ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΑΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΣΤΙΚΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΩΣ ΔΙΑΓΝΩΣΤΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Αργυράκη Α. και Χρυσοστομίδης Π.
Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιόπολη Ζωγράφου 15784 Αθήνα
e-mail: argyraki@geol.uoa.gr

Περίληψη

Η ετερογένεια του εδάφους ως προς το περιεχόμενο βαρέων μετάλλων είναι ο καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει το μέγεθος της αβεβαιότητας λόγω υπαίθριας δειγματοληψίας κατά τη μέτρηση συγκεντρώσεων. Αν και η εν λόγω ετερογένεια (ετερογένεια in situ) θεωρείται πρόβλημα από τους περισσότερους γεωχημικούς και καταβάλλεται προσπάθεια μείωσης της λαμβάνοντας σύνθετα δείγματα στο πεδίο, η εκτίμηση του μεγέθους της μπορεί να θεωρηθεί ότι παρέχει επιπλέον χρήσιμες πληροφορίες ως προς τη σύνθεση του εδάφους και τον τρόπο που αυτή ποικίλει ανάλογα με τη χωρική κλίμακα της έρευνας. Η in situ ετερογένεια προκύπτει επειδή κάθε χημικό στοιχείο συνήθως διαμοιράζεται ετερογενώς στο χώρο της δειγματοληψίας, λόγω των διαφορετικών τύπων ορυκτών ή άλλων στερεών φάσεων που το φιλοξενούν.
Η in situ ετερογένεια βαρέων μετάλλων (Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co) στο επιφανειακό έδαφος ποσοτικοποιήθηκε σε ένα αστικό πάρκο των Αθηνών, με συλλογή δειγμάτων σε διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ τους (2m, 25m, 50m, 400m) μετά από αφαίρεση του ποσοστού διακύμανσης που οφείλεται στη χημική ανάλυση. Η in situ ετερογένεια εκφράστηκε ως σχετική τυπική απόκλιση (RSD%). Με αυτόν τον τρόπο ξεπεράστηκε η επίδραση της αυξανόμενης τιμής της τυπικής απόκλισης (s) με αυξανόμενη συγκέντρωση του αναλύτη. Για όλα τα στοιχεία που εξετάστηκαν διαπιστώθηκε αύξηση της ετερογένειας με αύξηση της απόστασης. Ωστόσο, η ομάδα των στοιχείων που υποδηλώνουν γεωγενή προέλευση (Mn, Cr, Ni, Co) φαίνεται να παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές ετερογένειας από τα στοιχεία που υποδηλώνουν ανθρωπογενή προέλευση (Pb, Zn, Cu), μέχρι τα 25m. Από τα 50m και πάνω οι διαφορές αυτές μειώνονται.
Γενικά παρατηρήθηκε ότι η ετερογένεια διαφέρει για ένα στοιχείο μεταξύ διαφορετικών θέσεων, αλλά και μεταξύ στοιχείων εντός της ίδιας θέσης (διπλά δείγματα). Διαφαίνεται πως οι μετρήσεις για την ετερογένεια σχετίζονται με την πηγή προέλευσης των στοιχείων (π.χ., λιθογενής ή ανθρωπογενής) και τον τρόπο απόθεσής τους τουλάχιστον για τις ανθρωπογενείς πηγές.

Λέξεις-Κλειδιά: αβεβαιότητα δειγματοληψίας, ρύπανση εδάφους, γεωχημεία.

Abstract

Soil in situ heterogeneity with respect to heavy metal content is the primary factor affecting sampling uncertainty. Although classically considered to be a problem in measuring concentrations, in situ heterogeneity may provide additional, useful information on soil composition and its variability with spatial scale as it depends on the type of heavy metal hosting phases in soil and their distribution within the sampling target. Here, we present data of Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co concentrations in surface soil of a park area in Athens considering

samples collected 2m, 25m, 50m and 400m apart. The in situ heterogeneity expressed as relative standard deviation (%RSD) is calculated after removing the component of analytical variance. For all studied elements heterogeneity is increased with increasing distance. Furthermore, the geogenic group of elements (Mn, Cr, Ni, Co) has lower levels of heterogeneity at all studied distances that the elements of anthropogenic origin (Pb, Zn, Cu). We suggest that variation in heterogeneity between elements at the same site, may provide diagnostic information of the origin of the element, geogenic being less than anthropogenic.

Keywords: sampling uncertainty, soil contamination, geochemistry

1. Εισαγωγή

Οι πηγές αβεβαιότητας γεωχημικών μετρήσεων αφορούν τόσο τις διαδικασίες της χημικής ανάλυσης στο εργαστήριο όσο και τη διαδικασία λήψης του υπαίθριου δείγματος. Ερευνητικά δεδομένα έχουν δείξει ότι η αβεβαιότητα που προέρχεται από τη διαδικασία της υπαίθριας δειγματοληψίας κυριαρχεί σε σχέση με αυτή της χημικής ανάλυσης επί της συνολικής αβεβαιότητας της μέτρησης (Ramsey et al. 1995, Αργυράκη 2005). Οι αιτίες της αβεβαιότητας κατά το στάδιο της δειγματοληψίας εντοπίζονται αφ' ενός σε σφάλματα κατά την εφαρμογή του πρωτόκολλου λήψης των δειγμάτων αλλά κυρίως στην ετερογενή φύση του δειγματοληπτικού στόχου (in situ ετερογένεια).

Η in situ ετερογένεια προκύπτει διότι κάθε χημικό στοιχείο διαμοιράζεται συνήθως ετερογενώς στο χώρο της δειγματοληψίας, λόγω των διαφορετικών τύπων ορυκτών ή ανθρωπογενών φάσεων που το συγκρατούν (‘βασική’ ετερογένεια) και προκαλείται από τη μη τυχαία χωρική κατανομή κάθε ορυκτής φάσης (Gy 1992). Η in situ ετερογένεια, οποιουδήποτε τύπου, είναι συχνά διαφορετική σε κάθε χωρική κλίμακα με εύρος από μερικά μm έως km. Όταν το πλήθος των σημείων δειγματοληψίας είναι μεγάλο (>100), η συνήθης τεχνική που χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει την επί τόπου ετερογένεια σε μεγάλη κλίμακα στο πλαίσιο της γεωχημικής χαρτογράφησης, είναι η εκπόνηση του βαριογράμματος (variography). Στο βαριόγραμμα η διακύμανση της μέτρησης της συγκέντρωσης μοντελοποιείται ως συνάρτηση του μεγέθους της απόστασης μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας. Η τεχνική αυτή δεν μπορεί ωστόσο να χρησιμοποιηθεί όταν το πλήθος των δειγμάτων είναι μικρό, οπότε τα δεδομένα του βαριογράμματος δεν επαρκούν για τη μοντελοποίηση της σχέσης.

Μία εναλλακτική μέθοδος είχε προταθεί αρχικά από τους Taylor et al. (2005). Συγκεκριμένα σε μελέτη ρυπασμένου εδάφους ποσοτικοποιήθηκε η in situ ετερογένεια με συλλογή διπλών δειγμάτων σε διαφορετικές αποστάσεις μεταξύ τους μετά από αφαίρεση του ποσοστού διακύμανσης που οφείλεται στη χημική ανάλυση. Η in situ ετερογένεια εκφράστηκε ως σχετική τυπική απόκλιση (RSDsampl%) από τη συλλογή των διπλών δειγμάτων στην ύπαιθρο. Με αυτόν τον τρόπο ξεπεράστηκε η επίδραση της αυξανόμενης τιμής της τυπικής απόκλισης (s) με αυξανόμενη συγκέντρωση του αναλύτη. Παρατηρήθηκε πως η ετερογένεια διέφερε για ένα στοιχείο μεταξύ διαφορετικών θέσεων, αλλά και μεταξύ στοιχείων στην ίδια θέση (διπλά δείγματα). Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώθηκε και από άλλες εμπειρικές μελέτες (Argyraki and Petrakaki 2010, Ramsey et al. 2013). Γενικά, διαφαίνεται πως η εκτιμούμενη επιτόπου ετερογένεια σχετίζεται με την πηγή προέλευσης των στοιχείων (π.χ., γεωγενής ή ανθρωπογενής) και τον τρόπο απόθεσής τους τουλάχιστον για τις ανθρωπογενείς πηγές.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται νέα εμπειρικά δεδομένα από το αστικό περιβάλλον της Αθήνας και συγκεκριμένα από τους χώρους δύο Παιδικών Χαρών εντός του Πάρκου

Περιβαλλοντικής Ευαισθητοποίησης Αντώνης Τρίτσης στο Ίλιον. Η έρευνα επικεντρώθηκε στην μελέτη της in situ ετερογένειας του επιφανειακού εδάφους σε τέσσερεις χωρικές κλίμακες ως προς τα βαρέα μέταλλα Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co με στόχο τη διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης της μετρολογικής παραμέτρου της αβεβαιότητας ως διαγνωστικό παράγοντα της ανθρωπογενούς ή γεωγενούς προέλευσης των βαρέων μετάλλων.

2. Μεθοδολογία

2.1 Δειγματοληψία επιφανειακού εδάφους και χημική ανάλυση

Οι δύο Παιδικές Χαρές και τα αντίστοιχα σημεία δειγματοληψίας παρουσιάζονται στην Εικόνα 1. Η έκταση κάθε δειγματοληπτικού στόχου ήταν 5600 m^2 εντός των οποίων συλλέχθηκαν 16 δείγματα επιφανειακού εδάφους με βάση τετραγωνικό κάναβο ισοδιάστασης 25 m. Σε κάθε θέση δειγματοληψίας συλλέγονταν σύνθετο δείγμα από επιφάνεια εμβαδού 1 m^2 με ανάμειξη τριών επιφανειακών υποδειγμάτων. Τα δείγματα ελήφθησαν από βάθος 0–4 cm με τη βοήθεια γεωλογικού σφυριού και σέσουλας, μετά την απομάκρυνση φυτών και φύλλων από την επιφάνεια. Σε 8 τυχαία επιλεγμένες θέσεις δειγματοληψίας συλλέχθηκαν διπλά επιφανειακά δείγματα (Ramsey and Argyraki 1997, Ramsey and Elisson 2007), σε απόσταση 2 m από το αρχικό σημείο δειγματοληψίας, προς τυχαία κατεύθυνση. Η απόσταση αυτή αντιπροσωπεύει το πιθανό σφάλμα στην εκτίμηση της ακριβούς θέσης δειγματοληψίας.

Ακολούθησε ξήρανση, ομογενοποίηση, κοσκίνιση και μείωση της μάζας των δειγμάτων για την παρασκευή των τελικών αναλυτικών δοκιμίων μάζας 0.5 g και κοκκομετρίας <100μm τα οποία αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης μετά από εν θερμώ επίδραση 5 ml διαλύματος HCl- HNO_3 σε αναλογία 4:1. Η συγκεκριμένη μέθοδος διαλυτοποιεί Fe-Mn οξείδια, ανθρακικά και μερικά πυριτικά ορυκτά και αποδεσμεύει τα μέταλλα που είναι προσροφημένα στις επιφάνειες των αργιλικών ορυκτών. Η μέθοδος προσδιορίζει το ψευδο-ολικό περιεχόμενο των στοιχείων Pb, Zn, Cu, Mn, Cr, Ni, Co.

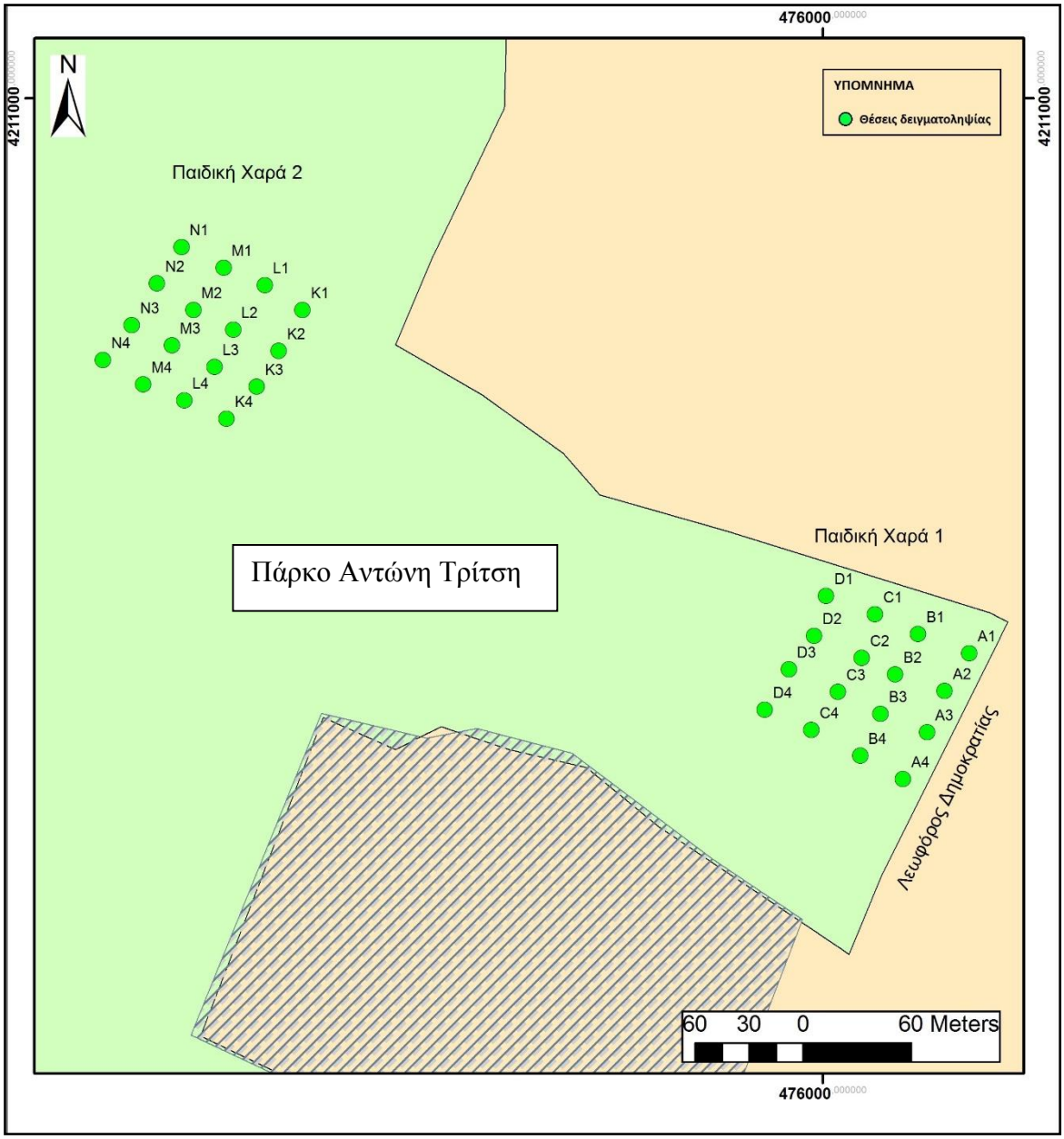
2.2 Υπολογισμός in situ ετερογένειας ως ποσοστό σχετικής τυπικής απόκλισης με βάση διπλά δείγματα

Στην παρούσα εργασία και για τα υπό μελέτη στοιχεία, υπολογίστηκαν οι τιμές της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD_{sampl}%) με βάση τις μετρούμενες συγκεντρώσεις στοιχείων εκλαμβάνοντας ως διπλά, ζεύγη δειγμάτων τα οποία απέχουν μεταξύ τους 2m, 25m, 50m και 400m. Αναλυτικότερα σε πρώτη φάση διπλά δείγματα σε απόσταση 2 m από τις θέσεις A3, B1, B4, C2, C3, D1, D3, D4, K2, K4, L1, L3, M1, M2, N3 (Εικόνα 1) χρησιμοποιήθηκαν σε συνδυασμό με διπλές αναλύσεις για το κάθε διπλό δείγμα, για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων. Η συγκεκριμένη πειραματική διάταξη επιτρέπει το διαχωρισμό της συνολικής διακύμανσης των τιμών συγκέντρωσης σε τρεις συνιστώσες: της χημικής ανάλυσης (s^2_{anal}), της δειγματοληψίας (s^2_{sampl}) και της γεωχημικής διασποράς ($s^2_{geochem}$) με εφαρμογή παραμετρικής ανάλυσης της διακύμανσης των τιμών, με χρήση του λογισμικού ROBAN v.1.01 το οποίο επιτρέπει τον υπολογισμό στιβαρών στατιστικών (AMC, 2012). Η συνολική διακύμανση εκφράζεται ως:

$$s^2_{total} = s^2_{anal} + s^2_{sampl} + s^2_{geochem} \qquad (1)$$

Από την σχέση (1) εύκολα διαχωρίζεται η συνιστώσα s^2_{sampl} για τις υπόλοιπες αποστάσεις διπλών δειγμάτων με δεδομένη κοινή συνιστώσα την s^2_{anal} εφ' όσον όλα τα δείγματα

αναλύθηκαν στην ίδια αναλυτική σειρά. Στη συνέχεια υπολογίζεται η τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSDsampl%) για τα υπό μελέτη στοιχεία και κάθε μία από τις τέσσερεις χωρικές κλίμακες παρατήρησης.



Εικόνα 1. Χάρτης δειγματοληψίας επιφανειακού εδάφους στο Πάρκο Αντώνης Τρίτσης, Ίλιον.

3. Αποτελέσματα- Συζήτηση

3.1 Επίπεδα συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Τα περιγραφικά στατιστικά των συγκεντρώσεων μετάλλων παρουσιάζονται σον Πίνακα 1 ο οποίος περιλαμβάνει μέσες τιμές από προηγούμενες σχετικές έρευνες στην Αθήνα. Συγκρίνοντας τις μέσες τιμές για τα μέταλλα που μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα με τις αντίστοιχες από τις εβδομήντα (N=70) παιδικές χαρές που μελετήθηκαν από τους Massas et al. (2010) γίνεται αντιληπτό πως αυτές της παρούσας έρευνας για το σύνολο των

μετάλλων είναι κατά πολύ μικρότερες από αυτές προηγούμενων ερευνών στην Αθήνα. Ακόμα και οι μέγιστες τιμές είναι κατά βάση μικρότερες.

Πίνακας 1: Περιγραφικά χαρακτηριστικά συγκεντρώσεων γεωχημικών παραμέτρων από τη χημική ανάλυση εδαφών στις Παιδικές Χαρές στο Πάρκο Τρίτση (N = 32) και των αντίστοιχων μέσων τιμών που αφορούν στις παιδικές χαρές της Αθήνας (Massas et al. 2010) και αστικά εδάφη στην Αθήνα (Argyraki and Kelepertzis 2014). Συγκεντρώσεις σε mg/Kg.

Στοιχείο	Pb	Zn	Cu	Mn	Cr	Ni	Co
Μέση τιμή (mean)	27	45	17	272	47	49	11
Διάμεσος (median)	23	38	16	268	52	52	12
Τυπική απόκλιση (st.dev.)	16	28	7	100	13	14	3
Ελάχιστο (min)	9	14	6	59	19	19	6
Μέγιστο (max)	97	127	32	566	65	66	16
Athens playground soils (N=70)	110	174	43	312	80	82	23
Urban soils Athens (N=238)	77	122	48	587	163	111	16

Η παρατήρηση των συστηματικά χαμηλότερων τιμών σε σχέση με τις παιδικές χαρές της Αθήνας πιθανόν να οφείλεται στη μικρότερου βαθμού επιβάρυνση κυρίως από ατμοσφαιρική ρύπανση και στο σημαντικό ρόλο που παίζουν τα φυτά στη δέσμευση των μετάλλων. Ανάλογα είναι και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη σύγκριση με τις αντίστοιχες μέσες τιμές της ανάλυσης εδαφικών δειγμάτων (N=238) σε αστικά εδάφη στην Αθήνα.

3.2 Αβεβαιότητα των μετρήσεων και εκτίμηση της in situ ετερογένειας

Τα αποτελέσματα της παραμετρικής ανάλυσης της μεταβλητότητας των τιμών συγκέντρωσης για τα υπό μελέτη στοιχεία με βάση τα διπλά δείγματα απόστασης 2 m και τις διπλές αναλύσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Το ποσοστό της αναλυτικής μεταβλητότητας ($\%s^2_{anal}$) επί της συνολικής διακύμανσης των τιμών για το σύνολο των δειγμάτων δεν είναι μικρότερο του 5% για κανένα μέταλλο. Η πιο χαμηλή τιμή είναι αυτή του Zn (5,8%), ενώ για τα υπόλοιπα μέταλλα κυμαίνεται από το 10% περίπου έως τη μέγιστη 22,8% για το Co. Το γεγονός αυτό δείχνει σχετικά υψηλό βαθμό αβεβαιότητας σχετικά με αυτή τη συνιστώσα, που οφείλονται στη χημική ανάλυση. Το ποσοστό της μεταβλητότητας που οφείλεται στις διαφορές μεταξύ των διπλών δειγμάτων ($\%s^2_{samp}$), υποδεικνύει, συνολικά για τις δύο παιδικές χαρές, έδαφος με σημαντική ομοιογένεια στη δεδομένη χωρική κλίμακα. Τα ποσοστά για τα στοιχεία Pb, Zn, Mn και Co είναι μικρότερα του 5%. Εκείνα του Cu και του Cr μικρότερα του 10%. Εξαίρεση αποτελεί το Ni (14,4%).

Πίνακας 2: Συγκεντρωτικός πίνακας με τα ποσοστά των τριών συνιστωσών ($\%s^2_{anal}$, $\%s^2_{samp}$, $\%s^2_{geoch}$), όπως αυτά προέκυψαν μετά την επεξεργασία των δεδομένων διπλών δειγμάτων απόστασης 2m για τα στοιχεία που ενδιαφέρουν στην έρευνα.

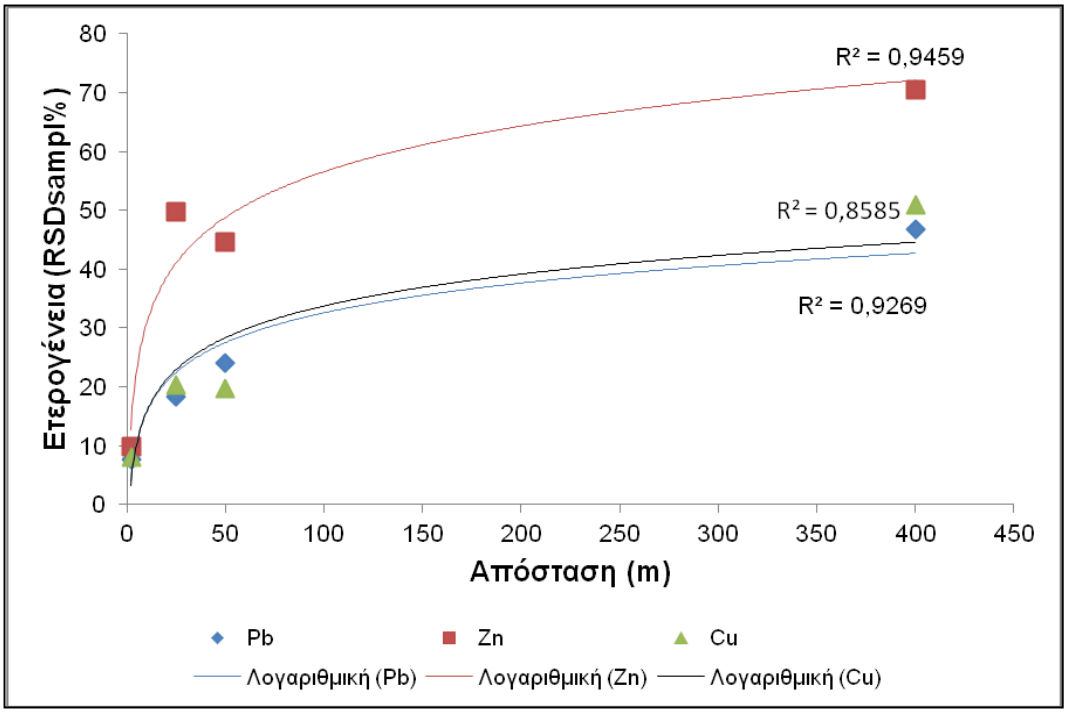
Στοιχείο	$\%s^2_{anal}$	$\%s^2_{samp}$	$\%s^2_{geoch}$
Pb	13,8	5,0	81,2
Zn	5,8	3,9	90,3
Cu	9,5	5,6	84,9
Mn	16,5	0,3	83,2
Cr	16,5	8,4	75,1
Ni	18,6	14,4	67,0
Co	22,8	0,0	77,2

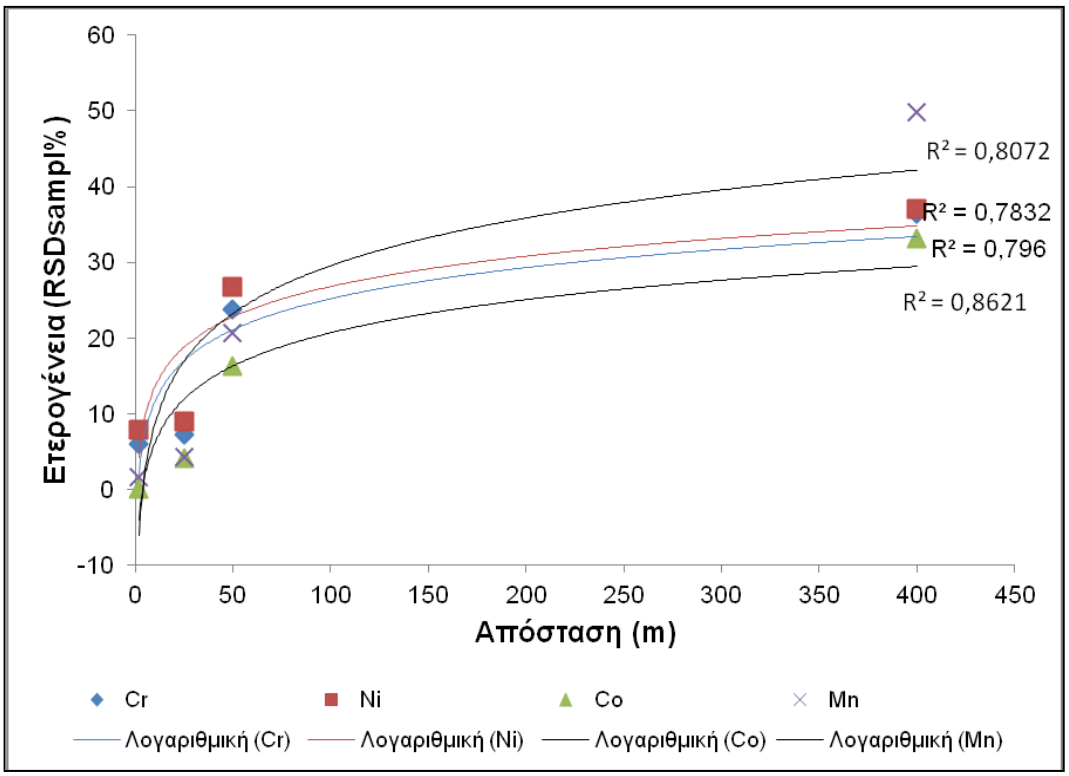
Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι τιμές της in situ ετερογένειας εκφρασμένης ως RSDsampl% για το σύνολο των στοιχείων και των αποστάσεων. Μελετώντας τον Πίνακα 3 διαπιστώνεται αύξηση της ετερογένειας για όλα τα στοιχεία με αύξηση της απόστασης. Αυτό γίνεται αντιληπτό καθώς η τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSDsampl%) αυξάνεται συστηματικά για κάθε στοιχείο με αύξηση της απόστασης.

Πίνακας 3: Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSDsampl%) για τα υπό μελέτη στοιχεία και για το σύνολο των διπλών δειγμάτων στις διάφορες αποστάσεις.

Απόσταση διπλών δειγμάτων (m)	**Pb**	**Zn**	**Cu**	**Mn**	**Cr**	**Ni**	**Co**
2	8	10	8	2	6	8	0
25	18	50	20	4	7	9	4
50	24	45	20	21	24	27	16
400	47	71	51	50	36	37	33

Επιπλέον, η ομάδα των στοιχείων Mn, Cr, Ni και Co φαίνεται να παρουσιάζει τιμές ετερογένειας χαμηλότερες από τα στοιχεία Pb, Zn, Cu, τουλάχιστο μέχρι τα 25m. Από τα 50m και πάνω οι διαφορές αυτές μειώνονται. Η ομαδοποίηση αυτή δεν είναι τυχαία αλλά φαίνεται να σχετίζεται με την πηγή προέλευσης των στοιχείων στο έδαφος εντός του αστικού περιβάλλοντος της Αθήνας. Συγκεκριμένα σε προηγούμενη συστηματική εδαφογεωχημική έρευνα που καλύπτει μεγάλο μέρος του Λεκανοπεδίου Αθηνών τα χημικά στοιχεία ομαδοποιήθηκαν ανάλογα με την προέλευσή τους σε γεωγενή και ανθρωπογενή (Argyraki and Kelepertzis 2014). Για τη διάκρισή τους συνδυάστηκαν τεχνικές Γεωγραφικών Συστημάτων Πληροφοριών και πολυπαραμετρικής στατιστικής ανάλυσης με δεδομένα συγκεντρώσεων τεσσάρων κύριων στοιχείων, εννέα βαρέων μετάλλων και δύο μεταλλοειδών. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι η γεωλογία της περιοχής είναι ο κυρίαρχος παράγοντας ελέγχου της μεταβλητότητας των τιμών συγκέντρωσης στο έδαφος, τόσο των κύριων στοιχείων, όσο και αρκετών ιχνοστοιχείων (Cr, Ni, Co, As) για τα οποία μετρήθηκαν διάμεσες τιμές 102, 141, 16 και 24 mg/kg αντίστοιχα. Η επίδραση στη χημεία του εδάφους κλασσικών αστικών ρύπων





Εικόνα 2: Λογαριθμικές καμπύλες με τις οποίες μπορεί να μοντελοποιηθεί η in situ ετερογένεια (RSD_{sampl}%) του εδάφους για τα στοιχεία που μελετήθηκαν.

συμπεριλαμβανομένων των Pb, Cu, Zn, Sn, Cd (διάμεσες τιμές 45, 39, 98, 3.6, 1.7, 0.3 mg/kg αντίστοιχα) ήταν επίσης εμφανής, με χαρακτηριστική σημαντική στατιστικά και χωρικά συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων αυτών και δεικτών αστικοποίησης όπως η κίνηση αυτοκινήτων, η χρήση γης, η πληθυσμιακή πυκνότητα και η χρονολογία αστικοποίησης.

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται η μεταβολή της ετερογένειας σε σχέση με την απόσταση (κλίμακα: 2m, 25m, 50m, 400m) η οποία μπορεί να μοντελοποιηθεί με προσαρμογή λογαριθμικών συναρτήσεων. Γίνεται φανερό ότι για όλα τα στοιχεία που μελετήθηκαν η ετερογένεια μεταβάλλεται με συστηματικό τρόπο. Στο συγκεκριμένο χώρο δειγματοληψίας το στοιχείο που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ετερογένεια στο έδαφος είναι ο Zn σε όλες τις κλίμακες αποστάσεων. Ακολουθούν τα υπόλοιπα ανθρωπογενή στοιχεία Cu και Pb και με αρκετά χαμηλότερα ποσοστά τα γεωγενή στοιχεία Cr, Ni, Co, Mn.

4. Συμπεράσματα – Πρόταση

Στην εργασία παρουσιάζεται μία εφαρμογή της μεθόδου υπολογισμού της αβεβαιότητας της μέτρησης κατά το στάδιο της δειγματοληψίας για την εκτίμηση της in-situ (στην ύπαιθρο) ετερογένειας του εδάφους και γίνεται συζήτηση για τη σημασία των αποτελεσμάτων με βάση δεδομένα από προηγούμενες έρευνες. Βρέθηκε ότι η ετερογένεια μεταβάλλεται συστηματικά ως συνάρτηση της κλίμακας παρατήρησης σε μία αστική έκταση στο Πάρκο Αντώνης Τρίτσης, ενώ το μέγεθος της εκτιμούμενης in situ ετερογένειας αποτελεί διαγνωστικό κριτήριο της προέλευσης του χημικού στοιχείου – χαμηλότερες τιμές διαπιστώνονται όταν η προέλευση είναι γεωγενής ενώ υψηλότερες όταν είναι ανθρωπογενής. Ο εμπλουτισμός της βάσης εμπειρικών δεδομένων με εφαρμογή της μεθόδου σε εδάφη διαφορετικών περιοχών και χρήσεων γης είναι απαραίτητος για τη διαπίστωση δυνατότητας γενίκευσής της.

5. Βιβλιογραφία

Αργυράκη, Α.: "Μέθοδοι εκτίμησης αβεβαιότητας μετρήσεων λόγω υπαίρθριας δειγματοληψίας σε περιβαλλοντικές γεωχημικές διασκοπήσεις εδαφών". 1ο Πανελλήνιο Συνέδριο Μετρολογίας, 22-24 Σεπτεμβρίου 2005, Αθήνα.

AMC (2012) Software: Roban program for robust analysis of variance, http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/ROBAN.asp

Argyraki, A. and Kelepertzis, E. "Urban soil geochemistry in Athens, Greece: The importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements". Science of The Total Environment, 482–483, p.p. 366–377, 2014.

Argyraki, A. and Petrakaki, N. "Heterogeneity in heavy metal concentrations in the soil of a firing range area at Kesariani, Athens Greece". Bulletin of the Geological Society of Greece, 2010 Proceedings of the 12th International Congress Patras, May, 2010 vol. XLIII, No 5 – p.p. 2319-2326, 2010.

Gy P.M. "Sampling of heterogeneous and dynamic material systems: Theories of heterogeneity, sampling and homogenizing". 653pp., 1992, Elsevier (Amsterdam).

Massas, I., Ehaliotis, C., Kalivas, D., & Panagopoulou, G. "Concentrations and availability indicators of soil heavy metals; the case of children's playgrounds in the city of Athens (Greece)". Water, Air, and Soil Pollution, 212(1–4), p.p. 51–63, 2010.

Ramsey M.H. and Argyraki A. "Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land". The Science of the Total Environment, 198, p.p. 243-257, 1997.

Ramsey, M.H, Argyraki, A. and Thompson, M., "On the collaborative trial in sampling". Analyst, 120, p.p. 2309-2317, 1995.

Ramsey, M.H., Solomon-Wisdom, G. and Argyraki, A. "Evaluation of In Situ Heterogeneity of Elements in Solids: Implications for Analytical Geochemistry". Geostandards and Geoanalytical Research, 37 (4), p.p. 379-391, 2013.

Taylor P.D., Ramsey M.H. and Potts P.J. "Spatial contaminant heterogeneity: Quantification with scale of measurement at contrasting sites". Journal of Environmental Monitoring, 7, p.p. 1364–1370, 2005.