

GeoConnect
Steijnstraat 20
3531 AV Utrecht
M 06 25102980

info@geoconnect.nl
www.geoconnect.nl

Chemische karakterisatie van bodems verontreinigd met zinkassen

Deel 1: Fingerprinting op basis van ICP element en Pb isotoop analyse

Datum	Oktober 2008
Auteur(s)	N. Walraven
Rapportnummer	GC 03-2006
Oplage	7
Aantal pagina's	57
Aantal bijlagen	10
Opdrachtgever	Actief Bodembeheer de Kempen

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar worden gemaakt door middel van druk, fotokopie of welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van GeoConnect.

Indien dit rapport in opdracht wordt uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan GeoConnect, dan wel de betreffende overeenkomst gesloten tussen de partijen.

Het ter inzage geven van het GeoConnect-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

Samenvatting

In en rond de Kempen (provincie Noord-Brabant en Limburg) liggen nog op veel plaatsen zinkassen. Deze zinkassen bevatten veel zink en in mindere mate lood, koper, arseen en cadmium. Te grote hoeveelheden van die metalen zijn schadelijk voor mens en milieu. Daarom worden zinkassen op een aantal locaties, waaronder Sterksel, Hulsel, Someren, Valkenswaard en Craenendonck, momenteel verwijderd.

Eigenaren van door zinkassen verontreinigde grond kunnen in aanmerking komen voor financiële steun bij het verwijderen van zinkassen of met zinkassen verontreinigde grond. Voorwaarde voor financiële steun is echter dat de bodem daadwerkelijk verontreinigd is met zinkassen en niet met zware metalen (waaronder Zn, As, Cd, Pb en Cu) afkomstig van een andere bron.

Maar hoe bepaal je of grond verontreinigd is met Zn, As, Cd, Pb en Cu het gevolg is van de aanwezigheid van zinkassen? In de meeste gevallen is dat vrij evident. Zinkassen zijn dan visueel waarneembaar. Maar op een aantal locaties zijn sterk verhoogde zinkgehalten gemeten, maar zijn visueel geen zinkassen waargenomen. ABdK heeft nog geen methode om vast te stellen of verhoogd zink-, lood-, koper-, arseen- en cadmiumgehalten in bodems daadwerkelijk het gevolg zijn van de aanwezigheid van zinkassen. Een methode die hiervoor gebruikt zou kunnen worden is fingerprinting.

Het hoofddoel van dit proefproject was antwoord te krijgen op de volgende vraag:

1. Is het mogelijk om een (chemische) fingerprint te maken van bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen, zodat op basis van de fingerprint in de toekomst kan worden vastgesteld of bodems met zinkassen zijn verontreinigd, of met een andere zware metalen bron?

Een nevendoeel van het project is vast te stellen of Zn/Cd ratio van bodems verontreinigd met zinkassen constant is. Deze informatie is relevant voor het ABdK project 'Onderzoek naar de mogelijkheid om Zn gehalten te meten met behulp van Röntgen Fluorescentie in met Zn verontreinigde bodems in De Kempen' (Walraven, 2008). In dit project is onderzocht of het mogelijk is om on-site het gehalte aan Zn, Pb, Cu, As en Cd in bodems verontreinigd met zinkassen te analyseren met een veld XRF. Dit bleek mogelijk voor Zn, Pb en Cu, maar niet voor Cd en As. Omdat kennis over de Cd gehalten wel gewenst is, wordt in dit onderzoek onderzocht of Cd berekend (geschat) kan worden als het zinkgehalte bekend (gemeten) is.

Fingerprint

De hoofddoelstelling van dit proefproject was te onderzoeken of het mogelijk is om een (chemische) fingerprint te maken van bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen. Uit onderhavig onderzoek blijkt dat zinkassen een karakteristieke chemische fingerprint hebben. Met name de fingerprint gebaseerd op elementratio's van nieuwe uitgebreide meetgegevens ('real totals') van bodemmonsters verontreinigd met zinkassen is karakteristiek (uniek). Alle 44 getoetste monsters zonder zinkassen maar met hoge Zn gehalten (puin, steenkool) kunnen onderscheiden worden van de bodems verontreinigd met zinkassen uit de Kempen. Door het geringe aantal monsters is het nog niet mogelijk om de betrouwbaarheid van de fingerprint te kwantificeren.

Indien ABdK de ontwikkelde fingerprint in de toekomst wil gaan gebruiken, is aanvulling van de fingerprint met analyses ('real totals') van meerdere bodemmonsters verontreinigd met zinkassen noodzakelijk.

Schatting Cd gehalte op basis van Zn gehalte

Op basis van het Zn, Pb, Cu en As gehalte ('real totals') van bodems verontreinigd met zinkassen is het niet mogelijk om het Cd gehalte nauwkeurig te schatten. De berekende 'standard error of estimate' is circa 7 mg/kg Cd en dit is te hoog voor de beoogde toetsingsdoeleinden. Er dient echter opgemerkt te worden dat het aantal metingen waarop de schatting gebaseerd is zeer gering is (n=15). Mogelijkerwijs zijn de correlaties tussen Zn, Pb, Cu, As en Cd afhankelijk van het type zinkerts dat gebruikt is en het productieproces waarbij zink is geproduceerd. Alleen meer meetgegevens kunnen hier uitsluitsel over geven.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	6
1.1	Probleemstelling	6
1.2	Achtergrondinformatie: Fingerprinting	6
1.3	Doelstelling	7
2	Onderzoeksopzet	8
2.1	Database bestaande meetgegevens	8
2.2	Hoofd- en sporenelementen, en Pb isotopen analyse van 15 bodems verontreinigd met zinkassen	8
2.3	Opstellen fingerprint	9
2.3.1	Op basis van de bestaande meetgegevens (Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten)	9
2.3.2	Op basis van de hoofd- en sporenelementen gehalten en Pb isotopen van 15 bodems verontreinigd met zinkassen	9
3	Resultaten en discussie	10
3.1	Bestaande meetgegevens	10
3.1.1	Correlaties	10
3.1.2	Clusteranalyse: fuzzy c-means clustering	11
3.1.3	Fingerprint: elementratio's	12
3.2	Nieuwe uitgebreide meetgegevens (hoofd- en sporenelementen en Pb isotopen) van 15 monsters verontreinigd met zinkassen.	14
3.2.1	Hoofd- en sporenelementen	14
3.2.2	Fingerprint: elementratio's	15
3.2.3	Fingerprint: Pb isotopen	18
3.2.4	Schatting van het Cd gehalte op basis van gemeten Zn, P, Cu en As gehalten ('real totals')	20
4	Conclusies en aanbevelingen	22
4.1	Conclusies	22
4.1.1	Fingerprint: bestaande meetgegevens ('so-called totals')	22
4.1.2	Fingerprint: nieuwe uitgebreide meetgegevens ('real total's')	22
4.1.3	Schatting Cd gehalte op basis van gemeten Zn, Pb, Cu en As gehalte.	23
4.2	Aanbevelingen	23
5	Referenties	26
A	Locaties, diepte en beschrijving van de bodemmonsters verontreinigd met zinkassen	28
B	De ICP-MS ('real totals') meetresultaten van de 15 bodemmonsters verontreinigd met zinkassen	30
C	Bestaande meetgegevens: correlaties tussen elementgehalten onderling	34
D	Gemiddelde clustersamenstelling van de 4 FCM clusters.	38
E	Samenstelling van de chemische fingerprint op basis van bestaande meetresultaten (database)	40

F	Samenstelling bodems verontreinigd met zinkassen (mg/kg) versus samenstelling (mg/kg) onverstoorde ondergrond Noord-Brabant (eolische zanden).	42
G	Correlatiematrix van de Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Ca, Fe en U gehalten in 15 bodemonsters verontreinigd met zinkassen	46
H	Nieuwe meetgegevens: correlaties tussen elementgehalten onderling.	48
I	Box-whisker plots van de geselecteerde elementgehalten van zinkassen, zinkhoudend puin en steenkoolassen	54
J	Schatting van het Cd gehalte op basis van het Zn, Pb, Cu en As gehalte (op basis van 'real totals') met behulp van multiple regressie	56

1 Inleiding

In en rond de Kempen liggen nog op veel plaatsen zinkassen. Zinkassen, ook wel sintels genoemd, zijn het afval van verhit zinkerts. Ze ontstonden in de 20-ste eeuw bij de zinkfabrieken in de Nederlandse en Belgische Kempen. Een groot deel van de zinkassen werd op het terrein van de zinkfabrieken opgeslagen. Een ander deel werd gebruikt door gemeenten en particulieren voor de verharding van wegen en erven. Omdat de zinkassen gratis konden worden opgehaald bij de fabriek is hier gretig gebruik van gemaakt. Bijkomend voordeel van de zinkassen was het feit dat er geen onkruid op groeit.

Zinkassen bevatten echter grote hoeveelheden zware metalen, waaronder zink, koper, lood en cadmium. Als zinkassen vochtig worden, lossen deze zware metalen op en kunnen zo in het grondwater en in gewassen terecht komen. Te grote hoeveelheden van die metalen zijn schadelijk voor mens en milieu. De overheid heeft geld beschikbaar gesteld om de zinkassen te verwijderen. Het projectbureau Actief Bodembeheer de Kempen (ABdK) coördineert de zinkassensaneringen.

1.1 Probleemstelling

Eigenaren van door zinkassen verontreinigde grond kunnen in aanmerking komen voor financiële steun bij het verwijderen van zinkassen of met zinkassen verontreinigde grond. Voorwaarde voor financiële steun is echter dat de bodem daadwerkelijk verontreinigd is met zinkassen en niet met zware metalen (waaronder Zn, As, Cd, Pb en Cu) afkomstig van een andere bron.

Maar hoe bepaal je of grond, verontreinigd met Zn, As, Cd, Pb en Cu, het gevolg is van de aanwezigheid van zinkassen? In de meeste gevallen is dat vrij evident. Zinkassen zijn dan visueel waarneembaar. Maar op een aantal locaties zijn sterk verhoogde zinkgehalten gemeten, maar zijn visueel geen zinkassen waargenomen. ABdK heeft nog geen methode om vast te stellen of verhoogde zink-, lood-, koper-, arseen- en cadmiumgehalten in bodems daadwerkelijk het gevolg zijn van de aanwezigheid van zinkassen. Een methode die hiervoor gebruikt zou kunnen worden is fingerprinting.

1.2 Achtergrondinformatie: Fingerprinting

Net als het lijnenpatroon van je vingers, is de chemische samenstelling van veel bodemverontreinigingen ook uniek. Door een chemische vingerafdruk (fingerprint) te maken van een verontreiniging kan de herkomst van een verontreiniging worden bepaald. Afhankelijk van het type verontreiniging kunnen diverse analysemethodes worden ingezet om de fingerprint te maken. Bij bodemverontreinigingen met zware metalen, zoals zinkassen, kan bijvoorbeeld een Inductief Gekoppeld Plasma – Massa Spectrometer (ICP-MS) of Röntgen Fluorescentie (XRF) gebruikt worden om de zware metaalgehalten te kwantificeren. De verhoudingen tussen de metaalgehalten (elementratio's) geven informatie over de herkomst van de verontreiniging.

Ook de loodisotoopsamenstelling van bodemverontreinigingen is vaak uniek en kan dus fungeren als fingerprint. Lood heeft 4 stabiele isotopen: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb en ^{208}Pb (de getallen geven de verschillende massa's van de loodatomen weer). De laatste drie isotopen worden gevormd door radioactief verval (=radiogeen) van ^{238}U , ^{235}U en ^{232}Th . ^{204}Pb daarentegen, is niet afkomstig van radioactief verval. Sinds het ontstaan van de aarde zijn de radiogene isotopen in hoeveelheid toegenomen. De loodisotoopsamenstelling van een lood verontreiniging zegt iets over de ouderdom van het lood. Zo is looderts in Broken Hill, Australië, circa anderhalf miljard jaar geleden ontstaan. Dit lood is in de Nederlandse benzine toegevoegd als antiklop middel. Na verbranding kwam dit lood in de Nederlandse

bodem terecht. Omdat benzinelood ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.10-1.12$) vele miljoenen jaren ouder is dan het lood dat van nature in de Nederlandse bodem voorkomt ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=1.18-1.22$), kan met de analyse van loodisotopen worden aangetoond of een bodem verontreinigd is met benzine lood. Ook andere loodbronnen (loodwit, schietterreinen, toemaakdekken, etc) hebben een unieke loodisotoopsamenstelling. Omdat zinkassen ook veel lood bevatten, kan ook hier de loodisotoopsamenstelling van bepaald worden. Jarosiet (restproduct zinkfabriek) uit de jarosietbekkens van Pasmenco (Budel) heeft een $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio van circa 1.16. Voor meer informatie over Pb isotopen wordt verwezen naar Walraven *et al.* (1997-a en 1997-b).

1.3 Doelstelling

Het hoofddoel van dit project is antwoord te krijgen op de volgende vraag:

2. Is het mogelijk om een (chemische) fingerprint te maken van bodems verontreinigd met zinkassen in De Kempen, zodat op basis van de fingerprint in de toekomst kan worden vastgesteld of bodems met zinkassen zijn verontreinigd, of met een andere zware metalen bron?

Een nevendoeel van het project is vast te stellen of Zn/Cd ratio van bodems verontreinigd met zinkassen constant is. Deze informatie is relevant voor het ABdK project 'Onderzoek naar de mogelijkheid om Zn gehalten te meten met behulp van Röntgen Fluorescentie in met Zn verontreinigde bodems in De Kempen' (Walraven, 2008). In dit project is onderzocht of het mogelijk is om on-site het gehalte aan Zn, Pb, Cu, As en Cd in bodems verontreinigd met zinkassen te analyseren met een veld XRF. Dit bleek mogelijk voor Zn, Pb en Cu, maar niet voor Cd en As. Omdat kennis over de Cd gehalten wel gewenst is, wordt in dit onderzoek onderzocht of Cd berekend kan worden als het zinkgehalte bekend (gemeten) is. Dit is mogelijk als er een hoge correlatie is tussen Zn en Cd gehalten in zinkassen. Indien dit mogelijk is, wordt ook statistisch berekend wat de nauwkeurigheid van de Cd berekening is.

2 Onderzoeksopzet

De onderzoeksopzet bestaat uit:

1. Database opzetten van bestaande meetgegevens (As, Cd, Cu, Pb en Zn gehalten) van bodems verontreinigd met zinkassen.
2. De analyse van hoofd- en sporenelementen, en Pb isotopen van 15 bodems verontreinigd met zinkassen.
3. Fingerprinting van zinkassen op basis van de bestaande gegevens (zie 1) en nieuwe meetgegevens (zie 2).

2.1 Database bestaande meetgegevens

Personeel van ABdK (onder leiding van Loek Smeets) heeft bestaande meetgegevens (de rapporten) verzameld van Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van 15 tot 20 locaties die verontreinigd zijn met zinkassen. De geselecteerde locaties zijn een goede afspiegeling van alle met zinkassen verontreinigde locaties in Noord-Brabant. Van de locaties is zeker dat ze verontreinigd waren met zinkassen (geconcludeerd op basis van visuele waarnemingen van sintels en verhalen van de eigenaar dat de sintels ook daadwerkelijk daar zijn aangebracht).

De ontwikkelde fingerprint is gevalideerd door deze te toetsen op basis van bestaande meetgegevens van Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van 2 locaties die ook verontreinigd zijn met zinkassen maar waarvan de data niet gebruikt zijn voor het maken van de fingerprint (onafhankelijke data).

Alle bestaande meetgegevens zijn ondergebracht in een database (xls-file).

2.2 Hoofd- en sporenelementen, en Pb isotopen analyse van 15 bodems verontreinigd met zinkassen

De reeds bestaande chemische gegevens (zie 2.1) omvatten veelal alleen Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten. Andere metalen kunnen echter ook waardevol blijken voor de fingerprint (zoals Sb, Sn, Se, Mo, U, etc). Daarom is van een 15-tal bodemmonsters verontreinigd met zinkassen een uitgebreide analyse gedaan van de chemische samenstelling met behulp van een Inductief Gekoppeld Plasma – Massa Spectrometer (ICP-MS). De monsters zijn gedroogd bij 105°C, vervolgens gedestruerd conform NEN 5770 onder toevoeging van HF en de analyse is uitgevoerd conform NEN 6427. De analyses zijn verricht door TNO-NITG. De volgende parameters zijn gemeten Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Na, Sn, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi, Th en U.

Van deze monsters is tevens de Pb isotoopsamenstelling gemeten om te bepalen of de Pb isotoopsamenstelling ook gebruikt kan worden voor de fingerprint. De Pb isotopen analyse is uitgevoerd door TNO-NITG volgens de methode zoals beschreven in Walraven *et al.* (1997-a).

2.3 Opstellen fingerprint

2.3.1 *Op basis van de bestaande meetgegevens (Zn, Pb, Cu, As en Cd gehaltenes)*

Van de opgebouwde dataset zijn alleen de meetgegevens van de bodemonsters gebruikt waarbij de zinkgehalten hoger zijn dan de interventiewaarde. Hiervoor is gekozen omdat de fingerprint anders te sterk wordt beïnvloedt door de natuurlijke samenstelling van de bodems.

De bestaande meetgegevens zijn statistisch bewerkt. Er is een correlatiematrix gemaakt om te bepalen of de verschillende elementgehalten met elkaar correleren. Indien de gehalten van twee elementen goed met elkaar correleren is de ratio van deze elementen constant en kan worden gebruikt voor identificatie. Soms lijkt het of elementgehalten niet met elkaar correleren, maar dit kan komen doordat de dataset heterogeen is. Een heterogene dataset kan echter weer bestaan uit homogene groepen waarbinnen de elementgehalten wel met elkaar correleren. Een clusteranalyse uitgevoerd om te bepalen of het gegevenbestand heterogeen is. Als clustermethode is ‘fuzzy c-means’ (FCM) gebruikt. Via deze techniek worden bodemonsters die in chemische zin op elkaar lijken in clusters gegroepeerd. Per cluster kan vervolgens achteraf naar een verklaring voor de samenstelling worden gezocht, bijvoorbeeld met behulp van voorkennis over de mogelijke herkomst van zinkassen (België of Nederland, verschillende smelters). De totale variabiliteit van het gegevensbestand wordt opgesplitst in homogene groepen met een duidelijk lagere variabiliteit. FCM is reeds eerder toegepast bij de identificatie en classificatie van de verschillende antropogene loodbronnen in Graft-De Rijp, Fijnaart en Utrecht (Walraven *et al.*, 1997-a; Walraven *et al.*, 2001-a; Walraven *et al.*, 2001-b).

De verzamelde bestaande meetgegevens zijn allen ‘so-called totals’ (zogenaamde totalen). De bodemonsters zijn namelijk ontsloten met koningswater. Spijker (2005) heeft geconstateerd dat Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten gemeten in bodemonsters met een koningswater ontsluiting gemiddeld resulteren in circa 10-20% lagere gehalten dan gemeten middels Röntgen Fluorescentie (XRF). Spijker (2005) schrijft dat dit komt omdat bodemonsters met koningswater niet volledig ontsloten worden. De norm voor koningswaterontsluitingen (NEN 6465) erkent dat monsters met een silicaatmatrix niet volledig ontsloten worden en meldt hierover het volgende “Indien de elementen ingesloten zijn in een kiezelzuurskelet (zand en klei) is de ontsluiting met salpeterzuur en zoutzuur niet volledig. Een behandeling met fluorwaterstof (auteur: HF) kan dan uitkomst bieden”. Er is echter geen enkel STERLAB die ook daadwerkelijk HF gebruikt om monsters met silicaten volledig op te lossen.

Met andere woorden de ontsluitingsmethode die gebruikt wordt in het STERLAB lost niet het gehele monsters op, hierdoor zijn de elementgehalten lager dan bij een methode waarbij wel alles opgelost en gemeten wordt (zogenaamde ‘real totals’ ofwel werkelijke totalen). Omdat onbekend is welk percentage van een monster wordt ontsloten met koningswater, is een fingerprint op basis van ‘so-called totals’ hoogstwaarschijnlijk minder eenduidig dan op basis van ‘real totals’. Dit komt omdat eventuele correlaties tussen de verschillende elementen verslechteren door de grotere meetonzekerheid van de ‘so-called totals’ (STERLAB methode) ten opzichte van de ‘real totals’.

2.3.2 *Op basis van de hoofd- en sporenelementen gehaltenes en Pb isotopen van 15 bodems verontreinigd met zinkassen*

In tegenstelling tot de reeds bestaande meetgegevens, zijn de in dit onderzoek geanalyseerde elementgehalten wel ‘real totals’.

De meetgegevens zijn statistisch bewerkt (correlatie matrix, box-whisker plot) om te bepalen of de bodems verontreinigd met zinkassen een unieke fingerprint hebben. Er is geen clusteranalyse uitgevoerd omdat het aantal waarnemingen (lees: monsters)(n=15) hiervoor nog te beperkt is.

3 Resultaten en discussie

De database van de bestaande meetgegevens bestaat uit de gehalten van Cd, As, Cu, Pb en Zn van 468 bodemmonsters genomen op 17 locaties verontreinigd met zinkassen. Het betreft bodemmonsters uit de gemeentes Budel-Dorplein, Budel-Schoot, Someren, Valkenswaard, Soerendonk, Maarheeze en Dommelen. In 190 van de 468 bodemmonsters zijn de zinkgehalten hoger dan de interventiewaarde van zink. Deze monsters zijn geselecteerd voor het opstellen van de fingerprint. Gezien de omvang van de database, is deze niet opgenomen in dit rapport.

De beschrijvingen en analysesresultaten van de 15 bodemmonsters verontreinigd met zinkassen zijn weergegeven in respectievelijk Bijlage A en B.

3.1 Bestaande meetgegevens

3.1.1 Correlaties

De correlaties tussen de elementgehalten onderling (Zn, Pb, Cu, As en Cd) is weergegeven in tabel 1.

Tabel 1. Correlatiematrix van de Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten uit de opgebouwde database.

r	As	Cd	Cu	Pb	Zn
As	1,00				
Cd	0,05	1,00			
Cu	0,77	0,06	1,00		
Pb	0,79	0,05	0,77	1,00	
Zn	0,69	0,05	0,88	0,61	1,00

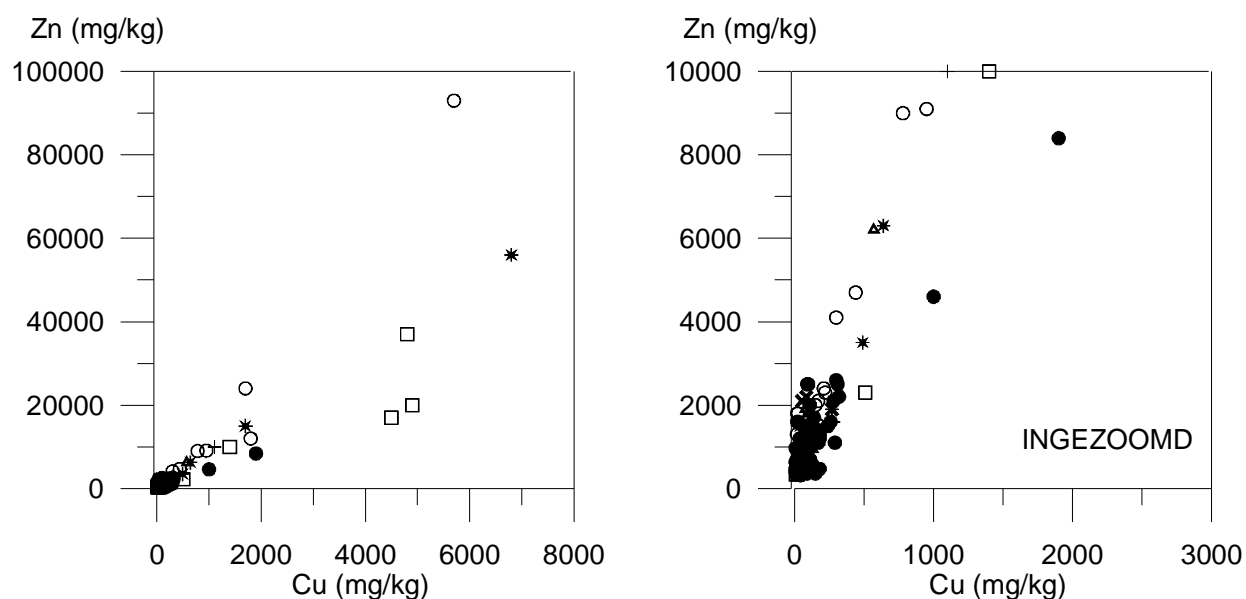
Een correlatie van 0 betekent dat er geen correlatie is en een correlatie van 1 betekent dat er sprake is van een perfecte correlatie. In tabel 1 is te zien dat Zn het beste correleert met Cu ($r=0,88$) en dat Cu ook correleert met As ($r=0,77$) en met Pb ($r=0,79$). Pb correleert ook met As ($r=0,79$). Cd correleert slecht met de overige elementen ($r<0,1$).

De correlaties uit tabel 1 zijn gevisualiseerd in Bijlage C. Ter illustratie is de correlatie tussen Zn en Cu ook weergegeven in figuur 1. In Bijlage C is te zien dat Zn en Cu, en Pb en As met elkaar correleren (de waarnemingen liggen op een lijn). Hoewel Cu en As, en Cu en Pb ook met elkaar correleren, zijn er wel twee groepen te onderscheiden: 1) de monsters uit Budel-Dorplein en 2) de monsters van de overige locaties. De chemische samenstellingen van de monsters uit Budel-Dorplein wijken wel vaker af van de overige monsters. In Bijlage C is te zien dat de verhoudingen Zn-Pb en Zn-Cd van de monsters afkomstig uit Budel-Dorplein wezenlijk verschillen van de chemische samenstelling van de monsters van de overige locaties. Dit duidt erop dat de dataset heterogeen is. Wat is hiervan de oorzaak? Ervan uitgaande dat alle bodemmonsters alleen verontreinigd zijn met zinkassen, dan is het zinkas in de bodem van Budel-Dorplein afkomstig:

- 1) van een ander productieproces dan van de overige locaties of
- 2) van een ander ruw erts dan van de overige locaties.

Sonke *et al.* (2002) hebben de chemische samenstelling (hoofd- en sporenelementen en Pb isotopen) van de uitstoot van Zn-smelters tussen 1800 AD en 2000 AD in België onderzocht. Zij concludeerden dat de Zn-ertsen uit diverse landen afkomstig waren, waaronder Australië, Duitsland, België en Belgisch Congo. Deze ertsen hadden allen een verschillende chemische samenstelling. De chemische samenstelling van de zinkassen die als afvalproduct overblijven bij het maken van Zn hangt sterk af van de chemische samenstelling van het ruwe erts. In paragraaf 3.2.3 wordt hier verder op ingegaan.

Alvorens een fingerprint te maken op basis van de gevonden correlaties is eerst een clusteranalyse uitgevoerd, om te bepalen of de heterogene dataset in homogene groepen verdeeld kan worden.



Figuur 1. Zinkgehalten versus kopergehalten in bodems verontreinigd met zinkassen in De Kempen (Nederland)(n=190). * = Soerendonk; ● = Valkenswaard; ○ = Someren; □ = Dommelen; × = Budel-Schoot; + = Maarheeze en Δ = Budel-Dorplein.

3.1.2 Clusteranalyse: fuzzy c-means clustering

Om een betrouwbare FCM-clustering uit te voeren, is het nodig om het gegevensbestand te controleren op ontbrekende waarden, detectielimieten en verdelingspatronen (normaal of lognormaal). Ontbrekende waarden zijn niet meegenomen en waarden lager dan de detectiegrens zijn vervangen door $\frac{3}{4}$ maal deze waarde (methode van Sanford *et al.*, 1993). Om te voorkomen dat de het clusterprogramma groepeerd op de hoogte van de elementgehalten is geclusterd op de elementratio's. De elementratio's die gebruikt zijn, zijn Zn/Pb, Zn/Cu, Zn/Cd, Zn/As, Cu/Pb, Cu/As, Cu/Cd, Pb/As, Pb/Cd en As/Cd. Alle elementratio's hebben een lognormale verdeling en zijn daarom loggetransformeerd.

Het gegevensbestand blijkt in 4 clusters (homogene groepen) ingedeeld te kunnen worden. De gemiddelde clustersamenstelling is weergegeven in Bijlage D. Hieronder worden de cluster nader toegelicht:

Cluster 1: Dit cluster wordt gekarakteriseerd door de laagste Zn/Pb, Zn/Cd, Zn/As, Cu/Pb, Cu/As, Cu/Cd, ratio's en de hoogste Pb/As ratio's. De Pb gehalten van de monsters die in dit cluster vallen zijn ongeveer even hoog als de Zn gehalten. Dit is opmerkelijk voor zinkassen. Zesentwintig van de 29 monsters die tot dit cluster behoren komen uit Budel-Dorplein.

Cluster 2: Dit cluster wordt gekarakteriseerd door gemiddelde elementratio's en Zn/Cu ratio's die overeenkomen met de monsters van cluster 1. Het merendeel van de monsters die tot dit cluster behoren zijn afkomstig uit Valkenswaard (29 van de 48) en Someren (10 van de 48).

Cluster 3: Dit cluster wordt gekarakteriseerd door hoge Zn/Cd, Cu/Pb, Cu/As, Cu/Cd, Pb/Cd en As/Cd ratio's en lage Zn/Cu ratio's. In dit cluster zitten monsters van diverse locaties (Maarheze, Sorendonk, Dommelen, Someren en Valkenswaard).

Cluster 4: Dit cluster wordt gekarakteriseerd door hoge Zn/Pb, Zn/Cu, Zn/As ratio's en lage Pb/As ratio's. Ook in dit cluster zitten monsters van diverse locaties (Maarheze, Sorendonk, Someren en Valkenswaard).

Een aantal monsters kunnen niet aan 1 van de 4 FCM cluster worden toegekend. Deze monsters, met als label 'cluster 20', zijn niet meegenomen in de verdere interpretatie.

Op basis van de huidige gegevens is het niet mogelijk om een verklaring te vinden voor de 4 clusters. Hoogstwaarschijnlijk heeft de clusterindeling te maken met het type erts waarvan het zinkas een afvalproduct is of van het type productieproces. Alleen aanvullend onderzoek kan hier uitsluitsel over geven (zie paragraaf 4.2).

3.1.3 Fingerprint: elementratio's

In Bijlage E zijn de minimum, de maximum, de gemiddelde en de 10- en 90 percentielwaardes (betrouwbaarheid) van de elementratio's weergegeven.

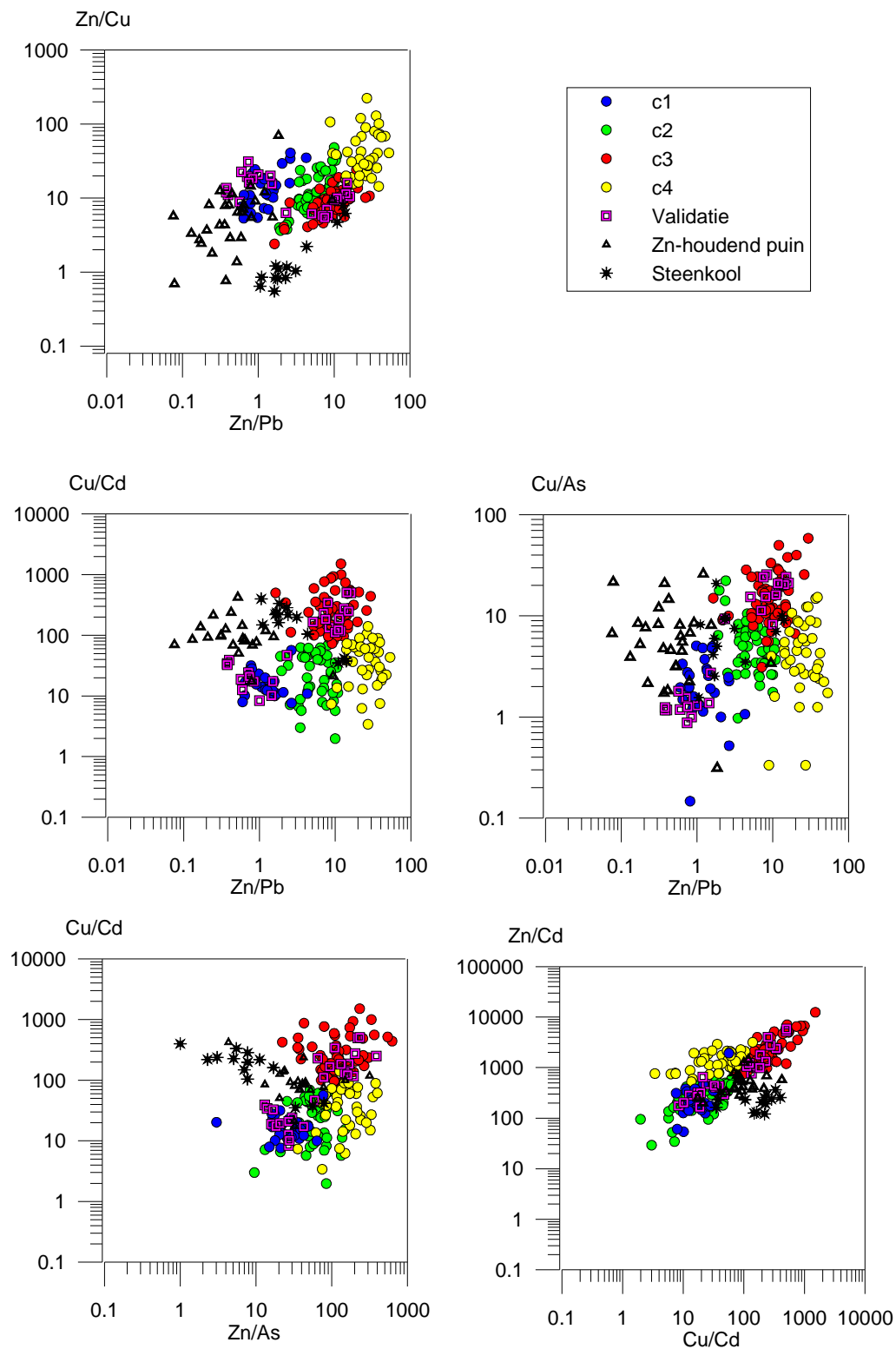
In figuur 2 is de fingerprint van de zinkassen op basis van bestaande chemische meetgegevens (Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten) weergegeven. Voor de fingerprint zijn een aantal karakteristieke elementratio's op basis van de correlatiematrix (tabel 1) en de gemiddelde clustersamenstellingen (Bijlage D) geselecteerd. Dit zijn Zn/Pb, Zn/Cu, Cu/As, Cu/Cd, Zn/As, Zn/Cd en Cu/Cd.

In figuur 2 zijn de elementratio's van de volgende monsters weergegeven:

- 1) De 4 FCM clusters (database bestaande meetgegevens);
- 2) Een validatieset (monsters uit Budel-Dorplein en Valkenswaard);
- 3) Vijftien Zn-houdende steenkoolmonsters uit Limburg als maat voor steenkoolassen die in verontreinigde Nederlandse bodems kunnen voorkomen. Deze monsters zijn door TNO geanalyseerd op 'real-totals' (Walraven en Van Os, 2004);
- 4) Negenentwintig bodemonsters verontreinigd met Zn-houdend puin (geen zinkassen) afkomstig uit diverse steden en dorpen in Nederland (Hagens *et al.*, in prep.). Deze 29 monsters zijn door ALcontrol geanalyseerd ('so-called totals'). Het zijn allen monsters met een lutumgehalte < 20% en met Pb en/of Zn gehalten groter dan de interventiewaarde.

In figuur 2 zijn de 4 FCM clusters gevisualiseerd. De 4 clusters hebben duidelijk verschillende chemische samenstellingen. Zo wordt cluster 1 gekarakteriseerd door de laagste Zn/Pb ratio waarden, cluster 2 door de laagste Zn/Cd waarden, cluster 3 door de hoogste Cu/Cd en Cu/As waarden en cluster 4 door de hoogste Zn/Pb waarden.

In figuur 2 is te zien dat de elementratio's van de validatieset, met uitzondering van de Zn/Pb ratio, overeenkomen met de gemaakte fingerprint op basis van bestaande meetgegevens (Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten). De Zn/Pb ratio's van de validatieset ($Zn/Pb_{min}=0,4$) zijn iets lager dan van de fingerprint ($Zn/Pb_{min}=0,6$). Dit betekent dat de fingerprint iets aangepast moet worden. Dit is gedaan in Bijlage E. De validatieset bestaat uit monsters afkomstig uit Budel-Dorplein en Valkenswaard. De monsters uit Budel-Dorplein plotten in cluster 1 en de monster uit Valkenswaard in cluster 3. Dit komt overeen met de clusterbeschrijving in paragraaf 3.1.2.



Figuur 2. Fingerprint op basis van elementratio's van de chemische samenstelling ('so-called totals': Zn, Pb, Cu, As en Cd) van bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen.

Om te bepalen of de fingerprint van de bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen uniek is, zijn de elementratio's van 15 steenkoolmonsters en 29 bodems verontreinigd met Zn-houdend puin (geen zinkassen) ook in figuur 2 geplot. In figuur 2 is te zien dat de chemische fingerprint van 12 van de 15 steenkoolmonsters en van 20 van de 29 bodems verontreinigd met Zn-houdend puin afwijkt van de chemische fingerprint van bodems verontreinigd met zinkassen.

Figuur 2 laat zien dat het mogelijk is om op basis van een chemische fingerprint te bepalen of een bodem verontreinigd is met zinkassen of met een andere Zn-houdende bron. Er moet echter geconcludeerd worden dat dit niet voor alle monsters lukt. Voor 32 van de 44 getoetste monsters (steenkool en Zn-houdend puin) lukt het om ze te onderscheiden van bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen. Op basis van de 44 getoetste monsters die niet met zinkassen verontreinigd zijn is het niet mogelijk om de betrouwbaarheid van de fingerprint te bepalen. Hiervoor zijn meer monster noodzakelijk. De fingerprint op basis van bestaande data is slechts gebaseerd op 5 elementen (Zn, Pb, Cu, As en Cd) omdat dit de enige elementen zijn die standaard gemeten worden tijdens bodemonderzoek (oriënterend en ander onderzoek) van bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen. In onderstaande paragraaf is van 15 bodems verontreinigd met zinkassen een uitgebreide fingerprint gemaakt op basis van 55 elementen.

3.2 Nieuwe uitgebreide meetgegevens (hoofd- en sporenelementen en Pb isotopen) van 15 monsters verontreinigd met zinkassen.

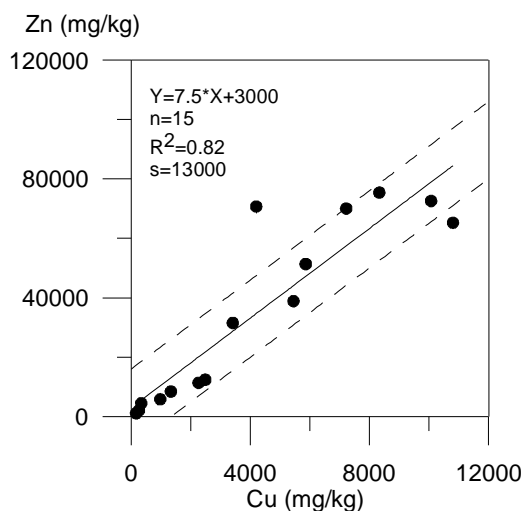
3.2.1 Hoofd- en sporenelementen

3.2.1.1 Correlaties

Als de elementgehalten van de bodems verontreinigd met zinkassen (Bijlage B) hoger zijn dan de natuurlijke achtergrondgehalten kunnen ze gebruikt worden voor het opstellen van de fingerprint. In Bijlage F is zowel de chemische samenstelling van bodems verontreinigd met Zn-assen als de chemische samenstelling van natuurlijke (lees: niet verontreinigde) bodems in de provincie Noord-Brabant weergegeven. Niet van alle elementen zijn de gehalten in onverstoorde bodems in de Noord-Brabant bekend. Voor Li, Be, B, Ag, Te en Ta zijn geen natuurlijke achtergrondgehalten bekend. Voor deze elementen wordt verwezen naar achtergrondgehalten gemeten in onverstoorde bodems in Fijnaart (Walraven *et al.*, 2001-b) en in gemiddelde gehalten gemeten in stedelijke bodems en wereldwijde gemiddeldes (Reimann and Caritat, 1998). In Bijlage F is te zien dat de Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb en U gehalten in de bodems verontreinigd met zinkassen nagenoeg over de hele range hoger zijn dan in natuurlijke onverstoorde bodems in Noord-Brabant. Deze elementen zijn vetgedrukt.

Alle 'aangerijkte' elementen zijn meegenomen voor het berekenen van de correlaties tussen de elementen onderling. De correlatiematrix is weergegeven in Bijlage G. Alle correlaties met $r > 0,75$ zijn vetgedrukt. Dit zijn Pb-Sb, Sb-Cd, Mo-Se, As-Ag, Zn-Se, Zn-Ag, Zn-Sb, Zn-Pb, Zn-Cu, Cu-Ag, Pb-Cu, Ca-Zn, Ca-Sb, Ca-Pb, Fe-Ni, Fe-Cu, Fe-Zn, Fe-As, Fe-Se, Fe-Sb, Fe-Pb, Cu-U, Zn-U, Ag-U, Sb-U, Pb-U en Ca-U. In bijlage H zijn de correlaties met een correlatie coëfficiënt $r > 0,75$ gevisualiseerd. Ter illustratie is de correlatie tussen Zn en Cu ook weergegeven in figuur 3.

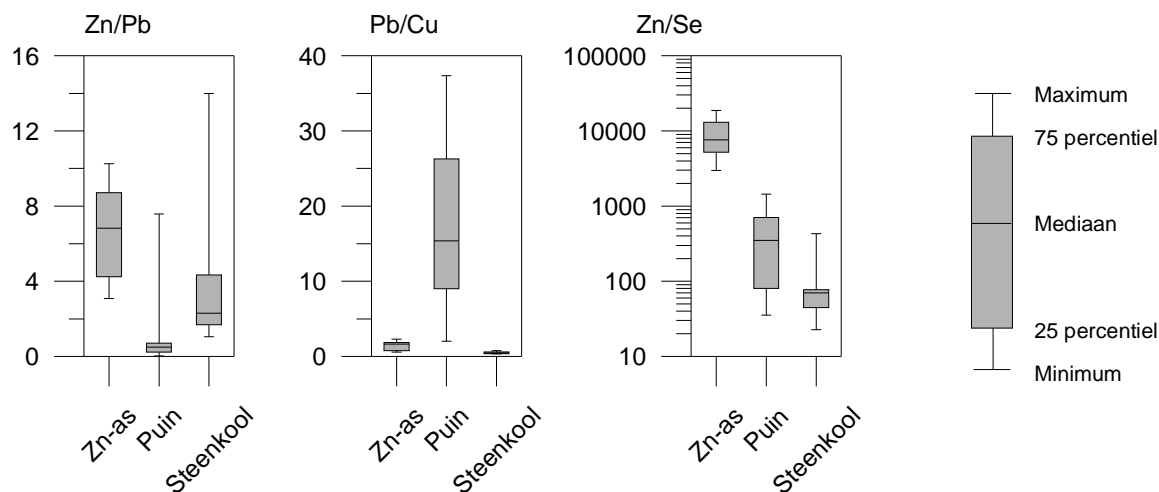
In figuur 3 en Bijlage H is te zien dat de elementgehalten met elkaar correleren (liggen op 1 lijn). De element-combinaties met $r > 0,75$ worden gebruikt om een chemische fingerprint te maken van bodems verontreinigd met zinkassen in De Kempen. De keuze voor $r > 0,75$ is arbitrair, maar is gekozen om voldoende bruikbare elementratio's te selecteren voor het opstellen van de fingerprint.



Figuur 3. Zinkgehalten versus kopergehalten, gemeten met ICP-MS, in 15 bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen (Nederland).

3.2.2 Fingerprint: elementratio's

In Bijlage I zijn de berekende elementratio's weergegeven in box-whisker plots. Ter illustratie zijn enkele karakteristieke box-whisker plots weergegeven in figuur 4. In de box-whisker plots zijn de minimum, maximum, mediaan, 25 en 75 percentiel waarden per element weergegeven. Tevens zijn in de box-whisker plots de elementratio's van 29 bodemmonsters verontreinigd met Zn-houdend puin (RIVM, 2008) en de elementratio's van 15 steenkoolmonsters uit Limburg weergegeven (Walraven en Van Os, 2004).



Figuur 4. Box-whisker plot van enkele karakteristieke elementratio's van A) 15 bodemmonsters verontreinigd met zinkassen in de Kempen, B) 29 bodemmonsters verontreinigd met Zn-houdend puin (RIVM, 2008) en C) 15 steenkoolmonsters uit Limburg (Walraven en Van Os, 2004).

In figuur 4 en Bijlage I is te zien dat een aantal elementratio's van bodems verontreinigd met zinkassen karakteristiek zijn in vergelijking met de elementratio's van bodems verontreinigd met Zn-houdend puin (geen Zn-assen) en steenkoolmonsters.

De Zn/Pb, Ag/U, Zn/U, Zn/Se en Sb/Cd ratio's van bodems verontreinigd met zinkassen zijn (veelal) hoger dan van bodems verontreinigd met Zn-houdend puin. De Fe/Zn, Pb/Cu en Pb/Sb ratio's van bodems verontreinigd met zinkassen zijn (veelal) lager dan van bodems verontreinigd met Zn-houdend puin. De Pb/U, Zn/U, Ag/U en Zn/Se ratio's van bodems verontreinigd met zinkassen zijn hoger dan van steenkoolmonsters. De Fe/Zn ratio's van bodems verontreinigd met zinkassen zijn over lager dan van steenkoolmonsters.

Deze karakteristieke ratio's zijn gebuikt om een fingerprint te maken van bodems verontreinigd met zinkassen¹. In figuur 5 is deze fingerprint weergegeven. Om te bepalen of de fingerprint van de bodems verontreinigd met zinkassen uit de Kempen uniek is, zijn de elementratio's van 15 steenkoolmonsters en 29 bodems verontreinigd met Zn-houdend puin (geen zinkassen) ook in figuur 5 geplot. De 15 steenkoolmonsters en 29 bodems verontreinigd met Zn-houdend puin zijn door TNO geanalyseerd op 'real-totals' (Walraven en van Os, 2004; Hagens *et al.*, in prep.)

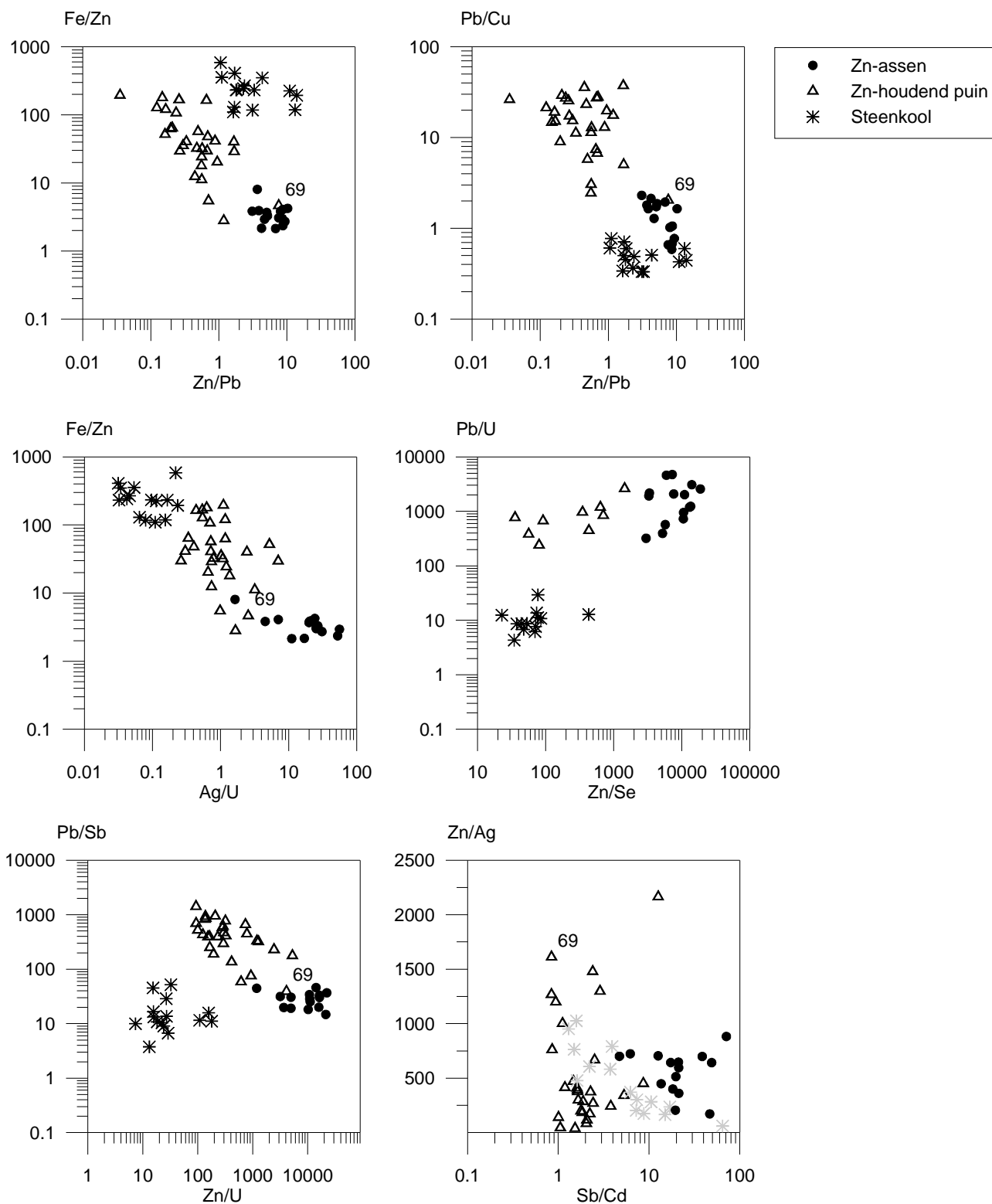
In figuur 5 is te zien dat de chemische fingerprint van bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen afwijkt van de chemische fingerprint van steenkool en van bodems verontreinigd met Zn-houdend puin. Met name de plots waarin Zn/Pb is uitgezet tegen Fe/Zn en Pb/Cu, en Zn/Se tegen Pb/U zijn zeer karakteristiek. Zn-houdend puinmonster 69 is moeilijk te onderscheiden van de bodemmonsters verontreinigd met zinkassen. Echter in de plot waarin Sb/Cd is uitgezet tegen Zn/Ag (figuur 5) is te zien dat ook Zn-houdend puinmonster 69 zich onderscheidt van de bodemmonsters verontreinigd met zinkassen.

Drie steenkoolmonsters waren op basis van bestaande meetgegevens (zie paragraaf 3.1.3) niet te onderscheiden van bodems verontreinigd met zinkassen. Op basis van de fingerprint opgesteld aan de hand van de nieuwe meetgegevens ('real-totals') is het wel mogelijk om dit onderscheid te maken (figuur 5).

Figuur 5 laat zien dat het mogelijk is om op basis van een chemische fingerprint te bepalen of een bodem verontreinigd is met zinkassen of met een andere Zn-houdende bron. Er moet echter geconcludeerd worden dat het aantal monsters waarop de fingerprint is gebaseerd nog laag is (15 bodems verontreinigd met zinkassen, 15 steenkoolmonsters en 29 bodems verontreinigd met Zn-houdend puin). De fingerprint is dus nog indicatief. Zo is $Zn/Pb_{\min}=3,1$ voor de 15 onderzochte bodems verontreinigd met zinkassen, terwijl de bestaande data laat zien dat $Zn/Pb_{\min}=0,4$. Dit kan komen omdat de Zn/Pb waarden op nieuwe monsters slechts is gebaseerd op 15 waarnemingen, of omdat de bestaande data 'so-called totals' zijn en de nieuwe data 'real totals'. Dit dient nader onderzocht te worden (door meer bodemmonsters verontreinigd met zinkassen te analyseren op 'real totals', bij voorkeur ook monsters uit Budel-Dorplein, vanwege de lage Zn/Pb waarden).

Door het geringe aantal waarnemingen (lees: monsters) is het nog niet mogelijk om de betrouwbaarheid van de fingerprint te berekenen.

¹ Met de ratio's waarin Fe voorkomt dient voorzichtig te worden omgegaan. Bodems kunnen ook van nature sterk verhoogde gehalten aan Fe bevatten. Indien hier aanwijzingen voor zijn (bijvoorbeeld ijzeroer visueel waargenomen), dan kunnen de ratio's waarin Fe voorkomt, niet worden gebruikt voor fingerprinting.



Figuur 5. Fingerprint op basis van elementratio's van de chemische samenstelling ('real totals': Zn, Pb, Cu, As, Cd, Sb, Se en Ag) van bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen.

3.2.3 *Fingerprint: Pb isotopen*

Pb isotopen kunnen gebruikt worden om de herkomst/bron van Pb-houdende verontreinigingen te traceren. Zinkassen bevatten naast Zn ook veel Pb. In figuur 6 is $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ uitgezet tegen $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. In figuur 6 is de Pb isotoopsamenstelling van:

1. de 15 bodemmonsters verontreinigd met zinkassen in de Kempen weergegeven;
2. onverstoorde natuurlijke bodems uit Noord Brabant (n=29) (Walraven, 2006);
3. Pb-Zn-S ertsen uit België (n=61) (Cauet *et al.*, 1982; Pasteels *et al.*, 1980) en Duitsland (n=18) (Large *et al.*, 1983) waarvan bekend is dat ze in Belgische Zn smelters gebruikt zijn om Zn te maken;
4. Pb-Zn-S ertsen uit voormalig Belgisch Congo (n=13) (Doe and Rohrbough, 1977) waarvan bekend is dat ze in Belgische Zn smelters gebruikt zijn om Zn te maken;
5. steenkoolmonsters uit Limburg (n=15) (Walraven, 2006) waarvan bekend is dat de assen na verbranding op de Nederlandse bodem werden gebracht;
6. bodemmonsters verontreinigd met Pb-Zn houdend puin (n=15) (Walraven, 2006) waarvan de Pb en Zn gehalten de interventiewaarde overschrijden;
7. bodems verontreinigd met benzine Pb (n=15) (Walraven, 2006).

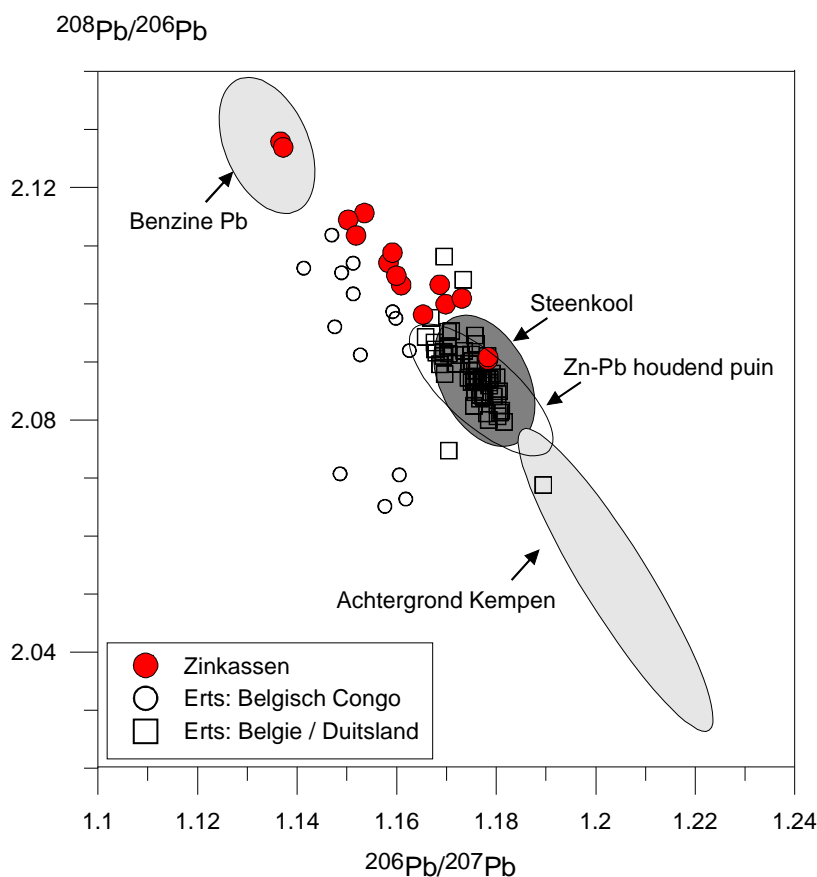
In figuur 6 is te zien dat de Pb isotoopsamenstelling van de bodemmonsters verontreinigd met zinkassen duidelijk verschilt van de Pb isotoopsamenstelling van onverstoorde bodems in Noord-Brabant. Dit betekent dat Pb isotopen gebruikt kunnen worden om aan te tonen dat een bodem in de Kempen daadwerkelijk verontreinigd is.

In figuur 6 is te zien dat de Pb isotoopsamenstelling van 7 zinkasmonsters (zinkas 3, 4, 6, 7, 12, 13 en 14) overeenkomt met ertsen uit voormalig Belgisch Congo. De $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio's van de 7 zinkassen zijn iets hoger dan dat van de ertsen uit de voormalige Belgische Congo, maar valt binnen de meetonnauwkeurigheid van de Pb isotoopmetingen. Van Belgische Zn-smelters is bekend dat ze ertsen uit voormalig Belgisch Congo gebruikten (Sonke *et al.*, 2002). Voor Nederlandse smelters in de Kempen dient dit nog uitgezocht te worden.

De Pb isotoopsamenstelling van de 4 zinkasmonsters komt zowel overeen met ertsen uit voormalig Belgisch Congo als met ertsen uit België en Duitsland (figuur 6). Van Belgische Zn-smelters is bekend dat naast ertsen uit voormalig Belgisch Congo ook ertsen uit België en Duitsland werden gebruikten (Sonke *et al.*, 2002). Voor Nederlandse smelters in de Kempen dient dit nog uitgezocht te worden.

De Pb isotoopsamenstelling van de zinkassen uit Oisterwijk (zinkas 10 en 11) komt duidelijk overeen met dat van ertsen uit België en Duitsland.

De Pb isotoopsamenstelling van de monsters uit Sterksel (zinkas 1 en 2) is zeer afwijkend (lage $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio's en hoge $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio's) en komt overeen met de Pb isotoopsamenstelling van benzinelood in Nederland. Op basis van de chemische samenstelling van deze monsters kan echter gesteld worden dat het geen benzinelood is. Tevens zijn visueel zinkasresten waargenomen. De herkomst van dit erts (gevonden in Sterksel) is vooralsnog onbekend



Figuur 6. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ versus $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ van bodems verontreinigd met zinkassen, mogelijke herkomstgebieden van het zinkerts en overige Zn-houdende materialen die bodems kunnen verontreinigen met Zn en Pb in Nederland.

Met uitzondering van de zinkasmonsters uit Oisterwijk en Sterksel, wijkt de Pb isotoopsamenstelling van de zinkassen duidelijk af van andere veel voorkomende Zn-Pb bronnen in Nederland (benzine Pb, steenkool en Zn-Pb houdend puin). Pb isotoopmetingen kunnen dus gebruikt worden als fingerprint voor zinkassen. Het geeft echter niet altijd een eenduidig antwoord. Zo komt de Pb isotoopsamenstelling van de zinkassen uit Oisterwijk overeen met benzinelood en de Pb isotoopsamenstelling van de monsters uit Sterksel met steenkool en Zn-Pb houdend puin. Alleen als de Pb isotoopsamenstelling van met Zn verontreinigde bodems overeenkomt met de Pb isotoopsamenstelling van erts uit voormalig Belgisch Congo (unieke waarden voor Nederland), dan kan met grote mate van zekerheid worden gezegd dat deze monsters verontreinigd zijn met zinkassen (restproduct van zinkproductie met erts uit voormalig Belgisch Congo). Alvorens gebruik te maken van deze methode van fingerprinting dient wel eerst nagegaan te worden of,

- 1) Nederlandse Zn smelters in de Kempen ook erts uit voormalig Belgisch Congo, België en Duitsland gebruikten voor de zinkproductie en
- 2) zinkassen uit België naar Nederland zijn getransporteerd en hier in de bodem zijn gekomen.

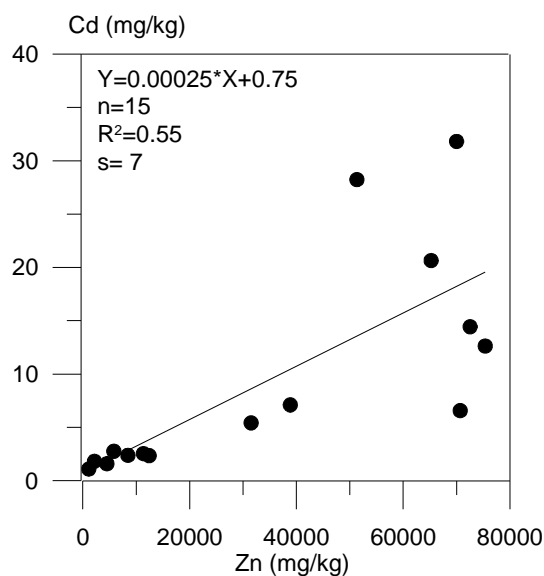
De gemiddelde $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio's van de zinkassen is 1,160 (Bijlage F). Deze waarde komt exact overeen met de $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio's van jarosiet uit de afvalbekkens van de zinksmelter in Budel. Dit is een sterke

aanwijzing dat de Zn smelters in de Kempen inderdaad een mix van erts uit voormalig Belgisch Congo, België en Duitsland gebruikt hebben voor de zinkproductie.

3.2.4 Schatting van het Cd gehalte op basis van gemeten Zn, P, Cu en As gehalten ('real totals')

Een nevendoeel van het project is vast te stellen of Zn/Cd ratio van bodems verontreinigd met zinkassen constant is. Deze informatie is relevant voor het ABdK project 'Onderzoek naar de mogelijkheid om Zn gehalten te meten met behulp van Röntgen Fluorescentie in met Zn verontreinigde bodems in De Kempen' (Walraven, 2008). In dit project is onderzocht of het mogelijk is om on-site het gehalte aan Zn, Pb, Cu, As en Cd in bodems verontreinigd met zinkassen te analyseren met een veld XRF. Dit bleek mogelijk voor Zn, Pb en Cu, maar niet voor Cd en As. Omdat kennis over de Cd gehalten wel gewenst is, wordt in dit onderzoek onderzocht of Cd geschat kan worden als het Zn gehalte bekend (gemeten) is. Dit is mogelijk als er een hoge correlatie is tussen Zn en Cd gehalten in zinkassen. Omdat met de veld XRF 'real totals' worden gemeten is de schatting van het Cd gehalte gebaseerd op basis van het 'real total' Zn gehalte.

In Bijlage G is te zien dat de correlatie coëfficiënt (r) tussen Zn en Cd 0,74 is. In figuur 7 is het zinkgehalten van de 15 bodemonsters verontreinigd met zinkassen uitgezet tegen het cadmiumgehalte.



Figuur 7. Zn-gehalte versus Cd-gehalte van 15 bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen.

In figuur 7 is te zien dat de Cd gehalten toenemen met toenemende Zn gehalten. De correlatie tussen Zn en Cd is echter niet zo hoog ($R^2=0,55$). Als het Zn gehalte bekend is, kan het Cd gehalte berekend worden volgens $0,00025 \cdot Zn + 0,75$, maar de fout op de schatting is 7 mg/kg Cd. Omdat de interventiewaarde van Cd laag is (12 mg/kg voor standaard bodems) is de voorspellende waarde van het Zn gehalte voor het Cd gehalte te gering voor toetsingsdoeleinden.

In figuur 7 is wel te zien dat het Cd-gehalte bij Zn gehalten < 40000 mg/kg lager is dan de interventiewaarde van Cd voor standaard bodems. Dit is echter slechts gebaseerd op 15 monsters en is een 'ruwe' schatting van het Cd-gehalte op basis van het Zn gehalte.

Op basis van multiple regressie is nog onderzocht of het Cd gehalte beter geschat kan worden op basis van het Zn, Pb, Cu en/of As gehalte (Bijlage J), maar ook op basis van deze methode is de fout op de schatting ongeveer 7 mg/kg Cd en bovendien zijn de onderlinge relaties niet significant ($p > 0,05$). In Bijlage J is

echter wel te zien dat de schatting ('predicted') van de monsters met Cd gehalten < 6 mg/kg goed zijn, maar dat de fout op de schatting groter wordt naarmate het werkelijke ('observed') Cd gehalte hoger is. Met andere woorden, op basis van de huidige gegevens is het niet mogelijk om een nauwkeurige schatting van het Cd gehalte op basis van de Pb, Zn, Cu en As gehalten te krijgen. Omdat de multiple regressie slechts is gebaseerd op 15 monsters, kan niet worden uitgesloten dat Cd beter geschat kan worden als er meer meetgegevens ('real totals') beschikbaar komen. Mogelijkerwijs zijn de relaties tussen Cd en de andere elementen (Zn, Pb, Cu en As) namelijk sterk afhankelijk van het type zinkerts dat gebruikt is voor de zinkproductie. Hierover kan alleen uitsluitel worden gegeven als er meer bodemonsters verontreinigd met zinkassen worden geanalyseerd op 'real totals'.

4 Conclusies en aanbevelingen

4.1 Conclusies

In dit onderzoek is zowel een fingerprint opgesteld op basis van bestaande data (meetgegevens van oriënterende en nadere onderzoeken) als op basis van nieuwe uitgebreide meetgegevens.

4.1.1 *Fingerprint: bestaande meetgegevens('so-called totals')*

- De opgebouwde dataset met Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van 190 bodemmonsters verontreinigd met zinkassen en Zn gehalten groter dan de interventiewaarde is heterogeen van samenstelling. Zo zijn de verhoudingen tussen de Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten van de bodemmonsters afkomstig uit Budel-Dorplein wezenlijk anders dan van de overige monsters. Hoogstwaarschijnlijk zijn de zinkassen in de bodemmonsters van Budel-Dorplein afkomstig van een ander ruw erts of van een ander productieproces dan van de overige locaties.
- De bestaande database is middels fuzzy c-means clustering ingedeeld in 4 homogene clusters waarvan de elementgehalten beter met elkaar correleren. Het is echter nog onduidelijk wat de reden is van de 4 clusters. Alleen van cluster 1 is duidelijk dat het voornamelijk monsters uit Budel-Dorplein betreft. Mogelijkerwijs worden de cluster bepaald door het type zinkerts en het productieproces waarvan de zinkassen een restproduct zijn. Nader onderzoek is wenselijk.
- Op basis van enkele karakteristieke elementratio's (Zn/Cu, Zn/Pb, Cu/Cd, Cu/As, Zn/As en Zn/Cd) is een fingerprint gemaakt van de vier clusters bestaande uit bodems verontreinigd met zinkassen. De fingerprint is gevalideerd op basis van onafhankelijke meetgegevens en bleek, na aanpassing van de Zn/Pb ratio's, solide. Negenentwintig bodemmonsters verontreinigd met Zn-houdend puin (geen zinkassen) en 15 Zn-houdende steenkoolmonsters zijn getoetst aan de fingerprint en 32 van de 44 getoetste monsters kunnen op basis van de elementratio's onderscheiden worden van de bodemmonsters verontreinigd met zinkassen. Het aantal monsters op basis waarvan de fingerprint getoetst is, is echter te laag om de betrouwbaarheid van de fingerprint vast te stellen.
- Omdat de fingerprint slechts gebaseerd is op 5 verschillende elementen (standaard analysepakket onderzoek zinkassen in de Kempen), is de fingerprint op basis van de bestaande meetgegevens beperkt. Tevens betreft het analyses (koningswater ontsluitingen) op basis van 'so-called totals'. Van deze analyses is onbekend welk percentage Zn, Pb, Cu, As en Cd uit de bodemmonsters is opgelost met het koningswater, wat hoogstwaarschijnlijk resulteert in slechtere correlaties tussen de diverse elementgehalten en dus een minder eenduidige fingerprint.

4.1.2 *Fingerprint: nieuwe uitgebreide meetgegevens('real total's')*

Elementratio's

De Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb en U gehalten van de 15 bodemmonsters verontreinigd met zinkassen zijn hoger dan de natuurlijke achtergrondwaarden in Noord-Brabant bepaald op basis van onverstoorde bodems. Deze elementen zijn gebruikt voor het opstellen van een uitgebreide fingerprint.

- De elementgehalten Pb-Sb, Sb-Cd, Mo-Se, As-Ag, Zn-Se, Zn-Ag, Zn-Sb, Zn-Pb, Zn-Cu, Cu-Ag en Pb-Cu hebben een 'hoge' correlatie coëfficiënt ($r > 0,75$). Uit een vergelijking met de elementratio's van 29 bodemmonsters verontreinigd met Zn-houdend puin (geen zinkassen) en 15 Zn-houdende steenkoolmonsters blijkt dat de elementratio's Zn/Pb, Fe/Zn, Pb/Cu, Ag/U, Zn/Se, Pb/U, Pb/Sb, Zn/U, Zn/Ag en Sb/Cd van de 15 bodemmonsters verontreinigd met zinkassen karakteristieke waardes hebben. De fingerprint van de zinkassen is daarom gebaseerd op deze elementratio's.
- Op basis van de fingerprint kan geconcludeerd worden dat alle 44 monsters zonder zinkassen maar met hoge Zn gehalten (puin, steenkool) onderscheiden kunnen worden van de bodems verontreinigd met zinkassen uit de Kempen. Er moet echter geconcludeerd worden dat het aantal monsters waarop de fingerprint is gebaseerd nog laag is ($n=15$). De fingerprint is dus nog indicatief. Door het geringe aantal monsters kan de betrouwbaarheid van de fingerprint nog niet berekend worden. Indien ABdK de fingerprint wil gaan gebruiken, dient deze eerst aangevuld te worden met meer waarnemingen.

Pb isotopen

- De Pb isotoopsamenstelling van de zinkassen is slechts gedeeltelijk uniek. De $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ en $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ waardes van de bodems verontreinigd met zinkassen, komen overeen met de Pb isotoopsamenstelling van lood/zinkertsen uit voormalig Belgisch Congo, België en Duitsland. Voor de zinksmelters in België is bekend dat het zinkerts uit deze landen is gebruikt voor de productie van zink. Voor Nederland dient dit nog uitgezocht te worden. De Pb isotoopsamenstelling van de lood/zinkertsen uit België en Duitsland, en dus ook de zinkassen afkomstig van deze ertsen, komen echter overeen met de Pb isotoopsamenstelling van Zn-houdende steenkolen en Zn-houdend puin. Hierdoor is het niet mogelijk om bodems verontreinigd met deze zinkassen te onderscheiden van bodems verontreinigd met andere Zn houdende bronnen. De Pb isotoopsamenstelling van lood/zinkassen uit voormalig Belgisch Congo, en dus ook de zinkassen hiervan, is wel uniek voor hetgeen in Nederland bekend is. Kortom, Pb isotopen kunnen in een aantal gevallen antwoord geven op de vraag of Zn in verontreinigde bodemmonsters afkomstig is van lood/zinkerts uit voormalig Belgisch Congo.

4.1.3 *Schatting Cd gehalte op basis van gemeten Zn, Pb, Cu en As gehalte.*

Op basis van het Zn, Pb, Cu en As gehalte ('real totals') van bodems verontreinigd met zinkassen is het niet mogelijk om het Cd gehalte nauwkeurig te schatten. De berekende 'standard error of estimate' is circa 7 mg/kg Cd en dit is te hoog voor de beoogde toetsingsdoeleinden. Er dient echter opgemerkt te worden dat het aantal metingen waarop de schatting gebaseerd is zeer gering is ($n=15$). Mogelijkerwijs zijn de correlaties tussen Zn, Pb, Cu, As en Cd afhankelijk van het type zinkerts dat gebruikt is en het productieproces waarbij zink is geproduceerd. Alleen meer meetgegevens kunnen hier uitsluitsel over geven.

4.2 **Aanbevelingen**

De hoofddoelstelling van dit project was te onderzoeken of het mogelijk is om een (chemisch) fingerprint te maken van bodems verontreinigd met zinkassen in de Kempen. Uit bovenstaande conclusies blijkt dat zinkassen een karakteristieke chemische fingerprint hebben. Indien ABdK de ontwikkelde fingerprint in de toekomst wil gaan gebruiken, worden de volgende aanbevelingen gedaan:

- Hoewel de fingerprint op basis van de bestaande meetgegevens ('so-called totals' Zn, Pb, Cu, As en Cd gehalten) solide blijkt te zijn, is het mogelijk en zeer eenvoudig om de database verder aan te vullen met beschikbare meetgegevens uit oriënterende en nadere bodemonderzoeken en zodoende de fingerprint op meer dan 190 bodemmonsters te baseren. Dit is juridisch gezien wellicht wenselijk.
- De fingerprint op basis van nieuwe uitgebreide meetgegevens is slechts gebaseerd op 15 monsters. Aanvulling van de fingerprint met analyses ('real totals') van meerdere bodemmonsters verontreinigd met zinkassen is noodzakelijk. GeoConnect heeft een paar honderd bodemmonsters van zinkassenwegen uit de Kempen in haar bezit. Deze zijn nog niet geanalyseerd (met een ICP-MS), maar zouden gebruikt kunnen worden om de fingerprint uit te breiden.
- Uitzoeken uit welke landen het zinkerts dat in Nederland is gebruikt, afkomstig is. Uitzoeken wanneer (welke jaren) dit zinkerts is gebruikt. Uitzoeken of er grote veranderingen in het productieproces hebben plaatsgevonden in de tijd. Deze informatie kan gebruikt worden om de verschillen in elementratio's te kunnen verklaren (4 FCM clusters).
- Toetsing van de fingerprint met behulp van meetgegevens van bodemmonsters met hoge zinkgehalten die niet verontreinigd zijn met zinkassen maar met andere Zn-houdende bronnen. Bij voorkeur met bodemmonsters uit de Kempen.
- Bij forensisch onderzoek wordt gebruik gemaakt van divers bewijsmateriaal om bijvoorbeeld aan te tonen wie de schuldige is. Ook bij de vraag of bodems verontreinigd zijn met zinkassen kunnen meerdere technieken worden gebruikt. De eenvoudigste methode voor ABdK is de fingerprint op basis van bestaande meetgegevens. Deze analyses worden namelijk standaard verricht bij oriënterend en nader onderzoek. Een uitgebreide analyse van hoofd- en sporenelementen en Pb isotopen kan als aanvulling ook eenvoudig worden verricht. Het is echter mogelijk om nog meer informatie over de bron/herkomst van de zinkassen boven tafel te krijgen. De mineralogische samenstelling van de zinkassen is hoogstwaarschijnlijk ook karakteristiek. Het zinkerts waarvan de zinkassen een restproduct zijn bestaan namelijk uit onder andere sphaleriet, pyriet, chalcopyriet en loodsulfaat. Elektronen microscopie kan hierbij uitkomst bieden. Ook Zn en Sr isotopen kunnen wellicht extra informatie verschaffen op de vraag of en bodem al dan niet verontreinigd is met zinkassen.

5 Referenties

- Cauet, S., Weis, D. and Herbosch, A. (1982). Genetic study of Belgian lead zinc mineralizations in carbonate environments through lead isotopic geochemistry. *Bulletin du BRGM* (2), section II, n° 4: 329-341.
- Doe, B.R. and Rohrbough, R. (1977). Lead Isotope Data Bank: 3,458 samples and analyses cited. 79-66, United states Department of the Interior – Geological Survey.
- Hagens, W.I., Walraven, N., Minekus, M., Lijzen, J.P.A. and Oomen, A.G. (in prep). Bioavailability of lead from Dutch city soils, the “stedelijke ophooglagen”. RIVM rapport.
- Large, D., Schaeffer, R. and Höhndorf, A. (1983). Lead isotope data from selected galena occurrences in the North Eifel and North Sauerland, Germany. *Mineral. Deposita* 18 : 235-243.
- Pasteels, P., Netels, V., DeJonghe, L. et Deutsch, S. (1980). La composition isotopique du plomb des gisements belges. Implications sur les plans génétique et économique (Note préliminaire). *Bull. Soc. Belge Geol.* 89 : 1234-136.
- Sonke, J.E., Hoogewerff, J.A., Van der Laan, S.R. and Vangronsveld, J. (2002). A chemical and mineralogical reconstruction of Zn-smelter emissions in the Kempen region (Belgium), based on organic pool sediment cores. *Sci. Tot. Environ.* 292: 101-119.
- Spijker, J. (2005). Geochemical patterns in the soils of Zeeland. Natural variability versus anthropogenic impact. *Nederlandse Geografische Studies* 330, 207 pp.
- Sanford, R.F., Pierson, C.T. and Crovelli, R.A. (1993). An objective replacement method for censored geochemical data. *Math. Geol.* 25: 59-80.
- Van der Veer, G. (2006). Geochemical soil survey of The Netherlands. PhD thesis. NGS 347.
- Walraven N., Van Os.B.J.H., Klaver G.Th., Baker J.H. and Vriend S.P. (1997-a) Trace element concentrations and stable lead isotopes in soils as tracers of lead pollution in Graft-De Rijk, the Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration* vol. 59 No. 1, 47-58.
- Walraven N., Van Os B.J.H., Klaver G.Th. en Vriend S.P. (1997-b) Stabiele loodisotopen als bronindicator voor loodverontreinigingen. *Bodem* nr 2, 55-56.
- Walraven, N., Van Os, B.J.H. en Klaver, G.Th. (2001-a). Herkomstbepaling van antropogeen lood in de Utrechtse bodem. TNO-rapport NITG 01-029-B.
- Walraven, N., Van Os, B.J.H. en Klaver, G.Th. (2001-b). Herkomstbepaling van antropogeen lood in de bodem van Fijnaart. TNO-rapport NITG 01-117-A.
- Walraven, N. en Van Os, B.J.H. (2004). Onderzoek naar de oorzaak van verhoogde bariumgehalten in de bodem van (moes)tuinen in Stadskanaal. TNO-rapport NITG 04-023-B.
- Walraven, N. (2006). Lead isotope and multi-element analysis as tools to define the source, behavior and risks of lead and related heavy metals in the environment. PhD thesis (in prep.).
- Walraven, N. (2008). Proefproject: Onderzoek naar de mogelijkheid om Zn gehalten te meten met behulp van Röntgen Fluorescentie in met Zn verontreinigde bodems in De Kempen. GeoConnect rapport GC 02-2006, Castricum, Nederland.

A Locaties, diepte en beschrijving van de bodemmonsters verontreinigd met zinkassen

Monster-naam	Locatie	Straat	Monsterdiepte (cm-mv)	Puindeeltjes (visueel waarneembaar)
Zinkas 1	Hulsel	Vooreind 1	15-25	Ja
Zinkas 2	Hulsel	Vooreind 1	15-25	Ja
Zinkas 3	Sterksel	Korte Vlaamseweg	40-60	Ja
Zinkas 4	Sterksel	Korte Vlaamseweg	Top	Ja
Zinkas 5	Dommelen	Bergstraat 5	Top	Ja
Zinkas 6	Dommelen	Bergstraat 5	Top	Ja
Zinkas 7	Valkenswaard	Zeelberg 72	Top	Ja
Zinkas 8	Borkel en Schaft	Bruggerdijk 4	Top	Ja
Zinkas 9	Borkel en Schaft	Bruggerdijk 4	Top	Ja
Zinkas 10	Oisterwijk	Kivitslaan 3	Top	Ja
Zinkas 11	Oisterwijk	Kivitslaan 3	Top	Ja
Zinkas 12	Budel	Budelco (spoor)	Top	Ja
Zinkas 13	Borkel en Schaft	Maastrichterweg 141	Top	Ja
Zinkas 14	Borkel en Schaft	Achterse brug 8	Top	Ja
Zinkas 15	Cranendonk / Budel-Dorplein	Rector van Mestestraat	Top	Ja

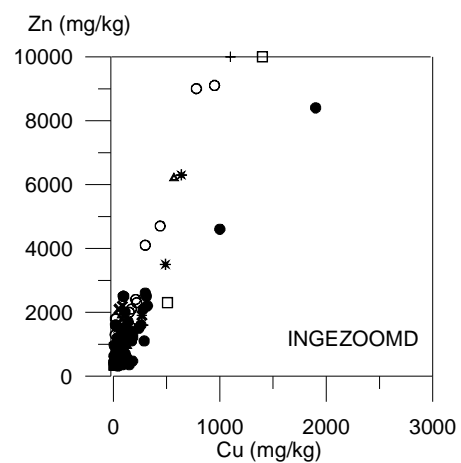
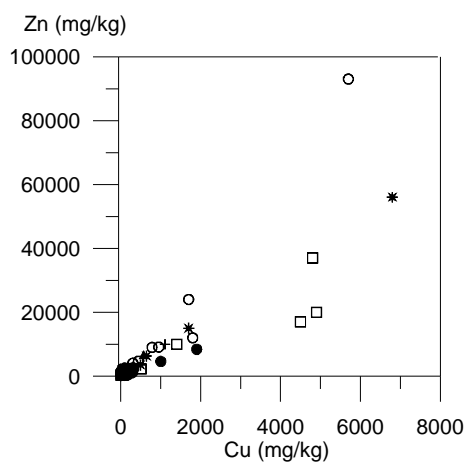
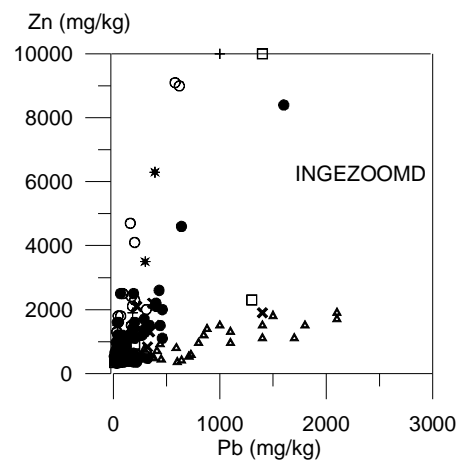
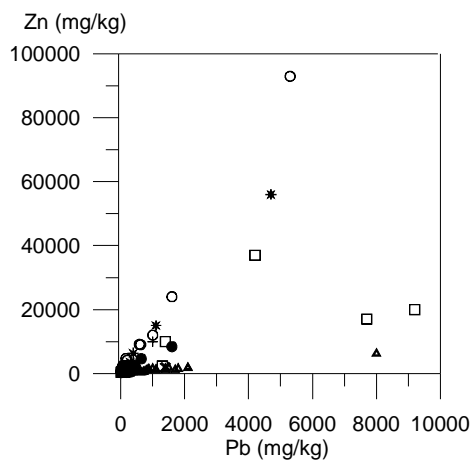
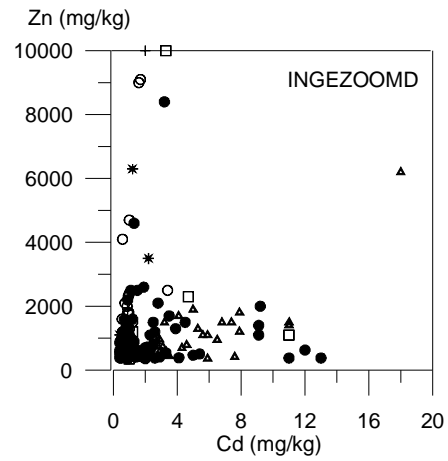
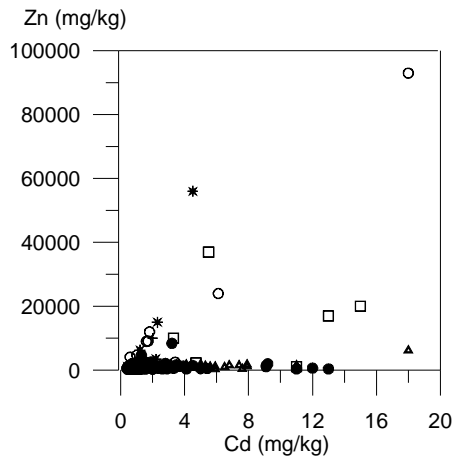
B De ICP-MS ('real totals') meetresultaten van de 15 bodemonsters verontreinigd met zinkassen

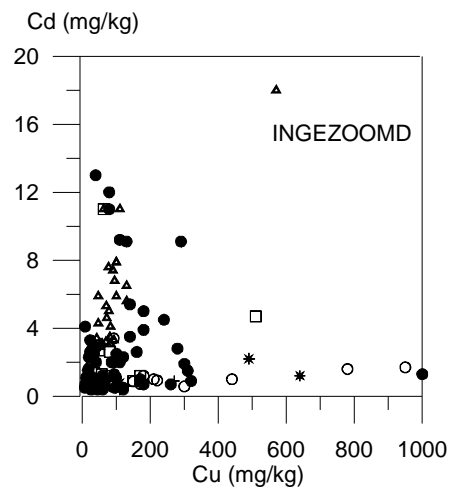
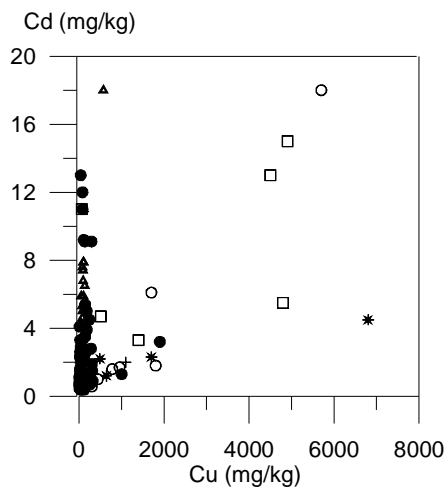
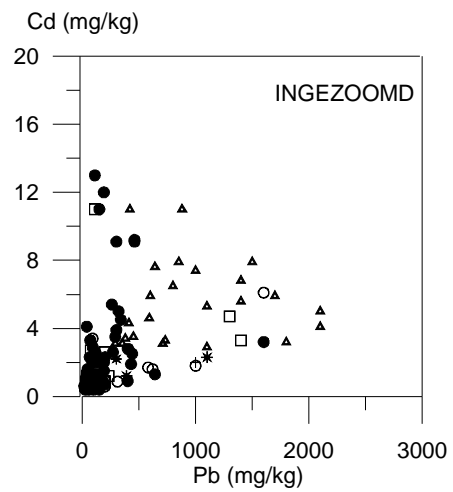
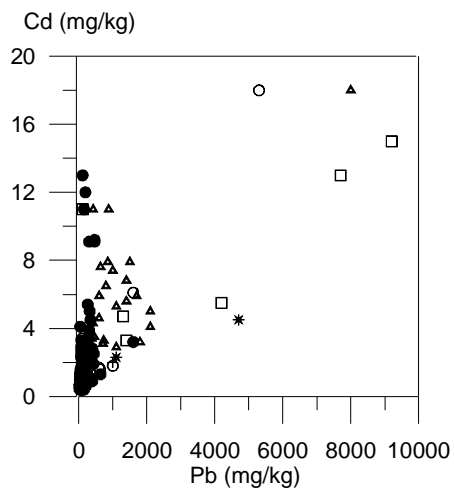
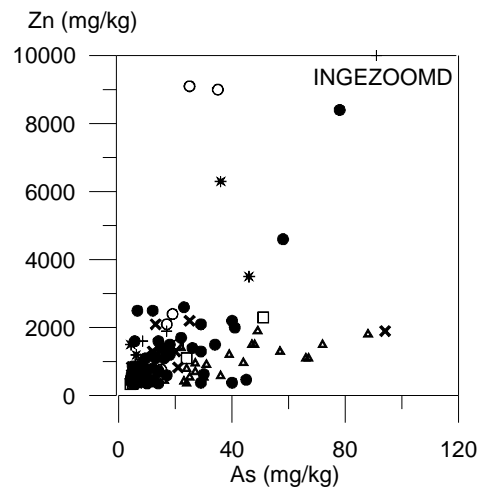
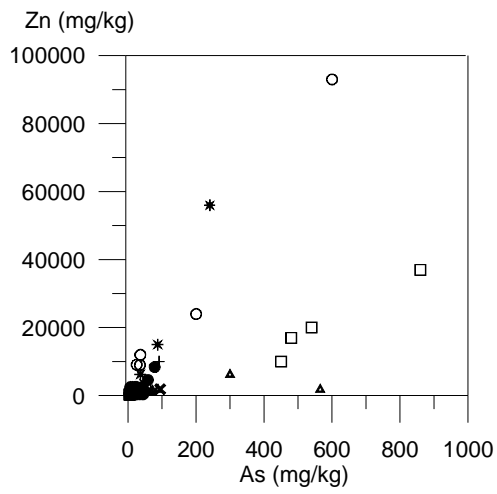
Parameter	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Li	11	11	11	18	28	30	9,09	13	10	31	51	29	30	40	26
Be	1,95	1,99	0,32	0,63	2,19	1,23	0,28	0,49	0,33	1,40	2,46	1,32	0,95	1,16	1,48
B	7,89	3,84	6,50	4,20	0,54	1,64	6,67	2,68	5,14	0,55	0,44	0,61	0,52	0,29	0,72
Na	1600	1616	1360	1514	1670	1900	1451	2741	1811	2782	3339	2134	6104	14331	7324
Mg	1252	1274	460	987	4190	2591	675	1709	709	4824	4729	5080	5849	8557	6858
Al	13537	13591	10131	13800	23780	20900	9629	13589	12287	25349	32735	25264	29337	27749	32108
P	623	847	278	433	345	539	1176	552	327	443	790	332	458	545	464
K	4276	4383	4399	4555	3358	5204	4880	5180	5989	3781	5226	4088	4513	3663	1896
Ca	3054	3637	3044	6203	9145	4884	2486	4113	2109	8757	10512	7629	7274	13311	19728
Sc	3,95	3,84	3,59	6,96	12	11	4,30	5,87	4,31	16	26	11	11	12	14
Ti	943	951	1245	1183	1024	1249	1076	1002	1004	1209	1499	961	1330	1550	1677
V	19	18	15	25	70	47	22	23	14	62	87	55	51	62	68
Cr	180	155	109	217	107	53	22	23	17	122	119	129	85	82	56
Mn	443	492	239	512	4747	1644	267	3050	787	4642	3845	4267	5053	2420	10618
Fe	38168	33989	8292	23681	196924	74389	8934	33067	9637	230263	189330	191217	149351	299174	162769
Ni	252	230	48	155	241	85	7,79	70	29	445	406	204	447	395	264
Cu	2485	2258	263	976	10070	3412	167	1332	338	7221	5861	10803	5451	4198	8331
Zn	12410	11339	2166	5799	72536	31517	1109	8441	4499	70003	51331	65240	38860	70679	75373
Ga	5,89	5,25	2,55	5,72	38	16	3,01	8,24	3,57	58	50	48	26	26	33
As	87	77	34	45	3125	881	16	125	27	1427	1086	996	997	1521	330
Se	3,70	3,45	0,41	1,01	5,56	2,32	0,37	0,79	0,43	4,98	4,67	8,99	6,54	9,28	4,01
Rb	16	16	17	20	15	23	20	21	24	22	28	17	20	13	8,89
Sr	34	35	28	44	60	62	32	80	36	181	198	127	169	251	818
Y	4,83	4,61	4,16	6,20	10	9,51	4,25	6,65	4,50	30	36	11	12	12	14
Zr	42	41	76	54	42	60	48	47	42	58	75	44	58	77	88

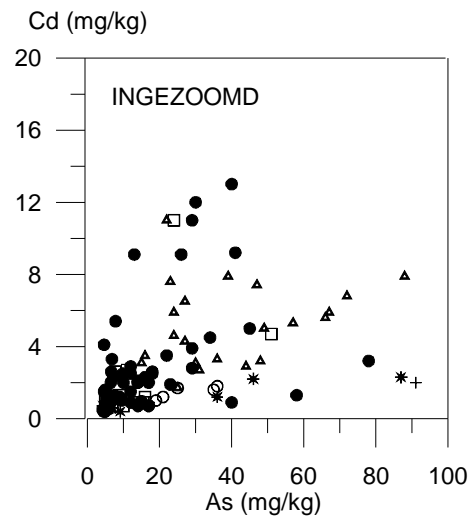
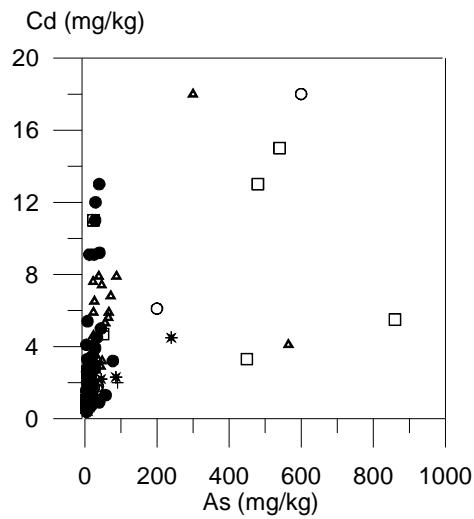
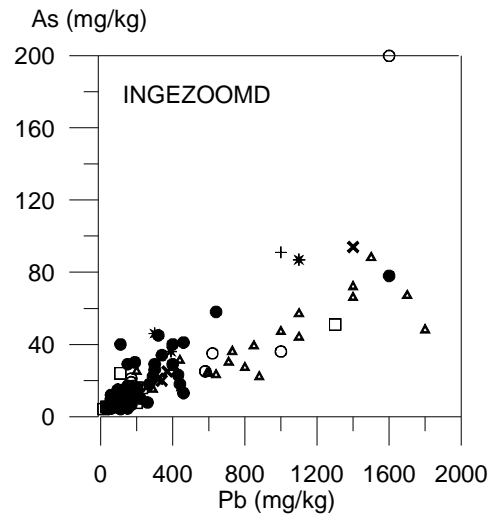
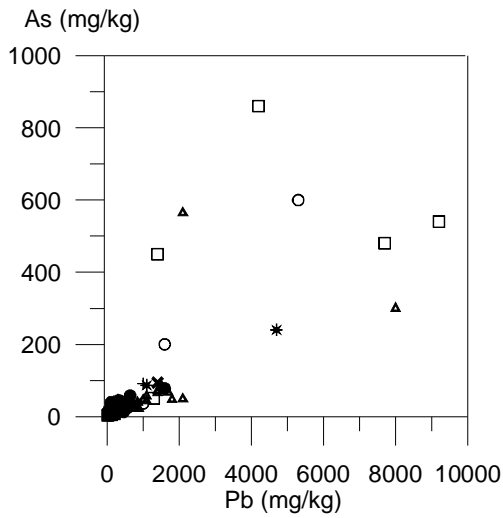
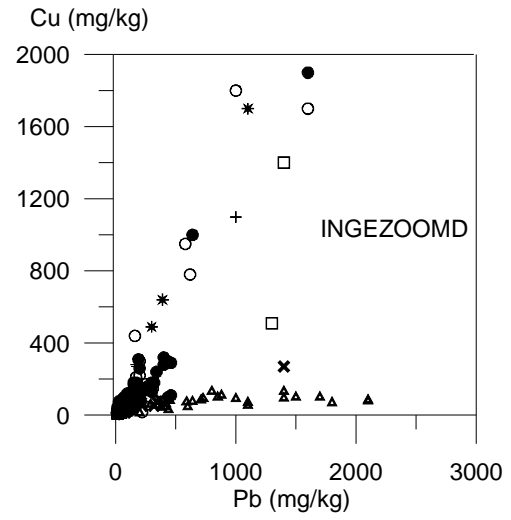
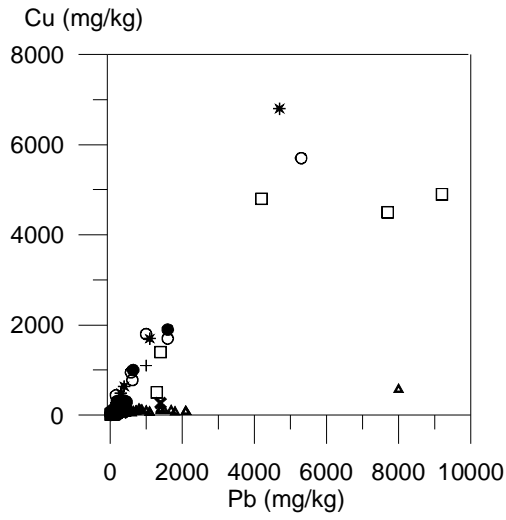
Parameter	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Nb	3,29	3,31	3,85	4,06	3,71	4,37	3,31	3,26	3,19	5,75	7,31	4,14	4,24	6,13	6,55
Mo	5,02	4,11	1,61	4,79	22	8,07	0,79	5,62	1,21	15	16	67	14	29	15
Ag	19	18	3,09	8,23	201	153	1,53	49	10	118	100	163	56	80	117
Cd	2,34	2,53	1,81	2,75	14	5,41	1,09	2,37	1,59	32	28	21	7,10	6,57	13
Sn	350	325	12	75	1371	434	5,36	22	5,60	327	269	1051	274	93	64
Sb	49	44	8,54	35	307	106	6,76	111	22	675	557	378	274	468	618
Te	0,17	0,16	0,06	0,09	0,75	0,29	0,05	0,05	0,04	0,27	0,22	0,55	0,50	0,18	0,29
Cs	0,77	0,76	0,81	1,30	1,47	1,73	0,76	0,85	0,88	2,47	2,88	1,86	1,52	0,90	1,06
Ba	282	276	196	361	2872	1341	210	2964	646	5308	5190	7011	7981	7916	39934
La	6,61	6,76	6,26	8,55	13	12	6,84	7,65	6,56	16	23	13	13	19	16
Ce	14	14	12	17	27	25	13	15	13	33	45	27	25	34	31
Pr	1,60	1,61	1,44	2,04	3,15	3,00	1,50	1,73	1,53	4,17	5,54	3,17	3,06	4,12	3,70
Nd	5,97	5,99	5,24	7,57	12	11	5,45	6,36	5,52	15	22	12	11	15	14
Sm	1,17	1,13	0,98	1,48	2,41	2,31	1,01	1,31	1,05	3,82	5,21	2,56	2,48	3,25	2,97
Eu	0,25	0,24	0,21	0,34	0,63	0,56	0,22	0,38	0,24	1,18	1,42	0,67	0,80	1,28	1,38
Gd	1,07	1,02	0,90	1,40	2,40	2,28	0,92	1,29	0,97	4,61	5,95	2,42	2,49	3,00	2,94
Tb	0,15	0,15	0,13	0,20	0,34	0,31	0,21	0,20	0,14	0,77	0,93	0,34	0,36	0,40	0,39
Dy	0,87	0,82	0,77	1,15	1,96	1,84	0,76	1,19	0,79	5,11	5,98	1,96	2,20	2,27	2,35
Ho	0,17	0,16	0,15	0,22	0,38	0,36	0,14	0,23	0,16	0,99	1,15	0,39	0,42	0,42	0,46
Er	0,50	0,47	0,45	0,63	1,04	1,00	0,42	0,66	0,44	2,80	3,26	1,11	1,18	1,19	1,32
Tm	0,07	0,07	0,07	0,09	0,14	0,14	0,06	0,10	0,07	0,38	0,44	0,16	0,17	0,17	0,19
Yb	0,50	0,48	0,48	0,63	0,94	0,96	0,44	0,63	0,44	2,37	2,75	1,06	1,08	1,14	1,25
Lu	0,07	0,07	0,08	0,09	0,14	0,14	0,07	0,09	0,07	0,33	0,39	0,16	0,16	0,17	0,19
Hf	1,24	1,23	2,03	1,61	1,27	1,85	1,55	1,44	1,30	1,76	2,46	1,53	1,95	2,60	2,97
Ta	0,55	0,41	0,34	0,53	0,40	0,47	0,42	0,40	0,39	0,69	0,96	0,36	0,42	0,51	0,53
Hg	6,36	4,84	5,81	5,73	0,98	3,77	6,47	4,04	5,88	1,08	1,29	1,44	2,15	1,50	1,04
Tl	0,16	0,16	0,15	0,17	0,14	0,20	0,15	0,18	0,18	0,25	0,19	0,31	0,25	0,16	0,31
Pb	1640	1326	269	666	7777	3613	302	2187	659	13506	10147	13884	12572	6891	17767
Bi	1,37	1,11	0,34	0,74	9,52	3,65	0,18	1,28	0,38	14	9,26	11	4,75	0,85	2,39
Th	1,80	1,82	1,84	2,50	3,58	3,61	1,90	2,17	1,95	5,42	6,60	2,85	3,39	4,32	4,42

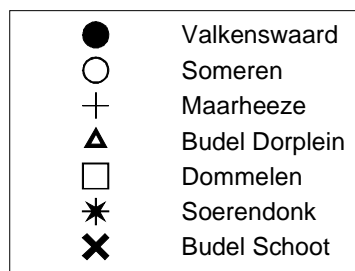
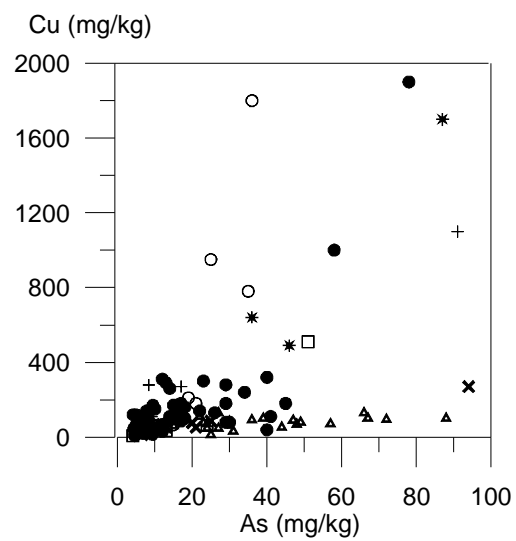
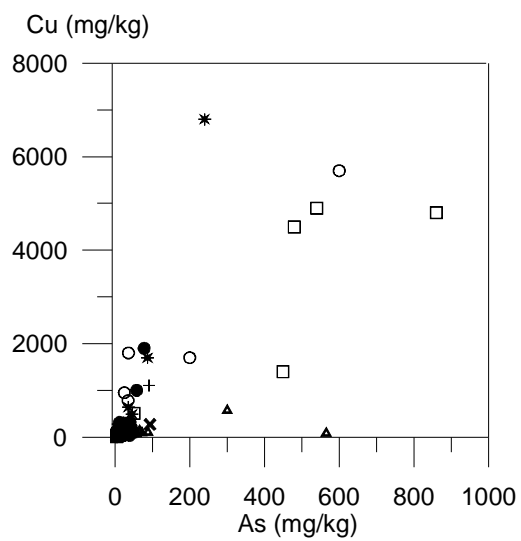
Parameter	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
U	0,76	0,69	0,68	1,17	6,53	2,93	0,94	2,30	0,90	4,38	5,02	2,93	2,73	3,31	6,91
²⁰⁶ Pb / ²⁰⁷ Pb	1,137	1,137	1,154	1,158	1,165	1,161	1,160	1,170	1,169	1,178	1,178	1,150	1,159	1,152	1,173
²⁰⁸ Pb / ²⁰⁶ Pb	2,128	2,127	2,116	2,107	2,098	2,103	2,105	2,100	2,103	2,090	2,091	2,114	2,109	2,112	2,101

C Bestaande meetgegevens: correlaties tussen elementgehalten onderling









D Gemiddelde clustersamenstelling van de 4 FCM clusters.

Ratio's	Cluster 1	Cluster 2	Cluster 3	Cluster 4	Cluster 20
	n=29	n=48	n=60	n=40	n=13
Zn/Pb	1,3	5,7	9,2	22,2	-
Zn/Cu	12,4	12,8	8,8	36,0	-
Zn/Cd	210,8	305,3	2025,1	1236,3	-
Zn/As	27,2	60,5	122,7	149,2	-
Cu/Pb	0,1	0,4	1,1	0,6	-
Cu/As	2,2	4,7	14,0	4,1	-
Cu/Cd	16,9	24,6	233,9	34,6	-
Pb/As	20,5	10,6	13,3	6,7	-
Pb/Cd	163,8	53,8	220,6	54,6	-
As/Cd	7,8	5,2	16,6	8,4	-

E Samenstelling van de chemische fingerprint op basis van bestaande meetresultaten (database)

		Zn/Pb	Zn/Cu	Zn/Cd	Zn/As	Cu/Pb	Cu/As	Cu/Cd	Pb/As	Pb/Cd	As/Cd
All	Minimum	0,4	2,4	29,2	3,0	0,0	0,1	2,0	1,3	8,5	1,0
	Maximum	53,0	224,0	12444,4	626,7	2,8	58,7	1511,1	42,9	1044,4	156,4
	Gemiddelde	10,7	21,3	1396,8	113,2	0,7	8,8	133,9	13,9	164,6	14,1
	10 Percentiel	0,9	6,2	153,3	24,6	0,1	1,7	10,1	5,5	31,9	3,1
	90 Percentiel	27,1	40,8	2945,5	222,7	1,3	19,0	349,0	26,4	421,3	25,0
Cluster 1	Minimum	0,4	5,3	53,9	3,0	0,0	0,1	7,6	3,7	80,0	2,0
	Maximum	4,3	40,8	1933,3	77,3	0,2	5,1	56,7	42,9	733,3	137,8
	Gemiddelde	1,2	15,8	290,7	29,1	0,1	2,3	17,8	23,1	230,4	14,1
	10 Percentiel	0,6	6,4	126,6	16,4	0,0	1,1	10,1	13,1	92,8	3,5
	90 Percentiel	2,3	30,3	394,9	43,9	0,2	4,8	27,3	34,5	471,5	15,8
Cluster 2	Minimum	1,9	3,6	29,2	9,5	0,2	1,0	2,0	2,8	8,5	1,0
	Maximum	10,9	48,1	802,1	150,0	1,1	22,3	68,8	37,3	171,4	15,6
	Gemiddelde	5,9	14,8	313,0	65,8	0,5	5,7	28,9	12,7	57,1	5,2
	10 Percentiel	3,1	5,8	97,1	35,0	0,2	2,6	6,7	6,3	18,0	2,1
	90 Percentiel	10,0	25,9	543,9	94,1	0,7	9,0	54,3	23,6	98,0	8,0
Cluster 3	Minimum	1,6	2,4	750,0	22,2	0,3	3,1	73,3	3,1	90,0	6,2
	Maximum	29,4	24,0	12444,4	626,7	2,8	58,7	1511,1	41,3	1044,4	156,4
	Gemiddelde	10,3	9,3	2690,6	149,6	1,1	16,7	322,7	15,0	284,4	23,5
	10 Percentiel	5,2	5,0	979,0	53,8	0,7	8,5	99,3	8,1	107,9	8,3
	90 Percentiel	15,7	13,7	5407,4	260,7	1,6	28,6	622,8	23,5	557,8	40,9
Cluster 4	Minimum	8,9	14,3	527,3	35,6	0,1	0,3	3,4	1,3	19,5	2,2
	Maximum	53,0	224,0	3166,7	400,0	2,7	15,3	140,0	16,9	116,7	25,0
	Gemiddelde	26,8	51,1	1458,9	176,5	0,8	5,3	45,4	7,0	56,4	9,7
	10 Percentiel	14,3	18,1	756,0	81,9	0,3	1,6	10,8	3,6	30,3	4,9
	90 Percentiel	40,1	101,9	2152,4	324,3	1,3	10,8	89,5	9,4	82,6	13,6

F Samenstelling bodems verontreinigd met zinkassen (mg/kg) versus samenstelling (mg/kg) onverstoorde ondergrond Noord-Brabant (eolische zanden).

Parameter	n	Min.	Max.	Gemiddeld	Bron
Li	15	9,09	51	23	Dit onderzoek
Be	15	0,28	2,46	1,21	Dit onderzoek
B	15	0,29	7,89	2,82	Dit onderzoek
Na	15	1360	14331	3445	Dit onderzoek
Mg	15	460	8557	3316	Dit onderzoek
Al	15	9629	32735	20252	Dit onderzoek
P	15	278	1176	543	Dit onderzoek
K	15	1896	5989	4359	Dit onderzoek
Ca	15	2109	19728	7059	Dit onderzoek
Sc	15	3,59	26	9,76	Dit onderzoek
Ti	15	943	1677	1193	Dit onderzoek
V	15	14	87	42	Dit onderzoek
Cr	15	17	217	98	Dit onderzoek
Mn	15	239	10618	2868	Dit onderzoek
Fe	15	8292	299174	109946	Dit onderzoek
Ni	15	7,79	447	219	Dit onderzoek
Cu	15	167	10803	4211	Dit onderzoek
Zn	15	1109	75373	34753	Dit onderzoek
Ga	15	2,55	58	22	Dit onderzoek
As	15	16	3125	718	Dit onderzoek
Se	15	0,37	9,28	3,77	Dit onderzoek
Rb	15	8,89	28	19	Dit onderzoek
Sr	15	28	818	144	Dit onderzoek
Y	15	4,16	36	11	Dit onderzoek
Zr	15	41	88	57	Dit onderzoek

n	Min.	Max.	Gemiddeld	Bron
8	16	19	-	Walraven et al. (2001-b)
-	0,9	40,2	17,8	Reimann and Caritat (1998): urban soils
8	0,8	0,9	-	Walraven et al. (2001-b)
-	-	-	3	Reimann and Caritat (1998): world soils
-	<3	28	5	Reimann and Caritat (1998): urban soils
29	848	6451	3184	Van der Veer (2006)
29	6,15	3368	338	Van der Veer (2006)
29	5274	48665	14243	Van der Veer (2006)
29	23	727	100	Van der Veer (2006)
29	3042	14600	6644	Van der Veer (2006)
29	11	2119	538	Van der Veer (2006)
29	0,80	9,12	2,63	Van der Veer (2006)
29	471	4664	1344	Van der Veer (2006)
29	5,41	64	15	Van der Veer (2006)
29	13	82	29	Van der Veer (2006)
29	8,44	3743	207	Van der Veer (2006)
29	344	44365	4247	Van der Veer (2006)
29	1,69	31	5,35	Van der Veer (2006)
29	1,15	15	3,40	Van der Veer (2006)
29	5,64	117	19	Van der Veer (2006)
29	2,18	11	3,61	Van der Veer (2006)
29	0,67	32	2,82	Van der Veer (2006)
29	0	0,98	0,24	Van der Veer (2006)
29	14	77	29	Van der Veer (2006)
29	14	70	31	Van der Veer (2006)
29	4,08	35	8,69	Van der Veer (2006)
29	89	758	361	Van der Veer (2006)

Parameter	n	Min.	Max.	Gemiddeld	Bron
Nb	15	3,19	7,31	4,43	Dit onderzoek
Mo	15	0,79	67	14	Dit onderzoek
	15				Dit onderzoek
Ag		1,53	201	73	
Cd	15	1,09	32	9,42	Dit onderzoek
Sn	15	5,36	1371	312	Dit onderzoek
Sb	15	6,76	675	244	Dit onderzoek
Te	15	0,04	0,75	0,24	Dit onderzoek
Cs	15	0,76	2,88	1,34	Dit onderzoek
Ba	15	196	39934	5499	Dit onderzoek
La	15	6,26	23	12	Dit onderzoek
Ce	15	12	45	23	Dit onderzoek
Pr	15	1,44	5,54	2,76	Dit onderzoek
Nd	15	5,24	22	10	Dit onderzoek
Sm	15	0,98	5,21	2,21	Dit onderzoek
Eu	15	0,21	1,42	0,65	Dit onderzoek
Gd	15	0,90	5,95	2,24	Dit onderzoek
Tb	15	0,13	0,93	0,33	Dit onderzoek
Dy	15	0,76	5,98	2,00	Dit onderzoek
Ho	15	0,14	1,15	0,39	Dit onderzoek
Er	15	0,42	3,26	1,10	Dit onderzoek
Tm	15	0,06	0,44	0,15	Dit onderzoek
Yb	15	0,44	2,75	1,01	Dit onderzoek
Lu	15	0,07	0,39	0,15	Dit onderzoek
Hf	15	1,23	2,97	1,79	Dit onderzoek
	15				Dit onderzoek
Ta		0,34	0,96	0,49	
Tl	15	0,14	0,31	0,20	Dit onderzoek
Pb	15	269	17767	6214	Dit onderzoek
Bi	15	0,18	14	4,06	Dit onderzoek
Th	15	1,80	6,60	3,21	Dit onderzoek

n	Min.	Max.	Gemiddeld	Bron
29	2,14	16	5,14	Van der Veer (2006)
29	0,06	0,85	0,15	Van der Veer (2006)
8	0,3	0,6	-	Walraven et al. (2001-b)
-	<1	2	<1	Reimann and Caritat (1998): urban soils
29	0,02	0,40	0,06	Van der Veer (2006)
29	0,20	1,71	0,53	Van der Veer (2006)
29	0,20	0,98	0,33	Van der Veer (2006)
-	-	-	0,006	Reimann and Caritat (1998): world soils
29	0,29	4,68	0,94	Van der Veer (2006)
29	106	398	198	Van der Veer (2006)
29	3,03	31	7,97	Van der Veer (2006)
29	6,72	73	18	Van der Veer (2006)
29	0,71	8,13	1,94	Van der Veer (2006)
29	2,42	30	7,06	Van der Veer (2006)
29	0,44	6,30	1,33	Van der Veer (2006)
29	0,08	1,16	0,24	Van der Veer (2006)
29	0,35	5,96	1,09	Van der Veer (2006)
29	0,05	0,82	0,16	Van der Veer (2006)
29	0,31	4,66	0,93	Van der Veer (2006)
29	0,06	0,92	0,18	Van der Veer (2006)
29	0,18	2,65	0,55	Van der Veer (2006)
29	0,03	0,39	0,08	Van der Veer (2006)
29	0,20	2,60	0,58	Van der Veer (2006)
29	0,03	0,40	0,09	Van der Veer (2006)
29	0,66	7,01	2,40	Van der Veer (2006)
8	0,9	1,3	-	Walraven et al. (2001-b)
-	-	-	1,1	Reimann and Caritat (1998): world soils
29	0,00	0,53	0,16	Van der Veer (2006)
29	3,28	50	8,22	Van der Veer (2006)
29	0,02	0,14	0,04	Van der Veer (2006)
29	1,06	9,78	2,62	Van der Veer (2006)

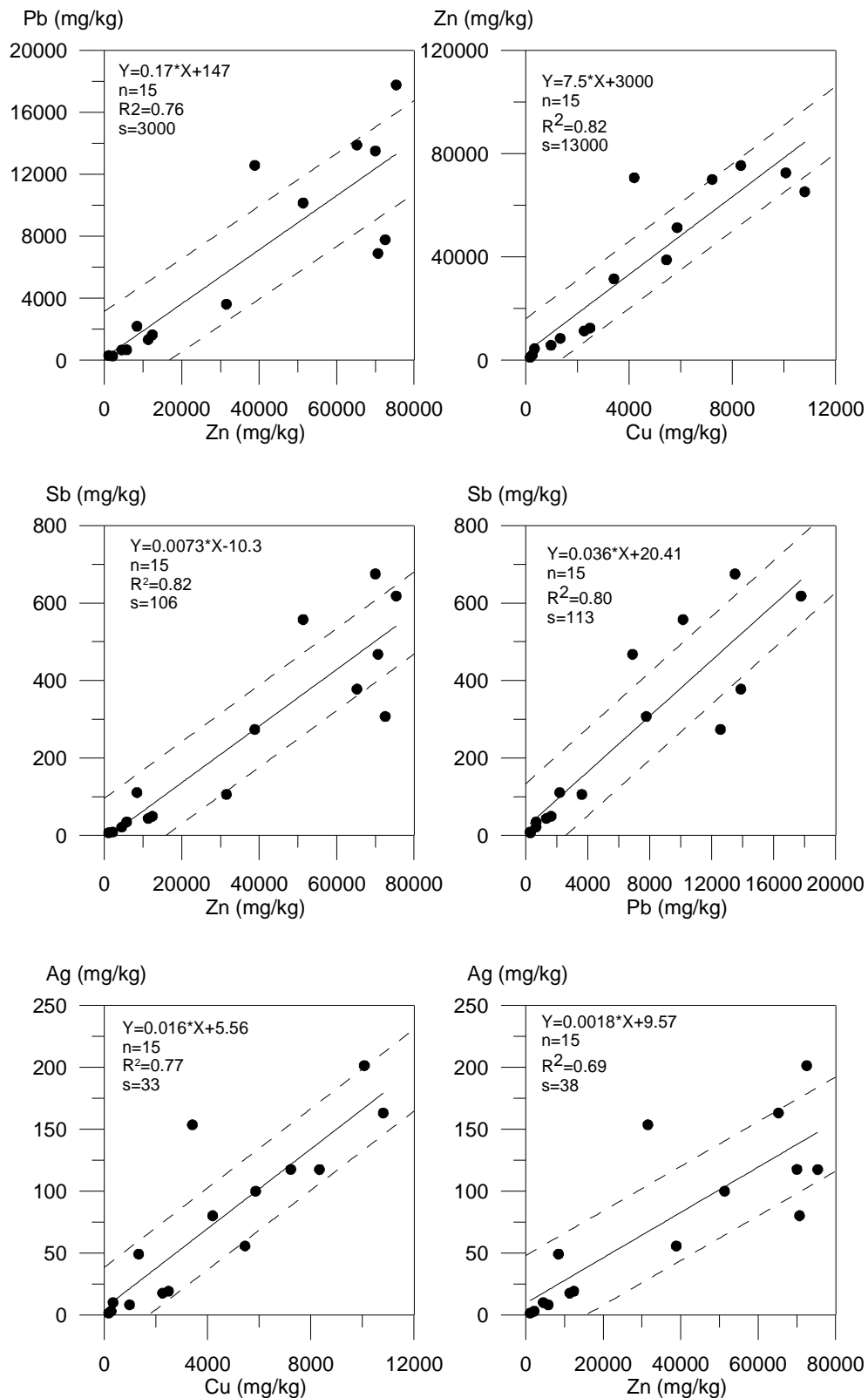
Parameter	n	Min.	Max.	Gemiddeld	Bron
U	15	0,68	6,91	2,81	Dit onderzoek
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁷ Pb	15	1,137	1,178	1,160	Dit onderzoek
²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	15	2,090	2,128	2,107	Dit onderzoek

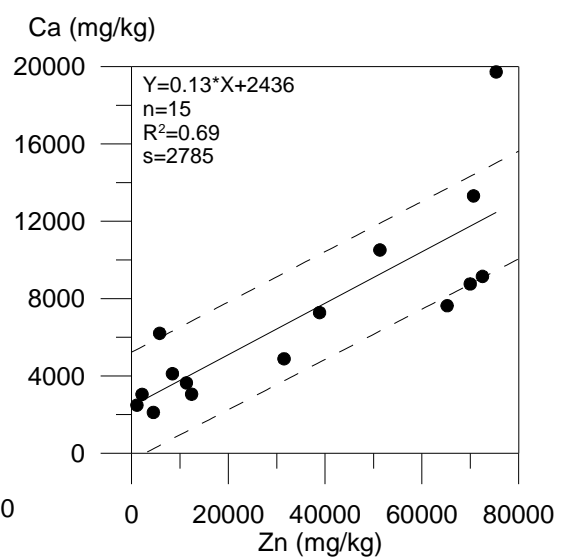
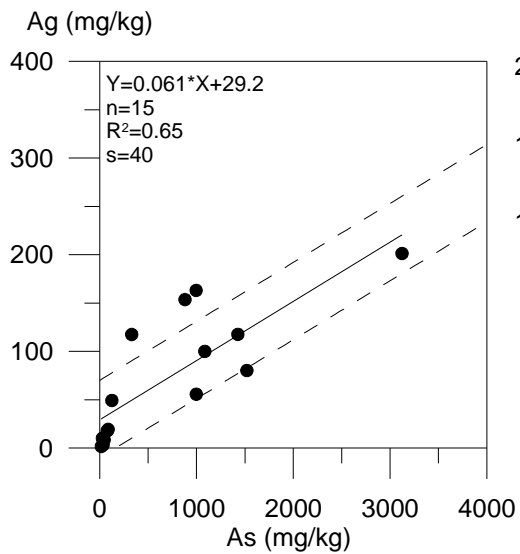
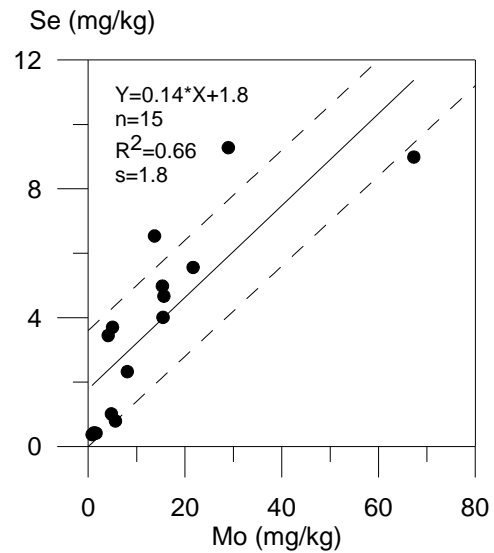
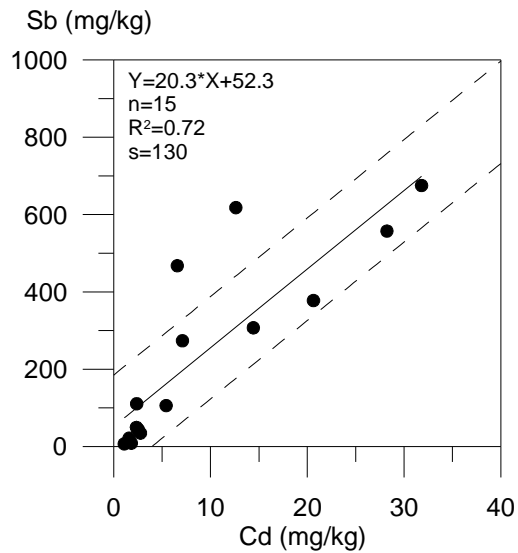
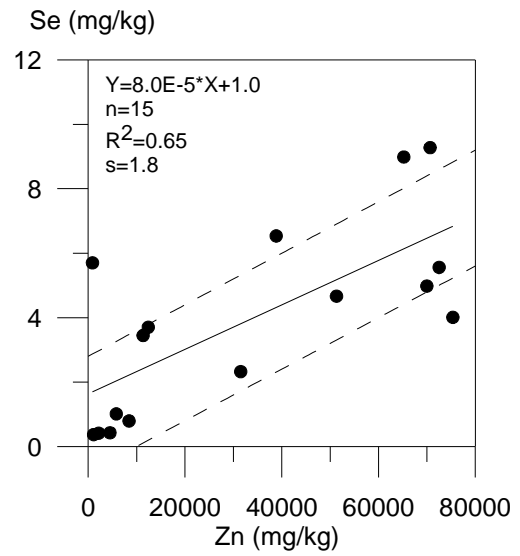
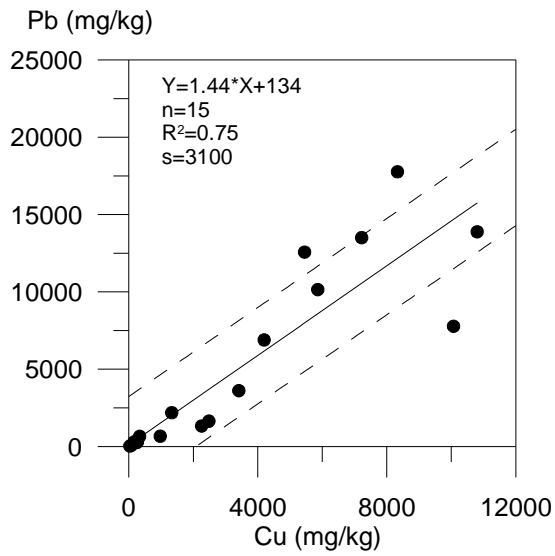
n	Min.	Max.	Gemiddeld	Bron
29	0,30	2,85	0,72	Van der Veer (2006)
29	1,184	1,230	1,200	Walraven (2006)
29	2,026	2,084	2,059	Walraven (2006)

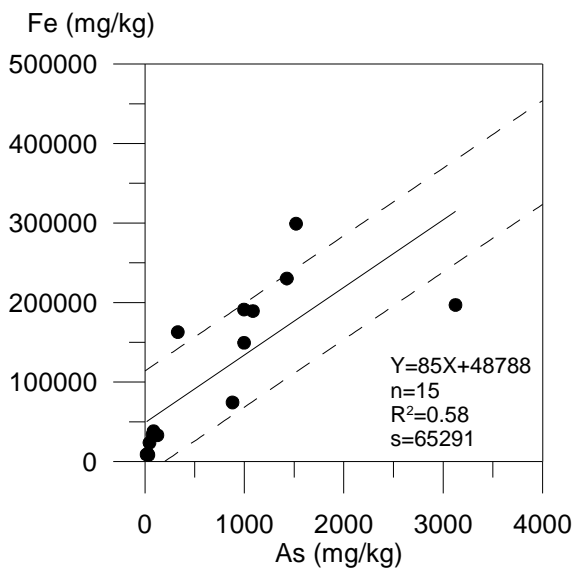
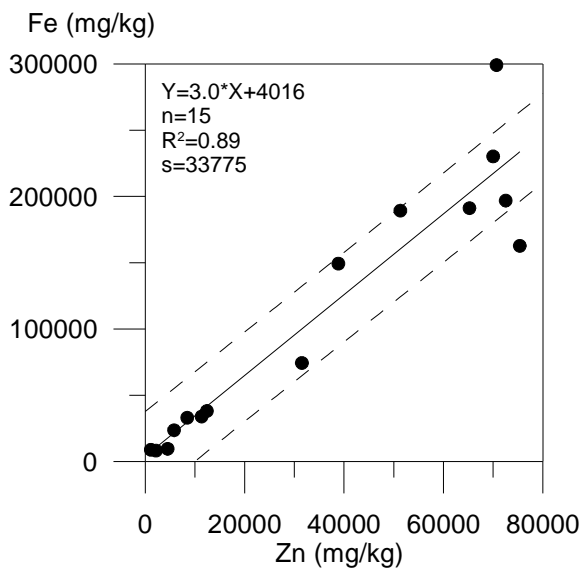
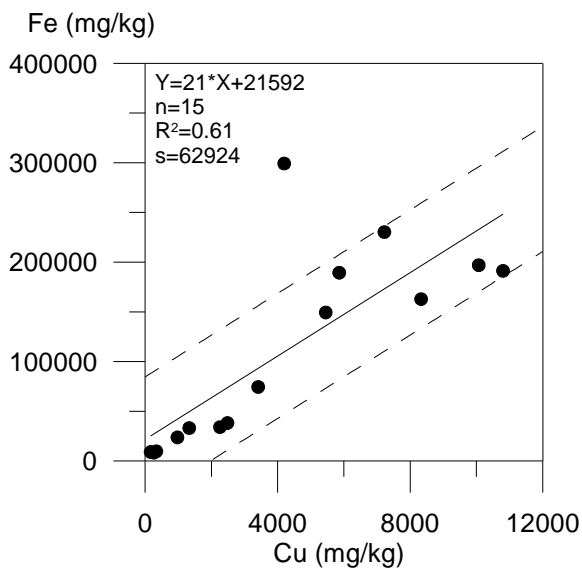
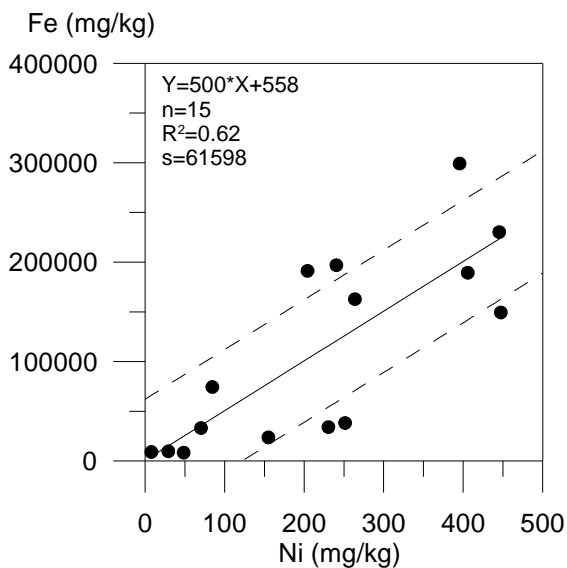
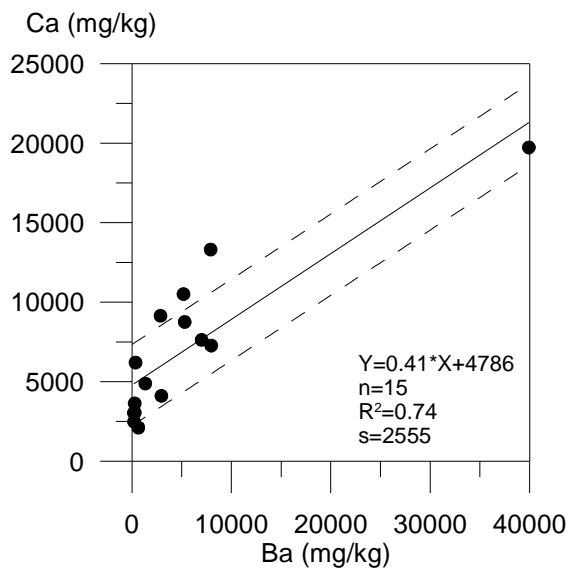
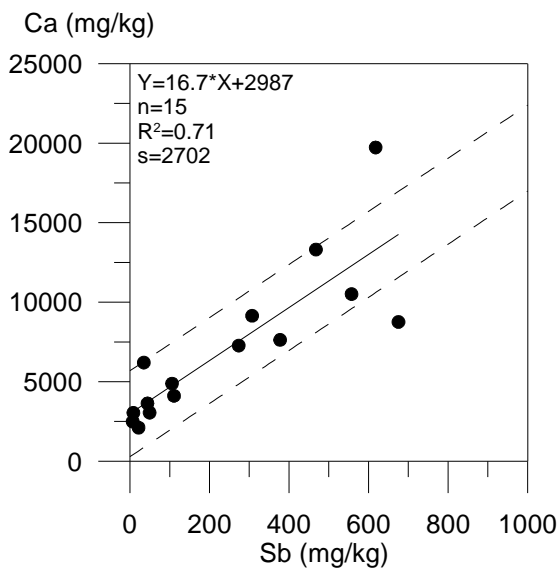
G Correlatiematrix van de Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Ca, Fe en U gehalten in 15 bodemmonsters verontreinigd met zinkassen

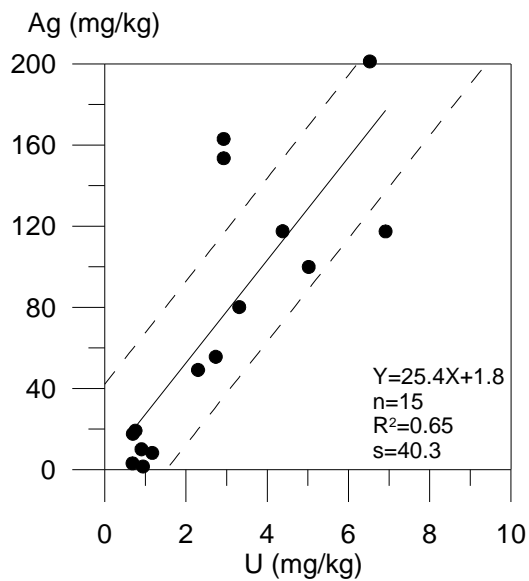
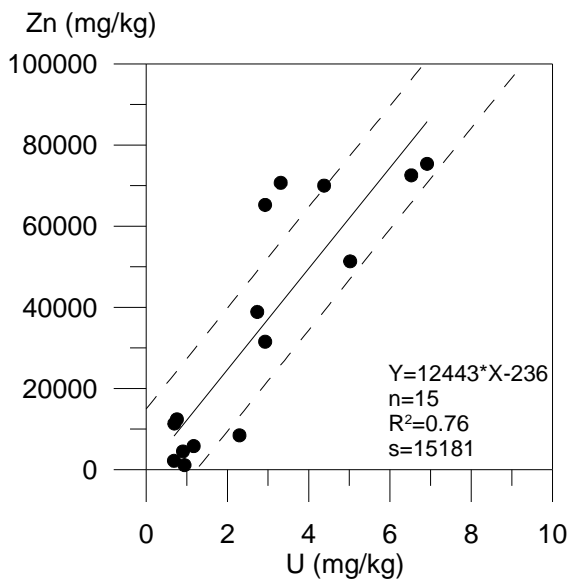
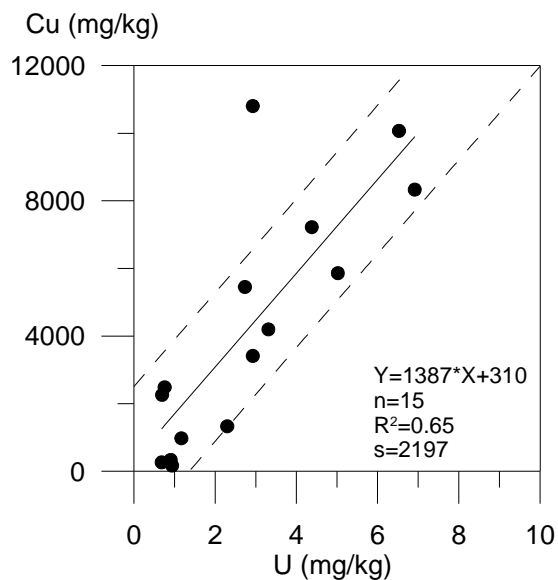
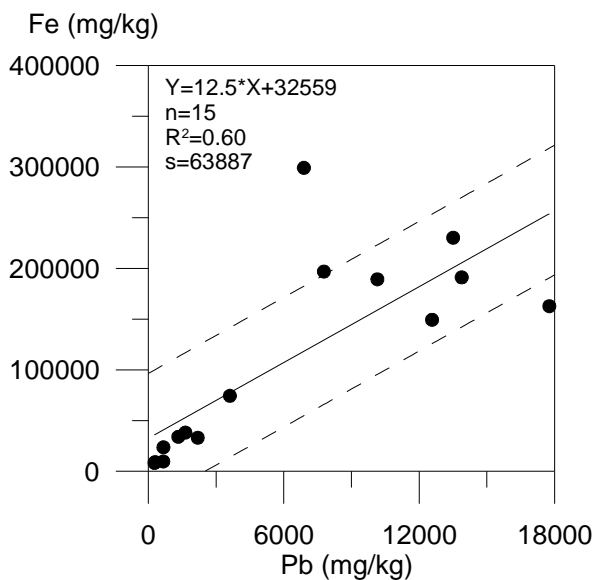
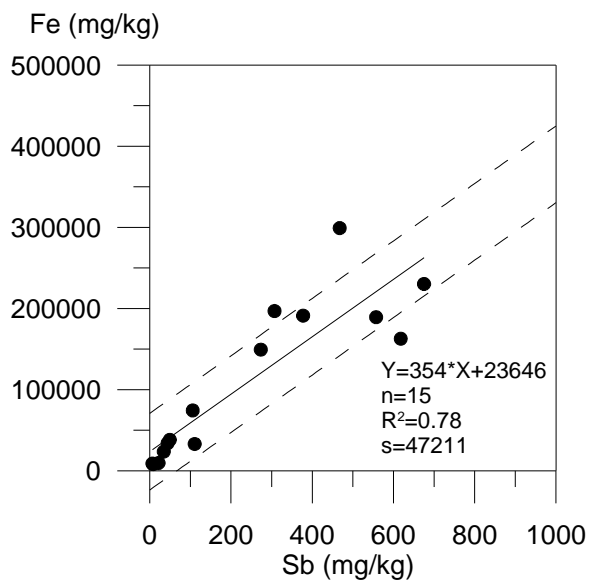
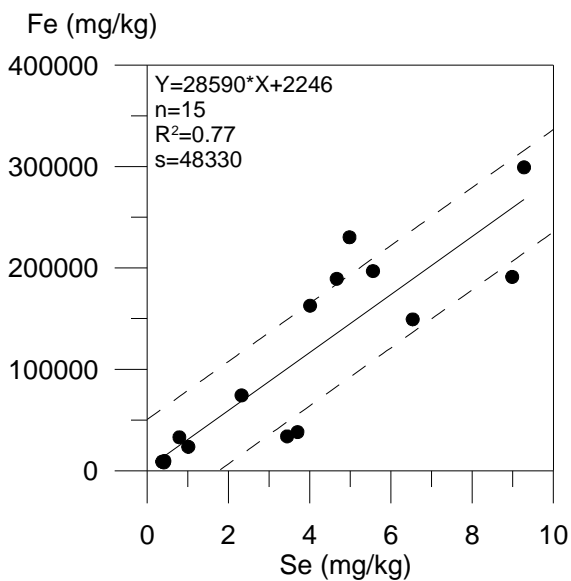
r	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	Ca	Fe	U
Ni	1,00														
Cu	0,57	1,00													
Zn	0,69	0,91	1,00												
As	0,51	0,73	0,76	1,00											
Se	0,75	0,76	0,80	0,63	1,00										
Mo	0,34	0,77	0,67	0,47	0,81	1,00									
Ag	0,35	0,88	0,83	0,80	0,59	0,64	1,00								
Cd	0,64	0,74	0,74	0,55	0,52	0,52	0,64	1,00							
Sn	0,20	0,75	0,52	0,75	0,53	0,63	0,77	0,41	1,00						
Sb	0,76	0,76	0,91	0,54	0,66	0,51	0,63	0,85	0,21	1,00					
Ba	0,30	0,49	0,57	0,04	0,27	0,23	0,32	0,25	-0,09	0,62	1,00				
Pb	0,69	0,87	0,87	0,47	0,69	0,62	0,67	0,74	0,34	0,89	0,73	1,00			
Ca	0,58	0,66	0,83	0,41	0,56	0,40	0,53	0,50	0,10	0,84	0,86	0,80	1,00		
Fe	0,79	0,78	0,94	0,76	0,88	0,66	0,70	0,71	0,41	0,88	0,40	0,77	0,75	1,00	
U	0,51	0,81	0,87	0,70	0,47	0,38	0,81	0,67	0,43	0,83	0,66	0,79	0,84	0,73	1,00

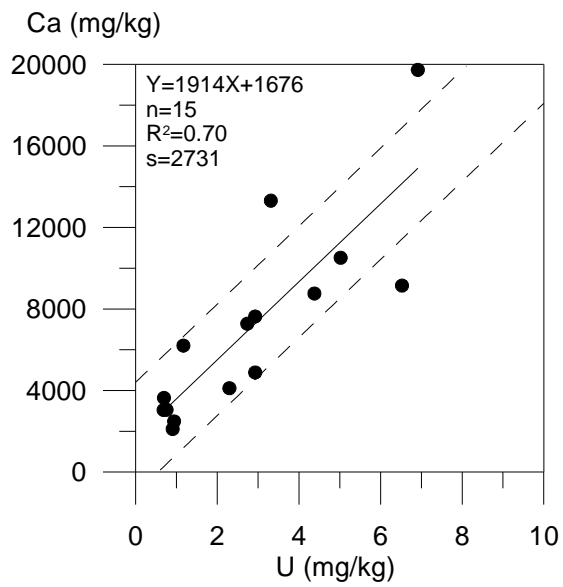
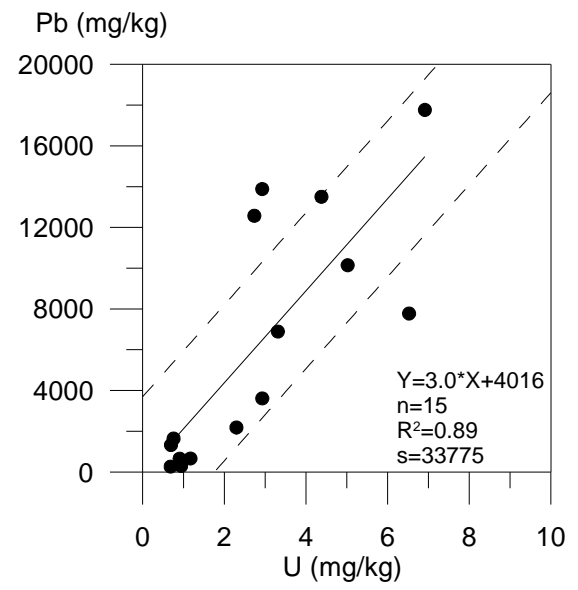
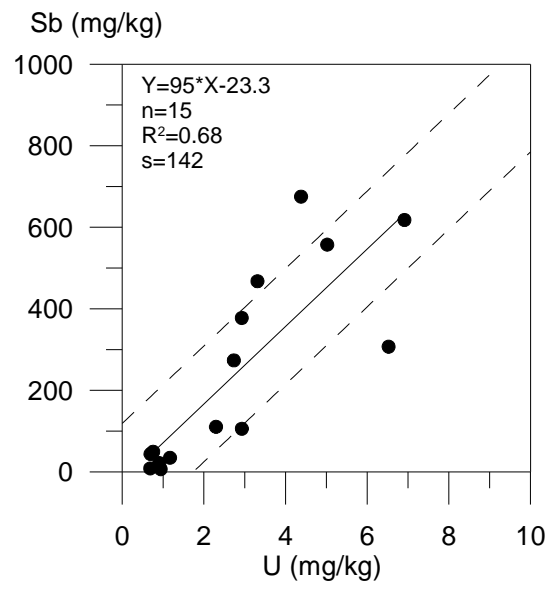
H Nieuwe meetgegevens: correlaties tussen elementgehalten onderling.



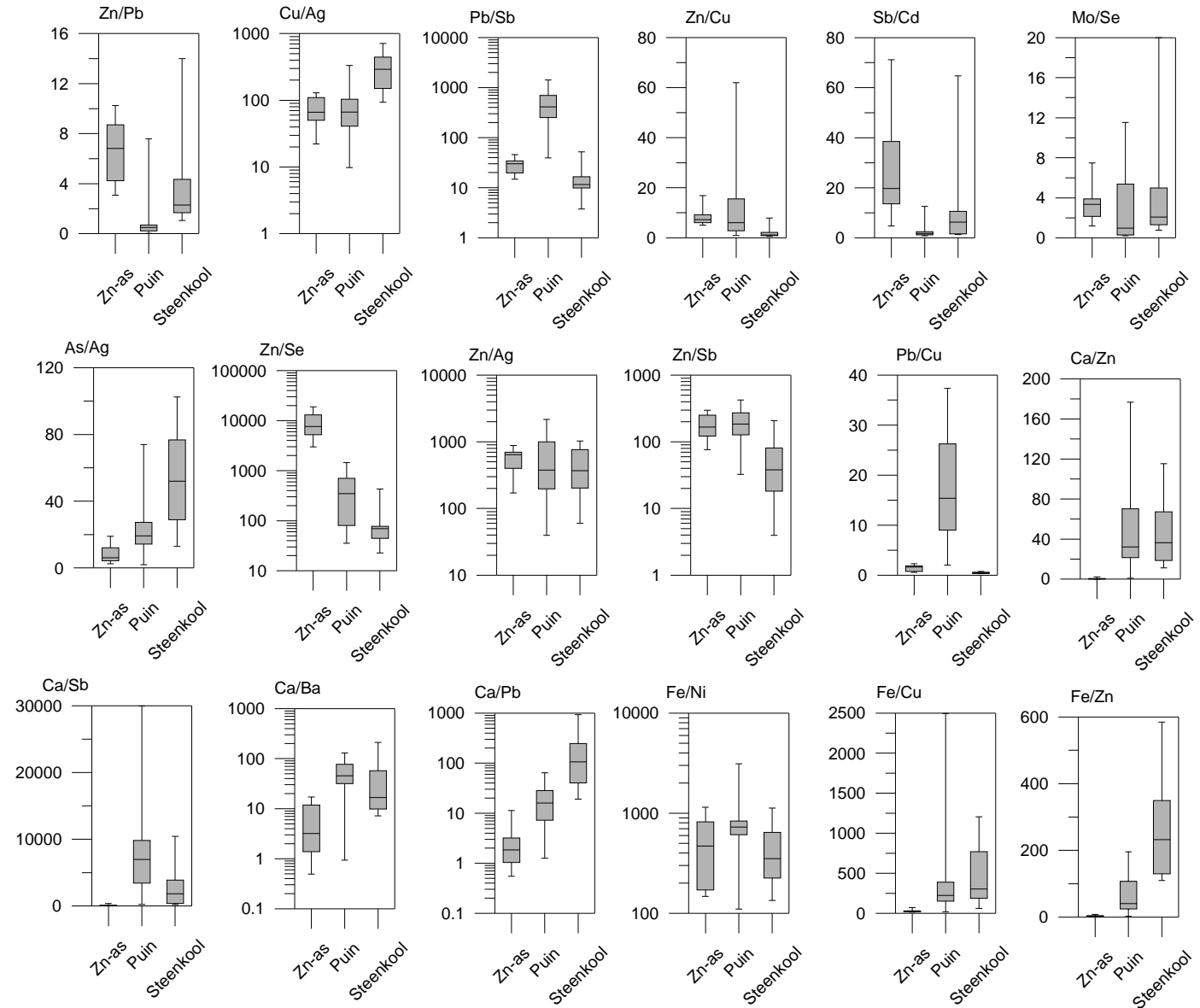


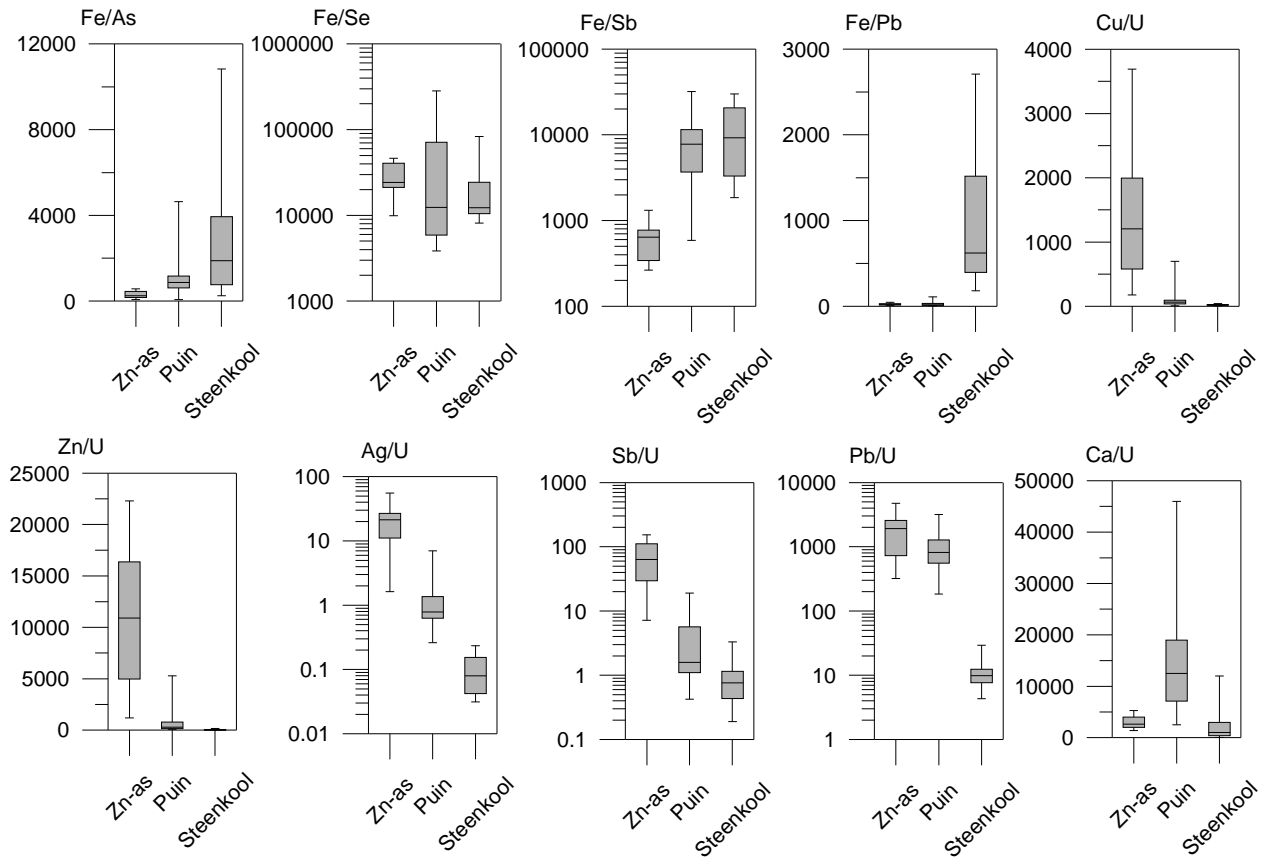






I Box-whisker plots van de geselecteerde elementratio's van zinkassen, zinkhoudend puin en steenkoollassen





J Schatting van het Cd gehalte op basis van het Zn, Pb, Cu en As gehalte (op basis van 'real totals') met behulp van multiple regressie

Regression Summary for Dependent Variable: Cd R= 0,77930921 R ² =0,60732284 Adjusted R ² = 0,45025198 F(4, 10)=3.8666 p<0,03769 Std.Error of estimate: 7.4844						
	Beta	Std. Err. Beta	B	Std. Err. B	t(10)	p-level
Intercept			0,578306	3,109271	0,185994	0,856168
Cu	0,120679	0,579324	0,000339	0,001625	0,208310	0,839168
Zn	0,005701	0,685374	0,000002	0,000231	0,008317	0,993527
As	0,204145	0,437239	0,002384	0,005107	0,466896	0,650581
Pb	0,539133	0,614010	0,000907	0,001033	0,878052	0,400520

Monster	Cd (mg/kg) Observed	Cd (mg/kg) Predicted
1	2,34092	3,13728
2	2,53278	2,75055
3	1,81070	0,99717
4	2,75478	1,63205
5	14,42934	18,63137
6	5,41215	7,17163
7	1,08855	0,94807
8	2,36883	3,32755
9	1,58593	1,36429
10	31,81187	18,81099
11	28,23397	14,45409
12	20,63754	19,33014
13	7,09767	16,27970
14	6,56752	12,01177
15	12,62100	20,44689

