



Doctoral Thesis

## Geostatistical analysis of regional soil contamination by heavy metals

**Author(s):**

Meuli, Reto Giulio

**Publication Date:**

1997

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001761161> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Geostatistical Analysis  
of Regional Soil Contamination  
by Heavy Metals

A dissertation submitted to the  
Swiss Federal Institute of Technology Zürich  
for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by

Reto Giulio Meuli  
dipl. phil. II, University of Zürich  
born February 17, 1960  
citizen of Castasegna GR

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Rainer Schulin, examiner  
Prof. Dr. Richard Webster, co-examiner



# Kurzfassung

Ausgelöst durch menschliche Aktivitäten hat sich die Freisetzung von Schwermetallen in die Umwelt in den letzten Jahrzehnten gegenüber der vorindustriellen Zeit vervielfacht. Als Folge davon werden heute in gewissen Gebieten Schwermetallkonzentrationen im Oberboden gemessen, die zu Ertragseinbussen in der Landwirtschaft führen können und die langfristig die Fruchtbarkeit und damit die multifunktionale Nutzung des Bodens gefährden.

In Regionen mit Verdacht auf erhöhte Konzentrationen im Oberboden muss mittels Bodenuntersuchungen die aktuelle Belastung erfasst werden. Die Ergebnisse werden häufig in Form von Karten dargestellt. Damit für jeden Ort eine lokale Vorhersage gemacht werden kann, muss zwischen den einzelnen Probenahmeorten interpoliert werden. Dazu eignen sich die aus dem Bergbau stammenden Methoden der Geostatistik, da diese Methoden erwartungstreue Schätzwerte mit minimalem und bekanntem Vorhersagefehler liefern. Trotzdem stellt sich die Frage, ob die Vertrauenswürdigkeit solcher Untersuchungen den an sie gestellten Anforderungen genügen und wie die Zuverlässigkeit sichergestellt werden kann. Um diese Frage zu beantworten wurden 299 Bodenproben aus einem 10 km<sup>2</sup> grossen Gebiet im zürcherischen Furttal gezogen und die Resultate dieser Untersuchung mit einer bereits zuvor erstellten verglichen.

Ziel dieser Arbeit war es die Vertrauenswürdigkeit solcher auf geostatistischen Methoden basierenden Bodenuntersuchungen auf regionaler Skala zu testen und ihre Eignung zur Erfassung und kartographischen Darstellung des Belastungszustandes des Oberbodens durch Schwermetalle zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die Reproduzierbarkeit von Teilschritten untersucht und auf ihre Relevanz in Bezug auf die Gesamtuntersuchung geprüft. Soweit mir bekannt ist, wurden diese Aspekte bisher nicht untersucht.

Einzelne Schritte der Feld- und Laborarbeiten wurden wiederholt und varianzanalytisch ausgewertet. Die resultierenden Varianzkomponenten wurden mit den auf regionaler Skala geschätzten Werten verglichen und damit die relevanten Fehlerquellen ermittelt. Die Resultate lassen die Folgerung zu, dass

bei Einhaltung der guten Laborpraxis die Laborfehler im Vergleich zur räumlichen Variation im Untersuchungsgebiet unbedeutend sind. Letztere erwiesen sich als der dominante Faktor. Für Kupfer und Zink wurden bereits über 2 m etwa 10% bzw. 13% der Gesamtvarianz gemessen. Variabilität auf dieser Skala muss in regionalen Bodenuntersuchungen als "Störfaktor" betrachtet werden und eine bewährte Methode diesen Anteil an der Gesamtvarianz zu reduzieren besteht im Herstellen von Mischproben, bestehend aus verschiedenen Einzelnstichen, die innerhalb von ein paar Quadratmetern gezogen werden.

Die beiden unabhängigen Datensätze im Furttal ermöglichten die Reproduzierbarkeit zu beurteilen und darüber hinaus die Kupfer- und Zink-Werte der einen Untersuchung mit Hilfe der andern vorherzusagen. Mittels Block-Kriging wurden die Schwermetallgehalte von 1-ha grossen Blöcken geschätzt. Der Vergleich zeigte eine gute allgemeine Übereinstimmung, die Karten unterschieden sich aber im Detail markant. Die grössten Unterschiede wurden auf Flächen gefunden, bei denen aufgrund von nachträglichen Untersuchungen der Verdacht auf wiederholten Fungizid- und Klärschlammeneinsatz besteht. Bodenuntersuchungen auf regionaler Skala sind nicht beabsichtigt und folglich auch nicht geeignet die Bodenverschmutzung von solch kleinen, wenige Quadratmeter umfassenden Verunreinigungen vorherzusagen.

Zur weiteren Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden die Werte des einen Datensatzes mit Hilfe der Daten und Variogramme des andern Datensatzes vorhergesagt und die Güte der Vorhersage quantifiziert, indem ein 95%-Toleranzintervall um jede Vorhersage konstruiert wurde. Für Kupfer lagen nur 85%, für Zink 92% innerhalb des Intervalls, d.h. in beiden Fällen wurde die vorhandene Variabilität durch die Kriging-Varianz unterschätzt. Wie die Analyse von Subregionen zeigte, litt die erste Untersuchung sowohl unter dem unrepräsentativen Verdichtungsgebiet, als auch darunter, dass eine ganze Reihe darin entnommener Proben in derselben Parzelle gezogen wurden. Daraus resultierte ein systematischer Fehler bei der Schätzung der kleinräumigen Variabilität.

Die Abhängigkeit von lokalen Vorhersagen von der Güte der Variogrammschätzung und der Dichte der Daten für das Krigingverfahren wurden getrennt untersucht. Die Resultate lassen den Schluss zu, dass die Dichte der Stützwerte einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Vorhersage ausübt. Insbesondere die Vorhersage von tiefen und hohen Konzentrationen konnte durch die Erhöhung der Dichte markant verbessert werden. Bei der schrittweisen Addition von 50 Werten erwies sich für Kupfer in dieser Untersuchung ein Datensatz von 221 Proben als optimal im Hinblick auf Aufwand und Qualität der lokalen Vorhersage. Die Anzahl Daten für die Schätzung

des Variogrammes übte dagegen einen zu vernachlässigenden Einfluss auf die Genauigkeit der Vorhersage aus. In Bezug auf den systematischen Fehler und den quadrierten systematischen Fehler konnte bei einer Datengrundlage von 271 gegenüber 121 Daten keine Verbesserung festgestellt werden.

Die Untersuchungen zeigten, dass die Schwermetallkonzentrationen im Oberboden durch die Intensität der landwirtschaftlichen Hilfsstoffanwendungen mitgeprägt wurden. Im allgemeinen werden im Furttal Ackerstandorte intensiver gedüngt als Dauerwiesen und im Wald darf in der Schweiz kein Dünger eingesetzt werden. Dadurch liessen sich drei Straten unterscheiden von denen erwartet wird, dass die Streuung innerhalb eines Stratum geringer ist als zwischen den Straten. Tatsächlich verbesserte diese Stratifizierung die Vorhersage für Kupfer.

Im Konzept der "regionalisierten Variablen" ist eine Bodenuntersuchung eine Realisierung des Zufallprozesses und aufgrund einer einzelnen Realisierung können keine Rückschlüsse über die Fluktuation der Variogrammparameter bei gegebenem Probenahmeschema gezogen werden. Mit Hilfe einer stochastischen Simulation wurden für drei Probenahmeschemata die Streuung der Variogrammparameter untersucht. Zwei Schemata wurden in Anlehnung an die beiden Furttaluntersuchungen festgelegt, das dritte basiert auf einem quadratischen Gitter. Die Resultate lassen den Schluss zu, dass die Anhäufung von Probenahmepunkten in einem Teilgebiet für die Schätzung der Variogrammparameter am wenigsten geeignet ist. Die Beschränkung der Verdichtung auf eine (kleine) Teilregion führte zu grossen Fluktuationen und zu erheblichen systematischen Fehlern. Die besten Resultate, insbesondere für die Schätzung des Klumpeneffektes, wurden durch die geschachtelte Probenahme erreicht.

Mittels der Daten einer parallel durchgeführten Studie im Jura konnte die Übertragbarkeit der räumlichen Struktur von einer Region in eine andere von ähnlicher Grösse überprüft werden. Für alle untersuchten Elemente ausser Zink wurden unterschiedliche Resultate gefunden. Während im Furttal alle Elemente eine kontinuierliche Zunahme der Varianz bis annähernd 2 km Distanz zeigten, wiesen die untersuchten Elemente im Jura einen steilen Anstieg über die ersten 150 m auf. Dabei wurde bereits ein grosser Teil der regionalen Varianz erfasst. Für grössere Distanzen wurde dagegen nur noch eine unbedeutende Zunahme festgestellt. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass in diesen beiden Regionen unterschiedliche physikalische Prozesse das räumliche Verteilungsmuster prägen. Dies bedeutet, dass es in der Regel nicht zweckmässig ist, die Ergebnisse einer Region unbesehen auf eine andere zu übertragen.

Im Hinblick auf einen optimalen Einsatz der Ressourcen sollten Bodenuntersuchungen auf regionaler Skala in Etappen geplant werden. In einem ersten Schritt muss die räumliche Struktur erkundet werden. Die zur Erfassung der kleinräumigen Variabilität benötigten Proben sollten zur Vermeidung von lokalen Anomalien über das gesamte Gebiet verteilt werden. Basierend auf einem geschachtelten Probenahmeschema wurden in der zweiten Furttal-Untersuchung in einer ersten Feldkampagne 135 Proben entnommen. Dadurch konnte sowohl die räumliche Struktur erfasst als auch eine ausreichende Basis zu Planung der nächsten Etappe sichergestellt werden. Die auf regionaler Skala störenden kleinräumigen Variabilitäten können gedämpft werden, indem mehrere Bodenproben auf einer wenigen Quadratmeter umfassenden Fläche entnommen und zu einer Mischprobe vereinigt werden. Die Reproduzierbarkeit der Laboranalytik muss durch interne und externe Qualitätskontrollen sichergestellt werden.

# Extended Abstract

The release of some heavy metals into the environment has increased several-fold since the pre-industrial period. As a consequence—in some regions—the concentrations of these potential toxins threaten the fertility and in turn the multifunctionality of the soil, and here the pollution status must be assessed by soil surveys to quantify the actual hazard and to provide maps for decision making. Based on the sample the concentrations of heavy metals are measured to provide a prediction for every location within each region studied. The interpolation between the sampling locations was done by methods originally developed for mining and known as geostatistics. These methods are attractive because they promise unbiased estimates with minimum and known variance. The questions remain, however, whether such investigations are sufficiently reliable and how much effort is required to make them so. To provide answers soil from 299 sampling sites was taken in a 10 km<sup>2</sup> region in the Furttal some 10 km North-west of Zürich, Switzerland, and the results compared with an earlier sampling consisting of 247.

The main goal of this work was to investigate factors on which the reliability of a geostatistically based soil survey at regional scale depends in order to test its suitability for mapping the status of soil pollution by heavy metals. I could discover little evidence that this had ever been done rigorously.

First, revisiting sampling locations in the field, the effects of sample preparation and laboratory analysis of heavy metals were investigated, and the resulting variation was compared to the spatial variation at regional scale. It was found that the errors in the laboratory were negligible in comparison with the variation in the region as a whole, provided the laboratory work included rigorous quality assurance methods.

Spatial variability turned out to be by far the largest source of variation. For Cu and Zn already 10% and 13% of the variance found within the region was captured over 2 m distances. Variability at this scale must be regarded as a 'nuisance' factor, and the only sensible way to reduce its proportion of the total variance is by bulking several samples taken within a few m<sup>2</sup>.

The two independent soil surveys in the Furttal enabled me to assess the reproducibility of soil surveys as well as to predict the values of one set by the other for two elements, Cu and Zn. Qualitative comparisons were done by making maps by kriging 1-ha blocks. In general the patterns were fairly similar, though there were considerable local differences. The most prominent differences were found around 'hot spots', places where large quantities of fungicide and sewage sludge seem likely to have been applied. Soil surveys at regional scale are not intended and also not suitable to predict pollution in such small areas of a few m<sup>2</sup>. Surveys were compared by predicting the values of the set of one survey from the data and variogram of the other. To rate the quality of the predictions the percentages falling within the 95% confidence interval were counted. For copper only 85%, and for zinc 92% lay within it. In both cases the actual variation was underestimated by the kriging variances. As the analysis of subregions showed, the first survey suffered from the unfortunate choice of the subregion for denser sampling and as it happened some of the closely spaced sampling points were chosen in the same parcel of land resulting in biased estimates of the spatial variation over short lags.

The dependence of the quality of local estimation on variogram and kriging support was tested separately. The findings suggest that the density of the data for kriging was important to obtain correct predictions. In particular the predictions of small and large concentrations were clearly improved by kriging on the support of 271 samples of the entire set compared to the 121 data provided by the smallest subset considered for the analysis. By stepwise addition of 50 observations a set consisting of 221 sample data was judged to be optimal with respect to effort and local prediction quality for Cu in this case study. The number of data used to estimate the variogram, however, seemed to be of minor importance. No improvement with respect to mean error and mean square error was obtained when estimating from 121 or 271 sample data.

The concentrations in the top soil of some of the metals were found to depend on the farming practice. In general arable land is fertilized more intensively than meadow in the Furttal, and in Swiss forests fertilizer application is prohibited. Hence three different strata were distinguished expecting that less variable concentrations occurred within each stratum than over all. This stratification by land use improved the predictions for Cu.

In terms of the theory of regionalized variables actual values in a survey represent just one realization of a stochastic process, and so no inference can be obtained from a sample about the fluctuation of the variogram parameters nor about the performances of different configurations. By means of a stochastic simulation three predefined sampling configurations were tested. Two of them



were like those actually used in the two Furtthal surveys, the third was a regular grid. The results suggest that clustering sampling locations for estimating the short-range variance is the least suitable. The clustered configuration turned out to give largest fluctuation and most prominent systematic error for the variogram parameters. Best results, especially for estimating the nugget variance, were found for the nested configuration.

To investigate the ability to transfer the outcomes of regional soil surveys from one region to another of same size the data of a parallel study done in the Swiss Jura were available. Different results for all elements analyzed were found except for zinc. Whereas in the Furtthal all elements displayed a steady increase in semivariances with increasing lag distances up to almost 2 km, a sharp increase over 150 m, already accounting for a large portion of the regional variance followed by a gradually increase thereafter was found in general in the Jura study. These results suggest that in these two regions different physical processes have operated resulting in distinct spatial structures. Sampling at 250 m turned out to be adequate in the Furtthal but would have missed most of the spatial structure in the Jura. Surveyors must be aware of this and it means that in general one cannot simply transfer the findings of one particular region to another.

To spend the money and time economically soil surveys at regional scale should be planned in steps that can follow one another subsequentially. First, the spatial structure has to be explored. For this purpose closely spaced sampling points should be spread over the whole area to assess the spatial variation of the entire region. In the second Furtthal survey, 135 sample data were taken according to a nested sampling scheme in a first field campaign. This captured the spatial structure and provided sufficient information for planning the next stage. To overcome the nuisance variation at a few m scale bulking soil samples representing the area of a few m<sup>2</sup> is strongly recommended. To ensure reproducible results internal and external quality controls in the laboratory are a needed.