

山东枣庄陶枣煤田裂隙岩溶水水质评价研究

宋培学^{1a}, 朱天顺^{1b}, 杜健^{1c}, 张翔宇^{1a}, 袁丹青^{1a}, 杜一林^{1a}, 高丽^{1a}, 庞成宝^{2,3}

(1. 枣庄学院 a. 城市与建筑工程学院; b. 生命科学学院; c. 食品科学与制药工程学院, 山东 枣庄 277160;

2. 山东省鲁南地质工程勘察院(山东省地质矿产勘查开发局第二地质大队), 山东 济宁 272100;

3. 山东省地矿局 岩溶地质重点实验室, 山东 济宁 272100)

摘要: 矿山闭坑后大量被污染的矿坑水对裂隙岩溶水具有潜在的影响。对陶枣煤田裂隙岩溶水水质评价发现区域内水质较差和极差级别分别占到总数的25.64%和41.03%, 说明岩溶水总体水质较差。通过对岩溶水水化学特征分析得知, 区内岩溶水阴离子类型有4种, 分别为 HCO_3^- 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型、 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{HCO}_3^-$ 型和 SO_4^{2-} 型, 阳离子可划分为 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Na}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 或 $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{Ca}^{2+}$ 3类型。通过对1991至2017年水化学动态特征分析发现区内地下裂隙岩溶水受煤矿开采影响较大, 基于聚类分析法发现区内主要存在2种污染途径, 分别为地表水渗透污染和矿坑水串层污染。

关键词: 陶枣煤田; 裂隙岩溶水; 水质分析; 聚类分析

中图分类号: P641.74

文献标志码: A

文章编号: 1000-2367(2024)01-0144-06

煤矿闭坑易引起地下水污染, 闭坑矿坑内水位回升形成矿坑水, 若矿坑水的水位高于裂隙岩溶水则易形成水力和化学联系, 改变原本的地下水系统状态^[1]。陶枣煤田开采历史较长, 随着煤炭资源枯竭, 煤田内东、西部2个矿区已完全闭坑。煤田闭坑后, 地下存在巨大的采空区, 易形成采空塌陷地质灾害并囤积矿坑水。矿坑水以高硬度、高溶解性总固体、浓度偏高为主要特征。陶枣煤田目前已成为煤矿水害事故的重灾区^[2], 研究发现该地区的裂隙岩溶水已受到矿坑水的影响, 污染程度较高, 推测区内可能发生了串层污染, 但并未进行具体验证^[3]。聚类分析作为数据分析的工具, 在地下水污染评估中广泛的应用^[4-5]。本研究基于1:50 000专项水文地质、生态环境地质测量工作, 结合相关调查报告^[6-10]与以往其他煤矿地区地下水污染研究经验, 通过水质评价、分析水化学类型和多年离子变化规律, 同时利用聚类分析的方法验证陶枣煤田地区地下水的污染途径, 为地下水污染研究与治理提供参考。

1 研究区概况

陶枣煤田区域属暖温带半湿润大陆性季风气候, 雨热同季, 降水主要集中于6至9月, 一般年内枯水期出现在4月上旬, 丰水期多出现在9月中旬, 多年平均降水量为815.35 mm(1990至2017年)(附录图S1)。该煤田西起枣庄市薛城区陶庄镇, 东至枣庄市市中区东郊田屯村, 北至枣庄断裂带, 南为煤层露头, 东西走向, 长约25 km, 南北宽约5 km, 面积约125 km², 主要含煤地层为石炭-二叠纪月门沟群太原组和山西组, 共

收稿日期: 2022-10-21; 修回日期: 2023-03-17.

基金项目: 国家自然科学基金(51809228); 山东省高等学校“青创团队计划”团队项目(2022KJ278); 山东省自然科学基金(ZR2019PEE040).

作者简介: 宋培学(1990-), 男, 山东济宁人, 枣庄学院讲师, 博士, 研究方向为水环境生态修复.

通信作者: 庞成宝, 山东省鲁南地质工程勘察院高级工程师, 主要从事水工环地质工作, E-mail: pangcb@163.com.

引用本文: 宋培学, 朱天顺, 杜健, 等. 山东枣庄陶枣煤田裂隙岩溶水水质评价研究[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2024, 52(1): 144-149. (Song Peixue, Zhu Tianshun, Du Jian, et al. Study on water quality evaluation of fissure karst water in Taozao coalfield in Shandong Province[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2024, 52(1): 144-149. DOI: 10.16366/j.cnki.1000-2367.2022.10.21.0001.)

含煤 18 层(附录图 S2),开采水平在 -1 000~100 m.

2 研究方法

2.1 采样方法

选择 39 处具有代表性的岩溶水进行采样(附录表 S1),同时选取了位于十里泉、丁庄-东王庄地区的 3 处地表水和 4 处矿坑水进行了水样采集(附录表 S2,S3),以便进行串层污染和聚类分析,地表水样主要位于部分煤矿排污河附近,矿坑水均位于煤田内闭坑矿山废弃井内.水样采集过程中严格按照《水质采样样品的保存和管理技术规定(GB 12999-91)》执行,水样测试由山东省鲁南地质工程勘察院水土测试中心完成.

2.2 水质评价

地下水的分级评价采用综合评价方法^[11],结合本区地下水主要污染因子,选取 pH、NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、F⁻、Cl⁻、CN⁻、As、Hg、Cr⁶⁺、Pb、Cd、总硬度、挥发性酚和溶解性总固体(TDS)等共 16 项指标作为评价因子.按(表 1)赋予分值 F_i ,根据单项指标分值计算综合评价分值 F .

表 1 各类别评价分值表

Tab. 1 Evaluation score table by category

类别	I	II	III	IV	V
F_i	0	1	3	6	10

按公式 $F = \sqrt{\frac{\bar{F}^2 + F_{\max}^2}{2}}$, $\bar{F} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i$, 计算综合评价分值 F . 式中 F_i 为单项组分评价分值, F 为某评价

点的综合评价分值, \bar{F} 为某评价点各单项组分评分值 F_i 的平均值, F_{\max} 为某评价点单项组分评分值 F_i 的最大值, n 为参加评价指标数. 根据 F 值的大小, 按表附录 S4 规定划分地下水质量级别.

2.3 地下水化学类型分析

采用舒卡列夫分类法^[12] 计算地下水水化学类型, 根据地下水中 7 种主要离子 (Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、K⁺ 合并于 Na⁺) 及矿化度划分. 依据水质分析结果, 将 6 种主要离子中含量大于 25% 的阴离子和阳离子进行组合, 可组合出 49 型水.

2.4 聚类分析

(1) R 型聚类分析

使用 SPSS Statistics 17.0 软件, 采用相关系数法进行计算. 分析聚类的指标为: K⁺ + Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、总硬度、溶解性总固体和 pH 等 10 项指标. 计算前对原始数据做无量纲处理, 即

$C_{ik} = \frac{C_{ik}}{\max(C_{ik})}$, 式中 $\max(C_{ik})$ 为 i 序列 k 指标的最大值. 设有 P 个水质监测样品, 每个样品分析 n 个水质

指标, i 样品 k 指标的监测值为 C_{ik} (mg/L, pH 值除外). 则 $i, j = 1, 2, \dots, P, i \neq j, P$ 为样品数; $k, z = 1, 2, \dots, n, k \neq z, n$ 为指标项目数. 则 k 指标与 z 指标间的相关系数 R_{kz} 表示为 $R_{kz} =$

$$\frac{\sum_{i=1}^P (C_{ik} - \bar{C}_k)(C_{iz} - \bar{C}_z)}{\sqrt{\sum_{i=1}^P (C_{ik} - \bar{C}_k)^2 \sum_{i=1}^P (C_{iz} - \bar{C}_z)^2}} \quad [13]$$

式中 $\bar{C}_k = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P C_{ik}, \bar{C}_z = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P C_{iz}$.

相关系数 R_{kz} 的取值在 -1~1 之间, 相关系数的绝对值越接近 1, 表示两变量间的相关程度越大.

(2) Q 型聚类分析

Q 型聚类分析是以每个样品的监测指标作为变量, 来分析样品与样品之间的亲疏关系^[14]. 使用 SPSS Statistics 17.0 软件, 采用平方欧氏距离和夹角余弦 2 种距离 (相似系数) 方法进行计算; 聚类指标为 K⁺ + Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻、总硬度、溶解性总固体和 pH 等 10 项, 计算前做无量纲处理.

i 样品与 j 样品间的平方欧氏距离 S_{ij} 、夹角余弦 $\cos(\theta_{ij})$ 分别表示为 $S_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^n (C_{ik} - C_{jk})^2}$, $\cos(\theta_{ij}) = \frac{\sum_{k=1}^n C_{ik} C_{jk}}{\sqrt{\sum_{k=1}^n (C_{ik})^2} \sqrt{\sum_{k=1}^n (C_{jk})^2}}$. 平方欧氏距离 S_{ij} 数值越小, 相似度越高; 夹角余弦 $\cos(\theta_{ij})$ 数值越大, 相似度越高.

3 结果与讨论

3.1 水质分析

对 39 处的岩溶水进行评价, 评价结果为良好、较好、较差和极差 4 类级别, 无优良水质级别(表 2), 评价级别较差和极差的水样点均分布于清凉泉地区、十里泉、丁庄-东王庄地区. 较差级别的水样点, 主要超标指标为 SO_4^{2-} 、总硬度和 NO_3^- ; 极差级别的水样点, 主要超标指标为总硬度、 SO_4^{2-} 、溶解性总固体和 NO_2^- , 基本反映了调查区岩溶水质量较差的现状. 本研究结果与淄博地区研究结果基本相似, 淄博地区部分地下水受到煤矿开采影响, 水质较差, 也表现出微酸性、高 SO_4^{2-} 离子和高 TDS 的特点^[15].

表 2 调查区地下水质量综合评价结果表

Tab. 2 Results of the comprehensive evaluation of groundwater quality in the survey area

取样点	I 类优良	II 类良好	III 类较好	IV 类较差	V 类极差
取样点数	0	12	1	10	16
(取样点/总数)/%	0	30.77	2.56	25.64	41.03

3.2 地下水化学类型

根据取样分析, 计算 39 处样本地下水中六大离子的摩尔分数. 区内岩溶水水化学类型较为复杂, 阴离子类型有 4 种, 分别为 HCO_3^- 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型、 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{HCO}_3^-$ 型和 SO_4^{2-} 型, 区内地下水水化学类型按阳离子可划分为 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Na}^+$ 和 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 或 $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{Ca}^{2+}$ 型 3 类, 本研究结果与其他多年开采煤矿地区的地下水化学类型基本一致, 如山东省淄博市淄川区洪山-寨里煤矿和河南省平顶山市石龙区煤矿, 在开采的后期地下水水化学特征均较为复杂, 且硫酸盐化较为严重^[16-17].

运动中的地下水与周围环境相互作用, 水化学类型会发生改变, 化学类型的空间分布呈现一定的变化规律^[15]. 研究发现, 首先, 部分重要集中供水地区至其外围地下水水化学类型由 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{HCO}_3^-$ 型转换为 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型; 其次, 自煤田边缘至煤田外围再至远离煤田地帯, 地下水水化学类型由 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型和 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{HCO}_3^-$ 型转化为 HCO_3^- 型; 最后, 研究区域北部岩溶水受枣庄断裂影响, 水化学类型相对简单, 大部范围为 HCO_3^- 和 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型, 局部出现 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{HCO}_3^-$ 型.

除去集中供水与断裂带的影响, 陶枣煤田地下水水化学类型总体上表现较为复杂. 空间上由煤矿边缘向外辐射, SO_4^{2-} 含量降低, 水质逐渐变好, 水化学类型简单, 这一特点可能是人类活动、水岩作用和矿坑闭坑共同作用的结果.

3.3 主要受污染地区水质动态特征

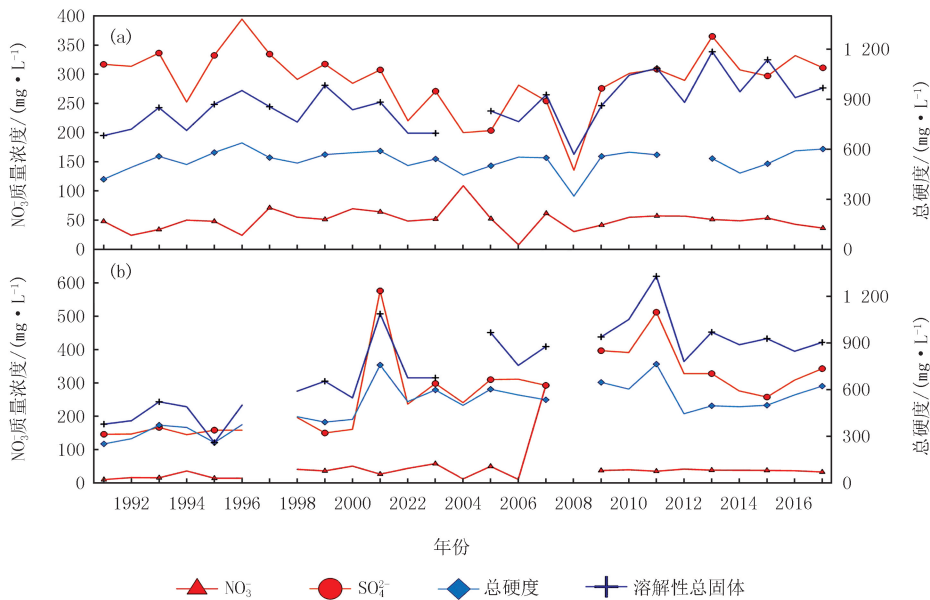
根据研究区域内主要受污染地区(十里泉地区和丁庄-东王庄地区)1991 至 2017 年的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、总硬度和溶解性总固体含量, 绘制主要污染离子多年变化动态曲线图(图 1). 十里泉地区下水中 SO_4^{2-} 含量一直处于较高的状态, 水化学组分含量变化幅度较大; 丁庄-东王庄地区的化学组分含量与初期相比均有明显增加, 而矿化度、总硬度达到最高后情况明显好转, 可能与周边煤矿闭坑有关.

3.4 聚类分析结果与分析

3.4.1 R 型聚类分析

本次聚类的地下水样品 39 件, 得到向量矩阵 Rkz 表(附录表 S5)和聚类向量谱系图(图 2). 根据此次 R 型聚类分析的结果, SO_4^{2-} 和 TDS 之间、 Ca^{2+} 和总硬度之间的相关系数均大于 0.9, 两变量组合间的相关系数大于 0.8(附录表 S5), 证明地下水中的 SO_4^{2-} 、TDS 和总硬度有较强的依存性, 高 SO_4^{2-} 、高硬度和高溶解

性总固体也是矿坑水主要特征之一^[3],地下岩溶水中的污染物来源极有可能是矿坑水。



(a) 十里泉地区; (b) 丁庄-东王庄地区。

图1 主要污染离子多年变化曲线图

Fig.1 Multi-years dynamic curve of main ion

3.4.2 Q型聚类分析

本次计算的取样点共 18 件,包括岩溶水 11 件,地表水 3 件,矿坑水 4 件(表 S6),得到聚类向量矩阵及谱系图 S_{ij} 、 $\cos(\theta_{ij})$ (附录表 S7、表 S8,图 3 和图 4)。

由图 3 和图 4 可知,2 种聚类方法中 S41、S54、S52、S63 和 132 可单独成群,S54 和 S52 为排污河中的地表水,岩溶水样 S41、S63 和 132 紧邻地表水(小于 200 m),且远离煤系地层,同时区内第四系厚度较薄(小于 10 m),岩溶裂隙发育,地表水可通过第四系越流补给岩溶水.因此,十里泉一带及远离煤系地层的岩溶水井可能受地表水的影响.根据以往的研究,陶枣煤田西部清凉泉地区的岩溶水主要也受到地表水的影响^[5],因此地表水渗透作用也是导致陶枣煤田地区岩溶水污染的重要途径。

S70、S64、S42、142、S68 和 S69 可单独成群,S70、S64 为岩溶水井,与矿坑水 S65 的相似系数分别为 0.812 和 0.833(附录表 S8),这是由于区内煤炭企业相继闭坑以后,大量的矿坑水无法排泄,致使其矿坑水水位迅速抬升,水明显高于岩溶水水位,例如 S70、S64 为岩溶水井,水位均为 34.72 m,S65 为矿坑水井,水位为 48.59 m,矿坑水水位明显高于岩溶水水位,水压差会导致岩溶水与矿坑之间产生水力联系,从而

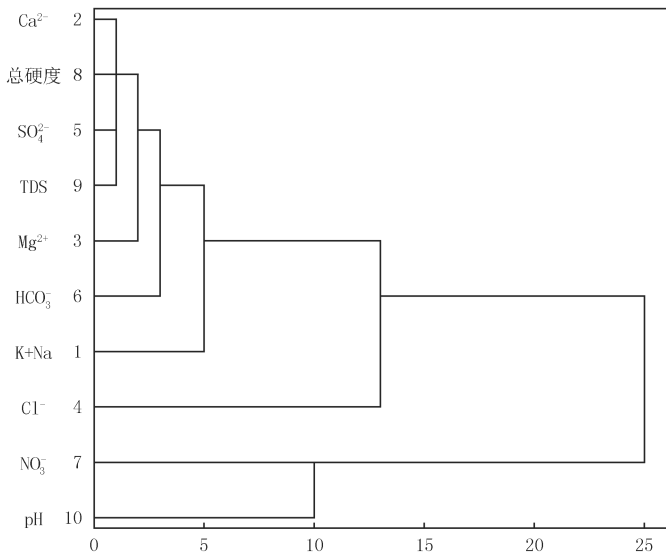


图2 相关系数聚类谱系图

Fig.2 Correlation coefficient clustering genealogy

使矿坑水补给岩溶水,进而发生串层污染的现象.已有研究表明清凉泉地区的岩溶水与矿坑水也存在直接联系^[5],说明陶枣煤田地区普遍存在地下水串层污染现象.

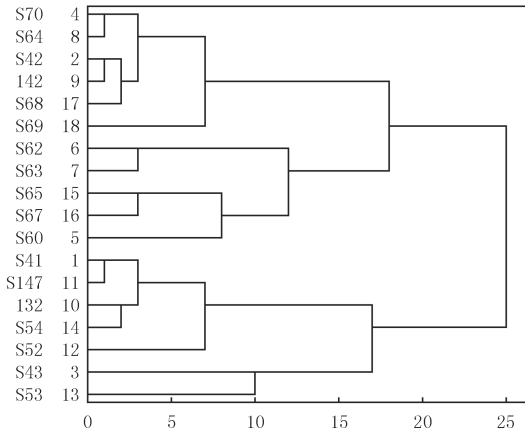


图3 十里泉、丁庄-东王庄地区平方欧氏距离(S_y)聚类谱系图
Fig.3 Square Euclidean distance(S_y) cluster genealogy in Shiliquan, Dingzhuang-Dongwangzhuang area

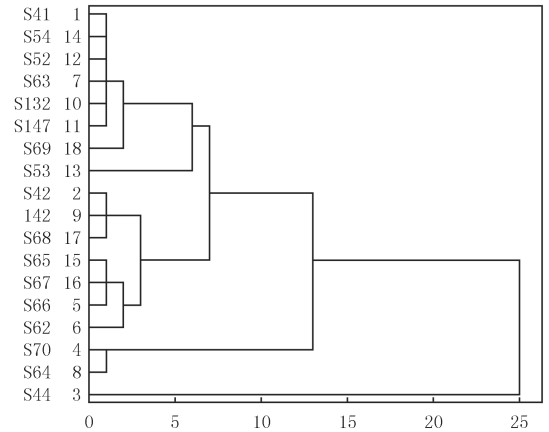


图4 十里泉、丁庄-东王庄地区夹角余弦 $\cos(\theta_y)$ 聚类谱系图
Fig.4 The Angle cosine $\cos(\theta_y)$ cluster genealogy in Shiliquan, Dingzhuang-Dongwangzhuang area

4 结 论

(1)区内地下水环境质量评价结果显示,采样点中 30.77% 为良好、2.56% 为较好、25.64% 为较差,41.03% 为极差.

(2)区内岩溶水水化学类型主要有 HCO_3^- 型、 $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$ 型、 $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{HCO}_3^-$ 型和 SO_4^{2-} 型,阳离子以 Ca^{2+} 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 含量较高.

(3) SO_4^{2-} 、TDS、 Ca^{2+} 和总硬度在水环境中有一定的依存性.陶枣煤田地区岩溶水污染的主要途径是地表水的渗透和矿坑水的串层污染.

附录见电子版(DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2022.10.21.0001).

参 考 文 献

- [1] 任虎俊.废弃煤矿岩溶地下水污染机理及防控研究:以贵州凯里鱼洞河流域为例[D].徐州:中国矿业大学,2021.
REN H J.Study on pollution mechanism and prevention of Karst groundwater in abandoned coal mines:a case study of yudonghe river basin in Kaili,Guizhou Province[D].Xuzhou:China University of Mining and Technology,2021.
- [2] 高兴栋.山东省煤矿水害现状探讨[J].山东煤炭科技,2017(1):100-101.
GAO X D.Discussion on the present situation of coal mine water disaster in Shandong Province[J].Shandong Coal Science and Technology,2017(1):100-101.
- [3] 李元仲.山东陶枣煤田矿业开发对裂隙岩溶水的污染机理及防治对策[J].中国地质灾害与防治学报,2014,25(3):62-66.
LI Y Z.The mechanism and prevention measures of fracture-karst water pollution induced by mining at Taozao Coalfield in Shandong Province[J].The Chinese Journal of Geological Hazard and Control,2014,25(3):62-66.
- [4] KETTENRING J.The practice of cluster analysis[J].Journal of Classification,2006,23:3-30.
- [5] 周亚醒.Q 型聚类分析在枣庄市地下水污染研究中的应用[J].山东国土资源,2014,30(12):66-68.
ZHOU Y X.Application of Q cluster analysis in underground pollution research in Zaozhuang city[J].Shandong Land and Resources,2014,30(12):66-68.
- [6] 王通国.山东省枣庄市城市供水水文地质勘探报告[R].山东:山东省地质矿产局第三水文地质工程地质大队,1986.
- [7] 王博.兖滕-两淮能源开发区山东省枣庄市清凉泉地区水文地质详查报告[R].山东:山东省鲁南地质工程勘察院,1993.
- [8] 姚春梅,方庆海,罗梅,等.陶枣煤田闭坑矿山地质环境恢复治理保护对策研究[R].山东:山东省地质环境监测总站,2003.
- [9] 贾德旺,陈洪年.山东省岩溶发育区地质环境调查(济宁~枣庄段)报告[R].山东:山东省鲁南地质工程勘察院,2019.
- [10] 肖华,杨蕊英,周亚醒,等.枣庄陶枣煤田地下水串层污染调查报告[R].山东:山东省鲁南地质工程勘察院,2014.

- [11] 陈雨艳,杨媛媛,石翔宇,等.基于改进的内梅罗污染指数法的茫溪河水质分析[J].四川环境,2022,41(6):144-147.
CHEN Y Y, YANG Y Y, SHI X Y, et al. Water quality analysis of mangxi river based on improved nemerow pollution index method[J]. Sichuan Environment, 2022, 41(6): 144-147.
- [12] 张建忙,范冠宇,郭华,等.南通海门区浅层地下水水化学特征和水质状况分析[J].中国无机分析化学,2022,12(5):71-79.
ZHANG J M, FAN G Y, GUO H, et al. Analysis of hydrochemical characteristics and water quality of shallow groundwater in Haimen District of Nantong[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(5): 71-79.
- [13] KUMAR P, KRISHNA P R, BAPI R S, et al. Rough clustering of sequential data[J]. Data & Knowledge Engineering, 2007, 63(2): 183-199.
- [14] CILIBRASI R L, VITÁNYI P M B. A Fast Quartet tree heuristic for hierarchical clustering[J]. Pattern Recognition, 2011, 44(3): 662-677.
- [15] ZHOU J W, ZHANG Q X, KANG F X, et al. Using multi-isotopes(^{34}S , ^{18}O , ^2H) to track local contamination of the groundwater from Hongshan-Zhaili abandoned coal mine, Zibo city, Shandong province[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2016, 128: 48-55.
- [16] 张秋霞,周建伟,康凤新,等.淄博煤矿区地下水污染水动力和同位素解析[J].环境科学与技术,2016,39(8):116-122.
ZHANG Q X, ZHOU J W, KANG F X, et al. Hydrodynamic analysis and isotope tracing for probing into groundwater pollution of Zibo mining area[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(8): 116-122.
- [17] 杨策,钟宁宁,陈党义.煤矿开采过程中地下水地球化学环境变迁机制探讨[J].矿业安全与环保,2006,33(2):30-32.
YANG C, ZHONG N N, CHEN D Y. Mechanism analysis of hydro-chemical evolution of groundwater caused by mining activities[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2006, 33(2): 30-32.

Study on water quality evaluation of fissure karst water in Taozao coalfield in Shandong Province

Song Peixue^{1a}, Zhu Tianshun^{1b}, Du Jian^{1c}, Zhang Xiangyu^{1a}, Yuan Danqing^{1a},
Du Yilin^{1a}, Gao Li^{1a}, Pang Chengbao^{2,3}

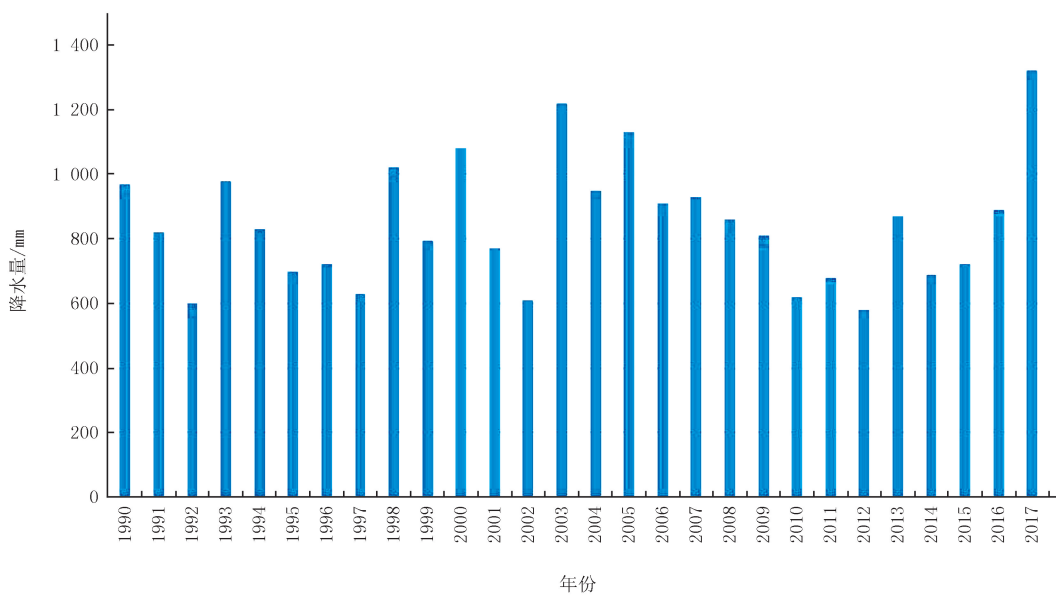
(1. a. School of City and Architecture Engineering; b. College of Life Science; c. College of Food Science and Pharmaceutical engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China; 2. Shandong Provincial Lunan Geology and Exploration Institute(Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources No.2 Geological Brigade), Jining 272100, China; 3. Key Laboratory of Karst Geology, Shandong Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources, Jining 272100, China)

Abstract: A large amount of contaminated mine water will further affect the fissured karst water environment. This study evaluated the environmental quality of fractured karst water, the poor and extremely poor level of water quality in the area account for 25.64% and 41.03% of the total respectively, reflecting the overall poor quality of karst water. Through the analysis of the chemical characteristics of karst water, it is found that there were four types of anions in the karst water in the area: HCO_3^- , $\text{HCO}_3^- \cdot \text{SO}_4^{2-}$, $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{HCO}_3^-$, and SO_4^{2-} , and three types of cations: Ca^{2+} , $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Na}^+$, $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ or $\text{Mg}^{2+} \cdot \text{Ca}^{2+}$. The article analyzes the dynamic characteristics of hydrochemistry over the years from 1991 to 2017 and concludes that the underground fissure karst water in the water quality area has been worsening pollution and deteriorating water quality due to the influence of coal mining. Based on cluster analysis, it is found that there were two main pollution pathways in the area: surface water infiltration pollution and mine water cross layer pollution.

Keywords: Taozao coalfield; fissure karst water; water quality analysis; cluster analysis

[责任编辑 刘洋 杨浦]

附录



图S1 研究区域年降水量(1990至2017年)

Fig.S1 Annual precipitation in the studied area(1990-2017)

地层单位			煤岩层名称	柱状图 1:1000	煤岩层厚度/m	地层厚度/m	主要岩性特征	
界	系	组						
新生界	第四系		砂质黏土			13.50	褐黄色砂质黏土.	
古 生 界	二 叠 系	石 盒 子 组				172.87	黏性以灰色砂岩、杂色砂质泥岩、泥岩为主,中部夹一层灰绿色“A”层铝土岩.	
			铝土A		2.57			
		山 西 组	二煤		1.22	126.00	岩性由灰色细、中粒砂岩、粉砂岩、泥岩及煤层组成,含煤3层(第1、2、3煤层),其中第2煤层为可采煤层.	
		太 原 组	一 灰			0.69	175.00	岩性为灰-灰黑色泥岩、砂质泥岩、灰岩、页岩及煤层组成,共含11层灰岩,其中三、八、十层灰岩最稳定.共含煤层15层,其中以6、14、16、17、18煤层为主要可采或中可采.
			三灰		9.25			
			五灰		2.47			
			八灰		3.40			
			十四煤		1.05			
	十灰下			7.15				
	十六煤			0.63				
	十一灰			1.24				
	十七灰			0.47				
	本 溪 组	十八灰		0.35	55.00	岩性为紫红色粘土质页岩、铝土质泥岩、泥岩.		
		粘页岩		1.99				
		十四灰		10.50				
	奥陶系	马家沟组	灰岩			800.00	岩性为灰岩,为区域含水层,溶洞发育.	
	寒武系					750.00	岩性为灰岩、页岩、泥质灰岩等.	

图S2 地层综合柱状图

Fig.S2 Formation integrated histogram

表 S1 岩溶水取样点情况表

Tab. S1 Table of karst water sampling point

序号	编号	位置	F	质量级别
1	S3	枣庄市薛城区张范镇东家埠村供水井	2.32	良好
2	S5	枣庄市薛城区张范镇汤庄村供水井	2.39	良好
3	S6	枣庄市薛城区张范镇黑石岭村供水井	4.40	较差
4	S7	薛城区兴城街道办事处南石东村供水井	4.41	较差
5	S8	薛城区兴城街道办事处蒋庄村供水井	4.44	较差
6	S11	薛城区陶庄镇齐湖(陶庄镇供水井)	7.32	极差
7	S13	薛城区陶庄镇东防备村老供水井	2.28	良好
8	S17	薛城区邹坞镇供水井(马庄村)	7.21	极差
9	S21	薛城区兴城街道办事处石沟营村供水井	7.26	极差
10	S23	薛城区陶庄镇二郎庙村供水井	4.46	较差
11	S26	薛城区兴城街道办事处来泉庄供水井	2.33	良好
12	S28	薛城区张范镇大香村供水井	2.32	良好
13	S31	薛城区陶庄镇小武穴南原清凉泉水源井	4.40	较差
14	S37	市中区孟庄乡侯宅子村供水井	7.30	极差
15	S38	市中区西王庄乡天齐庙村供水井	2.35	良好
16	S39	市中区税郭镇南安城村供水井	7.30	极差
17	S40	市中区税郭镇东三里屯村供水井	4.41	较差
18	S41	市中区西王庄乡付刘耀村供水井	2.39	良好
19	S42	市中区西王庄乡碌桥村供水井	7.31	极差
20	S44	市中区永安乡崔庄供水井	4.41	较差
21	S50	市中区齐村镇土井子村供水井	7.19	极差
22	S51	薛城区张范镇南于村东北水泥厂内	2.32	良好
23	S57	市中区永安乡宋岭村供水井	7.80	极差
24	S58	市中区永安乡中心中学院内	4.55	较差
25	S61	市中区永安乡东村供水井	4.61	较差
26	S62	枣庄市焦化厂院内供水井	7.98	极差
27	S63	市中区光明路街道办事处丁庄村浇地井	4.55	较差
28	S64	市中区税郭镇大辛庄原供水井	7.56	极差
29	S66	峄城区峨山镇石灰窑埠村供水井	2.43	良好
30	S70	市中区税郭镇潘官庄供水井	7.50	极差
31	S71	市中区西王庄乡民主村供水井	7.32	极差
32	S81	薛城区陶庄镇北乐凯公司供水井	7.84	极差
33	S85	市中区永安乡夏庄供水井	2.51	较好
34	S86	薛城区兴城街道办事处蒋庄水源地供水井	7.32	极差
35	S88	市中区齐村镇建国村供水井	2.35	良好
36	K2	薛城区邹坞镇东山口村	2.24	良好
37	142	市中区丁庄	7.59	极差
38	125	市中区渴口村	2.43	良好
39	132	市中区十里泉	7.41	极差

表 S2 矿坑水取样点

Tab. S2 Pit water sampling points

编号	位置	F	质量级别	水化学类型
S65	南安城煤矿井口	7.68	极差	SO ₄ · HCO ₃ - Ca · Mg
S67	原田屯煤矿二号风井	8.25	极差	SO ₄ - Ca · Mg
S68	原郭里集煤矿排水井	7.48	极差	SO ₄ · HCO ₃ - Ca · Mg
S69	原郭东煤矿 2#井	7.38	极差	HCO ₃ · SO ₄ - Ca · Mg

表 S3 地表水取样点

Tab. S3 Surface water sampling points

编号	位置	代表河段
S52	峰城区坛山街道办事处刘村东	峰城大沙河齐村支流
S53	枣庄市中区盛水庄西南	峰城大沙河齐村支流
S54	枣庄市中区西王庄乡小北岭西	峰城大沙河郭里集支流

表 S4 地下水质量级别表

Tab. S4 Groundwater quality levels table

级别	优良(I)	良好(II)	较好(III)	较差(IV)	极差(V)
F	$F < 0.80$	$0.80 \leq F < 2.50$	$2.50 \leq F < 4.25$	$4.25 \leq F < 7.20$	$F \geq 7.20$

表 S5 向量矩阵 R_{kz} 表

Tab. S5 Table of vector matrix R_{kz}

指标	K ⁺ +Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	总硬度	TDS	pH
K ⁺ +Na ⁺	1.000	0.353	0.573	0.437	0.723	0.496	-0.270	0.483	0.807	0.189
Ca ²⁺	0.353	1.000	0.560	0.217	0.808	0.502	-0.261	0.944	0.809	-0.361
Mg ²⁺	0.573	0.560	1.000	0.234	0.740	0.688	-0.115	0.802	0.795	-0.104
Cl ⁻	0.437	0.217	0.234	1.000	0.102	0.002	-0.057	0.250	0.365	-0.018
SO ₄ ²⁻	0.723	0.808	0.740	0.102	1.000	0.583	-0.347	0.877	0.951	-0.105
HCO ₃ ⁻	0.496	0.502	0.688	0.002	0.583	1.000	-0.173	0.636	0.639	-0.139
NO ₃ ⁻	-0.270	-0.261	-0.115	-0.057	-0.347	-0.173	1.000	-0.234	-0.279	0.135
总硬度	0.483	0.944	0.802	0.250	0.877	0.636	-0.234	1.000	0.900	-0.302
TDS	0.807	0.809	0.795	0.365	0.951	0.639	-0.279	0.900	1.000	-0.116
pH	0.189	-0.361	-0.104	-0.018	-0.105	-0.139	0.135	-0.302	-0.116	1.000

表 S6 十里泉、丁庄—东王庄地区取样点基本情况

Tab. S6 Basic information of the sampling points of Shili Spring and Dingzhuang-Dongwangzhuang

孔号	S41	S42	S44	S70	S66	S62	S63	S64	l42	l32	l47
地下水类型	岩溶水										
孔号	S52	S53	S54	S65	S67	S68	S69				
地下水类型	地表水(排污河)						矿坑水				

表 S7 十里泉、丁庄—东王庄地区平方欧氏距离(S_{ij})向量矩阵表

Tab. S7 Table of vector matrix square Euclidean distance (S_{ij}) in Shiliquan, Dingzhuang—Dongwangzhuang area

取样点	S41	S42	S44	S70	S66	S62	S63	S64	142	132	147	S52	S53	S54	S65	S67	S68	S69
S41	0.000	0.936	4.766	2.911	1.256	0.894	0.301	2.223	1.161	0.377	0.298	0.246	1.013	0.097	1.175	1.471	0.862	0.521
S42	0.936	0.000	3.241	0.605	0.489	0.931	0.783	0.338	0.111	0.951	1.528	0.638	1.254	0.828	0.527	0.498	0.160	0.437
S44	4.766	3.241	0.000	2.987	3.701	4.700	5.167	2.818	2.922	3.977	5.009	4.040	3.583	4.357	3.748	3.814	3.527	4.630
S70	2.911	0.605	2.987	0.000	1.410	2.149	2.478	0.131	0.570	2.647	3.715	2.317	2.308	2.736	1.213	1.030	0.844	1.738
S66	1.256	0.489	3.701	1.410	0.000	0.801	0.907	0.820	0.420	1.198	1.685	0.637	2.379	0.823	0.390	0.708	0.641	0.944
S62	0.894	0.931	4.700	2.149	0.801	0.000	0.530	1.770	1.138	1.226	1.269	1.056	2.079	0.658	0.241	0.457	0.988	1.145
S63	0.301	0.783	5.167	2.478	0.907	0.530	0.000	1.905	1.034	0.956	0.823	0.380	1.475	0.295	0.752	1.204	0.566	0.258
S64	2.223	0.338	2.818	0.131	0.820	1.770	1.905	0.000	0.202	1.918	2.876	1.528	1.954	2.026	0.851	0.920	0.493	1.266
142	1.161	0.111	2.922	0.570	0.420	1.138	1.034	0.202	0.000	1.045	1.726	0.643	1.237	1.014	0.513	0.757	0.172	0.643
132	0.377	0.951	3.977	2.647	1.198	1.226	0.956	1.918	1.045	0.000	0.173	0.429	1.543	0.438	1.187	1.365	1.077	1.066
147	0.298	1.528	5.009	3.715	1.685	1.269	0.823	2.876	1.726	0.173	0.000	0.567	1.894	0.435	1.534	1.882	1.491	1.202
S52	0.246	0.638	4.040	2.317	0.637	1.056	0.380	1.528	0.643	0.429	0.567	0.000	1.197	0.198	0.934	1.456	0.521	0.373
S53	1.013	1.254	3.583	2.308	2.379	2.079	1.475	1.954	1.237	1.543	1.894	1.197	0.000	1.264	1.978	2.315	1.053	1.164
S54	0.097	0.828	4.357	2.736	0.823	0.658	0.295	2.026	1.014	0.438	0.435	0.198	1.264	0.000	0.909	1.169	0.865	0.606
S65	1.175	0.527	3.748	1.213	0.390	0.241	0.752	0.851	0.513	1.187	1.534	0.934	1.978	0.909	0.000	0.352	0.548	1.023
S67	1.471	0.498	3.814	1.030	0.708	0.457	1.204	0.920	0.757	1.365	1.882	1.456	2.315	1.169	0.352	0.000	0.932	1.372
S68	0.862	0.160	3.527	0.844	0.641	0.988	0.566	0.493	0.172	1.077	1.491	0.521	1.053	0.865	0.548	0.932	0.000	0.229
S69	0.521	0.437	4.630	1.738	0.944	1.145	0.258	1.266	0.643	1.066	1.202	0.373	1.164	0.606	1.023	1.372	0.229	0.000

表 S8 十里泉、丁庄—东王庄地区夹角余弦 $\cos(\theta_{ij})$ 向量矩阵表

Tab. S8 Table of the Angle cosine $\cos(\theta_{ij})$ cluster in Shiliquan, Dingzhuang-Dongwangzhuang area

取样点	S41	S42	S43	S70	S60	S62	S63	S64	142	132	147	S52	S53	S54	S65	S67	S68	S69
S41	1.000	0.579	0.534	0.413	0.437	0.668	0.762	0.453	0.581	0.918	0.923	0.823	0.755	0.931	0.622	0.587	0.571	0.572
S42	0.579	1.000	0.757	0.975	0.825	0.690	0.660	0.978	0.972	0.689	0.464	0.730	0.665	0.630	0.852	0.889	0.939	0.874
S43	0.534	0.757	1.000	0.727	0.674	0.506	0.482	0.749	0.775	0.618	0.457	0.717	0.662	0.641	0.645	0.631	0.724	0.630
S70	0.413	0.975	0.727	1.000	0.788	0.624	0.595	0.986	0.946	0.522	0.280	0.606	0.611	0.470	0.812	0.841	0.940	0.875
S60	0.437	0.825	0.674	0.788	1.000	0.737	0.603	0.851	0.872	0.613	0.420	0.745	0.348	0.649	0.893	0.828	0.759	0.579
S62	0.668	0.690	0.506	0.624	0.737	1.000	0.911	0.620	0.661	0.626	0.591	0.590	0.458	0.782	0.935	0.894	0.656	0.539
S63	0.762	0.660	0.482	0.595	0.603	0.911	1.000	0.600	0.659	0.674	0.685	0.670	0.590	0.748	0.881	0.751	0.745	0.710
S64	0.453	0.978	0.749	0.986	0.851	0.620	0.600	1.000	0.982	0.588	0.343	0.706	0.611	0.523	0.833	0.822	0.954	0.873
142	0.581	0.972	0.775	0.946	0.872	0.661	0.659	0.982	1.000	0.694	0.467	0.819	0.690	0.647	0.861	0.817	0.958	0.870
132	0.918	0.689	0.618	0.522	0.613	0.626	0.674	0.588	0.694	1.000	0.947	0.902	0.605	0.899	0.670	0.658	0.633	0.605
147	0.923	0.464	0.457	0.280	0.420	0.591	0.685	0.343	0.467	0.947	1.000	0.797	0.493	0.863	0.554	0.506	0.449	0.451
S52	0.823	0.730	0.717	0.606	0.745	0.590	0.670	0.706	0.819	0.902	0.797	1.000	0.686	0.852	0.729	0.595	0.754	0.683
S53	0.755	0.665	0.662	0.611	0.348	0.458	0.590	0.611	0.690	0.605	0.493	0.686	1.000	0.658	0.519	0.477	0.720	0.738
S54	0.931	0.630	0.641	0.470	0.649	0.782	0.748	0.523	0.647	0.899	0.863	0.852	0.658	1.000	0.741	0.712	0.563	0.471
S65	0.622	0.852	0.645	0.812	0.893	0.935	0.881	0.833	0.861	0.670	0.554	0.729	0.519	0.741	1.000	0.918	0.847	0.720
S67	0.587	0.889	0.631	0.841	0.828	0.894	0.751	0.822	0.817	0.658	0.506	0.595	0.477	0.712	0.918	1.000	0.765	0.655
S68	0.571	0.939	0.724	0.940	0.759	0.656	0.745	0.954	0.958	0.633	0.449	0.754	0.720	0.563	0.847	0.765	1.000	0.964
S69	0.572	0.874	0.630	0.875	0.579	0.539	0.710	0.873	0.870	0.605	0.451	0.683	0.738	0.471	0.720	0.655	0.964	1.000