,4件浅层地下水 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值为6.2‰~10.0‰,平均值为7.4‰^[48]。因此,煤矿矿井水硫酸盐可能受到上覆地下水含水层硫酸盐输入的影响。虽然窟野河流域煤中有机硫和黄铁矿硫同位素未见报道,但是根据前人统计结果,区内侏罗纪煤中总硫同位素中间值为7.2‰~18.7‰,石炭纪—二叠纪煤中总硫同位素中间值为2.8‰~7.1‰,晚三叠世煤中总硫同位素中间值为12.3‰^[25]。因此,煤中有机硫和黄铁矿硫氧化产生

的硫酸盐也是煤矿矿井水重要的硫酸盐来源。本文收集 2 件煤矿污水处理厂废水样品的 SO_4^{2-} 浓度分别为 $413.72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $543.41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 远高于窟野河流域河水 SO_4^{2-} 浓度; 其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 9.8‰ 和 5.0‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分别为 12.0‰ 和 6.4‰ , 与窟野河流域河水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 中间值 (10.7‰) 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 中间值 (4.2‰) 非常接近, 显示其可能是窟野河流域河水 SO_4^{2-} 的重要来源, 如神东大柳塔矿矿井水处理后用于周边生态恢复, 非灌溉季节排入乌兰木伦河^[51]。

4.1.3 河水硫酸盐来源的同位素辨识

借助不同硫酸盐来源硫和氧同位素可以限定研究区河水硫酸盐的大致来源。结合第 4.1.2 节内容, 窟野河流域及上游乌兰木托河河水硫酸盐主要来源于当地大气降水、煤矿矿井水、石膏、生活污水以及化学肥料等[图 2(a)、(b)], 同时部分深层地下水和矿井水硫酸盐经历细菌还原过程[图 2(a)、(c)]。石膏溶解对于窟野河流域河水硫酸盐的贡献不大, 石膏来源的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值以及 SO_4^{2-} 浓度均较高。从图 2(a)可以看出, 部分深层地下水和煤矿矿井水虽然有较高的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值, 但都不在石膏溶解范围内。部分煤矿矿井水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 值升高, 但是 SO_4^{2-} 浓度呈现降低趋势, 说明这些煤矿矿井水可能经历硫酸盐细菌还原过程, 或者接受经历硫酸盐细菌还原作用的深层地下水补给。硫酸盐细菌还原过程引起剩余硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值同时升高, 但剩余 SO_4^{2-} 浓度降低, 继而导致 $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma^+$ 当量浓度比值降低 (Σ^+ 为水体中 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子摩尔当量浓度之和)。从图 2(b)、(c)可以看出, 部分深层地下水和矿井水 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值同时升高, 但其 $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma^+$ 当量浓度比值较未经历硫酸盐细菌还原过程的矿井水低, 说明其受到显著的硫酸盐细菌还原过程, 而不是由石膏溶解造成的。从图 2(d)可以看出, 雨水的 $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma^+$ 当量浓度比值远高于其他类型水体, 同时部分矿井水也具有较高的 $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma^+$ 当量浓度比值, 煤矿污水处理厂废水 SO_4^{2-} 浓度较高, $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma^+$ 当量浓度比值的平均值也高于其他类型水体, 显示其是窟野河流域河水重要的硫酸盐来源。

4.2 不同来源对河水硫酸盐的混入比例

根据河水硫酸盐不同来源的硫和氧同位素组成特征(表 2), 结合河水硫酸盐硫和氧同位素组成, 借助贝叶斯同位素混合模型可以计算不同来源对河水硫酸盐的贡献比例。因为硫酸盐细菌还原作用主要

表 2 河水硫酸盐不同来源的硫和氧同位素组成特征
Table 2 Characteristics of Sulfur and Oxygen Isotopic Compositions of Different Sulfate Sources to the Riverine Sulfate

潜在硫酸盐来源	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 平均值/ ‰	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ 标准偏 差/‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 平均值/ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 标准偏 差/‰	数据 来源
大气降水	5.8	0.7	11.0	0	本文
泉水	6.2	0.8	3.3	2.7	本文
煤矿矿井水	11.4	6.6	4.3	4.0	本文
石膏	20.0	5.0	15.0	5.0	[52]~ [54]
生活污水	11.0	1.4	5.4	2.0	[52]
化学肥料	5.8	5.5	10.7	2.7	[55]

发生在煤矿矿井水和深层地下水, 在河水硫酸盐中不显著, 所以在该模型中不再考虑硫酸盐细菌还原过程对河水硫酸盐硫和氧同位素的影响。

采用基于 R 语言的贝叶斯同位素混合模型来计算 6 种不同硫酸盐来源对窟野河流域和乌兰木伦河河水硫酸盐的贡献比例, 计算结果如表 3 所示。由表 3 可以看出: 上游乌兰木伦河硫酸盐受煤矿矿井水硫酸盐影响较大, 其混入比例平均值为 30.3% , 其次是生活污水, 混入比例平均值为 25.8% , 同时泉水混入比例平均值为 21.1% ; 下游窟野河流域河水硫酸盐受煤矿矿井水硫酸盐的影响降低, 混入比例降至 12.5% , 但生活污水硫酸盐贡献比例增加至 36.1% , 这可能与区内人口增加, 生活污水排放量增加有关^[11]。泉水硫酸盐的贡献比例也增加至 27.5% , 但大气降水、石膏以及化学肥料中硫酸盐对窟野河流域河水的贡献比例均不大。

表 3 不同硫酸盐来源对河水硫酸盐的混入比例
Table 3 Mixing Ratios of Different Sulfate Sources in Riverine Sulfate

潜在来源	窟野河流域河水硫酸盐的混入比例			
	上游乌兰木伦河		下游窟野河	
	平均值/‰	标准偏差/‰	平均值/‰	标准偏差/‰
大气降水	7.4	6.3	8.9	7.6
泉水	21.1	15.9	27.5	16.0
煤矿矿井水	30.3	18.9	12.5	10.2
石膏	7.7	5.8	7.7	5.6
生活污水	25.8	20.3	36.1	20.9
化学肥料	7.7	6.4	7.2	5.9

4.3 煤矿矿井水硫酸盐来源及混入比例

窟野河流域煤矿长期开采导致径流量减少^[6], 可能与煤矿开采活动产生采煤塌陷、浅层地下水和

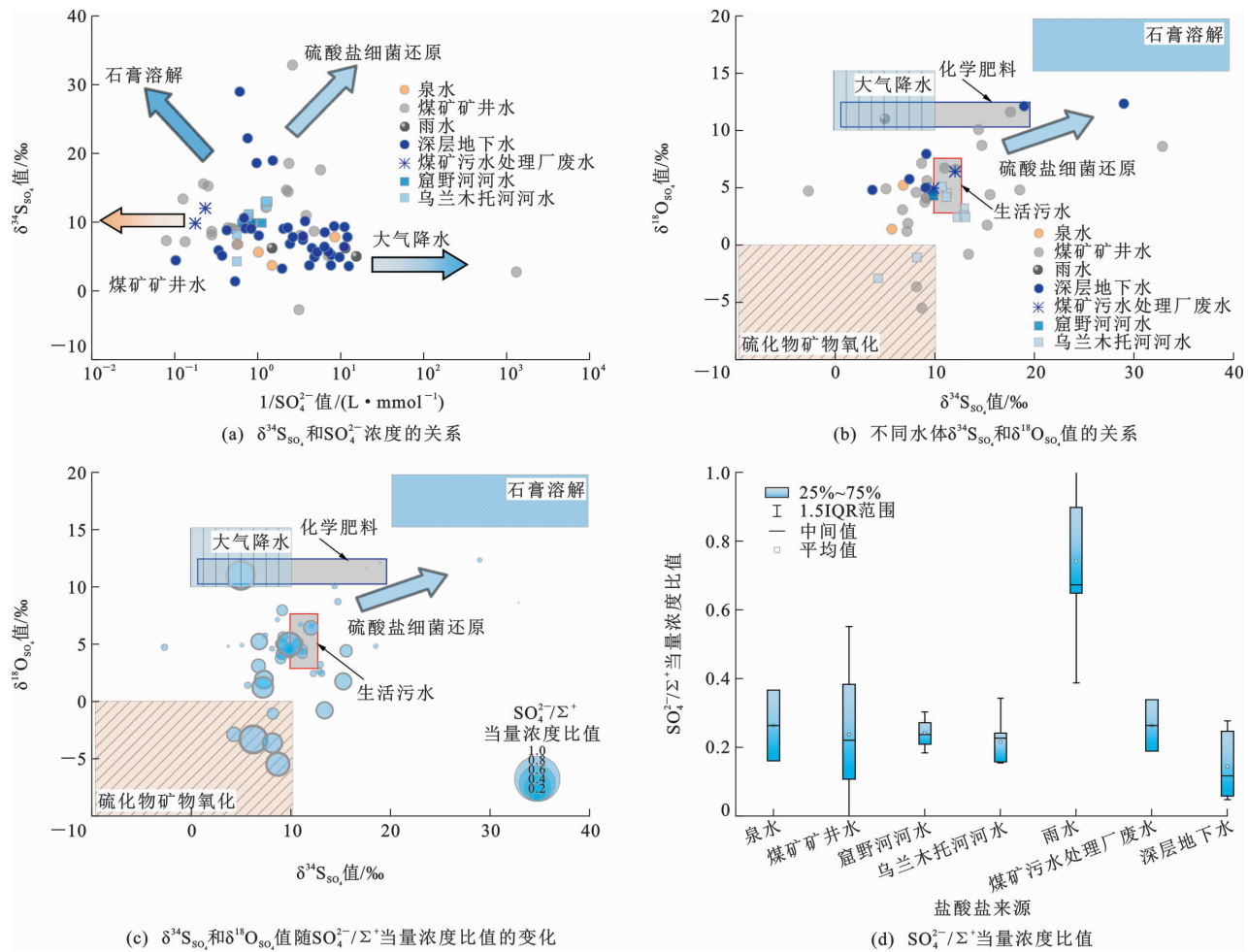


图 2 不同水体 SO_4^{2-} 浓度、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{so}_4}$ 值、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{so}_4}$ 值、 $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma^+$ 当量浓度比值之间的关系

Fig. 2 Relationships Between SO_4^{2-} Concentrations, $\delta^{34}\text{S}_{\text{so}_4}$ Values, $\delta^{18}\text{O}_{\text{so}_4}$ Values, and $\text{SO}_4^{2-}/\Sigma^+$ Equivalent Ratios in Different Water Bodies

地表水通过裂缝入渗到地下有关^[22]。因此,河水、浅层地下水以及深层地下水均可能通过裂隙进入采煤巷道,形成煤矿矿井水。

4.3.1 煤矿矿井水可能来源

结合前人在窟野河流域的研究结果,对区内煤矿矿井水、泉水、浅层地下水、深层地下水、窟野河流域河水以及本文取得的煤矿矿井水、基岩裂隙水和煤矿污水处理厂废水等的氢氧同位素组成进行统计分析,结果如图 3 所示。依据研究区附近定边县 2018 年至 2020 年湿季降雨的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值(样本数为 107),得出当地大气降水线(LMWL)方程为 $\delta(\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}) = 7.35\delta(^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) + 4.19$ ^[56]。其中, $\delta(\text{D}_{\text{H}_2\text{O}})$ 为 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值, $\delta(^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})$ 为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值。

窟野河、乌兰木伦河及悖牛川等地表水样品的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值较地下水样品高,这与地表水蒸发后的剩余水体富集有关,同时造成剩余地表水 d-excess 值($d_{\text{excess}} = \delta(\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}) - 8 \times \delta(^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}})$)降低。

其中, d_{excess} 表示 d-excess 值。2021 年收集的煤矿矿井水 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值较低,与地表水的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值存在较大差异,说明地表水补给煤矿矿井水的可能性不大。2014 年煤矿矿井水 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值较深层地下水更高,其 d-excess 平均值为 3.3‰ ^[21],显示其可能接受 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值较高的浅层地下水或地表水补给。同时,煤矿矿井水 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值介于 2015 年浅层地下水和深层地下水之间^[48],因此,可以推断 2014 年煤矿矿井水除接受深层地下水补给外,可能还接受上覆浅层地下水和地表水入渗补给。

大气降水也是煤矿矿井水重要补给来源。研究区附近定边县 2018 年至 2020 年湿季降雨的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 雨量加权平均值分别为 -58.1‰ 和 -8.5‰ , d-excess 雨量加权平均值为 9.8‰ ^[56]。研究区 2021 年煤矿矿井水的 d-excess 平均值虽然位于大气降水与地表水之间,但其 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 平均值远低

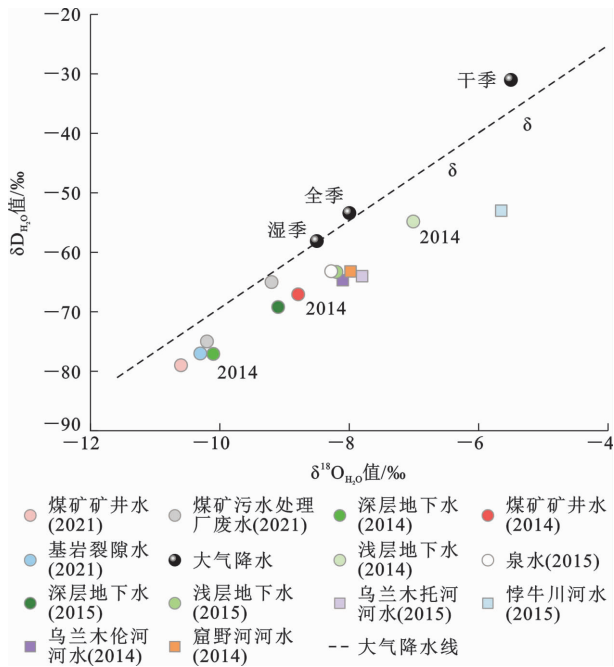


图 3 不同水体 δD_{H_2O} 和 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 值的关系

Fig. 3 Relationship Between δD_{H_2O} and $\delta^{18}O_{H_2O}$ Values of Different Water Bodies

于大气降水与地表水,更靠近 2021 年采集基岩裂隙水和 2014 年采集深层地下水(图 3),说明 2021 年煤矿矿井水接受大气降水和地表水补给量很少,主要还是基岩裂隙水或含煤地层附近的深层地下水。2014 年煤矿矿井水 d-excess 平均值较低和 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 平均值较高,位于部分浅层地下水和深层地下水之间,这说明煤矿矿井水除了接受大气降水补给外,上覆地表水可能混入浅层地下水和深层地下水,然后通过裂隙补给到煤矿矿井水。

4.3.2 煤矿矿井水硫酸盐的不同来源混入比例

结合第 4.3.1 节内容,煤矿矿井水硫酸盐来源可能包括大气降水、浅层地下水、深层地下水、基岩裂隙水、地表水以及煤中黄铁矿氧化等。因未获取浅层地下水硫酸盐氧同位素组成,同时黄铁矿氧化产生硫酸盐氧同位素分馏机制复杂^[57],本文尝试借助单一硫同位素来计算不同来源混入比例,其中不同硫酸盐来源的硫同位素组成特征如表 4 所示。结合贝叶斯同位素混合模型,因无法准确判断煤矿矿井水硫酸盐硫同位素富集是经历还原后的深层地下水补给,还是未经历还原的深层地下水补给后再次发生硫酸盐细菌还原过程,所以本文不考虑硫酸盐细菌还原过程的影响。在此基础上,对煤矿矿井水中硫酸盐来源的混入比例进行计算,结果如表 4 所示。

表 4 煤矿矿井水硫酸盐不同来源的硫同位素组成及混入比例

Table 4 Sulfur Isotopic Composition of Different Sulfate Sources to the Sulfate in Coal Mining Drainage and Their Mixing Ratios

潜在硫酸盐来源	$\delta^{34}S_{SO_4}$	$\delta^{34}S_{SO_4}$	混入比例	混入比例
	平均值/ ‰	标准偏差/ ‰	平均值/ %	标准偏差/ %
大气降水	5.8	0.7	10.8	8.2
浅层地下水 ^[48]	7.4	1.8	12.5	10.3
深层地下水 ^[48]	7.7	4.1	13.2	10.7
窟野河流域河水	10.5	2.4	18.8	16.5
基岩裂隙水	14.8	11.5	34.6	16.5
黄铁矿	5.0	5.0	10.3	7.8

由表 4 可以看出,基岩裂隙水硫酸盐是煤矿矿井水硫酸盐的重要来源,混入比例平均值为 34.6%,其次是窟野河流域河水,混入比例为 18.8%,深层地下水混入比例较浅层地下水高,大气降水及黄铁矿氧化带来的硫酸盐占比在 10%左右。

5 结 语

针对黄土高原煤矿开采活动对河水硫酸盐的影响,本文选择窟野河流域河水作为研究对象,借助硫酸盐硫和氧同位素识别煤矿矿井水硫酸盐来源及其对河水硫酸盐的影响。

(1) 窟野河流域河水硫酸盐浓度平均值以及硫和氧同位素平均值与煤矿矿井水不存在显著差异,说明煤矿矿井水外排对窟野河流域河水硫酸盐影响较大,与贝叶斯同位素混合模型计算结果基本一致。

(2) 窟野河流域煤矿矿井水硫酸盐来源于上覆基岩裂隙水的贡献比例约为 34.6%,煤矿矿井水外排对窟野河上游河水硫酸盐的贡献比例约为 30.3%,对下游河水硫酸盐的贡献比例约为 12.5%,显示区内煤矿矿井水对窟野河流域硫酸盐的重要影响,继而对黄河中游河水硫酸盐浓度升高产生一定的影响。

真挚感谢主编彭建兵院士的邀约!值此《地球科学与环境学报》更名二十周年之际,谨以此文向贵刊表示祝贺!《地球科学与环境学报》长期深耕于水资源与水文地质等领域最新研究成果和创新研究的报道,在我国地球科学与环境领域期刊中占据重要地位,是广大科研工作者沟通和交流的重要平台!希望贵刊再接再厉,借更名二十周年的契机,邀请更多专家学者为学报赐稿,持续扩大期刊影响力,学术

水平更上新台阶!

参考文献:

References:

- [1] 杨文治. 黄土高原土壤水资源与植树造林[J]. 自然资源学报, 2001, 16(5): 433-438.
YANG Wen-zhi. Soil Water Resources and Afforestation in Loess Plateau[J]. Journal of Natural Resources, 2001, 16(5): 433-438.
- [2] 钱云平, 蒋秀华, 金双彦, 等. 黄河中游黄土高原区河川基流特点及变化分析[J]. 地球科学与环境学报, 2004, 26(2): 88-91.
QIAN Yun-ping, JIANG Xiu-hua, JIN Shuang-yan, et al. Analysis on the Characteristic and Variation of Base Flow in Loessial Plateau of the Middle Reaches of Huanghe River[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2004, 26(2): 88-91.
- [3] 宁怡楠, 杨晓楠, 孙文义, 等. 黄河中游河龙区间径流量变化趋势及其归因[J]. 自然资源学报, 2021, 36(1): 256-269.
NING Yi-nan, YANG Xiao-nan, SUN Wen-yi, et al. The Trend of Runoff Change and Its Attribution in the Middle Reaches of the Yellow River[J]. Journal of Natural Resources, 2021, 36(1): 256-269.
- [4] 杜华栋, 宁本燕, 拜梦童, 等. 1990~2019年榆神府矿区不同地貌植被覆盖度变化及驱动力探究[J]. 林业资源管理, 2021(5): 121-130.
DU Hua-dong, NING Ben-yan, BAI Meng-tong, et al. Dynamic Change of Vegetation Coverage and Its Driving Forces in Different Landforms on Yushenfu Mining Area from 1990 to 2019[J]. Forest Resources Management, 2021(5): 121-130.
- [5] 范立民, 向茂西, 彭捷, 等. 毛乌素沙漠与黄土高原接壤区泉的演化分析[J]. 煤炭学报, 2018, 43(1): 207-218.
FAN Li-min, XIANG Mao-xi, PENG Jie, et al. Evolution Analysis on Springs in Contiguous Area of Maowusu Desert and Loess Plateau[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(1): 207-218.
- [6] 蒋晓辉, 谷晓伟, 何宏谋. 窟野河流域煤炭开采对水循环的影响研究[J]. 自然资源学报, 2010, 25(2): 300-307.
JIANG Xiao-hui, GU Xiao-wei, HE Hong-mou. The Influence of Coal Mining on Water Resources in the Kuye River Basin[J]. Journal of Natural Resources, 2010, 25(2): 300-307.
- [7] 雷泳南. 窟野河流域河川基流演变特征及其驱动因素分析[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2012.
- [8] 雷泳南, 张晓萍, 张建军, 等. 窟野河流域河川基流量变化趋势及其驱动因素[J]. 生态学报, 2013, 33(5): 1559-1568.
LEI Yong-nan, ZHANG Xiao-ping, ZHANG Jian-jun, et al. Change Trends and Driving Factors of Base Flow in Kuye River Catchment[J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, 33(5): 1559-1568.
- [9] 吕新, 王双明, 杨泽元, 等. 神府东胜矿区煤炭开采对水资源的影响机制: 以窟野河流域为例[J]. 煤田地质与勘探, 2014, 42(2): 54-57, 61.
LV Xin, WANG Shuang-ming, YANG Ze-yuan, et al. Influence of Coal Mining on Water Resources: A Case Study in Kuye River Basin[J]. Coal Geology & Exploration, 2014, 42(2): 54-57, 61.
- [10] 李慧娟, 师长兴, 马小晴, 等. 黄河中游窟野河流域水沙变化影响因素定量评估[J]. 资源科学, 2020, 42(3): 499-507.
LI Hui-juan, SHI Chang-xing, MA Xiao-qing, et al. Quantification of the Influencing Factors of Runoff and Sediment Discharge Changes of the Kuye River Catchment in the Middle Reaches of the Yellow River[J]. Resources Science, 2020, 42(3): 499-507.
- [11] 刘晓燕, 李皓冰, 李晓宇, 等. 黄河流域窟野河入黄河水沙锐减成因分析[J]. 水利学报, 2022, 53(3): 296-305.
LIU Xiao-yan, LI Hao-bing, LI Xiao-yu, et al. Analysis on the Cause of Sharp Decrease of Runoff and Sediment from Kuye River in Loess Plateau[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2022, 53(3): 296-305.
- [12] 王力, 卫三平, 王全九. 榆神府煤田开采对地下水和植被的影响[J]. 煤炭学报, 2008, 33(12): 1408-1414.
WANG Li, WEI San-ping, WANG Quan-jiu. Effect of Coal Exploitation on Groundwater and Vegetation in the Yushenfu Coal Mine[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(12): 1408-1414.
- [13] 王喆, 余江宽, 路云阁. 西部典型煤矿区水体污染遥感监测应用[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(4): 538-544.
WANG Zhe, YU Jiang-kuan, LU Yun-ge. Research of the Application of Remote Sensing Technology in Monitoring Water Pollution Caused by Coal Suspended Matter in Typical Coal Mining Areas of Western China[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2019, 35(4): 538-544.

- [14] 王 腾,延军平,刘新颜,等. 陕北煤矿区地表水环境评价与水矿捆绑模式研究[J]. 水土保持通报, 2013, 33(2):209-212,217.
WANG Teng, YAN Jun-ping, LIU Xin-yan, et al. Evaluating Surface Water Environment and Water-mine Bundle Model in Coal Mining Areas of Northern Shaanxi Province[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2013, 33(2):209-212,217.
- [15] 王强民,孙 洁,刘 基,等. 神府榆矿区地表水化学特征及水环境质量评价[J]. 干旱区资源与环境, 2018, 32(9):190-195.
WANG Qiang-min, SUN Jie, LIU Ji, et al. Hydro-chemical Characteristics and Quality Assessment of Surface Water in Shen-Fu-Yu Mining Area[J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2018, 32(9):190-195.
- [16] 刘 鑫,向 伟,马小军,等. 黄土高原中部浅层地下水化学特征及影响因素[J]. 中国环境科学, 2021, 41(11):5201-5209.
LIU Xin, XIANG Wei, MA Xiao-jun, et al. Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Shallow Groundwater in the Chinese Loess Plateau[J]. China Environmental Science, 2021, 41(11):5201-5209.
- [17] 郭巧玲,熊新芝,姜景瑞. 窟野河流域地表水-地下水的化学特征[J]. 环境化学, 2016, 35(7):1372-1380.
GUO Qiao-ling, XIONG Xin-zhi, JIANG Jing-rui, et al. Hydrochemical Characteristics of Surface and Ground Water in the Kuye River Basin[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(7):1372-1380.
- [18] XIAO J, WANG L Q, CHAI N P, et al. Groundwater Hydrochemistry, Source Identification and Pollution Assessment in Intensive Industrial Areas, Eastern Chinese Loess Plateau[J]. Environmental Pollution, 2021, 278:116930.
- [19] CHAI N P, YI X, XIAO J, et al. Spatiotemporal Variations, Sources, Water Quality and Health Risk Assessment of Trace Elements in the Fen River[J]. Science of the Total Environment, 2021, 757:143882.
- [20] 陈新华,郭巧玲,刘培旺,等. 窟野河矿区河段表层沉积物重金属污染特征及风险评价[J]. 地球与环境, 2016, 44(3):370-375.
CHEN Xin-hua, GUO Qiao-ling, LIU Pei-wang, et al. Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Sediment of Kuye River Around Coal Mining Area in Shaanxi Province, China[J]. Earth and Environment, 2016, 44(3):370-375.
- [21] 郭巧玲,熊新芝,姜景瑞. 窟野河流域不同水体同位素及水化学特征分析[J]. 水土保持学报, 2016, 30(2):237-242.
GUO Qiao-ling, XIONG Xin-zhi, JIANG Jing-rui. Analysis of Isotopic and Hydrochemical Characteristics of Different Waters in Kuye River Basin[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2016, 30(2):237-242.
- [22] 张发旺,赵红梅,宋亚新,等. 神府东胜矿区采煤塌陷对水环境影响效应研究[J]. 地球学报, 2007, 28(6):521-527.
ZHANG Fa-wang, ZHAO Hong-mei, SONG Ya-xin, et al. The Effect of Coal-mining Subsidence on Water Environment in the Shenfu-Dongsheng Mining Area[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2007, 28(6):521-527.
- [23] 张江华,梁永平,王维泰,等. 硫同位素技术在北方岩溶水资源调查中的应用实例[J]. 中国岩溶, 2009, 28(3):235-241.
ZHANG Jiang-hua, LIANG Yong-ping, WANG Weitai, et al. A Practical Use of ^{34}S in the Investigation of Karst Groundwater Resource in North China[J]. Carsologica Sinica, 2009, 28(3):235-241.
- [24] XIAO H Y, LIU C Q. The Elemental and Isotopic Composition of Sulfur and Nitrogen in Chinese Coals[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(1):84-93.
- [25] 陶 虹,李 成,柴小兵,等. 陕西神府煤田环境地质问题及成因[J]. 地质与资源, 2010, 19(3):249-252.
TAO Hong, LI Cheng, CHAI Xiao-bing, et al. The Environmental Geological Problems and Causes of the Shenfu Coalfield in Shaanxi Province[J]. Geology and Resources, 2010, 19(3):249-252.
- [26] 刘二佳,张晓萍,张建军,等. 1956~2005 年窟野河径流变化及人类活动对径流的影响分析[J]. 自然资源学报, 2013, 28(7):1159-1168.
LIU Er-jia, ZHANG Xiao-ping, ZHANG Jian-jun, et al. Variation of Annual Streamflow and the Effect of Human Activity in the Kuye River During 1956 to 2005[J]. Journal of Natural Resources, 2013, 28(7):1159-1168.
- [27] 白 乐,李怀恩,何宏谋. 窟野河径流变化检测及归因研究[J]. 水力发电学报, 2015, 34(2):15-22.
BAI Le, LI Huai-en, HE Hong-mou, et al. Analysis on Detection and Attribution of Runoff Change in Kuye River Basin[J]. Journal of Hydroelectric Engineering, 2015, 34(2):15-22.
- [28] 吴喜军,李怀恩,董 颖. 煤炭开采对水资源影响的定量识别:以陕北窟野河流域为例[J]. 干旱区地理, 2016, 39(2):246-253.

- WU Xi-jun, LI Huai-en, DONG Ying. Quantitative Recognition of Coal Mining on Water Resources Influence: A Case of Kuye River in Northern Shaanxi[J]. *Arid Land Geography*, 2016, 39(2): 246-253.
- [29] 鲍振鑫, 张建云, 王国庆, 等. 基于水文模型与机器学习集合模拟的水沙变异归因定量识别: 以黄河中游窟野河流域为例[J]. *水科学进展*, 2021, 32(4): 485-496.
- BAO Zhen-xin, ZHANG Jian-yun, WANG Guo-qing, et al. Quantitative Assessment of the Attribution of Runoff and Sediment Changes Based on Hydrologic Model and Machine Learning: A Case Study of the Kuye River in the Middle Yellow River Basin[J]. *Advances in Water Science*, 2021, 32(4): 485-496.
- [30] 冀瑞君, 彭苏萍, 范立民, 等. 神府矿区采煤对地下水循环的影响: 以窟野河中下游流域为例[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(4): 938-943.
- JI Rui-jun, PENG Su-ping, FAN Li-min, et al. Effect of Coal Exploitation on Groundwater Circulation in the Shenfu Mine Area: An Example from Middle and Lower Reaches of the Kuye River Basin[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(4): 938-943.
- [31] 刘松韬, 张东, 李玉红, 等. 伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素[J]. *环境科学*, 2020, 41(3): 1184-1196.
- LIU Song-tao, ZHANG Dong, LI Yu-hong, et al. Water Sources and Factors Controlling Hydro-chemical Compositions in the Yiluo River Basin[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(3): 1184-1196.
- [32] 张东, 刘松韬, 张永领, 等. 黄河水沙调控过程中河水溶解性硫酸盐硫和氧同位素组成特征[J]. *生态学杂志*, 2018, 37(3): 723-733.
- ZHANG Dong, LIU Song-tao, ZHANG Yong-ling, et al. Characteristics of Sulfur and Oxygen Isotopes of Dissolved Sulfate in Response to Water-sediment Controlling in the Yellow River[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(3): 723-733.
- [33] 张东, 朱双双, 赵志琦, 等. 黄河小浪底水库水沙调控与流域硫循环[J]. *地球科学*, 2022, 47(2): 589-606.
- ZHANG Dong, ZHU Shuang-shuang, ZHAO Zhi-qi, et al. The Water-sediment Regulation Scheme at Xiaolangdi Reservoir and Its Impact on Sulfur Cycling in the Yellow River Basin[J]. *Earth Science*, 2022, 47(2): 589-606.
- [34] PARNELL A C, INGER R, BEARHOP S, et al. Source Partitioning Using Stable Isotopes: Coping with Too Much Variation[J]. *PLOS ONE*, 2010, 5(3): e9672.
- [35] EGBI C D, ANORNU G K, GANYAGLO S Y, et al. Nitrate Contamination of Groundwater in the Lower Volta River Basin of Ghana: Sources and Related Human Health Risks[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 191: 110227.
- [36] 张东, 段慧真, 蒋浩, 等. 黄河小浪底水库水沙调控与溶解性硝酸盐输出变化[J]. *生态学杂志*, 2022, 41(7): 1307-1315.
- ZHANG Dong, DUAN Hui-zhen, JIANG Hao, et al. Changes of Dissolved Nitrate Output Due to Water-sediment Regulation of Xiaolangdi Reservoir in the Yellow River[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2022, 41(7): 1307-1315.
- [37] CHEN J S, WANG F Y, MEYBECK M, et al. Spatial and Temporal Analysis of Water Chemistry Records (1958—2000) in the Huanghe (Yellow River) Basin[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2005, 19(3): 002325.
- [38] 陈静生, 王飞越, 何大伟. 黄河水质地球化学[J]. *地学前缘*, 2006, 13(1): 58-73.
- CHEN Jing-sheng, WANG Fei-yue, HE Da-wei, et al. Geochemistry of Water Quality of the Yellow River Basin[J]. *Earth Science Frontiers*, 2006, 13(1): 58-73.
- [39] ZHANG D, ZHAO Z Q, PENG Y B, et al. Sulfur Cycling in the Yellow River and the Sulfate Flux to the Ocean[J]. *Chemical Geology*, 2020, 534: 119451.
- [40] FAN B L, ZHAO Z Q, TAO F X, et al. Characteristics of Carbonate, Evaporite and Silicate Weathering in Huanghe River Basin: A Comparison Among the Upstream, Midstream and Downstream[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 96: 17-26.
- [41] LI X Q, GAN Y Q, ZHOU A G, et al. Hydrological Controls on the Sources of Dissolved Sulfate in the Heihe River, a Large Inland River in the Arid Northwestern China, Inferred from S and O Isotopes[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 35: 99-109.
- [42] LI X D, LIU C Q, LIU X L, et al. Identification of Dissolved Sulfate Sources and the Role of Sulfuric Acid in Carbonate Weathering Using Dual-isotopic Data from the Jialing River, Southwest China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 42(3): 370-380.
- [43] LI S L, CHETELAT B, YUE F, et al. Chemical Weathering Processes in the Yalong River Draining the Eastern Tibetan Plateau, China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 88: 74-84.
- [44] LI X Q, GAN Y Q, ZHOU A G, et al. Relationship

- Between Water Discharge and Sulfate Sources of the Yangtze River Inferred from Seasonal Variations of Sulfur and Oxygen Isotopic Compositions[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 153: 30-39.
- [45] TURCHYN A V, TIPPER E T, GALY A, et al. Isotope Evidence for Secondary Sulfide Precipitation Along the Marsyandi River, Nepal, Himalayas [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 374: 36-46.
- [46] KILLINGSWORTH B A, BAO H M, KOHL I E. Assessing Pyrite-derived Sulfate in the Mississippi River with Four Years of Sulfur and Triple-oxygen Isotope Data[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(11): 6126-6136.
- [47] YUAN F S, MAYER B. Chemical and Isotopic Evaluation of Sulfur Sources and Cycling in the Pecos River, New Mexico, USA [J]. *Chemical Geology*, 2012, 291: 13-22.
- [48] FU C C, LI X Q, MA J F, et al. A Hydrochemistry and Multi-isotopic Study of Groundwater Origin and Hydrochemical Evolution in the Middle Reaches of the Kuye River Basin [J]. *Applied Geochemistry*, 2018, 98: 82-93.
- [49] ZHANG D, LI X D, ZHAO Z Q, et al. Using Dual Isotopic Data to Track the Sources and Behaviors of Dissolved Sulfate in the Western North China Plain [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 52: 43-56.
- [50] 范立民, 孙 魁, 李 成, 等. 榆神矿区煤矿防治水的几点思考[J]. *煤田地质与勘探*, 2021, 49(1): 182-188.
- FAN Li-min, SUN Kui, LI Cheng, et al. Thoughts on Mine Water Control and Treatment in Yushen Mining Area[J]. *Coal Geology & Exploration*, 2021, 49(1): 182-188.
- [51] 孙亚军, 陈 歌, 徐智敏, 等. 我国煤矿区水环境现状及矿井水处理利用研究进展[J]. *煤炭学报*, 2020, 45(1): 304-316.
- SUN Ya-jun, CHEN Ge, XU Zhi-min, et al. Research Progress of Water Environment, Treatment and Utilization in Coal Mining Areas of China [J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 45(1): 304-316.
- [52] 张 东, 黄兴宇, 李成杰. 硫和氧同位素示踪黄河及支流河水硫酸盐来源[J]. *水科学进展*, 2013, 24(3): 418-426.
- ZHANG Dong, HUANG Xing-yu, LI Cheng-jie. Sources of Riverine Sulfate in Yellow River and Its Tributaries Determined by Sulfur and Oxygen Isotopes [J]. *Advances in Water Science*, 2013, 24(3): 418-426.
- [53] 马致远, 范基蛟. 陕西渭北东部岩溶地下水中硫酸盐的形成[J]. *煤田地质与勘探*, 2005, 33(3): 45-48.
- MA Zhi-yuan, FAN Ji-jiao. Sulphate Forming from Groundwater in Eastern Weibei Karst Area, Shaanxi Province [J]. *Coal Geology & Exploration*, 2005, 33(3): 45-48.
- [54] 顾慰祖, 林曾平, 费光灿, 等. 环境同位素硫在大同南寒武—奥陶系地下水资源研究中的应用[J]. *水科学进展*, 2000, 11(1): 14-20.
- GU Wei-zu, LIN Zeng-ping, FEI Guang-can, et al. The Use of Environmental Sulphur Isotopes in the Study of the Cambrian-Ordovician Aquifer System in the South of Datong [J]. *Advances in Water Science*, 2000, 11(1): 14-20.
- [55] 张 东, 薛 天, 秦 勇, 等. 河南省部分市售农用化肥中溶解性离子浓度及同位素组成[J]. *环境科学*, 2023, 44(2): 1040-1050.
- ZHANG Dong, XUE Tian, QIN Yong, et al. Dissolved Ions Concentrations and Isotope Ratios in Agricultural Fertilizer Locally Applied in the Henan Province [J]. *Environmental Science*, 2023, 44(2): 1040-1050.
- [56] 李佳奇, 黄亚楠, 石培君, 等. 陕北黄土区大气降水同位素特征及其水汽来源[J]. *应用生态学报*, 2022, 33(6): 1459-1465.
- LI Jia-qi, HUANG Ya-nan, SHI Pei-jun, et al. Isotopic Characteristics and Vapor Sources of Atmospheric Precipitation in the Loess Region of North Shaanxi, China [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2022, 33(6): 1459-1465.
- [57] CAO X B, BAO H M. Small Triple Oxygen Isotope Variations in Sulfate: Mechanisms and Applications [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2021, 86(1): 463-488.