

## A 题 城市表层土壤重金属污染分析

随着城市经济的快速发展和城市人口的不断增加,人类活动对城市环境质量的影响日显突出。对城市土壤地质环境异常的查证,以及如何应用查证获得的海量数据资料开展城市环境质量评价,研究人类活动影响下城市地质环境的演变模式,日益成为人们关注的焦点。

按照功能划分,城区一般可分为生活区、工业区、山区、主干道路区及公园绿地区等,分别记为 1 类区、2 类区、……、5 类区,不同的区域环境受人类活动影响的程度不同。

现对某城市城区土壤地质环境进行调查。为此,将所考察的城区划分为间距 1 公里左右的网格子区域,按照每平方公里 1 个采样点对表层土(0~10 厘米深度)进行取样、编号,并用 GPS 记录采样点的位置。应用专门仪器测试分析,获得了每个样本所含的多种化学元素的浓度数据。另一方面,按照 2 公里的间距在那些远离人群及工业活动的自然区取样,将其作为该城区表层土壤中元素的背景值。

附件 1 列出了采样点的位置、海拔高度及其所属功能区等信息,附件 2 列出了 8 种主要重金属元素在采样点处的浓度,附件 3 列出了 8 种主要重金属元素的背景值。

现要求你们通过数学建模来完成以下任务:

(1) 给出 8 种主要重金属元素在该城区的空间分布,并分析该城区内不同区域重金属的污染程度。

(2) 通过数据分析,说明重金属污染的主要原因。

(3) 分析重金属污染物的传播特征,由此建立模型,确定污染源的位置。

(4) 分析你所建立模型的优缺点,为更好地研究城市地质环境的演变模式,还应收集什么信息?有了这些信息,如何建立模型解决问题?

## A 题 城市表层土壤重金属污染分析

### 摘要

随着城市经济的快速发展和城市人口的不断增加,人类活动对城市环境质量的影响日显突出。通过对城市土壤重金属的调查,应用数学方法对数据进行处理。得到城市环境质量的演变,已是人们日益关注的焦点。

对于问题一,用附件一中给出的数据,用 matlab 插值法建立三维模型,总共有 9 个图,一个是取样地点的地形图,另外八个是八种重金属元素的浓度分布图,通过模型图我们可以清楚的看到各种元素不同的空间分布。然后通过均值法,算出不同区域内各种重金属元素的污染程度。

对于问题二,通过对问题一结论的分析得出,生活区和工业区是污染比较厉害的地区。目前我国由于在重金属的开采、冶炼、加工过程中,造成不少重金属如铅、汞、镉、钴等进入大气、水、土壤引起严重的环境污染。人类生活中各种用品都含有不同量的重金属元素,比如说废旧电池,含有较多的汞、铬、锰、铅、镍、锌等重金属。它们通过自然和生物降解,随着雨水进入到土壤和河流当中。

对于问题三,根据前两问的结论分析重金属的传播特征,主要有从高海拔到低海拔,从高浓度区向低浓度区扩散。我们建立扩散模型,求出函数的极值,从而确定污染源的位置。

对于问题四,我们仔细分析了模型的优缺点。为更好地研究城市地质环境的演变模式,还应收集该地区的每年生活、工业等重要污染源的垃圾排放量,以及每年的生物降解量,降雨量对重金属元素扩散的影响,空气污染也应该考虑进去。有了这些数据以后建立因子分析法,回归分析,曲线拟合等模型解决问题。

关键词:插值法、均值法、扩散模型、因子分析、回归分析。

### 一、问题重述与分析

随着城市经济的快速发展和城市人口的不断增加,人类活动对城市环境质量的影响日显突出。对城市土壤地质环境异常的查证,以及如何应用查证获得的海量数据资料开展城市环境质量评价,研究人类活动影响下城市地质环境的演变模

式，日益成为人们关注的焦点。

按照功能划分，城区一般可分为生活区、工业区、山区、主干道路区及公园绿地区等，分别记为 1 类区、2 类区、……、5 类区，不同的区域环境受人类活动影响的程度不同。

现对某城市城区土壤地质环境进行调查。为此，将所考察的城区划分为间距 1 公里左右的网格子区域，按照每平方公里 1 个采样点对表层土（0~10 厘米深度）进行取样、编号，并用 GPS 记录采样点的位置。应用专门仪器测试分析，获得了每个样本所含的多种化学元素的浓度数据。另一方面，按照 2 公里的间距在那些远离人群及工业活动的自然区取样，将其作为该城区表层土壤中元素的背景值。

附件 1 列出了采样点的位置、海拔高度及其所属功能区等信息，附件 2 列出了 8 种主要重金属元素在采样点处的浓度，附件 3 列出了 8 种主要重金属元素的背景值。

现在通过数学建模来完成以下任务：

(1) 给出 8 种主要重金属元素在该城区的空间分布，并分析该城区内不同区域重金属的污染程度。

(2) 通过数据分析，说明重金属污染的主要原因。

(3) 分析重金属污染物的传播特征，由此建立模型，确定污染源的位置。

(4) 分析你所建立模型的优缺点，为更好地研究城市地质环境的演变模式，还应收集什么信息？有了这些信息，如何建立模型解决问题？

## 二、模型假设

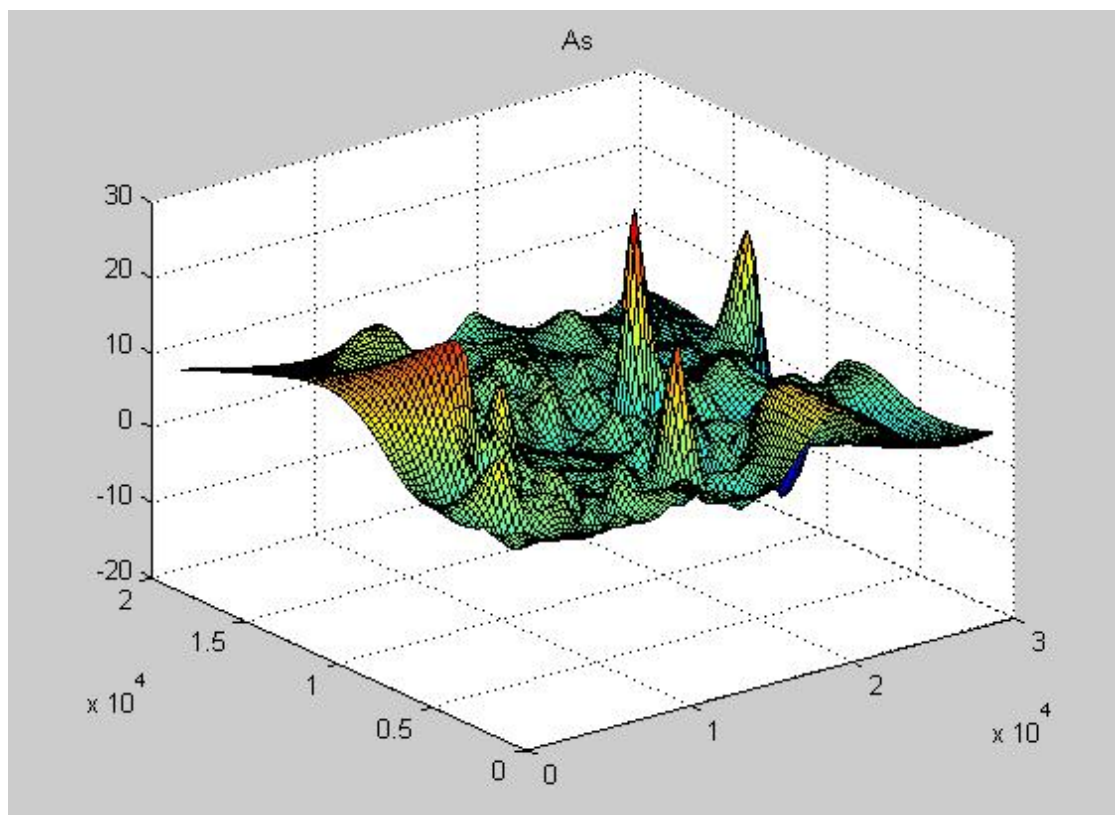
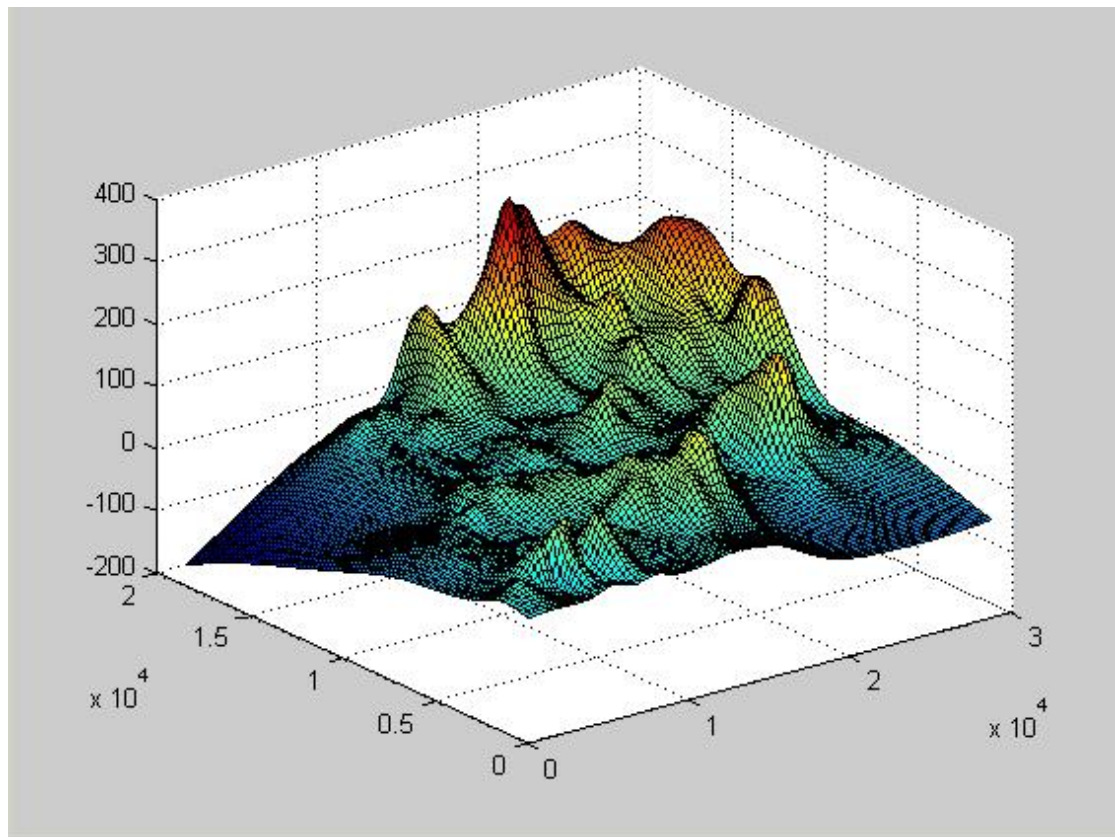
一、污染源的重金属浓度不在增加。

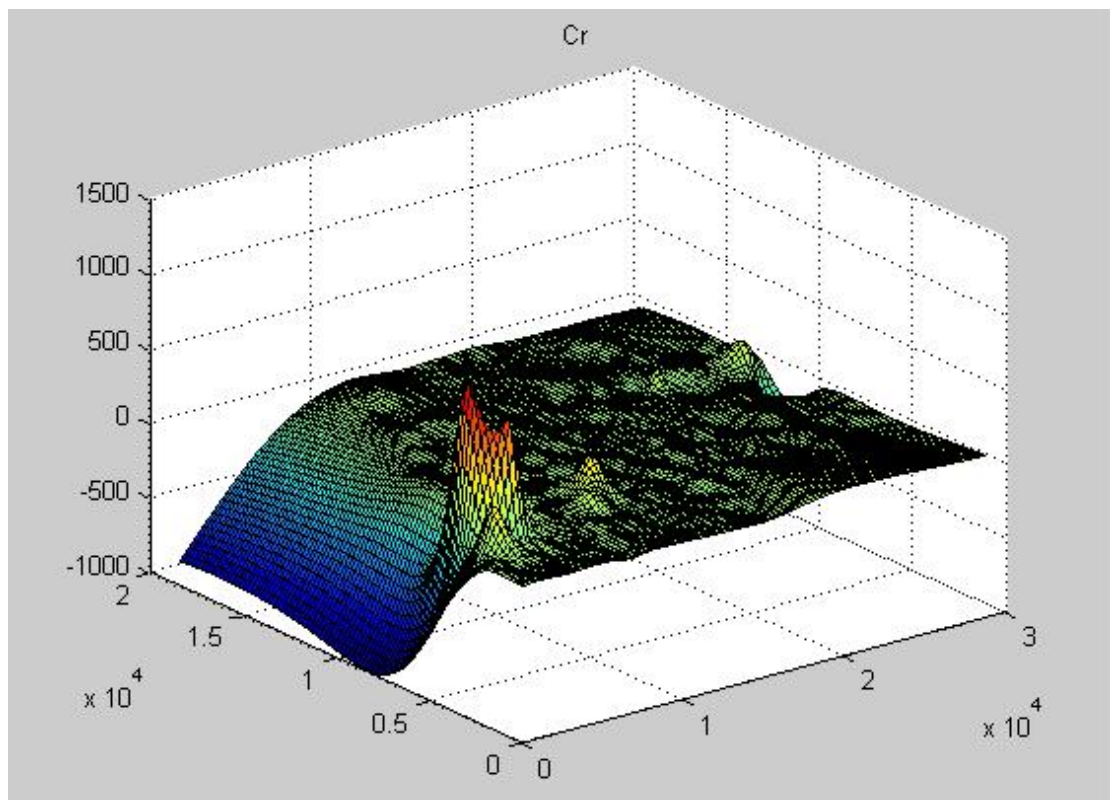
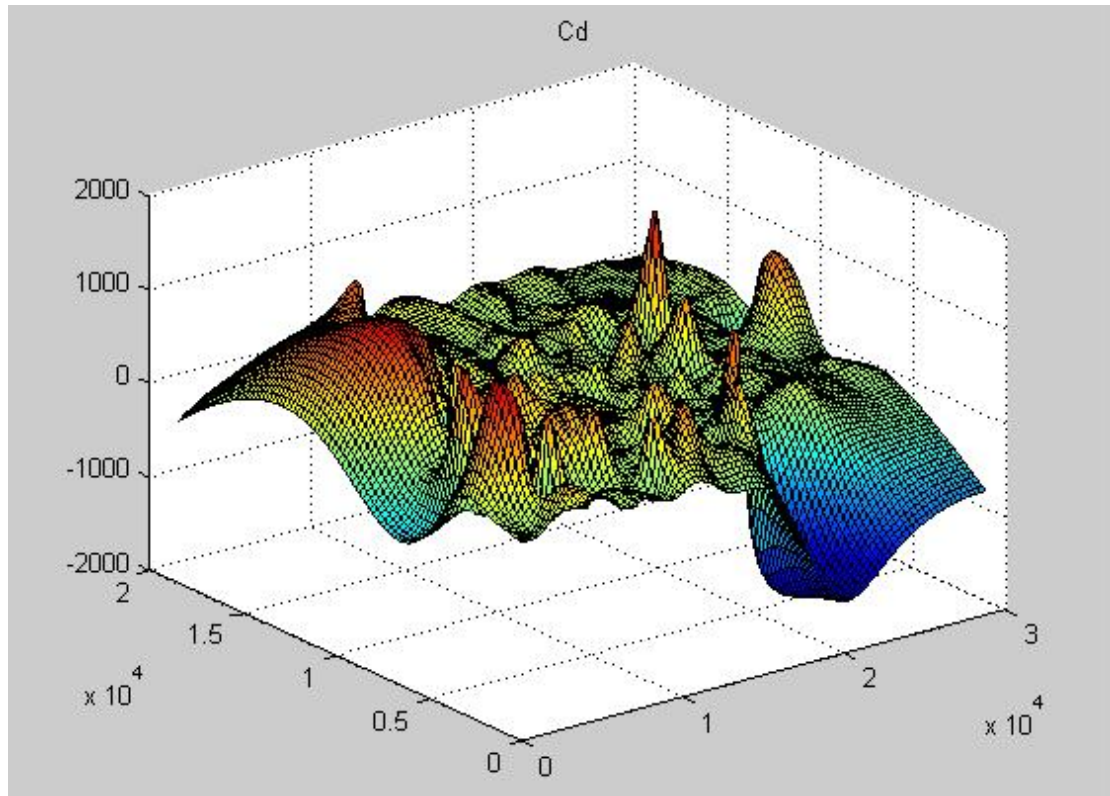
二、取样点的数据较好的反映了该地区的污染物浓度。

## 三、符号约定

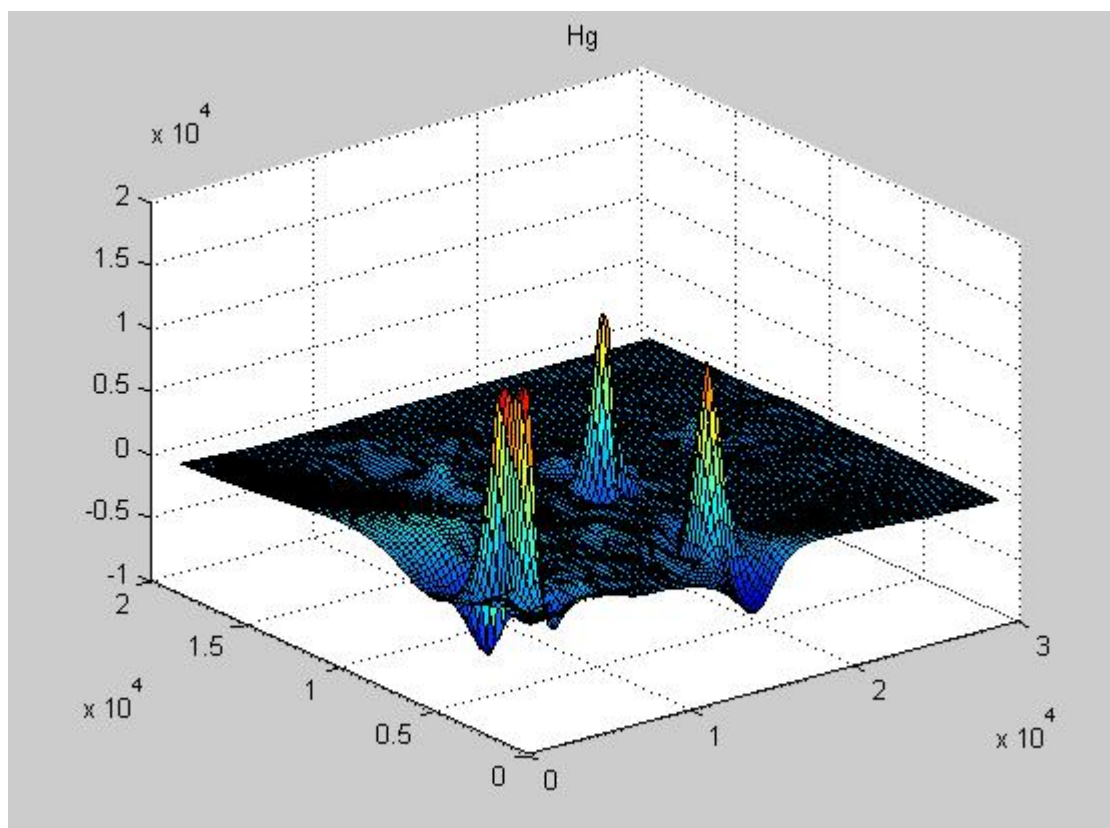
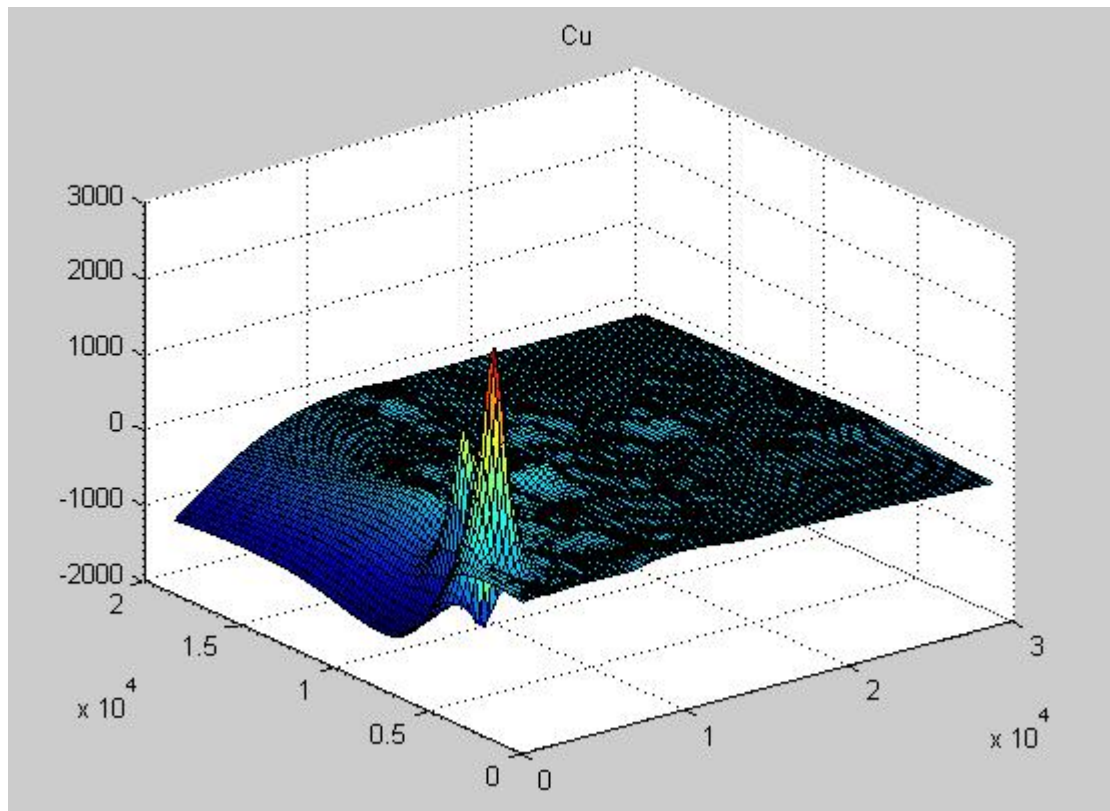
## 四、模型的建立与求解

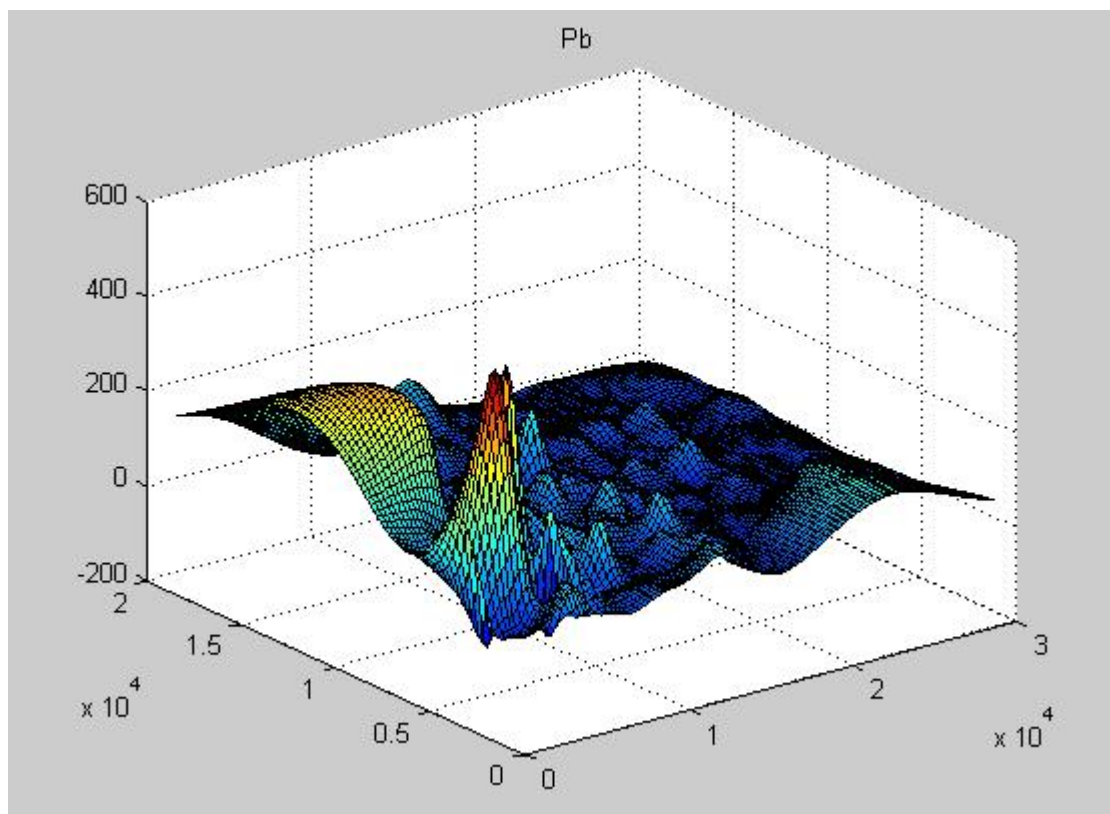
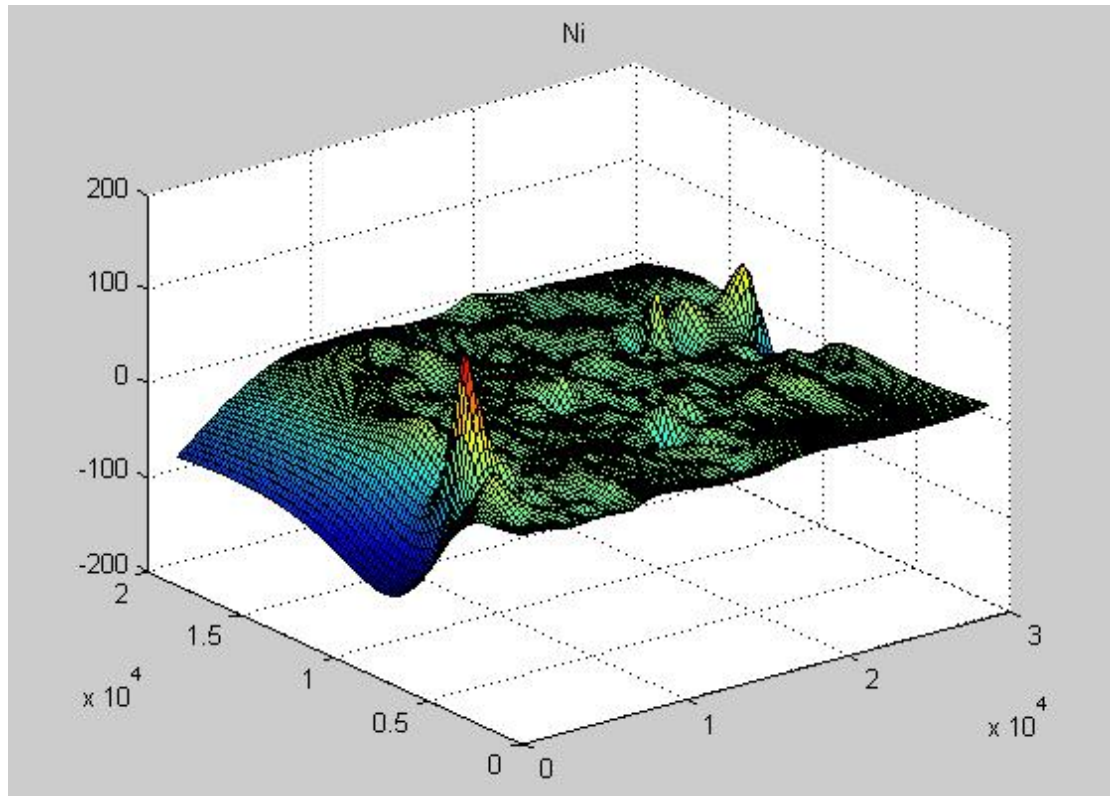
问题一：

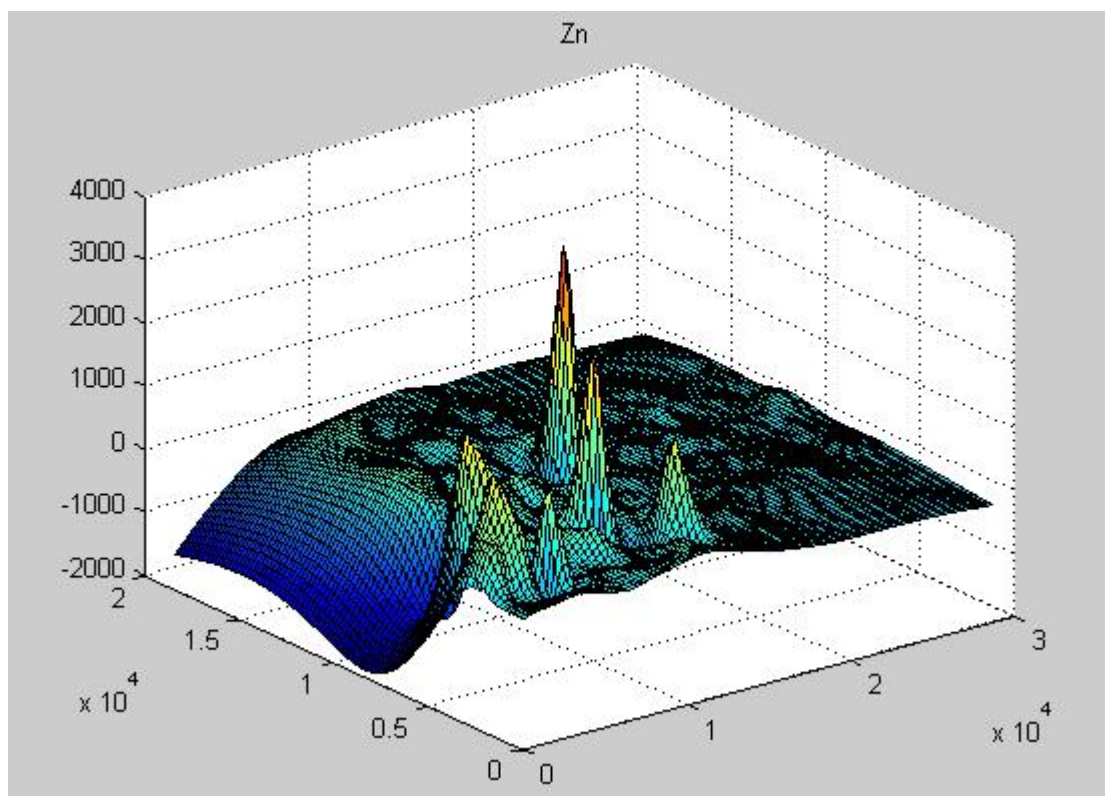




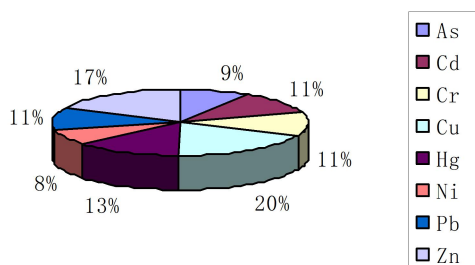




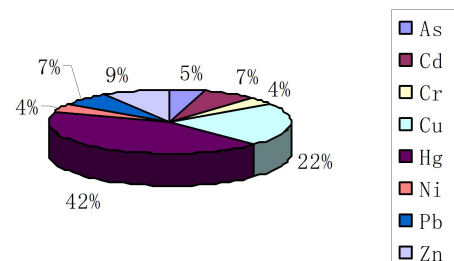




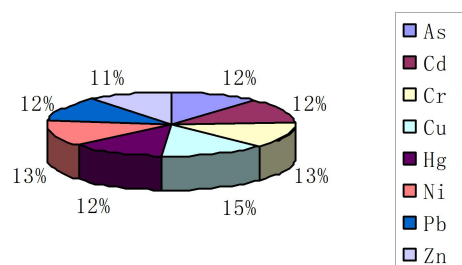
1、生活区



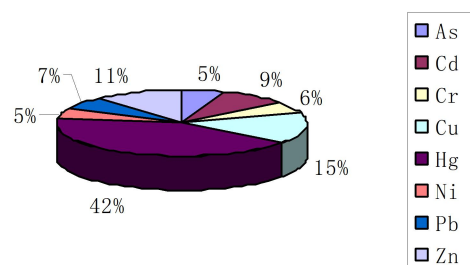
2、工业区



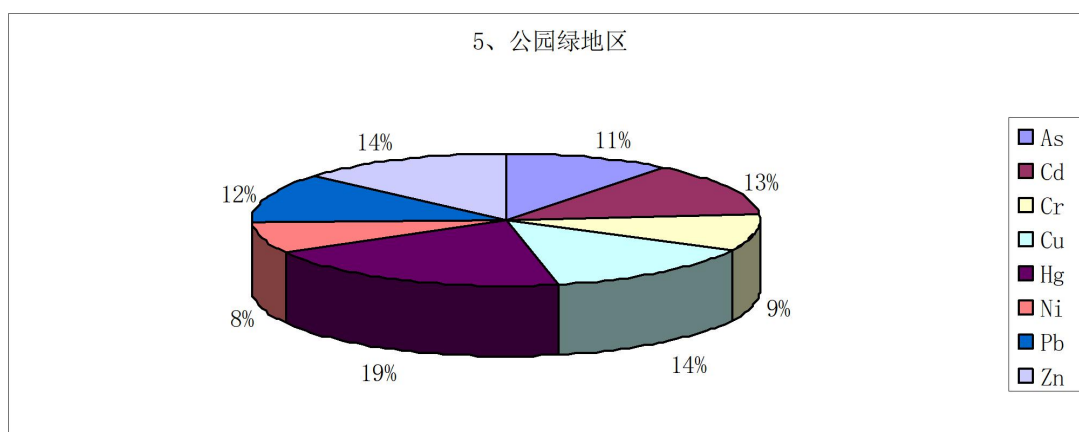
3、山区



4、交通区







## 问题二：

重金属污染指由重金属或其化合物造成的环境污染。重金属污染主要表现在水污染中，还有一部分是在大气和固体废物中。

重金属污染与其他有机化合物的污染不同。不少有机化合物可以通过自然界本身物理的、化学的或生物的净化，使有害性降低或解除。而重金属具有富集性，很难在环境中降解。目前我国由于在重金属的开采、冶炼、加工过程中，造成不少重金属如铅、汞、镉、钴等进入大气、水、土壤引起严重的环境污染。如随废重金属水银水排出的重金属，即使浓度小，也可在藻类和底泥中积累，被鱼和贝类体表吸附，产生食物链浓缩，从而造成公害。水体中金属有利或有害不仅取决于金属的种类、理化性质，而且还取决于金属的浓度及存在的价态和形态，即使有益的金属元素浓度超过某一数值也会有剧烈的毒性，使动植物中毒，甚至死亡。金属有机化合物(如有机汞、有机铅、有机砷、有机锡等)比相应的金属无机化合物毒性要强得多；可溶态的金属又比颗粒态金属的毒性要大；六价铬比三价铬毒性要大等等。

重金属在人体内能和蛋白质及各种酶发生强烈的相互作用，使它们失去活性，也可能在人体的某些器官中富集，如果超过人体所能耐受的限度，会造成人体急性中毒、亚急性中毒、慢性中毒等，对人体造成很大的危害，

重金属在大气、水体、土壤、生物体中广泛分布，而底泥往往是重金属的储存库和最后的归宿。

重金属的污染主要来源工业污染，其次是交通污染和生活垃圾污染。工业污染大多通过废渣、废水、废气排入环境，

交通污染主要是汽车尾气的排放，国家制定了一系列的管理办法，生活污染主要是一些生活垃圾的污染，废旧电池、破碎的照明灯、没有用完的化妆品、上彩釉的碗碟等，对于重金属的污染只要我们从其来源加以控制，就多多少少可以减少重金属污染。 专 家分析指出：目前我国塑料生产企业的工艺、设备、技术研发较落后，是造成污染严重的主要原因，而管理不善、地方保护及人们环保意识淡薄，加剧了污染，强化治理迫在眉睫。生产企业应放眼未来，倡导环保，使用环保型助剂才能使 PVC 行业健康长远发展。

### 铅污染

是可在人体和动物组织中积蓄的有毒金属。主要来源于各种油漆、涂料、蓄电池、冶炼、五金、机械、电镀、化妆品、染发剂、釉彩碗碟、餐具、燃煤、膨化食品、自来水管等。它是通过 南丹矿区污染严重

### 镉污染

镉不是人体的必要元素。镉主要来源有电镀、采矿、冶炼、燃料、电池和化学工业等排放的废水；废旧电池中镉含量较高、也存在于水果和蔬菜中，尤其是蘑菇，在奶制品和谷物中也有少量存在，镉能够取代骨中钙，使骨骼严重软化，骨头寸断，会引起胃脏功能失调，干扰人体和生物体内锌的酶系统，导致高血压症上升。易受害的人群是矿业工作者、免疫力低下人群。

### 汞污染

汞及其化合物属于剧毒物质，可在人体内蓄积。主要来源于仪表厂、食盐电解、贵金属冶炼、化妆品、照明用灯、齿科材料、燃煤、水生生物等。

### 砷污染

是人体的非必需元素，元素砷的毒性极低，而砷的化合物均有剧毒，三价砷化合物比其它砷化合物毒性更强。主要来源于采矿、冶金、化学制药、玻璃工业中的脱色剂、各种杀虫剂、杀鼠剂、砷酸盐药物、化肥、硬质合金、皮革、农药等；

### 铬污染

主要来源于劣质化妆品原料、皮革制剂、金属部件镀铬部分，工业颜料以及鞣革、橡胶和陶瓷原料等；

因为有了数学建模，所以有了传播特征

摘要：文章阐明了重金属污染物来源与分布，同时对国内外土壤重金属污染治理的研究工作做了系统的综述，

## 重金属污染原理

重金属，特别是汞、镉、铅、铬等具有显著和生物毒性。它们在水体中不能被微生物降解，而只能发生各种形态相互转化和分散、富集过程(即迁移)。重金属污染的特点是：(1)除被悬浮物带走的外，会因吸附沉淀作用而富集于排污口附近的底泥中，成为长期的次生污染源；(2)水中各种无机配位体(氯离子、硫酸离子、氢氧离子等)和有机配位体(腐蚀质等)会与其生成络合物或螯合物，导致重金属有更大的水溶解度而使已进入底泥的重金属又可能重新释放出来；(3)重金属的价态不同，其活性与毒性不同。其形态又随 pH 和氧化还原条件而转化。(4)在其危害环境方面的特点是：微量浓度即可产生毒性(一般为1~10毫克/升，汞、镉为0.01~0.001毫克/升)；在微生物作用会转化为毒性更强的有机金属化合物(如洋一甲基汞)；

本文主要从土壤中重金属污染物来源与分布、土壤中重金属污染物的现行治理方法入手，提出土壤中重金属污染防治的环境矿物学新方法。旨在保护环境，提高土壤的环境质量。

### 1 土壤中重金属污染物来源与分布

土壤中重金属的来源是多途径的，首先是成土母质本身含有重金属，不同的母质、成土过程所形成的土壤含有重金属量差异很大。此外，人类工农业生产活动，也造成重金属对大气、水体和土壤的污染。

#### 1.1 大气中重金属沉降

大气中的重金属主要来源于工业生产、汽车尾气排放及汽车轮胎磨损产生的大量含重金属的有害气体和粉尘等。它们主要分布在工矿的周围和公路、铁路的两侧。大气中的大多数重金属是经自然沉降[2]和雨淋沉降进入土壤的。如瑞典中部 Falun 市区的铅污染[3]，它主要来自于市区铜矿工业厂、硫酸厂、油漆厂、采矿和化学工业产生大量废物,由于风的输送，这些细微颗粒的铅,从工业废物堆扩散至周围地区。南京某生产铬的重工业厂[4]铬污染叠加已超过当地背景

值4.4倍，污染以车间烟囱为中心，范围达1.5 km<sup>2</sup>，污染范围最大延伸下限1.38 km。它们成条带状分布，以公路、铁路为轴向两侧重金属污染强度逐渐减弱；随着时间的推移，公路、铁路土壤重金属污染具有很强的叠加性。经过自然沉降和雨淋沉降进入土壤的重金属污染，主要以工矿烟囱、废物堆和公路为中心，向四周及两侧扩散；由城市—郊区—农区，随距城市的距离加大而降低，特别是城市的郊区污染较为严重。此外，还与城市的人口密度、城市土地利用率、机动车密度成正相关；重工业越发达，污染相对就越严重。

## 1.2 农药、化肥和塑料薄膜使用

施用含有铅、汞、镉、砷等的农药和不合理地施用化肥，都可以导致土壤中重金属的污染。一般过磷酸盐中含有较多的重金属 Hg、Cd、As、Zn、Pb，磷肥次之，氮肥和钾肥含量较低，但氮肥中铅含量较高，其中 As 和 Cd 污染严重。经过对上海地区菜园土地、粮棉地的研究，施肥后，Cd 的含量从0.134 mg/kg 升到0.316 mg/kg，Hg 的含量从0.22 mg/kg 升到0.39 mg/kg，Cu、Zn 增长2/3。通过新西兰50 a 前和现今同一地点58个土样分析，自施用磷肥后，镉从0.39 mg/kg 升至0.85

mg/kg。在阿根廷由于传统无机磷肥的施入,进而导致土壤重金属 Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 的污染。

农用塑料薄膜生产应用的热稳定剂中含有 Cd、Pb，在大量使用塑料大棚和地膜过程中都可以造成土壤重金属的污染。

## 1.3 污水灌溉

污水灌溉一般指使用经过一定处理的城市污水灌溉农田、森林和草地。城市污水包括生活污水、商业污水和工业废水。由于城市工业化的迅速发展，大量的工业废水涌入河道，使城市污水中含有的许多重金属离子，随着污水灌溉而进入土壤。在分布上，往往是靠近污染源头和城市工业区土壤污染严重，远离污染源头和城市工业区，土壤几乎不污染[17]。近年来污水灌溉已成为农业灌溉用水的重要组成部分，

## 1.4 污泥施肥

污泥中含有大量的有机质和氮、磷、钾等营养元素，但同时污泥中也含有大量的重金属,随着大量的市政污泥进入农田，使农田中的重金属的含量在不断

增高。污泥施肥可导致土壤中 Cd、Hg、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 含量的增加，且污泥施用越多,污染就越严重，Cd、Cu、Zn 引起水稻、蔬菜的污染；Cd、Hg 可引起小麦、玉米的污染；污泥增加，青菜中的 Cd、Cu、Zn、Ni、Pb 也增加]。Anthony 研究表明，用城市污水、污泥改良土壤，重金属 Hg、Cd、Pb 等的含量也明显增加。

### 1.5 含重金属废弃物堆积

含重金属废弃物种类繁多，不同种类其危害方式和污染程度都不一样。污染的范围一般以废弃堆为中心向四周扩散。通过对武汉市垃圾堆放场[23]、杭州某铬渣堆存区、城市生活垃圾场[25]及车辆废弃场[26]附近土壤中的重金属污染的研究，这些区域的重金属 Cd、Hg、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb、As、Sb、V、Co、Mn 的含量高于当地土壤背景值，重金属在土壤中的含量和形态分布特征受其垃圾中释放率的影响，且随距离的加大重金属的含量而降低。由于废弃物种类不同，各重金属污染程度也不尽相同，如铬渣堆存区的 Cd、Hg、Pb 为重度污染，Zn 为中度污染，Cr、Cu 为轻度污染。

### 1.6 金属矿山酸性废水污染

金属矿山的开采、冶炼、重金属尾矿、冶炼废渣和矿渣堆放等，可以被酸溶出含重金属离子的矿山酸性废水，随着矿山排水和降雨使之带入水环境(如河流等)或直接进入土壤，都可以间接或直接地造成土壤重金属污染。

同一区域土壤中重金属污染物的来源途径可以是单一的，也可以是多途径的。胡永定通过研究徐州荆马河区域土壤重金属污染的成因中指出：Cr、Cu、Zn、Pb 是由垃圾施用引起的，As 是由农灌引起的，Cd 是由农灌和垃圾施用引起的，Hg 是各种途径都具备。王文祥通过对山东省耕地重金属元素污染状况的研究说明，工业快速发展地区铅高于农业环境，铅与距公路远近有关。乡镇企业技术、设备落后，原材料利用率低，造成其周边土壤重金属污染相当严重。据贵州1986年的统计，全省乡镇排放汞14.7万 kg，土壤中有的地方达56.64 mg/kg，超过未污染土壤的84.5倍。要引起高度重视。

总的来说：工业化程度越高的地区污染越严重，市区高于远郊和农村，地表高于地下，污染区污染时间越长重金属积累就越多，以大气传播媒介土壤重金属污染土壤的具有很强的叠加性,熟化程度越高重金属含量越高。

重金属污染来源、分布、治理方法



摘要：文章阐明了重金属污染物来源与分布，同时对国内外土壤重金属污染治理的研究工作做了系统的综述，提出了土壤中重金属污染防治的环境矿物学新方法，利用环境矿物材料治理土壤重金属污染物的方法，具有成本低、效果好、无二次污染及有用金属可回收利用等优点，展现出广阔的环境矿物学研究与应用前景。并提醒人们要提高土壤质量意识，保护生态环境。

重金属系指密度 4.0 以上约 60 种元素或密度在 5.0 以上的 45 种元素。砷、硒是非金属，但是它的毒性及某些性质与重金属相似，所以将砷、硒列入重金属污染物范围内。环境污染方面所指的重金属主要是指生物毒性显著的汞、镉、铅、铬以及类金属砷，还包括具有毒性的重金属锌、铜、钴、镍、锡、钒等污染物。

随着全球经济化的迅速发展，含重金属的污染物通过各种途径进入土壤，造成土壤严重污染。土壤重金属污染可影响农作物产量和质量的下降，并可通过食物链危害人类的健康，也可以导致大气和水环境质量的进一步恶化。因此引起世界各国的广泛重视。目前，世界各国土壤存在不同程度的重金属污染，全世界平均每年排放 Hg 约 1.5 万 t、Cu 为 340 万 t、Pb 为 500 万 t、Mn 为 1500 万 t、Ni 为 100 万 t。中国北方大城市的蔬菜基地和部分商品粮基地也存在着不同程度的重金属污染，如北京、天津、西安、沈阳、济南、长春、郑州等地；。

南方相对较轻，如福州、宁波、上海、武汉、成都等地。土壤重金属污染将会造成生态系统的严重破坏。从中国土壤资源状况看，到 2000 年底中国人均耕地仅为 0.1 hm<sup>2</sup>，而且随着今后中国经济社会的发展如生态退耕、农业结构调整及自然灾害损毁等，土壤资源将进一步减少。因而如何有效地控制及治理土壤重金属的污染，改良土壤质量，将成为生态环境保护工作中十分重要的一项内容。

#### 重金属污染原理

重金属，特别是汞、镉、铅、铬等具有显著和生物毒性。它们在水体中不能被微生物降解，而只能发生各种形态相互转化和分散、富集过程(即迁移)。重金属污染的特点是：(1)除被悬浮物带走的外，会因吸附沉淀作用而富集于排污口附近的底泥中，成为长期的次生污染源；(2)水中各种无机配位体(氯离子、硫酸离子、氢氧离子等)和有机配位体(腐蚀质等)会与其生成络合物或螯合物，导致重金属有更大的水溶解度而使已进入底泥的重金属又可能重新释放出来；(3)重金属的价态不同，其活性与毒性不同。其形态又随 pH 和氧化还原条件而转化。(4)在其危害环境方面的特点是：微量浓度即可产生毒性(一般为 1~10 毫克/升，汞、镉为 0.01~0.001 毫克/升)；在微生物作用会转化为毒性更强的有机金属化合物(如洋一甲基汞)；可被生物富集，通过食物链进入人体，造成慢性路线。亲硫重金属元素(汞、镉、铅、锌、硒、铜、砷等)与人体组织某些酶的巯基(-SH)有特别大的亲合力，能抑制酶的活性，亲铁元素(铁、镍)可在人体的肾、脾、肝内累积，抑制精氨酸酶的活性。六价铬可能是蛋白质和核酸的沉淀剂，可抑制细胞内谷胱甘肽还原酶，导致高铁血红蛋白，可能致癌，过量的钒和锰(亲岩元素)则能损害神经系统的机能。

本文主要从土壤中重金属污染物来源与分布、土壤中重金属污染物的现行治理方法入手，提出土壤中重金属污染防治的环境矿物学新方法。旨在保护环境，提高土壤的环境质量。

#### 1 土壤中重金属污染物来源与分布

土壤中重金属的来源是多途径的，首先是成土母质本身含有重金属，不同的母质、成土过程所形成的土壤含有重金属量差异很大。此外，人类工农业生产活动，也造成重金属对大气、水体和土壤的污染。

### 1.1 大气中重金属沉降

大气中的重金属主要来源于工业生产、汽车尾气排放及汽车轮胎磨损产生的大量含重金属的有害气体和粉尘等。它们主要分布在工矿的周围和公路、铁路的两侧。大气中的大多数重金属是经自然沉降[2]和雨淋沉降进入土壤的。如瑞典中部 Falun 市区的铅污染[3],它主要来自于市区铜矿工业厂、硫酸厂、油漆厂、采矿和化学工业产生大量废物,由于风的输送,这些细微颗粒的铅,从工业废物堆扩散至周围地区。南京某生产铬的重工业厂[4]铬污染叠加已超过当地背景值 4.4 倍,污染以车间烟囱为中心,范围达 1.5 km<sup>2</sup>,污染范围最大延伸下限 1.38 km。俄罗斯的一个硫酸生产厂也是由工厂烟囱排放造成 S、V、As 的污染。公路、铁路两侧土壤中的重金属污染,主要是 Pb、Zn、Cd、Cr、Co、Cu 的污染为主。它们来自于含铅汽油的燃烧,汽车轮胎磨损产生的含锌粉尘等。它们成条带状分布,以公路、铁路为轴向两侧重金属污染强度逐渐减弱;随着时间的推移,公路、铁路土壤重金属污染具有很强的叠加性。在宁一杭公路南京段两侧的土壤形成 Pb、Cr、Co 污染晕带,且沿公路延长方向分布,自公路向两侧污染强度减弱。在宁一连一级公路淮阴段两侧的土壤铅含量增高,向两侧含量逐渐降低,且在地表 0~30 cm 铅的含量较高。在法国索洛涅地区 A71 号高速公路[8]沿途严重污染重金属 Pb、Zn、Cd,其沉降粒子浓度超过当地土壤背景值 2~8 倍,而公路旁重金属浓度比沉降粒子中高 7~26 倍。在斯洛文尼亚[9]从居波加到扎各瑞波公路两侧,铅除了分布在公路两侧以外,还受阶地地貌和盛行风的影响,高铅出现在低地,公路顺风一侧铅含量较高。经过自然沉降和雨淋沉降进入土壤的重金属污染,主要以工矿烟囱、废物堆和公路为中心,向四周及两侧扩散;由城市—郊区—农区,随距城市的距离加大而降低,特别是城市的郊区污染较为严重。此外,还与城市的人口密度、城市土地利用、机动车密度成正相关;重工业越发达,污染相对就越严重。

此外,大气汞的干湿沉降也可以引起土壤中汞的含量增高。大气汞通过干湿沉降进入土壤后,被土壤中的粘土矿物和有机物的吸附或固定,富集于土壤表层,或为植物吸收而转入土壤,造成土壤汞的浓度的升高。

### 1.2 农药、化肥和塑料薄膜使用

施用含有铅、汞、镉、砷等的农药和不合理地施用化肥,都可以导致土壤中重金属的污染。一般过磷酸盐中含有较多的重金属 Hg、Cd、As、Zn、Pb,磷肥次之,氮肥和钾肥含量较低,但氮肥中铅含量较高,其中 As 和 Cd 污染严重。经过对上海地区菜园土地、粮棉地的研究,施肥后, Cd 的含量从 0.134 mg/kg 升到 0.316 mg/kg, Hg 的含量从 0.22 mg/kg 升到 0.39 mg/kg, Cu、Zn 增长 2/3。通过新西兰 50 a 前和现今同一地点 58 个土样分析,自施用磷肥后,镉从 0.39 mg/kg 升至 0.85

mg/kg。在阿根廷由于传统无机磷肥的施入,进而导致土壤重金属 Cd、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 的污染。

农用塑料薄膜生产应用的热稳定剂中含有 Cd、Pb,在大量使用塑料大棚和地膜过程中都可以造成土壤重金属的污染。

### 1.3 污水灌溉

污水灌溉一般指使用经过一定处理的城市污水灌溉农田、森林和草地。城市污水包括生活污水、商业污水和工业废水。由于城市工业化的迅速发展,大量的工业废水涌入河道,使城市污水中含有的许多重金属离子,随着污水灌溉而进入土壤。在分布上,往往是靠近污染源头和城市工业区土壤污染严重,远离污染

源头和城市工业区，土壤几乎不污染[17]。近年来污水灌溉已成为农业灌溉用水的重要组成部分，中国自 60 年代至今，污灌面积迅速扩大，以北方旱作地区污灌最为普遍，约占全国污灌面积的 90%以上。南方地区的污灌面积仅占 6%，其余在西北和青藏[18]。污灌导致土壤重金属 Hg、Cd、Cr、As、Cu、Zn、Pb 等含量的增加。淮阳污灌区自污灌以来，金属 Hg、Cd、Cr、Pb、As 等就逐渐增高，1995~1997 年已超过警戒级。太原污灌区的重金属 Pb、Cd、Cr 含量远远超过其当地背景值，且积累量逐年增高。

#### 1.4 污泥施肥

污泥中含有大量的有机质和氮、磷、钾等营养元素，但同时污泥中也含有大量的重金属，随着大量的市政污泥进入农田，使农田中的重金属的含量在不断增高。污泥施肥可导致土壤中 Cd、Hg、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb 含量的增加，且污泥施用越多，污染就越严重，Cd、Cu、Zn 引起水稻、蔬菜的污染；Cd、Hg 可引起小麦、玉米的污染；污泥增加，青菜中的 Cd、Cu、Zn、Ni、Pb 也增加。Anthony 研究表明，用城市污水、污泥改良土壤，重金属 Hg、Cd、Pb 等的含量也明显增加。

#### 1.5 含重金属废弃物堆积

含重金属废弃物种类繁多，不同种类其危害方式和污染程度都不一样。污染的范围一般以废弃堆为中心向四周扩散。通过对武汉市垃圾堆放场[23]、杭州某铬渣堆存区、城市生活垃圾场[25]及车辆废弃场[26]附近土壤中的重金属污染的研究，这些区域的重金属 Cd、Hg、Cr、Cu、Zn、Ni、Pb、As、Sb、V、Co、Mn 的含量高于当地土壤背景值，重金属在土壤中的含量和形态分布特征受其垃圾中释放率的影响，且随距离的加大重金属的含量而降低。由于废弃物种类不同，各重金属污染程度也不尽相同，如铬渣堆存区的 Cd、Hg、Pb 为重度污染，Zn 为中度污染，Cr、Cu 为轻度污染。

#### 1.6 金属矿山酸性废水污染

金属矿山的开采、冶炼、重金属尾矿、冶炼废渣和矿渣堆放等，可以被酸溶出含重金属离子的矿山酸性废水，随着矿山排水和降雨使之带入水环境（如河流等）或直接进入土壤，都可以间接或直接地造成土壤重金属污染。1989 年我国有色冶金工业向环境中排放重金属 Hg 为 56 t，Cd 为 88 t，As 为 173 t，Pb 为 226 t。矿山酸性废水重金属污染的范围一般在矿山的周围或河流的下游，在河流中不同河段的重金属污染往往受污染源（矿山）控制，河流同一污染源的下段自上游到下游，由于金属元素迁移能力减弱和水体自净化能力的适度恢复，金属化学污染强度逐渐降低。江西乐安江沽口一中洲由于遭受德兴铜矿的污染，水体及土壤中的重金属 Cu、Pb、Zn、Cr 含量增高，至鄱阳湖段重金属含量逐渐降低。美国科罗拉多州罗拉多流域受采矿的影响，重金属元素 Cd、Zn、Pb、As 的浓度，以污染源为最高，之后随着与污染源距离延长而逐渐降低。莱安河[30]重金属污染，来自一个大型铜矿，导致重金属浓度远远超过当地背景值。流域重金属污染随季节变化而异，枯水期重金属的含量明显高于丰水期。河流流速减缓可以导致该流段重金属含量增加。

同一区域土壤中重金属污染物的来源途径可以是单一的，也可以是多途径的。胡永定通过研究徐州荆马河区域土壤重金属污染的成因中指出：Cr、Cu、Zn、Pb 是由垃圾施用引起的，As 是由农灌引起的，Cd 是由农灌和垃圾施用引起的，Hg 是各种途径都具备。王文祥通过对山东省耕地重金属元素污染状况的研究说明，工业快速发展地区铅高于农业环境，铅与距公路远近有关。乡镇企业

技术、设备落后,原材料利用率低,造成其周边土壤重金属污染相当严重。据贵州 1986 年的统计,全省乡镇排放汞 14.7 万 kg,土壤中有的地方达 56.64 mg/kg,超过未污染土壤的 84.5 倍。要引起高度重视。

总的来说:工业化程度越高的地区污染越严重,市区高于远郊和农村,地表高于地下,污染区污染时间越长重金属积累就越多,以大气传播媒介土壤重金属污染土壤的具有很强的叠加性,熟化程度越高重金属含量越高。

## 2 土壤中重金属污染物现行治理方法

关于土壤重金属污染物的研究,国外始于 20 世纪 60~70 年代,如澳大利亚、美国、德国等国家对土壤重金属较深入,尤其澳大利亚。我国在 1983 年对主要类型的土壤环境容量作过初步研究,如提出研究土壤重金属的生态效应、临界含量地带性分异规律和分区等。

当前,世界各国很重视对重金属污染治理方法研究,并开展广泛的研究工作。总的来说,目前大致有以下四种治理措施:

### 2.1 工程治理方法

工程治理是指用物理或物理化学的原理来治理土壤重金属污染。主要有:客土是在污染的土壤上加入未污染的新土;换土是将以污染的土壤移去,换上未污染的新土;翻土是将污染的表土翻至下层;去表土是将污染的表土移去等。如日本富士县神通川流域的痛痛病发源地,就是由于长期食用含镉的稻米而引发的,他们通过研究,去表土 15 cm,并压实心土,在连续淹水的条件下,稻米中镉的含量小于 0.4 mg/kg;去表土后再客土 20 cm,间歇灌溉稻米中镉的含量也不超标,客土超过 30 cm,其效果更佳。此外淋洗法是用淋洗液来淋洗污染的土壤;热处理法是将污染土壤加热,使土壤中的挥发性污染物(Hg)挥发并收集起来进行回收或处理;电解法是将土壤中重金属在电解、电迁移、电渗和电泳等的作用下在阳极或阴极被移走。

以上措施具有效果彻底、稳定等优点,但实施复杂、治理费用高和易引起土壤肥力降低等缺点。

### 2.2 生物治理方法

生物治理是指利用生物的某些习性来适应、抑制和改良重金属污染。主要有:动物治理是利用土壤中的某些低等动物蚯蚓、鼠类等吸收土壤中的重金属;微生物治理是利用土壤中的某些微生物等对重金属具有吸收、沉淀、氧化和还原等作用,降低土壤中重金属的毒性如 *Citrobacter* sp 产生的酶能使 U、Pb、Cd 形成难溶磷酸盐;原核生物(细菌、放线菌)比真核生物(真菌)对重金属更敏感,格兰氏阳性菌可吸收 Cd、Cu、Ni、Pb 等。植物治理是利用某些植物能忍耐和超量积累某种重金属的特性来清除土壤中的重金属;重金属的植物吸收、淋溶和无效态数量将只依赖于它们的有效态的多少,重金属溶液浓度和它们的土壤的有效态之间关系遵循 Freundlich 吸附方程[41];超积累植物可吸收积累大量的重金属,目前已发现 400 多种,超积累植物积累 Cr、Co、Ni、Cu、Pb 的含量一般在 0.1% 以上,积累 Mn、Zn 含量一般在 1% 以上;印度芥菜(*Brassica juncea*)可吸收 Zn、Cd、Cu、Pb 等,在 Cu 为 250 mg/kg, Pb 为 500 mg/kg、Zn 为 500 mg/kg 条件下能生长,在 Cd 为 200 mg/kg 出现黄化现象[42];印度芥菜(*Brassica juncea*)可对 Cr<sup>6+</sup>、Cd、Ni、Zn、Cu 富集分别为 58, 52, 31, 17 和 7 倍;高秆牧草(*Agropyron elongatum*)能吸收 Cu 等;英国的高山萤属类等,可吸收高浓度的 Cu、Co、Mn、Pb、Se、Cd、Zn 等。

生物治理措施的优点是实施较简便、投资较少和对环境破坏小，缺点是治理效果不显著。

### 2.3 化学治理方法

化学治理就是向污染土壤投入改良剂、抑制剂，增加土壤有机质、阳离子代换量和粘粒的含量，改变 pH、Eh 和电导等理化性质，使土壤重金属发生氧化、还原、沉淀、吸附、抑制和拮抗等作用，以降低重金属的生物有效性。其中沉淀法是指土壤溶液中金属阳离子在介质发生改变（pH 值、OH<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等）时，形成金属沉淀物而降低土壤重金属的污染；如向土壤中投放钢渣，它在土壤中易被氧化成铁的氧化物，对 Cd、Ni、Zn 的离子有吸附和共沉淀作用，从而使金属固定。在沈阳张士污灌区进行的大面积石灰改良实验表明，每公顷施石灰 1500~1875 kg 籽实含镉量下降 50%[18]。有机质法是指有机质中的腐殖酸能络合重金属离子生成难溶的络合物，而减轻土壤重金属的污染；吸附法是指重金属离子能被膨润土、沸石、粘土矿物等吸附固定，从而降低土壤重金属的污染。

化学治理措施优点是治理效果和费用都适中，缺点是容易再度活化。

### 2.4 农业治理方法

农业治理是因地制宜的改变一些耕作管理制度来减轻重金属的危害，在污染土壤上种植不进入食物链的植物。主要有：控制土壤水分是指通过控制土壤水分来调节其氧化还原电位（Eh），达到降低重金属污染的目的；选择化肥是指在不影响土壤供肥的情况下，选择最能降低土壤重金属污染的化肥；增施有机肥是指有机肥能够固定土壤中多种重金属以降低土壤重金属污染的措施；选择农作物品种是指选择抗污染的植物和不要在重金属污染的土壤上种植进入食物链的植物；如在含镉 100 mg/kg 的土壤上改种苧麻，五年后，土壤镉含镉平均降低 27.6%；因地制宜地种植玉米、水稻、大豆、小麦等，水稻根系吸收重金属的含量占整个作物吸收量的 58%~99%，玉米茎叶吸收重金属的含量占整个作物吸收量的 20%~40%，玉米籽实吸收量最少，重金属在作物体内分配规律是根>茎叶>籽实。土壤重金属污染也是导致生态系统破坏的重要因素。合理的利用农业生态系统工程措施，也可以保持土壤的肥力，改良和防治土壤重金属污染，提高土壤质量，并能与自然生态循环和系统协调运作。如可以在污染区公路两侧尽可能种树、种花、种草或经济作物（如蓖麻），种植草皮或观赏树木，移栽繁殖，不但可以美化环境，还可以净化土壤；蓖麻可用作肥皂的原料。也可以进行农业改良，即在污染区繁育种子（水稻、玉米），之后在非污染区种植；或种植非食用作物（高粱、玉米），收获后从秸秆提取酒精，残渣压制纤维板，并提取糠醛，或将残渣制作沼气作能源。

农业治理措施的优点是易操作、费用较低，缺点是周期长、效果不显著。

## 3 土壤中天然矿物治理重金属污染物新方法

土壤的主要矿物组成除粘土矿物外，还存在大量的天然铁锰铝氧化物及氢氧化物、硅氧化物、碳酸盐、有机质硫化物等天然矿物。在国内外关于土壤重金属污染防治途径研究中，人们一直强调土壤自身的净化能力，但土壤自净化能力离不开土壤中矿物对重金属的吸附与解吸作用、固定与释放作用，土壤中具体矿物的净化能力才真正体现土壤自身的净化能力和容纳能力。土壤中有毒有害元素含量的高低，并不是直接判定土壤环境质量优劣乃至土壤生态效应的唯一标志，关键问题是要揭示这些重金属在土壤中与各种无机物之间具有怎样的环境平衡关系。在国内外为寻求地下水和土壤有机污染的修复方法而直接对土壤中多种



粘土矿物进行改性研究,即利用有机表面活性剂去置换天然粘土矿物中存在的大量可交换的无机阳离子,以形成有机粘土矿物,可有效截住或固定有机污染物,阻止地下水的进一步污染,限制有机污染物在土壤环境中迁移扩散。但特别需要指出的是,在粘土矿物改性过程中,其中的固定态重金属也一并被置换出来,导致土壤系统中业已建立环境平衡被打破,使得土壤环境中解吸释放态重金属污染物总量大大增加。至此,土壤中重金属污染物既来源于土壤中活动态的重金属,又来源于改性粘土矿物时被置换释放出来的重金属。以本实验室正在开展研究的环境矿物材料—天然铁锰铝氧化物及氢氧化物为例,其中磁铁矿、赤铁矿、针铁矿、软锰矿、硬锰矿与铝土矿等也正在成为国际上关于天然矿物净化污染方法研究方面的重点对象之一。我们认为天然铁锰铝氧化物及氢氧化物的表面具有明显的化学吸附性特征,锰氧化物与氢氧化物还具有较完善的孔道特征,尤其是Fe、Mn为自然界中少数的但属于常见的变价元素,其氧化物和氢氧化物化合物往往可表现出一定的氧化还原作用。所以说天然铁锰铝氧化物及氢氧化物具有潜在的净化重金属污染物的功能,能成为土壤环境中吸附固定态重金属污染物的有效物质。

综上所述,国内外对土壤重金属污染现状与治理,取得了一定的成绩,也存在一些理论上和技术上的问题,如土壤中重金属与土壤中矿物之间的吸附与解吸、固定与释放的平衡关系的研究,土壤中重金属形态特征、转化与迁移规律的系统研究,土壤中二次污染物的及时处理等。

土壤重金属污染首先应从源头抓起,控制污染源,土壤重金属的污染已经达到相当严重的程度,要充分认识土壤重金属污染的长期性、隐匿性、不可逆性以及不能完全被分解或消逝的特点。土壤质量问题是经济可持续发展和社会全面进步的战略问题,它直接影响土壤质别、水质状况、作物生长、农业产量、农产品品质等,并通过食物链对人体健康造成危害。对工业生产中排放的污染物尚未得到较彻底控制,尤其在农业生产中大量而盲目使用化学肥料和农药的今天,江河湖海、地下水及陆地中无机和有机污染物积累总量与日俱增,使土地环境质量变得极其脆弱。一旦土壤对这些污染物尤其是重金属的消纳容量达到饱和,这些污染物对耕地生产能力的潜在毁灭性破坏便有可能一触即发,有人已形象地称之为农业生产中的“定时炸弹”。从这个意义上来讲,土地管理与保护工作不仅是对耕地总量的监管,还应该加强对耕地质量的保护与改善。对土壤质量的保护便是对耕地生产能力的保护,更是提高土地利用效率的强有力措施之一。对于我国这样一个人口众多的农业大国,开展国土质量调查评价,对土壤重金属污染物进行试验研究,开发耕地污染的治理方法和技术,显得更为必要和迫切。

### 问题三:

研究气体的扩散,液体的渗透,半导体材料中的杂质扩散等问题所满足的微分方程. 在考虑扩散问题时,需用到相应的扩散定律和质量守恒定律.

#### 扩散定律

扩散物质在单位时间内沿法线方向  $n$  流过单位面积的曲面的质量与物质浓度  $C(x, y, z, t)$  沿法线方向  $n$  的方向导数  $C_n$  成正比. 由扩散定律,扩散物质在时段  $dt$  内沿法线方向  $n$  流过面积为  $dS$  的曲面的质量  $dm$  为:

$dm = D(x, y, z) C dS dt n$  其中  $D(x, y, z)$  为扩散系数

,出现负号是由于物质总是由浓度高的一侧向浓度低的一侧渗透. 任取一封闭曲面  $\Gamma$ ,它所围区域记为  $V$ ,则从时刻  $t_1$  到时刻  $t_2$  进入此闭曲面的物质质量为  $m = \int_{t_1}^{t_2} \{ \iint_{\Gamma} D(x, y, z) n dS \} dt$  由高斯公式  $\iint_{\Gamma} D(x, y, z) n dS = \iiint_V \{ x(D_x) + y(D_y) + z(D_z) \} dV$ ,  $m = \int_{t_1}^{t_2} \{ \iiint_V \{ x(D_x) + y(D_y) + z(D_z) \} dV \} dt$  同时,物质渗透到区域  $V$  内,使得内部的浓度发生变化,在时间间隔  $[t_1, t_2]$  内,浓度由  $C(x, y, z, t_1)$  变化为  $C(x, y, z, t_2)$ ,增加的物质质量为  $\iiint_V (C(x, y, z, t_2) - C(x, y, z, t_1)) dV = \iiint_V (\int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial C}{\partial t} dt) dV = \int_{t_1}^{t_2} (\iiint_V \frac{\partial C}{\partial t} dV) dt$  由质量守恒即有  $\int_{t_1}^{t_2} \{ \iiint_V \{ x(D_x) + y(D_y) + z(D_z) \} dV \} dt = \int_{t_1}^{t_2} (\iiint_V \frac{\partial C}{\partial t} dV) dt$  于是得到扩散方程  $C_t = (D_x x + D_y y + D_z z)$  若扩散系数  $D(x, y, z)$  为常数,则扩散方程为  $C_t = D(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2})$

#### 问题四:

对于问题四,我们仔细分析了模型的优缺点.为更好地研究城市地质环境的演变模式,还应收集该地区的每年生活、工业等重要污染源的垃圾排放量,以及每年的生物降解量,降雨量对重金属元素扩散的影响,空气污染也应该考虑进去.有了这些数据以后建立因子分析法,回归分析,曲线拟合等模型解决问题。

### 五、模型的评价与推广

- 1) 本文把所解决的问题归结为优化问题,建立的数学模型清晰合理。
- 2) 运用 MATLAB 和 LINGO 软件处理数据和进行运算,降低运算量,简单易行,有很大的可操作性。且所得数据较为合理可靠。
- 3) 运用因子分析模型解题,全面可靠。
- 4) 但在实际运用本方案中还应考虑后来污染因素对模型的影响,在应用的过程中根据实际情况进行灵活改变。

### 六、参考文献

[1] 肖华勇.《基于MATLAB和LINGO的数学实验》[M]. 西安:西安工业大学出版社, 2009(3). 114

[2] 张志涌.《精通 MATLAB 6.5 版》[M]. 北京：北京航空航天大学出版社，2003(3). 313

[3] 邢文训，谢金星. 《现代优化算法》[M]. 北京：清华大学出版社，1999.

[4] 姜启源 谢金星 . 叶俊 《数学模型》[M]，北京，2003.

## 七、附录

附件 1. 取样点位置及其所属功能区

编号	x(m)	y(m)	海拔(m)	功能区
1	74	781	5	4
2	1373	731	11	4
3	1321	1791	28	4
4	0	1787	4	2
5	1049	2127	12	4
6	1647	2728	6	2
7	2883	3617	15	4
8	2383	3692	7	2
9	2708	2295	22	4
10	2933	1767	7	4
11	4233	895	6	5
12	4043	1895	14	1
13	2427	3971	2	1
14	3526	4357	7	4
15	5062	4339	5	4
16	4777	4897	8	1
17	5868	4904	16	4
18	6534	5641	6	1
19	5481	6004	0	4
20	4592	4603	6	1
21	2486	5999	2	1
22	3299	6018	4	4
23	3573	6213	5	1
24	4741	6434	5	5
25	5375	8643	15	1
26	5635	7965	29	4
27	5394	8631	12	4
28	5291	7349	10	4
29	4742	7293	9	2
30	4948	7293	6	2

功能区	
1	生活区
2	工业区
3	山区
4	交通区
5	公园绿地区

31	5567	6782	7	2
32	7004	6226	11	4
33	7304	5230	10	1
34	7048	4600	24	4
35	8180	4496	15	4
36	9328	4311	24	1
37	9090	5365	20	4
38	8049	5439	18	4
39	8077	6401	29	1
40	8017	7210	39	4
41	6869	7286	18	4
42	7056	8348	37	1
43	7747	8260	49	4
44	8457	8991	21	4
45	9460	8311	45	4
46	9062	7639	45	4
47	9319	6799	49	4
48	10631	6472	57	4
49	10685	5528	34	4
50	10643	4472	45	4
51	11702	4480	71	4
52	11730	5532	54	4
53	11482	6354	61	4
54	10700	8184	50	4
55	10630	8774	29	4
56	11678	8618	17	4
57	11902	7709	30	4
58	13244	7056	37	4
59	12746	8450	21	4
60	12855	8945	18	4
61	13797	9621	18	4
62	14325	8666	23	3
63	15467	8658	17	1
64	12442	4329	65	4
65	13093	4339	56	4
66	13920	5354	79	4
67	14844	5519	62	1
68	16569	6055	78	1
69	16387	6609	44	5
70	16061	7352	28	5
71	15658	7594	24	4

72	14298	7418	36	1
73	14177	6684	35	4
74	15092	6936	32	5
75	12778	5799	93	4
76	17044	10691	93	3
77	17087	11933	43	4
78	17075	12924	25	4
79	17962	12823	25	4
80	18413	11721	88	3
81	19007	11488	84	3
82	18738	10921	53	3
83	17814	10707	64	4
84	18134	10046	41	4
85	17198	9810	37	4
86	17144	9081	20	4
87	18393	9183	26	4
88	19767	8810	46	4
89	21006	8819	55	4
90	21091	9482	43	4
91	22846	9149	69	4
92	23664	9790	46	3
93	22304	10527	40	4
94	21418	10721	35	1
95	21439	11383	45	4
96	20554	11228	43	4
97	20101	10774	40	4
98	21072	10404	32	4
99	20215	9951	31	4
100	18993	12371	78	3
101	19968	12961	42	3
102	21766	12348	67	4
103	22674	12173	52	2
104	22535	11293	54	3
105	25221	5795	27	4
106	26453	5577	11	1
107	26416	6508	14	1
108	27816	5581	11	3
109	25361	6423	49	3
110	24065	7353	104	3
111	25998	7032	51	3
112	27177	7771	17	3



113	26424	8639	8	4
114	26073	8807	38	3
115	24631	9422	76	3
116	24702	9522	62	3
117	25461	9834	68	3
118	24813	10799	46	4
119	26086	11094	53	3
120	26015	12078	57	3
121	27700	11609	165	3
122	27696	11621	169	3
123	27346	13331	100	3
124	26591	13715	126	3
125	27823	14737	189	3
126	27232	14482	150	3
127	24580	13319	107	3
128	24153	12450	71	3
129	22965	13535	78	3
130	23198	13523	62	4
131	24685	14278	98	3
132	28654	8755	23	3
133	24003	15286	90	3
134	21684	13101	114	3
135	22193	12185	79	3
136	17079	5894	81	3
137	15255	5110	110	3
138	15007	5535	70	3
139	3518	2571	59	5
140	3469	2308	52	5
141	3762	2170	30	5
142	3927	2110	27	5
143	4153	2299	73	5
144	3267	793	0	5
145	4684	1364	37	5
146	5495	1205	9	5
147	5664	1653	13	5
148	5541	2093	26	5
149	5451	2757	92	5
150	4020	2990	27	4
151	4026	3913	13	4
152	5101	4080	13	1
153	5438	3994	10	2

154	5382	3012	50	1
155	5314	2060	40	4
156	5503	1127	6	1
157	5636	133	17	1
158	6605	374	6	1
159	7093	1381	45	4
160	7100	2449	89	4
161	6837	3490	28	4
162	7906	3978	22	4
163	8045	3052	39	4
164	8394	2035	27	4
165	8403	1075	6	4
166	8079	0	16	4
167	9663	1288	3	4
168	9469	2286	15	4
169	9178	3299	42	4
170	9095	3975	26	4
171	10225	3821	19	4
172	10210	2789	19	4
173	10340	1764	7	4
174	11557	1581	7	4
175	11415	2585	12	4
176	11649	3515	27	1
177	12734	4015	43	2
178	12696	3024	27	4
179	12400	2060	13	4
180	12591	1063	18	1
181	13765	1353	15	4
182	13694	2357	33	4
183	13855	3345	79	1
184	14862	2524	28	1
185	14896	1603	4	2
186	15387	729	8	1
187	15810	2307	8	1
188	16032	3061	35	4
189	15801	3966	115	3
190	15087	3512	69	5
191	16872	2798	10	4
192	17734	3629	14	4
193	16823	4207	67	5
194	17008	4775	82	3

195	17203	6218	40	1
196	17005	7212	33	4
197	16947	7487	41	2
198	16301	8299	24	1
199	17904	8287	25	1
200	18303	7385	39	5
201	18438	6539	22	4
202	18556	5588	15	5
203	18954	4874	4	4
204	18012	4414	20	4
205	19072	8519	36	4
206	20282	8590	57	4
207	21475	8540	85	3
208	21450	7555	58	4
209	20261	7586	29	3
210	19569	7348	70	3
211	19411	6934	28	3
212	19501	6091	9	4
213	20582	6548	13	5
214	19909	5300	3	4
215	21018	5764	9	4
216	22176	5492	25	4
217	23359	5325	28	3
218	23238	6502	169	3
219	22624	4818	27	3
220	21703	6591	65	3
221	5006	8846	6	2
222	5734	9659	3	4
223	6395	10443	4	2
224	7405	10981	6	2
225	8446	11200	4	2
226	7612	11938	2	2
227	7912	12840	1	4
228	8866	13143	3	2
229	9296	13102	9	4
230	9475	12000	9	2
231	9212	11305	5	2
232	8629	12086	1	2
233	7776	10613	9	2
234	8622	10638	4	4
235	9237	9872	28	4

236	8307	9726	14	4
237	7106	9467	44	2
238	6423	8831	40	2
239	7458	8920	36	2
240	8904	8868	24	4
241	10547	9591	32	4
242	10398	10360	0	4
243	10395	11203	8	1
244	11529	11243	16	4
245	11563	10298	12	4
246	11646	9381	14	2
247	12641	9560	11	2
248	14000	8970	14	2
249	14207	9980	14	2
250	14065	10987	25	4
251	12734	10344	32	3
252	12727	7691	32	4
253	14173	11941	14	5
254	15467	12080	23	1
255	15140	11101	30	2
256	15198	10100	28	4
257	15248	9106	16	4
258	16428	9069	20	1
259	16289	10072	43	1
260	16267	11058	60	4
261	16440	12068	47	4
262	16440	13232	24	2
263	15412	12982	21	4
264	14269	12877	27	4
265	13277	13204	19	4
266	13175	12238	31	4
267	12153	12336	16	1
268	11958	13313	13	1
269	10800	13282	9	1
270	10022	12204	5	2
271	9333	14631	4	2
272	9277	16148	18	1
273	11121	16432	23	1
274	10856	14727	41	2
275	12644	14943	43	2
276	12625	16259	66	1

277	9036	17538	3	2
278	10599	17980	11	2
279	12632	17949	33	4
280	14405	18032	152	3
281	14074	16516	124	3
282	14262	15129	66	3
283	14624	14004	25	4
284	16629	14481	41	4
285	18470	14411	59	4
286	20591	13549	42	3
287	20983	15862	93	3
288	20177	17642	276	3
289	19041	15769	90	4
290	18906	16346	173	3
291	18467	17001	308	3
292	17414	15476	97	4
293	15748	15728	56	4
294	15517	17034	77	5
295	16607	17365	155	3
296	15952	18397	103	3
297	22605	14301	93	3
298	23146	15382	153	3
299	22046	17634	171	3
300	23785	17643	194	3
301	25981	18051	173	3
302	27380	18202	136	3
303	25021	16290	104	4
304	23325	16701	105	3
305	26852	16114	225	3
306	17981	18449	93	1
307	14482	12692	20	5
308	14318	13569	30	5
309	10352	17133	31	5
310	9095	16414	29	5
311	10510	15314	19	5
312	13954	5615	61	5
313	10142	1662	8	5
314	17765	3561	8	5
315	6924	5696	7	5
316	4678	3765	40	5
317	6182	2005	25	5



318	5985	2567	44	4
319	7653	1952	48	5