

# 城市表层土壤重金属污染分析

## 摘要

本文围绕某城市表层土壤 8 种重金属污染问题进行分析,将城区划分为五个功能区,用 Muller 指数和尼梅罗综合指数法进行计算与分析 8 种重金属污染程度。并通过数据分析和筛选,采用主成分分析法找出重金属污染的主要原因。建立重金属污染物的传播特征的数学模型,确定污染源的位置。分析所建立模型的优缺点,研究城市地质环境的演变模式。

针对问题(1),利用题目附件1和附件2的数据,提取各重金属元素的采样点位置与元素采样处浓度,采用等高线分析的思想将金属元素浓度投影的xOy平面,用Matlab分别做出8种元素的空间分布图。而针对不同功能区重金属的污染程度的分析,首先分区提取各种金属元素采样点浓度,然后用Excel中的函数计算不同生态功能区表层土壤重金属的Muller单项指标指数和尼梅罗综合指数,以得出不同功能区重金属的污染程度。从Muller指数法得出了各元素对不同功能区的污染程度,八种元素相对污染较严重的是Cu元素,其次是Hg元素,无污染的元素是Ni元素。从尼梅罗综合指数得出了五区综合污染程度:山区<公园绿地区<生活区<主干道路区<工业区。

针对问题(2),重金属污染的主要原因,我们将采用主成分分析来进行分析。主成分分析是用较少的变量去解释原来资料中的大部分变异,将我们手中许多相关性很高的变量转化成彼此相互独立或不相关的变量。定性考察反映城市表层土壤的五个功能区八种重金属元素评价指标,利用MATLAB软件对八种元素进行主成分分析,相关系数矩阵的前几个特征根及其贡献率,选取前四个主成份进行综合评价,得前四个特征根对应的特征向量。最后进行分析,得出该城市重金属污染的主要原因。

针对问题(3),我们采用扩散定理、微积分、质量守恒等方法,建立了重金属污染物的传播特征方程:  $C(x, y, z, t) = \frac{Q}{(4\pi\delta_1 t)^{3/2}} e^{-\frac{k(x^2+y^2)}{4\delta_1 t}}$ , 并根据问题(1)的等高线分析的思想结合所建立的模型那个确定污染源的个数和位置。其中,各重金属污染源个数为:As-2个,Cr-1个,Cd-1个,Cu-2个,Hg-3个,Pb-2个,Zn-2个,主要集中在工业区和主干道路区。对于任意时刻 t 金属污染物浓度 C 的等值面是抛物面  $-k(x^2 + y^2) = z$ , 并且随着抛物面 x, y 的增加 C 的值是连续减少的,污染源的位置主要是各金属元素的最高或次高点。最后再从对流作用的表达和水动力弥散作用的表达两方面进行了模型的优化。

针对问题(4),主要对问题(3)的处理模型的优缺点做了简单的分析,并增加了水平面上的扩散参数  $\delta_x, \delta_y$ 、土壤中的对流弥散作用对传播模型的影响,单独分析其对重金属污染浓度的传播影响。

最后,结合模型分析的结果,对城市表层土壤重金属污染问题提出了一些建议,并对模型作出了客观的评价。

**【关键词】** 重金属污染 空间分布 传播特征 城市地质环境 演变模式

## 1、问题的重述与提出

### 1.1 已知城市土壤重金属污染的现状

近年来，随着工业发展、废弃物排放以及农业化肥施用量增加，土壤重金属污染已经成为一个世界性环境问题。大量的研究证实，土壤重金属污染不但损害土壤自身的理化性质，而且影响作物的产量与品质，并通过食物链进入人体，危害人类健康。由于污染危害的严重性，土壤重金属污染研究受到国内外学者的广泛关注，并取得了较大的进展[1]。

城市是人类生产和生活的重要场所，频繁的人类活动和密集的工业、交通运输的影响造成城市土壤严重的重金属污染。由于城市土壤中的重金属可通过吞食、吸入和皮肤吸收等途径进入人体，直接对人特别是儿童的健康造成危害。近年来，城市土壤由于工业污染、交通污染、堆放废弃物等原因，普遍受到不同程度的重金属污染，污染物含量普遍高于郊区农村土壤，因而城市土壤的重金属污染受到越来越多的关注[1]。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。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，在人和动物、植物中富集，从而对环境和人的健康造成很大的危害。

研究表明，城市生活垃圾中电池、废灯管、废旧电器等各种金属制品或镀金属制品中金属离子的溶出对重金属污染有直接的贡献，垃圾中最常见的重金属主要为Cu、Zn、Cd、Cr、Pb 和Ni等，城市交通是城市土壤重金属污染的另一个重要来源，Cu、Zn、Pb主要来源于汽车尾气排放、轮胎添加剂中等。不同工矿企业周围，土壤重金属表现出明显的特异性，如Hg污染主要来源于金属冶炼、水泥生产、玻璃、陶瓷等Hg工业生产过程中。城市土壤根据人类活动影响强度不同，重金属污染程度不同，城市化、工业化水平越高，污染程度越高。南京城市大多数工业区和城市中心土壤的Cu、Zn、Pb、Cd重金属元素的浓度甚至超过了荷兰制定的污泥农用的限制标准，温州市区不同功能区土壤的Cu、Zn、Pb含量均明显超出温州土壤背景值。城市土壤重金属污染主要涉及Cu、Zn、Pb、Cd和Hg这几种典型的“城市重金属”，工、矿区以Pb、Cd的积累为主，而居民区和商业区则以Cu、Zn的积累为主，而其赋存形态所占比例为残渣态>铁锰氧化物结合态>有机结合态>碳酸盐结合态>交换态[1]。

### 1.2 需解决的问题

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公里左右的网格子功能区，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。

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功能区重金属的污染程度。
- (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？

## 2、符号说明

$C_n$  为元素  $n$  在沉积物中的含量;

$B_n$  为沉积物中该元素的地球化学背景值;

$k$  为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数(一般取值为 1.5);

$I$  为尼梅罗综合污染指数;

$R$  为相关系数矩阵;

$\delta_i(i=x,y,z)$  是扩散系数;

$grad$  表示梯度;

$J_c$ —溶质的对流通量(密度),  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;

$q$ —水通量(密度), 它表示单位时间通过单位面积(垂直流动方向)的水量;

$c$ —溶质浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$  或  $\text{kg}/\text{m}^3$  ;

$J_s$ —溶质扩散通量,  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ;

$\frac{dc}{dx}$ —浓度梯度;

$D'_s$ —溶质的有效扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$  它一般小于该溶质在纯水中的扩散系  $D_0$  ;

$D_0$ —溶质在纯水中的扩散系数;

$T(\theta)$ —弯曲因子;

$J_h$ —溶质的机械弥散通量,  $(\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}))$ ;

$D_h$ —机械弥散系数, 为平均孔隙流速的函数。一般情况下。

## 3、基本假设

- (1) 问题中给出的数据能客观反映现实情况, 值得相信;
- (2) 假设不考虑土壤本身质量问题;
- (3) 假设功能区的样点选在受污染时间比较长, 近期扰动很少的地段, 即金属元素在土壤中处于相对稳定的状态;
- (4) 取样点位置  $X$  与  $Y$  远大于海拔高度, 且同一位置对应只有一个海拔高度, 因此忽略海拔高度;

## 4、问题的分析

### 4.1 问题(1)的分析

该问题要求建立建立8种主要重金属元素在该城区的空间分布与分析该城区内不同功能区重金属的污染程度。题目给出了某城区采样点的位置、海拔高度及其所属功能区, 8种主要重金属元素在采样点处的浓度, 8种主要重金属元素的背景值的信息。要得到8

种主要重金属元素在该城区的空间分布，应先对一个元素的采样值进行分析作图，得出结果，分析是否正确，在进行其他元素的分析作图，建立空间分布模型。

对于分析该城区内不同功能区重金属的污染程度，首先根据题目对城区的划分，将附件 1、2 中各区的数据分别提取出来，再应用 Muller 指数计算出该城不同生态功能区表层土壤重金属 Muller 指数评价，从而分析不同功能区各重金属元素的污染程度。为了进一步确定各功能区的污染严重程度，还应该应用综合的分析方法，分析各功能区的重金属污染程度，比如采用尼梅罗综合指数法。

#### 4.2 问题（2）的分析

通过问题（1）的分析得出的基本结论下，进行重金属污染的主要原因分析，我们选取了主成分分析法。主成分分析法是一种掌握主要矛盾的统计分析方法，其通过数学变换简化数据（即原变量的线性组合，用较少的综合指标代替原来具有一定相关性的较多的指标）来反映原来多变量的大部分信息，从而实现对事物的分析。

#### 4.3 问题（3）的分析

本问题需要建立重金属污染物的传播特征的数学模型，并确定污染源的位置。首先建立好坐标系，再由扩散定理、质量守恒定律、连续性原理及扩散第二定律等得到重金属污染物的传播特征的预测模型。通过得到的模型，并分析附表 1 和附表 2 的数据值，结合第一问得等高线的分析方法，就可以综合分析出污染源的位置。最后再从对流作用的表达和水动力弥散作用的表达两方面进行了模型的优化。

#### 4.4 问题（4）的分析

本问题是要在（3）中建立模型的基础上对其的优缺点进行分析，为扩展模型的适用范围和更贴近事实，研究城市地质环境的演变模式，继续收集水平面上的扩散参数  $\delta x, \delta y$ 、土壤中的对流弥散作用、气候降雨量等对传播模型的影响。整理好这些信息后，可单独分析其对重金属污染浓度的传播影响，进而将其添加到基础模型中，完成模型的分析。

### 5、模型建立与求解

#### 5.1 问题（1）的模型建立与求解

根据题目要求，为给出 8 种主要重金属元素在该城区的空间分布，我们采用等高线的分析方法把各金属的浓度投影到平面坐标。按照题中所给的该城区划分标准，将城区分为生活区、工业区、山区、主干道路区及公园绿地区，并分别记为 1 类区、2 类区、……、5 类区，通过采用 Muller 地积指数法将各项指标无量纲化，以方便比较和分析各区域单项金属指标分析。为比较不同区域总体污染状况，采用尼梅罗综合指数法分析，从而得出不同区域重金属的总体污染程度。

##### 5.1.1 建立8种主要重金属元素在该城区的空间分布

根据附件1和附件2的数据，通过Excel对数据进行排序，按测量点 $x$ 的升序排列整理出每种金属元素对应浓度下的采样位置，为便于观察和分析，采用等高线的分析思想将各金属的浓度投影到 $xOy$ 坐标系，运用Matlab仿真软件分别作出8中重金属元素的空间分布图（如图1—图8）。

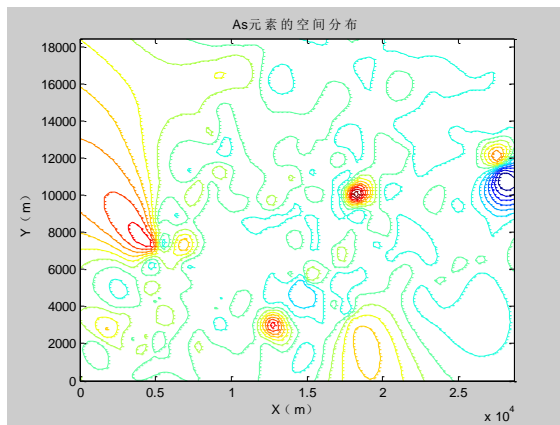


图 1 As 元素的空间分布

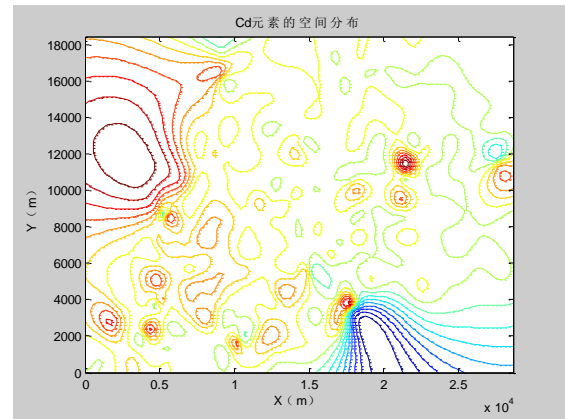


图 2 Cd 元素的空间分布

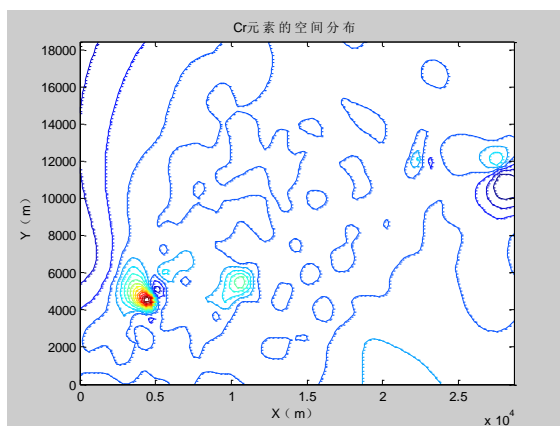


图 3 Cr 元素的空间分布

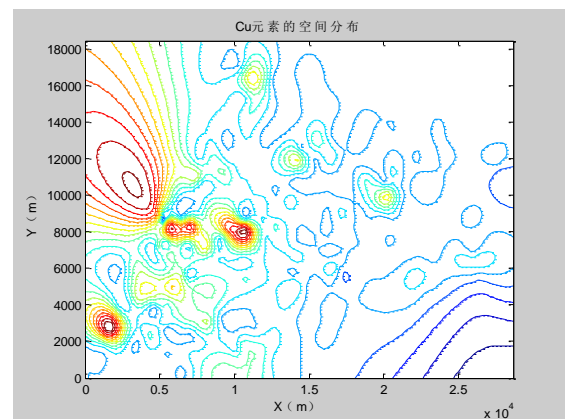


图 4 Cu 元素的空间分布

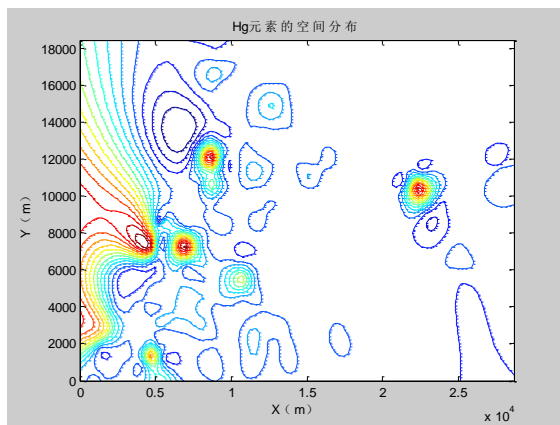


图 5 Hg 元素的空间分布

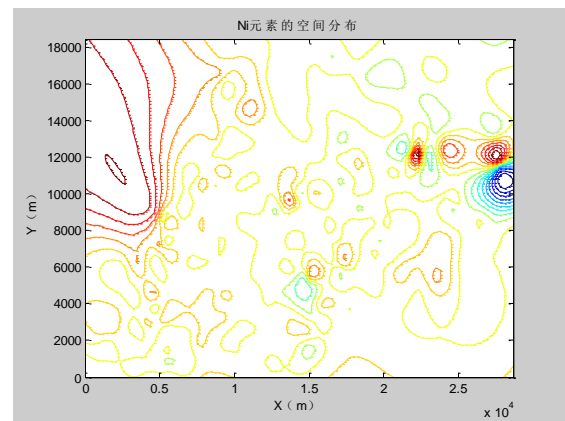


图 6 Ni 元素的空间分布

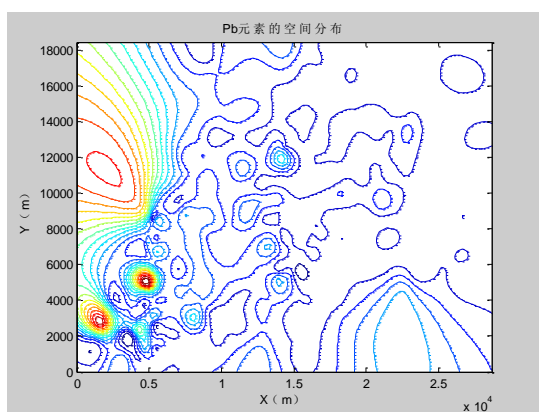


图 7 Pb 元素的空间分布

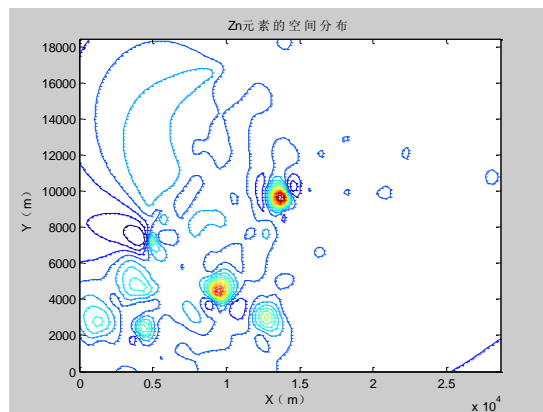


图 8 Zn 元素的空间分布

图中的线条分布密集点即为该金属元素在对应坐标下的含量较高点，分析图中的线条分布状况和颜色变化，即可分别分析出8种主要重金属元素在该城区的空间分布状况。如图一所示，即可知As主要分布在靠近横坐标为15000m和2000m的左侧两个区域。

#### 5. 1. 2 分析该城区内不同功能区重金属的污染程度

##### (1) 地积累指数法

地积累指数又称Muller指数，是20世纪60年代晚期在欧洲发展起来的广泛用于研究沉积物及其他物质中重金属污染程度的定量指标，它主要用于分析单项影响因素的分析。Muller地积累指数法表达式为：

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / (k \times B_n)] \quad (1)$$

式中， $C_n$ 是元素n 在沉积物中的含量； $B_n$  是沉积物中该元素的地球化学背景值； $k$  为考虑各地岩石差异可能会引起背景值的变动而取的系数(一般取值为1.5)，用来表征沉积特征、岩石地质及其他影响[2]。

Muller 地积累指数分级标准具体详见表1：

表1 Muller地积累指数分级标准

地积累指数 $I_{geo}$	分级	污染程度
$5 < I_{geo} \leq 10$	6	极严重污染
$4 < I_{geo} \leq 5$	5	强-极严重污染
$3 < I_{geo} \leq 4$	4	强污染
$2 < I_{geo} \leq 3$	3	中等-强污染
$1 < I_{geo} \leq 2$	2	中等污染
$0 < I_{geo} \leq 1$	1	轻度-中等污染
$I_{geo} \leq 0$	0	无污染

本题中 8 种主要重金属元素的背景值如表二所示。

表2 8种主要重金属元素的背景值

元素	平均值	标准偏差	范围
As (μg/g)	3.6	0.9	1.8~5.4
Cd (ng/g)	130	30	70~190
Cr (μg/g)	31	9	13~49
Cu (μg/g)	13.2	3.6	6.0~20.4
Hg (ng/g)	35	8	19~51
Ni (μg/g)	12.3	3.8	4.7~19.9
Pb (μg/g)	31	6	19~43
Zn (μg/g)	69	14	41~97

为了得到精确的结果，在同一区域对不同位置的金属污染浓度先分别用 Muller 地积累指数法公式处理，将不同功能区表层土壤重金属浓度值及该城表层土壤重金属元素背景值（见表3）代入 Muller 地积累指数计算公式，再对各个 Igeo 指标求算术平均值。其中，本小题中的所用数值处理均可采用 Excel 的函数处理，效率较高。得出不同区域各金属的平均 Igeo 的值和对应的污染等级得到如下结果，详见表3：

表3 该城不同生态功能区表层土壤重金属平均 Muller 指数评价

功能区	As		Cd		Cr		Cu	
	Igeo	分级	Igeo	分级	Igeo	分级	Igeo	分级
生活区	0.1273	1 极	0.3384	1 极	0.1475	1 极	0.8767	1 极
工业区	0.2129	1 极	0.7977	1 极	-0.0301	0 极	1.3772	2 极
山区	-0.5327	0 极	-0.5264	0 极	-0.4458	0 极	-0.3950	0 极
主干道路区	-0.0556	0 极	0.5962	1 极	0.0270	1 极	1.0747	2 极
公园绿地区	0.1374	1 极	0.1821	1 极	-0.1659	0 极	0.3951	1 极
功能区	Hg		Ni		Pb		Zn	
	Igeo	分级	Igeo	分级	Igeo	分级	Igeo	分级
生活区	0.1989	1 极	-0.0782	0 极	0.2386	1 极	0.4683	1 极
工业区	1.3161	2 极	-0.0319	0 极	0.6747	1 极	0.8574	1 极
山区	-0.5988	0 极	-0.4579	0 极	-0.4557	0 极	-0.5925	0 极
主干道路区	0.4626	1 极	-0.1848	0 极	0.2822	1 极	0.6524	1 极
公园绿地区	0.1961	1 极	-0.3397	0 极	0.1269	1 极	0.0531	1 极

由上表可得该城不同生态功能区表层土壤重金属平均地积累指数的柱状图如下图（图9）：

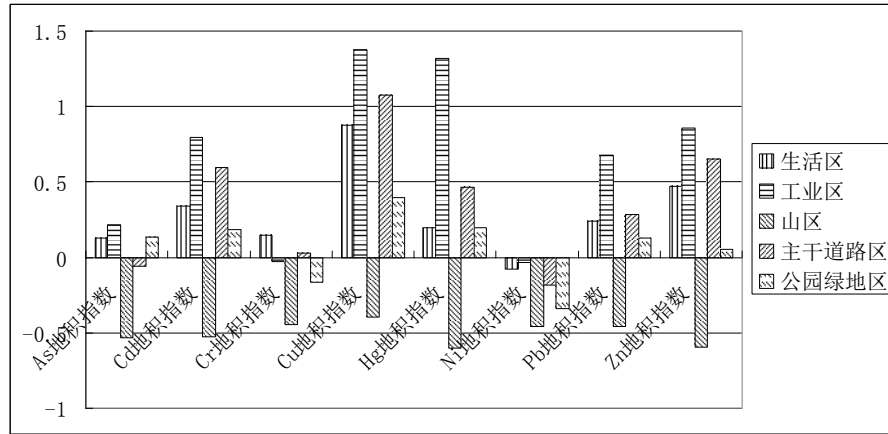


图9 地积累指数的柱状图

从表3和图9可以看出，除山区无污染外，其他地区均受到了不同程度的重金属污染。其中，工业区污染较严重，Cu和Hg的Muller地积累指数达到二级中度污染，其余元素也都处于Muller地积累指数1级轻度-重度污染，工业区污染主要是Cu和Hg。生活区污染也较严重，除Ni元素的Muller地积累指数为0极无污染，其余元素均为Muller地积累指数1级轻度-重度污染。主干道路区的表层土壤重金属Muller地积累指数有3个等级，As、Ni两元素均为Muller地积累指数为0极无污染，Cd、Cr、Hg、Pb、Zn五元素均处于Muller地积累指数1级轻度-重度污染，Cu元素的Muller地积累指数已达到2级中度污染。公园绿地区Cr、Ni两元素均为Muller地积累指数为0极无污染，其余元素均处于Muller地积累指数1级轻度-重度污染。

由此可得出五个功能区的污染程度，大部分金属元素均为：山区<公园绿地区<生活区<主干道路区<工业区。其余部分的趋势也是工业区、交通区、生活区污染明显高于另外两个区域，且八种元素相对污染较严重的是Cu元素，其次是Hg元素，无污染的元素是Ni元素。

#### (2) 尼梅罗综合指数法

地积累指数法只能分别反映各个污染物的污染程度，不能全面、综合地反映土壤的污染程度，为比较不同区域总体污染状况，需将地积累指数按一定方法综合起来进行评价，即应用综合污染指数法评价。采用尼梅罗综合指数法分析，兼顾了单元素污染指数平均值和最大值，从整体上分析得出不同区域重金属的污染程度。尼梅罗重金属元素综合污染评价采用计算公式如下：

$$I = \sqrt{\frac{I_{geo_i}^2_{最大} + (1/n \sum I_{geo_i})^2}{2}} \quad (2)$$

式中， $I$ 为尼梅罗综合污染指数； $I_{geo_i}$ 为土壤中*i*元素标准化污染指数(污染物单因子指数)； $I_{geo_i}_{最大}$ 最大为所有元素污染指数中的最大值。

尼梅罗综合指数法的计算公式中含有评价参数中最大的地积累指数，其突出了污染指数最大的污染物对环境质量的影响和作用。通过这种方法对土壤重金属污染的现状进行了分级并指出了对环境污染贡献最大的元素[3]。

通过Matlab软件运算，得出各功能区的尼梅罗综合指数法结果，见下表(表4)：



表4 各功能区的尼梅罗综合指数

生活区	工业区	山区	主干道区	公园绿地区
0.6529	1.0759	-0.4509	0.8007	0.2841

通过运算的结果，我们做出了尼梅罗综合指数的柱状图结果，见下图（图10）

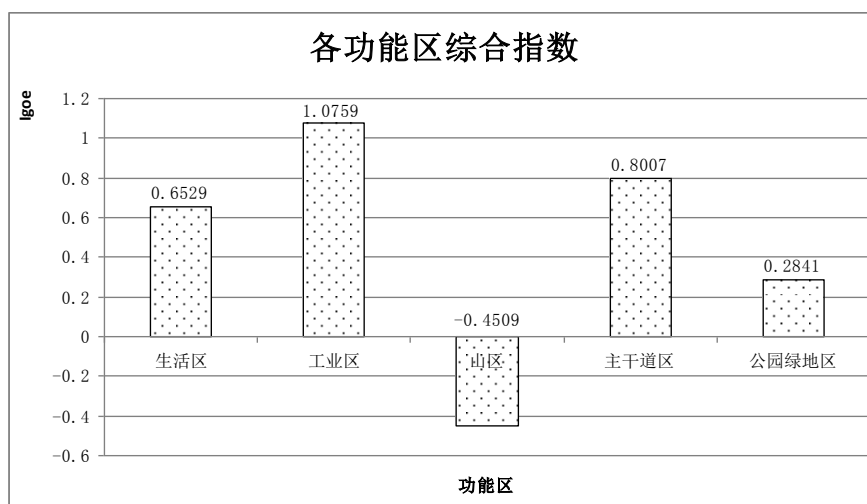


图10 各功能区尼梅罗综合指数

通过上图，形象的反应了五个功能区的综合污染严重程度，山区<公园绿地区<生活区<主干道路区<工业区。山区的尼梅罗综合指数为负，说明山区基本无污染，重金属元素的比例适中，工业区污染最严重，得出的结果与地积累指数法的出的结果一致。

## 5.2 问题（2）的模型建立与求解

通过问题（1）的分析，我们可看出生活区、工业区、主干道路区及公园绿地区都存在着一程度的重金属污染，山区重金属的量还算标准范围类，未形成污染。但各地区污染的主要因数不同，因此 8 种重金属元素污染程度也各不相同。

下面我们将采用主成分分析（principal component analysis）来进行分析，找出重金属污染的主要原因。主成分分析法是一种掌握主要矛盾的统计分析方法。其通过数学变换简化数据(即原变量的线性组合,用较少的综合指标代替原来具有一定相关性的较多的指标)来反映原来多变量的大部分信息，从而实现对事物的分析[4]。主成分分析有严格的数学理论作基础，主要目的是希望用较少的变量去解释原来资料中的大部分变异，将我们手中许多相关性很高的变量转化成彼此相互独立或不相关的变量。通常是选出比原始变量个数少，能解释大部分资料中的变异的几个新变量，即所谓主成分，并用以解释资料的综合性指标。由此可见，主成分分析实际上是一种降维方法。

### （1）基本思想及方法

设  $X_1, X_2, \dots, X_p$  表示以  $x_1, x_2, \dots, x_p$  为样本观测值的随机变量，如果能找到  $c_1, c_2, \dots, c_p$ ，使得

$$\text{Var}(c_1X_1 + c_2X_2 + \dots + c_pX_p) \quad (3)$$

的值达到最大，则由于方差反映了数据差异的程度，因此也就表明我们抓住了这  $p$  个变量的最大变异。当然，（3）式必须加上某种限制，否则权值可选择无穷大而没有意义，通常规定

$$c_1^2 + c_2^2 + \dots + c_p^2 = 1 \quad (4)$$

在此约束下，求（3）式的最优解。由于这个解是 $p$ -维空间的一个单位向量，它代表一个“方向”，它就是常说的主成分方向。

一个主成分不足以代表原来的 $p$ 个变量，因此需要寻找第二个乃至第三、第四主成分，第二个主成分不应该再包含第一个主成分的信息，统计上的描述就是让这两个主成分的协方差为零，几何上就是这两个主成分的方向正交。具体确定各个主成分的方法如下。

设  $Z_i$  表示第  $i$  个主成分,  $i=1,2,\cdots,p$ , 可设

[illegible]

其中对每一个 $i$ ，均有 $c_{i1}^2+c_{i2}^2+\cdots+c_{ip}^2=1$ ，且 $(c_{11},c_{12},\cdots,c_{1p})$ 使得 $Var(Z_1)$ 的值达到最

大;  $(c_{21}, c_{22}, \dots, c_{2p})$  不仅垂直于  $(c_{11}, c_{12}, \dots, c_{1p})$ , 而且使  $Var(Z_2)$  的值达到最大;

$(c_{31}, c_{32}, \dots, c_{3p})$  同时垂直于  $(c_{11}, c_{12}, \dots, c_{1p})$  和  $(c_{21}, c_{22}, \dots, c_{2p})$ ，并使  $\text{Var}(Z_3)$  的值达到最大；以此类推可得全部  $p$  个主成分。

### (2) 主成分分析法进行评价的步骤

### A、对原始数据进行标准化处理

假设进行主成分分析的指标变量有  $m$  个:  $x_1, x_2, \dots, x_m$ , 共有  $n$  个评价对象, 第  $i$  个评价对象的第  $j$  个指标的取值为  $x_{ij}$ 。将各指标值  $x_{ij}$  转换成标准化指标  $\tilde{x}_{ij}$ ,

$$\tilde{x}_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j}, (i=1,2,\cdots,n; j=1,2,\cdots,m) \quad (6)$$

其中  $\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij}$ ,  $s_j = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2$ , ( $j=1, 2, \dots, m$ ), 即  $\bar{x}_j, s_j$  为第  $j$  个指标的样本均值和样本标准差。对应地, 称

$$\tilde{x}_i = \frac{x_i - \bar{x}_i}{s_i}, (i=1, 2, \dots, m) \quad (7)$$

为标准化指标变量。

B、计算相关系数矩阵 $R$ 

相关系数矩阵  $R = (r_{ij})_{m \times m}$

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^n \tilde{x}_{ki} \cdot \tilde{x}_{kj}}{n-1}, (i, j = 1, 2, \dots, m) \quad (8)$$

式中  $r_{ii}=1, r_{ij}=r_{ji}, r_{ij}$  是第  $i$  个指标与第  $j$  个指标的相关系数。

### C、计算特征值和特征向量

计算相关系数矩阵  $R$  的特征值  $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m \geq 0$ , 及对应的特征向量  $u_1, u_2, \dots, u_m$ ,

其中  $u_i = (u_{1i}, u_{2i}, \dots, u_{ni})^T$ , 由特征向量组成  $m$  个新的指标变量

[illegible]

式中  $y_1$  是第1主成分,  $y_2$  是第2主成分,  $\cdots$ ,  $y_m$  是第  $m$  主成分。

D、选择 $p$  ( $p \leq m$ ) 个主成分, 计算综合评价值

① 计算特征值  $\lambda_j (j=1, 2, \dots, m)$  的信息贡献率和累积贡献率。称

$$b_j = \frac{\lambda_j}{\sum_{k=1}^m \lambda_k} \quad (j=1,2,\cdots,m) \quad (10)$$

为主成分  $y_i$  的信息贡献率;

$$\alpha_p = \frac{\sum_{k=1}^p \lambda_k}{\sum_{k=1}^m \lambda_k} \quad (11)$$

为主成分  $y_1, y_2, \dots, y_p$  的累积贡献率, 当  $\alpha_p$  接近于1 (  $\alpha_p = 0.85, 0.90, 0.95$  ) 时,

则选择前 $p$ 个指标变量  $y_1, y_2, \dots, y_p$  作为 $p$ 个主成分, 代替原来 $m$ 个指标变量, 从而

可对 $p$ 个主成分进行综合分析。

### ② 计算综合得分

$$Z = \sum_{j=1}^p b_j y_j \quad (12)$$

其中 $b_j$ 为第 $j$ 个主成分的信息贡献率,根据综合得分值就可进行评价。

### (3) 主成分分析法的优点

- ① 消除评价指标之间的相关影响。主成分分析在对原指标变量进行变换后形成了彼此相互独立的主成分，而且实践证明指标间相关程度越高，主成分分析效果越好。
- ② 减少指标选择的工作量。对于其他评价方法，由于难以消除评价指标间的相关影响，选择指标时要花费不少精力，而主成分分析可以消除这种相关影响，所以在指标选择上相对容易些[5, 6]。

#### (4) 基于主成分分析法的综合评价

定性考察反映城市表层土壤的五个功能区八种重金属元素评价指标，可以看出，某些指标之间可能存在较强的相关性。如果直接用八种重金属元素指标进行综合评价，必然造成信息的重叠，影响评价结果的客观性。主成分分析方法可以把多个指标转化为少数几个不相关的综合指标，因此，可以考虑利用主成分进行综合评价。

利用MATLAB软件对八种元素进行主成分分析，相关系数矩阵的前几个特征根及其贡献率如表5。

表5 主成分分析结果

序号	特征根	贡献率	累计贡献率
1	3.5595	44.49	44.49
2	1.1504	14.38	58.87
3	0.9654	12.07	70.94
4	0.7679	9.6	80.54
5	0.5774	7.22	87.76
6	0.4321	5.4	93.16
7	0.3015	3.77	96.93
8	0.2457	3.07	100

选取前四个主成份进行综合评价，得前四个特征根对应的特征向量见表6。

表6 标准化变量的前4个主成分对应的特征向量

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
第1特征向量	0.2254	0.3767	0.3896	0.4009	0.2165	0.3831	0.4049	0.3704
第2特征向量	-0.1858	0.2627	-0.4144	0.116	0.6273	-0.4801	0.2935	-0.0348
第3特征向量	-0.6936	-0.2874	0.3084	0.3718	0.3033	0.1928	-0.2411	-0.1255
第4特征向量	-0.6284	0.3672	0.0528	-0.1568	-0.5126	-0.1562	0.2828	0.2751

由此可得4个主成分分别为：

$$y_1 = 0.2254\tilde{x}_1 + 0.3767\tilde{x}_2 + \cdots + 0.3704\tilde{x}_8 \quad (13)$$

$$y_2 = -0.1858\tilde{x}_1 + 0.2627\tilde{x}_2 + \cdots - 0.0348\tilde{x}_8 \quad (14)$$

$$y_3 = -0.6936\tilde{x}_1 - 0.2874\tilde{x}_2 + \cdots - 0.1255\tilde{x}_8 \quad (15)$$

$$y_4 = -0.6284\tilde{x}_1 + 0.3672\tilde{x}_2 + \cdots + 0.2751\tilde{x}_8 \quad (16)$$

把各功能区原始八个重金属元素指标的标准化数据代入四个主成分的表达式，就可以得到各地区的四个主成分值。

分别以四个主成分的贡献率为权重，构建主成分综合评价模型：

$$Z = 0.35595y_1 + 0.11504y_2 + 0.09654y_3 + 0.07679y_4 \quad (17)$$

#### (4) 结论

从表5、6知道第1特征向量的贡献率为44.49%，在Cr、Cu、Ni、Pb的含量上均有较高的正载荷。而Cu主要来自于工业区、主干道路区、生活区，Pb主要来自与工业区，可知第1特征向量代表着工业区的重金属污染。第2特征向量的贡献率为14.38%，在Hg的含量上有较高的正载荷。而Hg主要来自于工业区、主干道路区，可知第1特征向量代表着工业区和主干道路区的重金属污染。第3特征向量的贡献率为12.07%，在Cu的含量上有较高的正载荷。而Cu主要来自于工业区、主干道路区，可知第1特征向量代表着工业区和主干道路区的重金属污染。第4特征向量的贡献率为9.6%，在Cd的含量上有较高的正载荷。而Cd主要来自于工业区、主干道路区，可知第1特征向量代表着工业区和主干道路区的重金属污染。

从上面的分析可知，重金属污染的主要来源为工业区，其次是主干道区，生活区也存在着重金属的污染。对于RDS重金属来源已达成共识：Pb主要来自于汽车燃料的燃烧，Zn源于汽车轮胎老化磨损、车体的磨损及冶金工业等；Cu、Cr和Cd来自电子，冶金工业以及工业废料[5]。工业活动所排放的重金属一方面赋存在烟尘上，以气溶胶的形式进入大气，经过干湿沉降进入土壤；另一方面，工业活动所产生的废渣是重金属的重要载体，尤其是一些金属冶炼厂，废渣中的重金属含量极高，无处理堆放或直接混入土壤，对土壤环境造成潜在危害。因此，在城市土壤中，工矿业周围土壤重金属污染一般较为显著。

此外，随着城市化发展和旧城区改造，大量的污染企业搬出城区，原有的土地使用性质发生改变。城市中已搬迁的污染企业用地成为城市土壤重金属污染的突出问题，如一些冶金行业、电镀行业及大型企业中的电镀工艺等，可以造成较为严重的土壤重金属污染[7]。城市是人口的主要聚集区，同时也集中了大量的工矿企业，其产生的大量废弃物经常未经处理随意堆放，其中的重金属元素向四周环境扩散，对城市土壤环境造成了污染。同时，这些堆放的废弃物在雨水的淋洗下会向土壤释放其有效态部分，使得重金属元素的迁移能力增强，增加了对地下水的危害[8]。因此，城市垃圾堆放场和填埋场成了重金属污染的潜在来源。有关城市生活垃圾不同组分中重金属的主要来源，很多学者作了大量的研究工作，比较一致的结果是：在各种垃圾组分中，尘土的重金属含量最高，塑料中的Cd、Pb，报纸中的Cd、Cr、Cu，电池中的Hg、Zn元素的含量高于其他垃圾组分相应元素的含量[9]。

综上所述，可以得出生活区重金属污染主要来源于生活垃圾，比如塑料中的Cd、Pb，报纸中的Cd、Cr、Cu，电池中的Hg、Zn元素；工业区重金属污染主要来源于工业废弃物的排放，比如Pb、Cd、Cu这些重金属元素；主干道路区重金属污染主要来源于汽车尾气排放、轮胎添加剂，比如Cu、Zn、Pb就主要来源于汽车尾气排放、轮胎添加剂中。所以，重金属污染的主要原因综合起来还是归结于人类活动的加剧，导致垃圾大量产生，交通污染严重，工业废弃物排放增多，从而导致名城市土壤重金属污染。

#### 5.3.1 问题（3）的分析

污染物在地下环境系统中的迁移、转化过程是复杂的物理、化学及生物综合作用的结果。重金属在土壤中的迁移规律与元素本身的化学特性、土壤理化性质、农作物种类等有关，并且会因各种污染元素数量和迁移速度的差异，在不同类型土壤剖面中的积

累状况不同。重金属污染源在重力作用下发生沿土壤深度方向的传播，并在毛细力作用下发生平面扩散运动，在短时间内形成小范围的高浓度污染，表层土壤往往是污染物浓度大大超过土壤颗粒的吸附量，过量的污染物就存在于土壤孔隙中。在分析金属污染物的传播特征，我们主要考虑的是污染源浓度随着时间在水平面上自由扩散，利用质量守恒定律和微元法，逐步得出指数型抛物线的传播扩散模型。

### 5.3.2 问题（3）的模型建立与求解

由于题目所给参数已经确认坐标，故以金属污染源位置作为相对坐标原点  $(0,0,0)$ ，仍以给定坐标作为  $X$ 、 $Y$  轴，以海拔高度为  $Z$  轴，建立空间坐标系如下图 11 所示，则污染源的相对位置坐标为  $O(0,0,0)$ 。

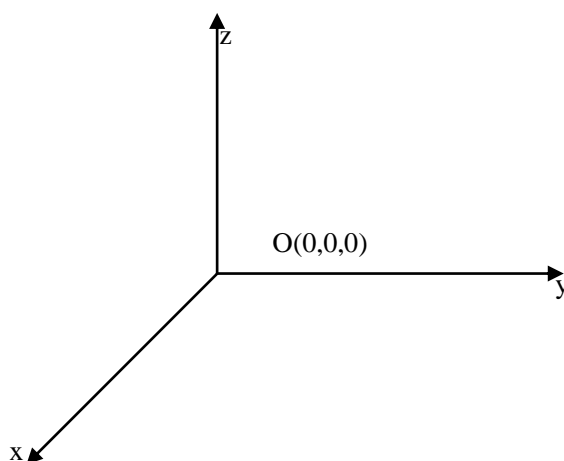


图 11 以源泄漏点为原点的空间坐标系示意图

将重金属从污染源的位置传播时刻记作  $t=0$ ，并记时刻  $t$  无穷空间中的任意一点  $(x, y, z)$  的金属污染物浓度为  $C(x, y, z, t)$ 。根据假设，由扩散定理：单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的扩散物质流量（扩散通量）与该面积处的浓度梯度成正比，得：

$$\vec{q} = -\delta_i \cdot \text{grad}C \quad (18)$$

$\delta_i (i = x, y, z)$  是扩散系数， $\text{grad}$  表示梯度，负号表示由浓度高向浓度低的地方扩散。

先考察空间域  $\Omega$ ，其体积为  $V$ ，包围  $\Omega$  的曲面为  $S$ ， $S$  为一规则的球面， $S$  外法线向量为  $\vec{n} = (-\frac{x}{z}, -\frac{y}{z}, 1)$ 。

则在  $(t, t + \Delta t)$  内通过  $\Omega$  的流量为：

$$Q_1 = \int_t^{t+\Delta t} \iint_S \vec{q} \cdot \vec{n} d\sigma dt$$

而  $\Omega$  内金属污染物的增量为

$$Q_2 = \iiint_V [C(x, y, z, t + \Delta t) - C(x, y, z, t)] dV$$

从泄漏源泄漏的金属污染物的总量为：

$$Q_0 = \int_t^{t+\Delta t} \iiint_{\Omega} p_0 dV dt \quad (19)$$

根据质量守恒定律和连续性原理，单位时间内通过所选曲面  $S$  的向外扩散的金属污

染物与  $S$  曲面内金属污染物增量之和，等于泄漏源在单位时间内向外泄漏的金属污染物的总量。有：

$$Q_0 = Q_1 + Q_2 \quad (20)$$

$$\text{即, } \iiint_V [C(x, y, z, t + \Delta t) - C(x, y, z, t)] dV + \int_t^{t+\Delta t} \iint_S \vec{q} \cdot \vec{n} d\sigma dt = \int_t^{t+\Delta t} \iiint_\Omega p_0 dV dt \quad (21)$$

又根据曲面积分的 Gauss 公式：

$$\iint_S \vec{q} \cdot \vec{n} d\sigma = \iiint_V \text{div} \vec{q} dV \quad (\text{其中 } \text{div} \text{ 是散度记号}) \quad (22)$$

$$\therefore \iiint_V \left[ \frac{C(x, y, z, t + \Delta t) - C(x, y, z, t)}{\Delta t} \cdot \Delta t \right] dV + \int_t^{t+\Delta t} \iiint_V \text{div} \vec{q} dV dt = \int_t^{t+\Delta t} \iiint_\Omega p_0 dV dt$$

$$\therefore \frac{\partial C}{\partial t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{C(x, y, z, t + \Delta t) - C(x, y, z, t)}{\Delta t} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\int_t^{t+\Delta t} k \text{div}(\text{grad} C) dt}{\Delta t}$$

$$\text{由以上两式得: } \iiint_V \left[ \frac{\partial C}{\partial t} \right] dV \cdot \Delta t + \iiint_V \text{div} \vec{q} dV \cdot \Delta t = \iiint_\Omega p_0 dV \cdot \Delta t$$

即为：

$$\iiint_V \left[ \frac{\partial C}{\partial t} \right] dV + \iiint_V \text{div} \vec{q} dV = p_0 \quad (23)$$

根据扩散第二定律得：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \delta_x \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \delta_y \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \delta_z \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + p_0 \quad (24)$$

解得：

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{(4\pi\delta_1 t)^{3/2}} e^{-\frac{k(x^2+y^2)}{4\delta_1 t}} \quad (25)$$

这个结果表明，对于任意时刻  $t$  金属污染物浓度  $C$  的等值面是抛物面  $-k(x^2 + y^2) = z$ ，并且随着抛物面  $x, y$  的增加  $C$  的值是连续减少的；当  $x, y \rightarrow \infty$  或  $t \rightarrow \infty$  时  $C(x, y, z, t) \rightarrow 0$ 。

上述模型仅是一个最理想化的预测浓度模型，因为它将环境视为水平面，没有考虑高度的影响和纵向的迁移。

根据上述重金属的传播特性模型，并分析附表 1 和附表 2 的数据值，结合第一问得等高线的分析方法，我们可以综合分析出污染源的位置。在处理数据时，我们明显看出有一些点的金属浓度与其他的浓度值不同，特别是 Hg 的最高浓度分布的那四个点，与其他位置的 Hg 浓度存在数量级的差别，运用概率的数理统计分析和整理方法，可知其为不正常点。剔除这几组不正常值，再用类似的方法分析其他的污染物，从而可以得到处理了的数据，在上述传播特征模型的基础上，分析出污染源的位置如表 7 所示。

表7 不同重金属污染源的位置分布

元素名称	X (m)	Y (m)	海拔 (m)	浓度	功能区
As (μg/g)	12696	3024	27	23.72	4
	18134	10046	41	30.13	4
Cd (ng/g)	21439	3692	45	1619.80	4
Cr (μg/g)	4592	4603	6	744.46	1
Cu (μg/g)	1647	2728	6	744.46	1
	10700	8184	50	277.82	4
Hg (ng/g)	6869	7286	18	1900	4
	8629	12086	1	1801	2
	22304	10527	40	1714.29	4
Pb (μg/g)	1647	2728	6	434.80	2
	4777	4897	8	472.48	1
Zn (μg/g)	9328	4311	24	2893.47	1
	13797	9621	18	1760.82	4

表中数据表明，本城区的污染主要是由于工业区、交通区和生活区的污染造成。污染源所在点即为该重金属浓度较高的点，一般为最高点和次高点为污染源。因为污染源处在不同的位置，而其受重力等传播特征的影响，会在传播中发生扩散、降解等物理化学反应，其浓度在污染源的周围呈指数函数形式快速降低，形成较强的梯度差。传播的存在使城区的重金属污染物在其他非污染源点也出现了较高的浓度，从而出现局部的轻度污染。

### 5.3.3 问题（3）的模型优化

#### （1）对流作用的表达

对流引起的金属污染物溶质通量与污染源周围的土壤水分通量和水的浓度有关，可由下式表示：

$$J_c = qc \quad (26)$$

式中： $J_c$ —溶质的对流通量（密度）， $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。它表示单位时间、单位面积土壤上由于对流作用所通过溶质的质量或物质的量。

$q$ —水通量（密度），它表示单位时间通过单位面积（垂流方向）的水量；

$c$ —溶质浓度， $\text{mol}/\text{m}^3$  或  $\text{kg}/\text{m}^3$

如果用孔隙流速  $v$  和含水率  $\theta$  来表示，即：

$$J_c = v\theta c \quad (27)$$

式中： $v$ —平均孔隙流速， $\text{m}/\text{s}$ ，值得是含水空隙中的水的平均流速，即单位时间内通过土壤的直线长度，不考虑由孔隙形状而带来所经历的有效孔隙度。

$\theta$ —体积含水率， $\text{m}/\text{m}^3$  因为是饱和流， $\theta$  即为土壤的有效孔隙度。

#### （2）水动力弥散作用的表达

金属分子扩散时由溶液（或该组分成分）的浓度梯度引起的，在自由溶液中，分子



扩散服从 Fick 第一定律即：

$$J_s = -D'_s \frac{dc}{dx} \quad (28)$$

式中：  $J_s$  —溶质扩散通量， $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ s})$

$\frac{dc}{dx}$  —浓度梯度；

$D'_s$  —溶质的有效扩散系数， $\text{m}^2/\text{s}$  它一般小于该溶质在纯水中的扩散系  $D_0$ 。

1991 年 Jury 给出了它们之间的关系式：

$$D'_s = D_0 \theta T(\theta) = D_0 \frac{\theta^{10/3}}{n^2} \quad (29)$$

式中：  $D_0$  —溶质在纯水中的扩散系数；

$T(\theta)$  —弯曲因子；

$n$  —空隙率。

通过多次实验研究，1982 年 Bressler 等提出了经验公式：

$$D'_s = D_0 a e^{b\theta} \quad (30)$$

式中：  $a$ 、 $b$  参数一般为  $b=10$ ， $a=0.005 \sim 0.001$  (沙壤土/粘土)，适用土壤水压分别为  $0.03 \sim 1.5 \text{ MPa}$ 。

实验证明，机械弥散方程也服从于 Fick 定律，即：

$$J_h = -\theta D_h \frac{dc}{dx} \quad (31)$$

式中：  $J_h$  —溶质的机械弥散通量， $(\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}))$ ；

$D_h$  —机械弥散系数，为平均孔隙流速的函数。一般情况下，

$$D_h = \alpha v^n$$

式中：  $n$  —经验因子，一般可近似取 1；

$\alpha$  —弥散率或弥散度，它可视为土壤不均一性的尺度，根据所研究问题对象不同，田间的  $\alpha$  要比实验室所得的  $\alpha$  要大 1 到 3 个数量级。

将上述影响采用适当方法加入传播扩散特征模型中，对其进行实际地貌、土质影响因素的考略，可以优化刚开始的理想模型状态，扩大模型适用范围。

#### 5.4. 问题（4）的模型建立与求解

上述模型采用等高线的思想方法分析问题，将金属浓度投影在  $xOy$  面，各金属在平面上的分布密集度通过线条的密度和颜色体现，使观察和分析直观形象，便于统计和定性分析。对于分析该城区内不同区域重金属的污染程度，采用 Muller 指数和尼梅罗综合指数法分别进行计算与分析，Muller 指数法可以求出该城不同生态功能区表层土壤重

金属 Muller 指数评价,从而可以分析出各功能区哪一种元素污染更严重,基本能得出各功能区的污染严重程度。为更加确定各功能区的污染严重程度,我们又应用了梅罗综合指数法,计算求出了各功能区的污染严重程度,从而验证了 Muller 指数得出的结果。对于问题(2)我们采用了主成分分析法,主成分分析在对原指标变量进行变换后形成了彼此相互独立的主成分,消除了评价指标之间的相关影响。主成分分析法还可以减少指标选择的工作量,从而使运算更加的容易。但模型的建立是在忽略高度的  $xOy$  的投影面上,没有考虑地貌、土壤、气候等的影响,考虑的因素并不全面,存在各方面的误差。

为更好地研究城市地质环境的演变模式,还应收集地形、土质、气候等各方面的信息,这些信息可以帮助我们有效的分析传播中所受的阻力和流动方向,在传播过程中的沉积和物理、化学降解作用,扩散系数的确定也是模型的成立和正确的必要条件。

扩散参数  $\delta y, \delta z$ : 是表示扩散范围及速率大小的特征量,也即正态分布函数的标准差,应用较多的计算方法是由帕斯奎尔(Pasquill)和吉福特(Gifford)提出的扩散参数估算方法,也称为 P-G 扩散曲线,我国 GB3840-91《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》采用如下经验公式确定扩散参数  $\delta y, \delta z$ :

$$\delta y = \gamma_1 x^{\alpha_1} \text{ 及 } \delta z = \gamma_2 x^{\alpha_2} \quad (32)$$

)

式中,  $\gamma_1$ 、 $\alpha_1$ 、 $\gamma_2$  及  $\alpha_2$  称为扩散系数。这些系数由实验确定,在一个相当长的  $x$  距离内为常数,可从 GB3840-91 的表中查取。

带源汇项的对流弥散方程:根据质量守恒原理,将相应的源汇项  $I$  加入即可,而水动力弥散方程的基本形式不变,此时水动力弥散方程为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta c}{\partial t} = & \theta D_{xx} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \theta D_{yy} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \theta D_{xy} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \theta D_{yx} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) \\ & - \theta \frac{\partial}{\partial x} (cv_x) - \theta \frac{\partial}{\partial y} (cv_y) + I \end{aligned} \quad (33)$$

## 6、模型的评价

### 6.1 模型的优点

(1) 采用等高线的思想方法分析问题,将金属浓度投影在  $xOy$  面,各金属在平面上的分布密集度通过线条的密度和颜色体现,使观察和分析直观形象,便于统计和定性分析。

(2) 对于分析该城区内不同区域重金属的污染程度,我们采用了 Muller 指数和尼梅罗综合指数法分别进行计算与分析,Muller 指数法可以求出该城不同生态功能区表层土壤重金属 Muller 指数评价,从而可以分析出各功能区哪一种元素污染更严重,基本能得出各功能区的污染严重程度。为更加确定各功能区的污染严重程度,我们又应用了梅罗综合指数法,计算求出了各功能区的污染严重程度,从而验证了 Muller 指数得出的结果。

(3) 对于问题(2)我们采用了主成分分析法,主成分分析在对原指标变量进行变换后形成了彼此相互独立的主成分,消除了评价指标之间的相关影响。主成分分析法还可以减少指标选择的工作量,从而使运算更加的容易。

(4) 在建模时首先考虑最简单的平面影响关系建立基础模型,在此基础上对模型添加限制条件,单独分析后再叠加逐步优化模型,最后形成接近实际的求解模型。

### 6.2 模型的缺点

模型的建立是在忽略高度的  $xOy$  的投影面上, 考虑的因素并不全面, 存在各方面的误差。

## 参考文献

- [1] 陈秀玲, 张文开, 李明辉, 李志忠, 中国土壤重金属污染研究简述, 第 2 卷第 6 期: 8-10, 2009 年 12 月。
- [2] 钱翌, 赵世刚, 青岛市不同生态功能区表层土壤重金属污染初步评价, 中国农学通报, 2009-2636: 2010, 26(9): 352-356。
- [3] 徐燕, 李淑芹, 郭书海, 李凤梅, 刘婉婷, 土壤重金属污染评价方法的比较, 0517—6611(2008)11-04615-03: 1-1, 2005。
- [4] 蔡龙炎, 基于主成分分析法的泉州湾表层沉积物中重金属污染可能来源分析, 第29卷第3期: 326-329, 2010年8月。
- [5] 李玉, 俞志明, 宋秀贤, 运用主成分分析(PCA)评价海洋沉积物中重金属污染来源, 环境科学, 2006, 27(1): 137-141。
- [6] 李艳双, 曾珍香, 张闽, 等, 主成分分析法在多指标综合评价方法中的应用, 河北工业大学学报, 1999, 28(1): 94-97。
- [7] 史贵涛, 陈振楼, 李海雯, 王利, 许世远, 城市土壤重金属污染研究现状与趋势, 第 18 卷第 6 期: 9-10, 2006 年 12 月。
- [8] 张辉, 马东升, 城市生活垃圾向土壤释放重金属研究, 环境化学, 2001, 20(I): 43—47。
- [9] 杨淑英, 刘晓红, 张增强, 曾现来, 饶乐, 杨凌城市生活垃圾中重金属元素的污染特性分析农业环境科学学报2005, 24(1): 152
- [10] 孙学彬, PAM在土壤环境中迁移转化行为的模拟研究, 大庆石油学院本科毕业设计, 2009
- [11] <http://www.cngspw.com/vbooks/ShowSubject.asp?SubjectID=3838>, 2011-9-10

## 附录

程序 1:

```
nx=linspace(min(x),max(x),100);
ny=linspace(min(y),max(y),100);
[xx,yy]=meshgrid(nx,ny);
zcc=griddata(x,y,z,xx,yy,'v4');
A=contour(xx,yy,zcc,16,'s');
xlabel('X(m)')
ylabel('Y(m)')
title('As元素的空间分布');
```

程序 2:

```
nx=linspace(min(x),max(x),100);
ny=linspace(min(y),max(y),100);
[xx,yy]=meshgrid(nx,ny);
zcc=griddata(x,y,z,xx,yy,'v4');
```

```
A=contour(xx,yy,zcc,16,'s');
xlabel('X (m) ')
ylabel('Y (m) ')
title('Cd元素的空间分布');
```

程序 3:

```
nx=linspace(min(x),max(x),100);
ny=linspace(min(y),max(y),100);
[xx,yy]=meshgrid(nx,ny);
zcc=griddata(x,y,z,xx,yy,'v4');
A=contour(xx,yy,zcc,16,'s');
xlabel('X (m) ')
ylabel('Y (m) ')
title('Cr元素的空间分布');
```

程序 4:

```
nx=linspace(min(x),max(x),100);
ny=linspace(min(y),max(y),100);
[xx,yy]=meshgrid(nx,ny);
zcc=griddata(x,y,z,xx,yy,'v4');
A=contour(xx,yy,zcc,16,'s');
xlabel('X (m) ')
ylabel('Y (m) ')
title('Cu元素的空间分布');
```

程序 5:

```
nx=linspace(min(x),max(x),100);
ny=linspace(min(y),max(y),100);
[xx,yy]=meshgrid(nx,ny);
zcc=griddata(x,y,z,xx,yy,'v4');
A=contour(xx,yy,zcc,16,'s');
xlabel('X (m) ')
ylabel('Y (m) ')
title('Hg元素的空间分布');
```

程序 6:

```
nx=linspace(min(x),max(x),100);
ny=linspace(min(y),max(y),100);
[xx,yy]=meshgrid(nx,ny);
zcc=griddata(x,y,z,xx,yy,'v4');
A=contour(xx,yy,zcc,16,'s');
xlabel('X (m) ')
ylabel('Y (m) ')
title('Ni元素的空间分布');
```

程序 7:

```
nx=linspace(min(x),max(x),100);
ny=linspace(min(y),max(y),100);
[xx,yy]=meshgrid(nx,ny);
zcc=griddata(x,y,z,xx,yy,'v4');
A=contour(xx,yy,zcc,16,'s');
xlabel('X (m) ')
ylabel('Y (m) ')
title('Pb元素的空间分布');
```

程序 8:

```
nx=linspace(min(x),max(x),100);
ny=linspace(min(y),max(y),100);
[xx,yy]=meshgrid(nx,ny);
zcc=griddata(x,y,z,xx,yy,'v4');
A=contour(xx,yy,zcc,16,'s');
xlabel('X (m) ')
ylabel('Y (m) ')
title('Zn元素的空间分布');
```

程序 9:

```
xx=zscore(x)
[r,p]=corrcoef(xx)
[V,D]=eig(r)
```