

Een nieuwe hydrochemische classificatie van watertypen, met Nederlandse voorbeelden van toepassing

1

H₂O (19) 1986, 562-568

1. Doel

Het classificeren van watertypen kan grote voordelen bieden, vooral bij regionaal hydrochemisch onderzoek. Het levert een snelle verwerking en interpretatie van een grote brij complete wateranalyses op en een korte, bondige presentatie van de resultaten. Eén kaart met de ruimtelijke verbreiding van watertypen geeft dikwijls meer in- en overzicht en een dunner rapport dan 15 single value kaartjes van Cl, SO₄, HCO₃ etc.



P. J. STUYFZAND
KIWA NV
Vakgroep Hydrologie

In dit artikel wordt een nieuw classificatiesysteem gepresenteerd, omdat bestaande methoden kationuitwisseling onvoldoende scherp aantonen, niet verfijnd genoeg zijn om in een breed spectrum hydrochemische milieus toepasbaar te zijn en een logische, hiërarchische structuur en codering met flexibiliteit missen.

De goede eigenschappen van deze classificatie mogen blijken uit drie zeer typische, hydrochemische scenario's in Nederland: de kalkrijke duinen met aangrenzend polder-

land bij Castricum, het kalkarme Brabantse dekzand-landschap zonder bemestingsproblematiek bij Bergen op Zoom en met overbemesting bij Vierlingsbeek. Hiermee hoop ik, natuurlijk, velen tot toepassing van het nieuwe systeem van classificatie te stimuleren. Eventuele gebreken ervan en aanvullingen erop verneem ik gaarne. En hopenlijk raken die toch erg moeilijk leesbare Stiff, Piper en Collins diagrammen (afb. 1), hoe ludiek ook, dan eindelijk eens uit zwang.

2. Wat is nieuw

Wie het hydrochemie handboek van Matthes [1973] openslaat op pagina 262 en doorleest t/m pagina 274, komt ongeveer 10 geheel verschillende buitenlandse systemen van classificatie tegen. Er zijn er echter nog veel meer. In Nederland kennen we vooral classificaties van grondwater volgens Geirnaert [1973], van grond- en oppervlaktewater volgens Van Wirdum [1980] en ICW [1982] en van Rijnsoevergrondwater volgens Stuyfzand [1985b]. Het lijkt haast dat er meer uitvindt dan volgelagen zijn! In feite betekent dit, dat de bedachte systemen een indeling missen, die subtiel (diagnostisch) en logisch genoeg is om een grote groep gebruikers tevreden te stellen. De hier gepresenteerde methode combineert de goede eigenschappen van bestaande

methoden met nieuwe, zeer diagnostische indelingscriteria. Het volgende is 'nieuw':

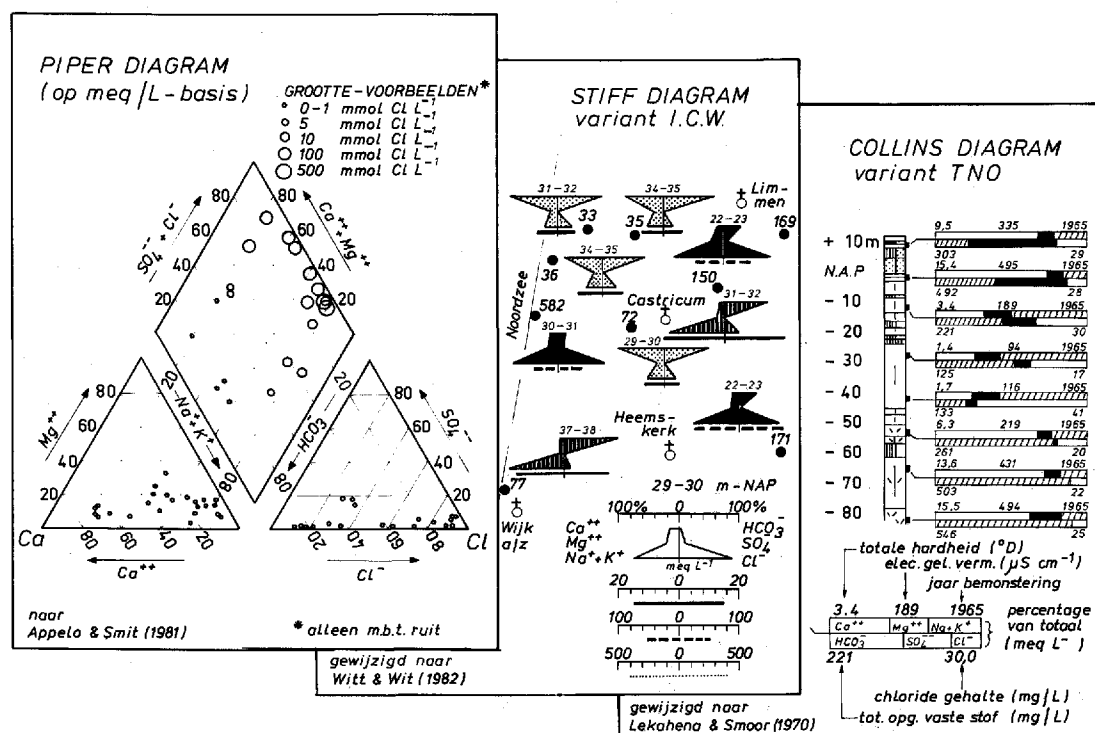
1. beschouwing van alle hoofdcomponenten van water, inclusief de veelal verwaarloosde H, Al, Fe, Mn, K, NH₄, NO₂ en CO₃;
2. een groeperingswijze van het belangrijkste kat- en anion, waarbij vooraf de sterkste hydrochemische kat- en anion familie wordt vastgesteld en vervolgens het sterkste lid van de familie. Dit leidt tot een eerdere bestempeling tot relatief bijzondere watertypen als AlSO₄-, FeSO₄-, NH₄SO₄-, HCl-, KNO₃- en MgHCO₃-water;
3. de term 'Mix', wanneer geen der anion-families duidelijk domineert;
4. de kwaliteitsparameter '(Na + K + Mg) gecorrigeerd voor een zeezoutbijdrage', die helpt bij de identificatie van kationuitwisseling, ook bij watertypen die anders in dit opzicht niet opvallen, zoals CaHCO₃- en NaCl-water;
5. bepaling van het watertype op basis van achtereenvolgens het Cl-gehalte, de totale hardheid, het belangrijkste kat- en anion en (Na + K + Mg), gecorrigeerd voor zeezout; en
6. een logische hiërarchische structuur en codering, met een hoge mate van flexibiliteit.

Dit alles leidt tot de volgende voordelen:

- a. toepasbaarheid op chemisch meer uiteenlopende watermilieus in de hele water-

Afb. 1 - Gangbare, doch moeilijk leesbare manieren om chemische analyses van water te verwerken of te presenteren.

Merk op, dat een vogel, bliksemschicht en duikboot als Stiff-diagram overeenkomen met respectievelijk CaHCO₃-, NaHCO₃- en NaCl-water.



kringloop. Ook regenwater wordt nu zinvol en subtiel geclassificeerd;

b. een betere identificatie van onder andere kationuitwisseling en de effecten van verzuring en overbemesting; en

c. een grotere gebruikersvriendelijkheid. Voorliggende versie is reeds tijdens de 9e Salt Water Intrusion Meeting in Delft gepresenteerd [Stuyfzand, in druk]. Dit artikel vormt hierop een uitgebreide documentatie met in 2 appendices algoritmes voor berekening van de ionenbalans, inclusief het lastige Al, en voor bepaling van het watertype. Sinds de SWIM nieuw ontdekte watertypen zijn verdisconteerd. Het aantal voorbeelden van toepassing is uitgebreid.

3. Het classificatiesysteem

3.1. Opbouw

Een watertype wordt vastgesteld door achtereenvolgens na te gaan tot welk hoofdtype, type, subtype en klasse het monster behoort. Deze hiërarchische structuur is in afb. 2 aangegeven. Elk van deze vier niveaus van onderverdeling draagt bij aan de totale code (en naam) van het watertype (afb. 3).

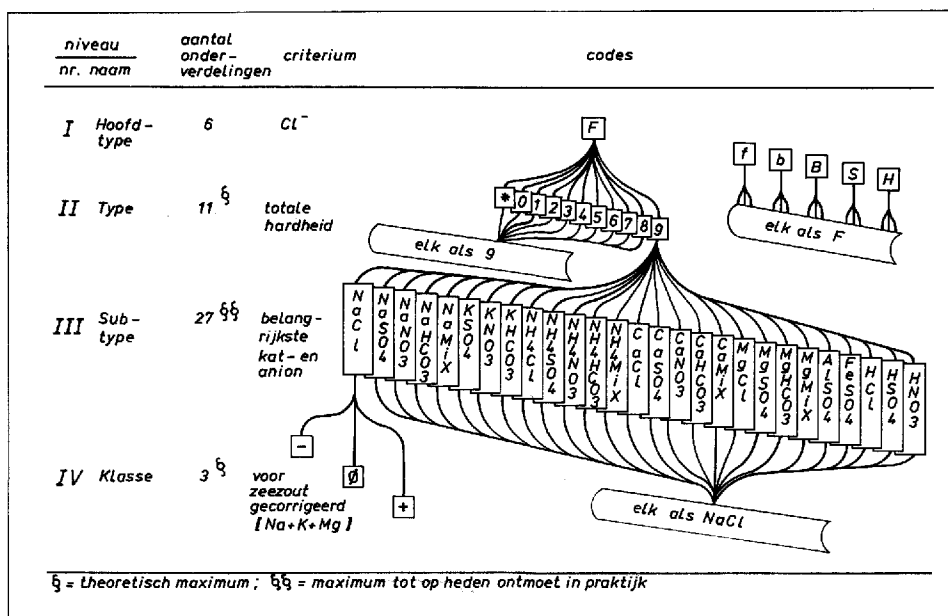
Met 6 hoofdtypen, 11 typen, tot dusverre 27 subtypen en 3 klassen, bedraagt het theoretisch maximum aantal watertypen $6 \times 11 \times 27 \times 3 = 5.346$! Gelukkig bestaan veel watertypen niet in de natuur, hetgeen het totale aantal inperkt tot een paar honderd. In 15 afzonderlijke hydrologische regio's van Nederland, ingedeeld volgens Engelen [1981], zijn het er ongeveer 20-70, exclusief regenwater.

In complexe situaties kan het totale aantal watertypen toch verwarrend en onnodig hoog zijn. In dat geval dienen enkele watertypen of zelfs classificatie-eenheden een zogenaamde associatie te vormen. Richtlijnen voor nuttige associaties alsmede voor verdere differentiaties worden in par. 3.6. gegeven.

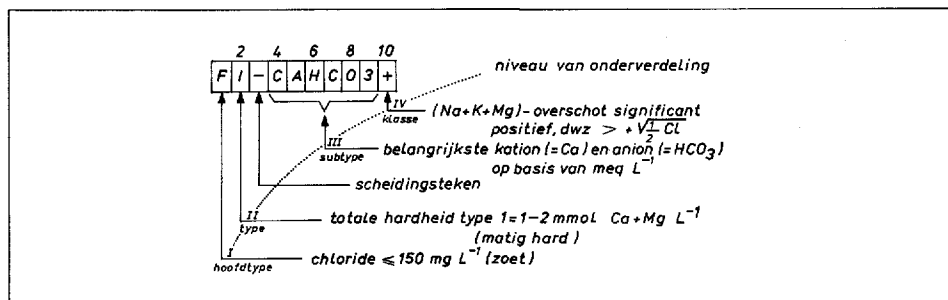
3.2. Hoofdtypen

Het chloride-gehalte bepaalt het hoofdtype, als aangegeven in tabel I. De grenzen zijn gebaseerd op:

- de Cl-norm (150 mg L^{-1}) voor drinkwater (Waterleidingbesluit, 1984);
- een compromis (300 mg L^{-1}) tussen de Cl-eis voor de conserven-, diepvries- en frisdrankenindustrie ($< 250 \text{ mg L}^{-1}$; Drent et al, [1975]), de Cl-smaakgrens (350 mg L^{-1} volgens Matthes, [1973]; 400 mg L^{-1} volgens Hem, [1970]) en de Cl-bovengrens (300 mg L^{-1}) van kunstmatig infiltratiewater in de duinen [Stuyfzand, 1986], oevergrondwater [Stuyfzand, 1985b] en regenwater. Laatstgenoemde inclusief droge depositie en zelfs na indamping van het deel dat niet ten goede komt aan grondwater



Afb. 2 - De hiërarchische structuur van het classificatiesysteem, met vier niveaus van onderverdeling. Het aantal typen, subtypen en klassen vormt louter een theoretisch maximum, omdat veel combinaties in de natuur niet voorkomen.



Afb. 3 - Codering en ontcijfering van een watertype in 10 posities. Het voorbeeld heet 'een zoet, matig hard calciumcarbonaat water met $[\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}]$ -overschot'. Dit surplus wijst vaak op een (voormalige) zoet-waterintrusie.

TABEL I - Indeling in hoofdtypen op basis van het chloride-gehalte met de gebruikte codering en enkele typische voorbeelden uit Nederland.

Hoofdtype	Code	$\text{Cl}^- (\text{mg L}^{-1})$	Typische voorbeelden uit Nederland
Zoet water	F	≤ 150	Grond- en oppervlaktewater in zanderige infiltratiegebieden, regenwater.
Zoet-brak water	f	150-300	(Voorgezuverd) water uit Lek en Haringvliet in de duinen.
Brak-zoet water	b	$300-10^3$	Veel grond- en oppervlaktewater in poldergebieden.
Brak-zout water	B	10^3-10^4	
Zout water	S	$10^4-2 \cdot 10^4$	Zeewater en geïntrudeerd zeewater langs huidige kust.
Hyperhalien water	H	$> 2 \cdot 10^4$	Grondwater in contact met zouthorsten in Oost-Nederland.

F = fresh; B = brackish; S = salt; H = hyperhaline

TABEL II - Onderverdeling van hoofdtypen in typen op basis van de totale hardheid (voornamelijk $\text{Ca} + \text{Mg}$).

Type	Code	Totale hardheid mmol L^{-1}	Natuurlijk voorkomen in hoofdtypen
nr. naam			
-1 zeer zacht	*	$0 - \frac{1}{2}$	F
0 zacht	0	$\frac{1}{2} - 1$	F f b
1 matig hard	1	$1 - 2$	F f b B
2 hard	2	$2 - 4$	F f b B
3 zeer hard	3	$4 - 8$	F f b B
4 extreem hard	4	$8 - 16$	f b B S
5 extreem hard	5	$16 - 32$	B S H
6 extreem hard	6	$32 - 64$	B S H
7 extreem hard	7	$64 - 128$	S H
8 extreem hard	8	$128 - 256$	H
9 extreem hard	9	≥ 256	H

[KNMI, 1985; Meinardi, 1976; Matthes, 1973; Stuyfzand, 1984];

– Cl-grenzen, die DGV-TNO hanteert bij geofysische studies van het zoet-zout grensvlak van grondwater in Nederland (150 en 1.000 mg L^{-1});

– de Cl-eis voor de veeteelt, bij benadering ($< 1.200 \text{ mg L}^{-1}$; Drent et al. [1975];

– de Cl-concentratie van normaal zeewater, bij benadering (19.350 mg L^{-1} volgens Riley & Skirrow, [1965]);

– het Cl-gehalte (10.000 mg L^{-1}) van een mengsel van 50% zeewater ver uit de kust met 50% zoet water.

3.3. Typen

Elk hoofdtype wordt verder onderverdeeld in maximaal 11 typen (tabel II) op basis van de totale hardheid (vnl. $\text{Ca} + \text{Mg}$) in mmol L^{-1} . De bovengrens van elk type, behalve nr. 9, is als volgt vastgesteld:

bovengrens type $X = 2^X$

waarin X = integer tussen -1 en 9 .

Uit tabel II volgt, dat de totale hardheid onder andere een functie van het Cl-gehalte is.

3.4. Subtypen

Welk kation en anion het grootste aandeel in de ionenbalans hebben, bepaalt, door middel van hun combinatie, volgens traditie de naam van een watersoort (hier subtype). Echter, in deze classificatie hoeft het kation of anion met de meeste MEQ L^{-1} niet per sé de naam van het subtype te bepalen. Eerst wordt namelijk de sterkste kat- en anion-familie vastgesteld en vervolgens het sterkste lid van beide families na een eventuele voorselectie van het sterkste paar binnen een familie. Een voorbeeld is uitgewerkt in afb. 4. De families met hun leden staan in afb. 4 op de hoekpunten van beide driehoeken, zoals de $[\text{Al} + \text{H} + \text{Fe} + \text{Mn}]$ -kationfamilie en de

TABEL III – Onderverdeling van subtypen in 3 klassen op basis van $\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\}$ gecorrigeerd voor zeezout. ΣK = som der kationen; ΣA = som der anionen.

Klasse	Code	Voorwaarden ten aanzien van $\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}$ corr. (MEQ L^{-1})
$\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\}$ tekort ¹	–	$< -\frac{1}{2} \text{Cl} \text{ en } < 1,5 (\Sigma K - \Sigma A)$
$\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\}$ evenwicht ²	Ø	$\geq -\frac{1}{2} \text{Cl} \text{ en } \leq \frac{1}{2} \text{Cl}$ §§
$\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\}$ overschot ³	+	$> +\frac{1}{2} \text{Cl} \text{ en } > 1,5 (\Sigma K - \Sigma A)$

¹ = dikwijls indicatief voor een zout-waterintrusie (ooit, ergens)

² = veelal indicatief voor voldoende doorspoeling met water met constante samenstelling

³ = dikwijls indicatief voor een zoet-waterintrusie (ooit, ergens)

$$\S\S = \left| \left\{ \text{Na} + \text{K} + \text{Mg} \right\} \text{ corr.} + \frac{(\Sigma K - \Sigma A)}{|\Sigma K - \Sigma A|} \cdot \frac{1}{2} \text{Cl} \right| > 1,5 \quad |\Sigma K - \Sigma A|$$

$[\text{SO}_4 + \text{NO}_3 + \text{NO}_2]$ -anionfamilie.

De verwantschap is van hydro- en/of geochemische aard, waarbij tevens tussen de kat- en anionfamilies directe familiebanden bestaan indien zij op dezelfde hoek van de driehoek staan (zoals $\text{Ca} + \text{Mg}$ en $\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$).

De paren zijn tussen haakjes gezet op de hoekpunten der driehoeken, zoals $[\text{Al} + \text{H}]$ en $[\text{NO}_3 + \text{NO}_2]$. In de velden binnen de driehoeken komen alleen de sterkste familieleden voor, die tot dusverre ontdekt zijn.

De hier gehanteerde groeperingswijze heeft als belangrijk voordeel, dat relatief bijzondere watertypen als AlSO_4^- , FeSO_4^- , KNO_3^- , NH_4SO_4^- , HCl - en MgHCO_3 -water eerder uit de bus komen. Dit verhoogt de diagnostische waarde van de classificatie aanzienlijk. De anion-familie 'Mix' refereert naar al het water, waarbij geen enkele anion-familie meer dan 50% inneemt van de som der anionen.

Het theoretisch maximum aantal subtypen bedraagt $9 \times 6 = 54$. Tot dusverre zijn slechts de 27 ontdekt, die vermeld zijn in afb. 2. Daarvan zijn de subtypen met als kation NH_4 en H louter regenwateren (vóór infiltratie). In 2 appendices van dit artikel zijn twee algoritmes opgenomen in pseudo-FORTRAN, één voor de berekening van de ionenbalans (inclusief Al en het AlSO_4 -complex) en dus ook het aantal MEQ Al L^{-1} , en één voor de bepaling van het watertype.

3.5. Klassen

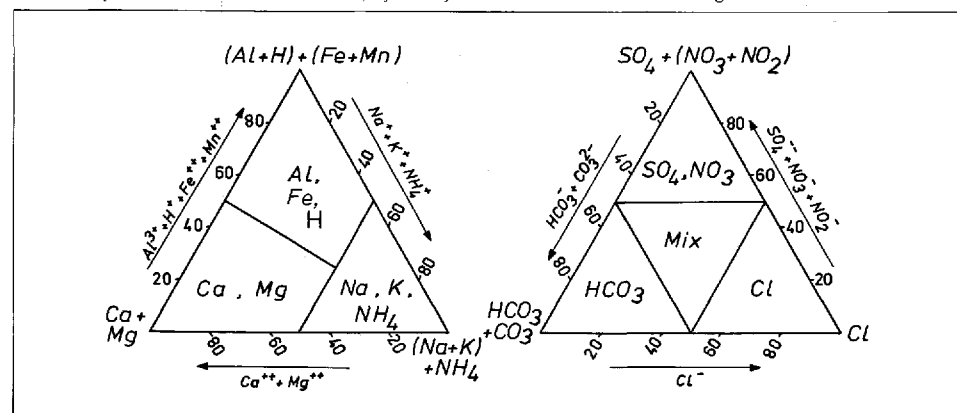
Elk subtype wordt tenslotte onderverdeeld in 3 klassen (tabel III), op basis van een nieuwe parameter: de som van Na , K en Mg in MEQ L^{-1} , gecorrigeerd voor een bijdrage van zeezout, afgekort:

$\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\} \text{ corr.} = [\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}]$
gemeten $- 1,061 \text{ Cl}$.

De factor 1,061 is gelijk aan $\{(\text{Na} + \text{K} + \text{Mg})/\text{Cl}\}$ in MEQ L^{-1} voor gemiddeld oceaanwater [Riley & Skirrow, 1965]. Verondersteld wordt hierbij, dat alle Cl-ionen van mariene oorsprong zijn [Eriksson, 1952], dat fractionering van de hoofdbestanddelen van zeewater bij spray-vorming verwaarloosd kan worden [Duce & Hoffman, 1976; Vermeulen, 1977] en dat Cl zich conservatief gedraagt.

De klassegrenzen bij $\pm \frac{1}{2} \text{Cl}$ vormen een compromis tussen de verwachte fouten in chemische analyses, die elkaar in de ionenbalans voldoende compenseren, en een zinvolle, genetische differentiatie van watertypen. Als de ionenbalans van water onvoldoende in evenwicht verkeert, is de berekening van $\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\} \text{ corr.}$ zinloos en wordt op positie 10 in afb. 3 niets afgedrukt. Als toetsingscriterium hiervoor geldt $1,5 (\Sigma K - \Sigma A)$ op de in tabel III aangegeven wijze.

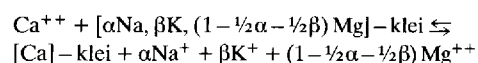
Afb. 4 - Onderverdeling van typen in subtypen op basis van het procentuele aandeel van hoofdbestanddelen in de som der kationen (links) en anionen (rechts), beide in MEQ L^{-1} . Eerst wordt de sterkste geohydrochemische familie op de hoekpunten van elke driehoek vastgesteld, bijvoorbeeld de $[\text{Al} + \text{H} + \text{Fe} + \text{Mn}]$ - en $[\text{SO}_4 + \text{NO}_3 + \text{NO}_2]$ -familie. Vervolgens wordt het sterkste paar binnen een familie (tussen haakjes op de hoekpunten) gekozen, indien aanwezig, bijvoorbeeld $[\text{Al} + \text{H}]$. Als Al het nu van H wint en SO_4 van $[\text{NO}_3 + \text{NO}_2]$, dan wordt het subtype 'AlSO₄'. De sterkste familieleden tot dusverre ontdekt, zijn in de juiste velden binnen de driehoeken gezet.



Zout/zoet-waterintrusie en

$\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\}$ -corr.

De in- en extrusie van zout grondwater leidt in het algemeen tot de volgende kation-uitwisselingsreactie, ten minste in Nederland [Van der Molen, 1957; Stuyfzand, 1985a en in voorbereiding] maar wellicht ook elders in de wereld met vergelijkbare omstandigheden:



indien klei de uitwisselaar vormt en met $0 \leq \alpha + \beta \leq 2$.

Bij zoet water indringing verdrijft Ca de tevoren (onder zoutere omstandigheden) geadsorbeerde Na -, K - en Mg -ionen van de uitwisselaar. Bovenstaande reactie verloopt dan van links naar rechts, leidend tot een significant $\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\}$ -overschot. Bij

zout-waterintrusie geschiedt het tegenovergestelde.

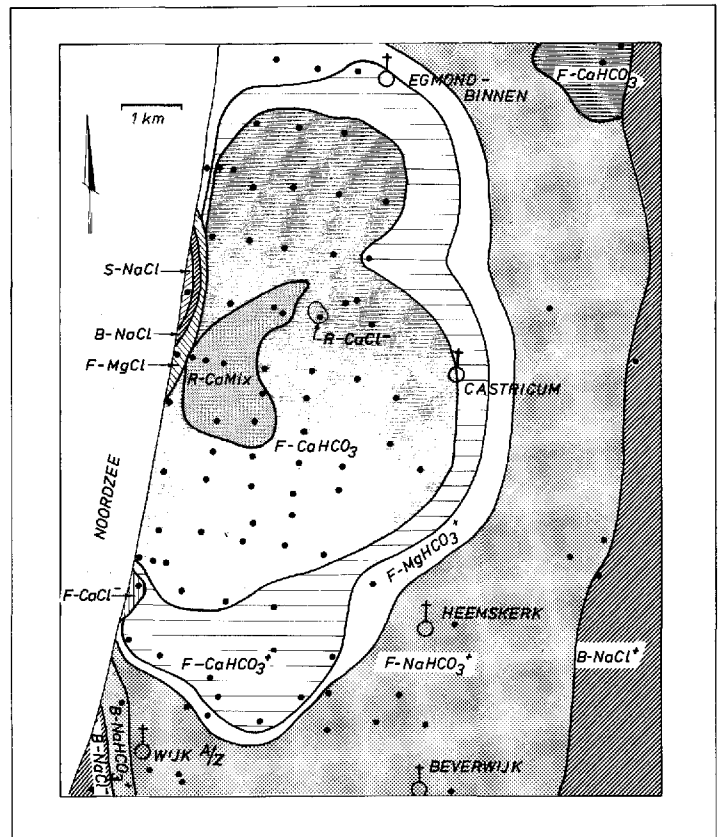
Het is overigens geen wet, dat bij verzoeting of verzilting Na en K en Mg desorberen resp. adsorberen. Zo is er in het geval van MgHCO_3 -water voornamelijk sprake van desorptie van Mg en K, doordat het gemakkelijker desorbeerbare Na reeds in een vroeger stadium tegen Ca is uitgewisseld [Witt & Wit, 1982; Stuyfzand, 1985a]. Onder ideale omstandigheden, die in Nederland prevaleren, bepaalt $\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\}$ -corr. dus het teken en de omvang van de (totale) kationuitwisseling ten gevolge van een (voormalige?) verandering in de positie van het zoet-zout grensvlak.

Complicaties

In de volgende gevallen behoeft de parameter $\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\}$ -corr. een geheel andere interpretatie:

1. oplossing van mineralen, die Na, K en/of Mg bevatten, zoals dolomiet, albiet, olivijn en serpentieniet;
 2. mineralisatie van biomassa;
 3. uitloging, oplossing of ontwatering/infiltratie van (kunst)mest;
 4. dolomitatie en andere transformaties van mineralen;
 5. nieuwvorming (synthese) van mineralen, bestaande uit Na, K en/of Mg;
 6. synthese van biomassa; en
 7. significante atmosferische depositie van antropogeen of vulkanisch Cl_2 -gas.
- De complicaties 1-3 kunnen een $\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\}$ -overschot teweegbrengen, de complicaties 4-7 een $\{\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}\}$ -

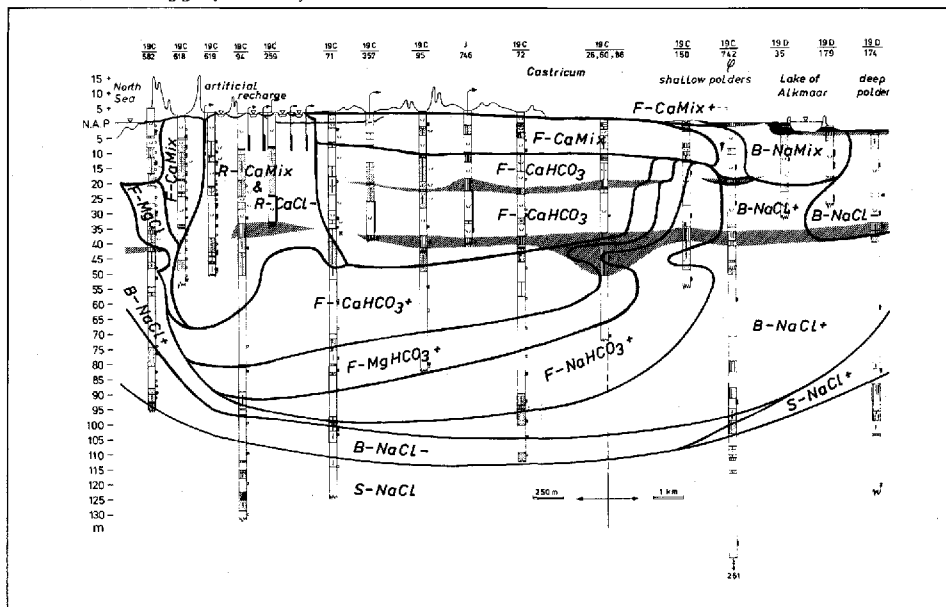
Afb. 6 - Boven-aanzicht op de ruimtelijke verbreiding van watertypen in het tweede watervoerend pakket op circa 25 m -NAP in de duinen bij Castricum, in de periode 1976-1984 [naar Stuyfzand, 1985a].
 $F = \text{Cl} \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$;
 $B = 300 < \text{Cl} \leq 10.000 \text{ mg L}^{-1}$;
 $S = \text{Cl} > 10.000 \text{ mg L}^{-1}$;
 Totale hardheid weggelaten;
 R = zoet, kunstmatig geïnfiltrerd Rijnwater.



tekort. Deze complicaties maken de nieuwe parameter echter niet minder waardevol, omdat zij op zich objecten van studie kunnen vormen, waarbij kationuitwisseling, ook qua omvang, dan dikwijls op een lager plan geraakt. Belangrijk is tenslotte, dat de

Nederlandse sedimenten òf (zeer) weinig dolomiet, albiet etc. bevatten, omdat zij reeds zijn opgelost tijdens het langdurige transport naar onze delta, òf voldoende kalk bevatten, dat veel sneller oplost dan silicaten en aldus het beschikbare zuur opsoupeert. Dolomiet komt in Nederland aan en nabij het oppervlak alleen in de buurt van Winterswijk (Oost-Nederland) voor, niet in Limburg [Pannekoek, 1956].

Afb. 5 - Oost-West profiel over de kalkrijke duinen bij Castricum, waar oppervlaktewater uit de Lek kunstmatig geïnfiltrerd wordt door het Provinciaal Waterleidingbedrijf Noord-Holland. Aangegeven is de ruimtelijke verbreiding van watertypen in de periode 1976-1984 (gewijzigd naar Stuyfzand [1985a]). Verzoetingswateren (met een '+' aan het einde van de code) omranden de zoetwaterlens, die ook een verziltingsperiode doormaakte.
 $F = \text{Cl} \leq 300 \text{ mg L}^{-1}$; $B = 300 < \text{Cl} \leq 10.000 \text{ mg L}^{-1}$; $S = \text{Cl} > 10.000 \text{ mg L}^{-1}$; Totale hardheid weggelaten;
 R = zoet, kunstmatig geïnfiltrerd Rijnwater.



3.6. *Flexibiliteit: associatie en differentiatie*
 De classificatie staat een hoge mate van flexibiliteit toe om tegemoet te komen aan verlangens van simplificatie of verder onderscheid, wanneer een situatie te complex resp. te monotoon is.

In kustgebieden met zout waterintrusie in kalkhoudende pakketten, kan de associatie van de hoofdtypen F + f in F, B + b in B en van de 'typen' 4-9 in één categorie (extreem hard) of zelfs weglating van alle 'typen' voordelig zijn.

Een verdere differentiatie is nuttig, wanneer grondwateren binnen één classificatie-eenheid maar met een verschillende herkomst, één watervoerend pakket bezetten. Bijvoorbeeld autochtoon, geïnfiltrerd atmosferisch water en kunstmatig geïnfiltrerd allochtoon oppervlaktewater, zoals in de duinen of langs Rijntakken. In geval van Rijn- en Maaswater in de duinen bij 's-Gravenhage [zie Stuyfzand & Moberts, in druk] kunnen deze gecodeerd worden met

een 'R' resp. 'M' vóór positie 1 (hoofdtype) in afb. 3, of liever op positie 1, omdat het Cl-gehalte van deze wateren toch binnen één hoofdtype valt (namelijk binnen de associatie F + f). Een andere differentiatiemogelijkheid ligt besloten in de term 'Mix' op subtype-niveau. Deze zou men kunnen vervangen door MIF, MIC, MIS, MIN en MICL, wanneer resp. F, (HCO_3^- ; CO_3^{2-}), SO_4^{2-} , (NO_3^- + NO_2^-) en Cl een zekere hoventoon voeren.

4. Voorbeelden van toepassing in Nederland

4.1. De duinen bij Castricum

In de kalkrijke duinen en aangrenzende polders bij Castricum bevindt zich een tot 110 m dikke zoetwaterlens, die op geïntrudeerd Noordzeewater drijft. De ruimtelijke verbreiding van watertypen volgens de hier gepresenteerde classificatie is weergegeven in een dwarsdoorsnede (afb. 5) en horizontale doorsnede van het 2e watervoerende pakket op 25 m -NAP (afb. 6).

De toegepaste associaties en differentiatie zijn in afb. 5 en 6 aangegeven. Om stylistische redenen is het symbool 'Ø', duidend op {Na + K + Mg}-evenwicht, weggelaten aan het eind van de code. De totale hardheid van alle watertypen (tevens weggelaten in de code) is $\geq 2 \text{ mmol L}^{-1}$ (type ≥ 2).

Te zien is onder andere, dat het geïnfiltrerde Lekwater via erosiegaten in de keileem op 40-50 m -NAP doordringt in het watervoerend pakket tussen 50 en 90 m -NAP. De verzoetingswateren F-CaHCO₃⁺, F-MgHCO₃⁺, F-NaHCO₃⁺ en F-NaCl⁺ vormen een min of meer dikke rand om de zoetwaterlens:

– aan de onderkant enerzijds ten gevolge van een langzame uitbreiding van de zoetwaterlens naar de diepte als reactie op

duinverbreiding omstreeks 880-980 na Chr. en anderzijds ten gevolge van geringere verticale stroomsnelheden op grotere diepte; – aan de oostzijde vooral door verlenging van de oostwaartse zoetwaterstroming naar aanleiding van het droogmaken van de Schermer in 1635 en polderpeilbeheersing sedertdien; en

– aan de westzijde door herstel van de westwaartse zoetwaterstroming sinds de start van kunstmatige infiltratie in 1957 een einde maakte aan overmatige exploitatie ten behoeve van de drinkwatervoorziening en aan de resulterende zout-waterintrusie. Uit afb. 5 en 6 volgt nog, dat op een zekere plaats in geval van verzoeting idealiter achtereenvolgens de watertypen S-NaCl⁺, B-NaCl⁺ of B-NaHCO₃⁺, F-NaHCO₃⁺, F-MgHCO₃⁺, F-CaHCO₃⁺ en tenslotte F-CaHCO₃ zullen passeren. In een momentopname (afb. 5 en 6) bevinden deze watertypen zich in zones respectievelijk tussen het verzoetingsfront en reeds lang van zout bevrijde achterland.

Onder het B-NaCl⁺-water bevindt zich echter B-NaCl⁻-water (afb. 5) ten teken van een doorgemaakte verziltingsperiode, wellicht tijdens de overmatige exploitatie vóór 1957. Verwezen zij naar Stuyfzand [1985a] voor een gedetailleerde uiteenzetting over de hydrochemie en hydrologie van het beschouwde duinterrein.

4.2. De Brabantse Wal bij Bergen op Zoom

Onder het kalkarme Brabantse Dekzand-landschap bij Bergen op Zoom komt tot circa 170 m -NAP zoet water voor. Afb. 7 bevat een oost-westdoorsnede ongeveer vanaf de oostrand van de bebouwde kom van de stad oostwaarts over de twee waterwin-gebieden van Gemeentebedrijven Bergen op

Zoom, grotendeels over met dennen begroeid terrein. Associaties en differentiaties waren niet nodig.

De bovenste 50-60 meter grondwater in de Formaties van Twente en Tegelen is in het algemeen (zeer) zacht. Het ondiepe F0-CaSO₄- en F1-CaSO₄-water is verzuurd ($4,0 \leq \text{pH} \leq 5,5$) en bevat relatief hoge concentraties van vooral Al, Zn en Ni.

De oorzaak van verzuring is een moeilijk te kwantificeren samenspel van natuurlijke ontkalking van de toch al kalkarme Formaties van Twente en Tegelen, een hoge zuurdepositie de afgelopen eeuw en misschien de oxydatie van ijzersulfiden en/of organische stof door grondwaterstands dalingen. Het F*-NaMix-water, dat het zachtst van alle aangetroffen watertypen is, getuigt van relatief weinig antropogene beïnvloeding ten opzichte van de iets hardere, erop liggende CaSO₄- en CaMix-wateren.

Van 45 tot 55 m -NAP wordt het water opgehard door oplossing van schelpfragmenten in de (peri)marie Formatie van Tegelen of Maassluis. Ionuitwisseling in de verzoetingswateren F2-CaHCO₃⁺, F1-MgHCO₃⁺ en F0-NaHCO₃⁺, leidt tot een afname van de totale hardheid.

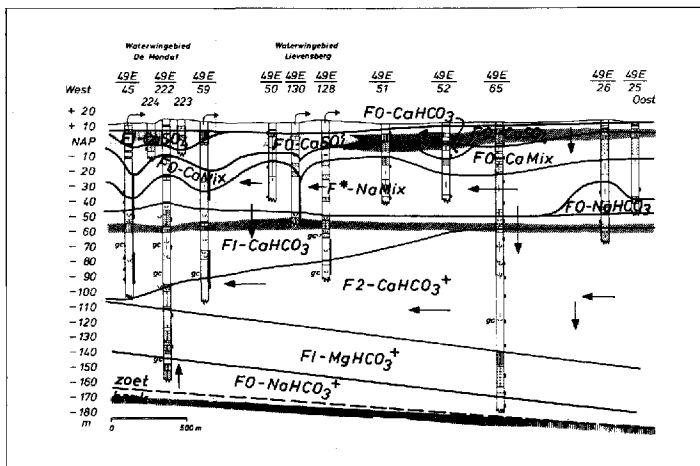
De mariene Formatie van Rupel uit het midden Oligoceen (Tertiair) vormt de hydrologische basis en bevat connaat (= ingesloten) brak tot zout water.

Voor meer informatie zij verwezen naar Stuyfzand & Vinkers [1986].

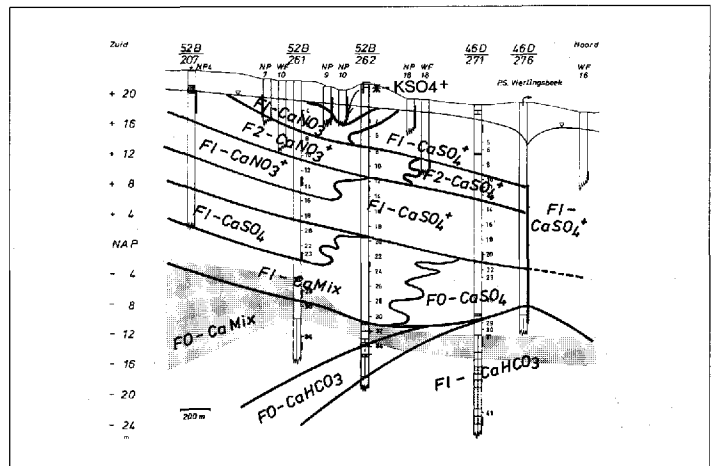
4.3. Vierlingsbeek

Op de oostrand van het Brabants dekzand-landschap, 6 km ten oosten van de Maas, ligt het pompstation Vierlingsbeek van de NV Waterleidingmaatschappij Oost-Brabant.

Afb. 7 - Oost-West profiel over het kalkarme Brabantse Dekzand-landschap bij Bergen op Zoom in bebost gebied. De ruimtelijke verbreiding van watertypen is aangegeven voor de periode 1981-1985 (gewijzigd naar Stuyfzand & Vinkers, [1986]). (Zeer) zachte, bovenin verzuurde wateren rusten op circa 45 m -NAP op (matig) hard normaal CaHCO₃-water, dat op 60-120 m -NAP overgaat in verzoetingswateren. Om stylistische redenen is het symbool 'Ø', in geval van {Na + K + Mg}-evenwicht, weggelaten aan het eind van de code. De pijlen geven de stromingsrichting aan.



Afb. 8 - Noord-zuid-profiel over het kalkarme Brabantse Dekzand-landschap, i.c. het intrekgebied van het pompstation Vierlingsbeek van de WOB. De ruimtelijke verbreiding van watertypen betreft de periode december 1984-mei 1986 (gebaseerd op gegevens verstrekt door J. van Steenwijk, ir. C. G. E. M. van Beek en de WOB). Alleen de bovenste 25 meter grondwater is min of meer beïnvloed door drijfmestgiftigen. Om stylistische redenen is het symbool 'Ø', in geval van {Na + K + Mg}-evenwicht, weggelaten aan het eind van de code.



Het intrekgebied bestaat voornamelijk uit bossen en landbouwpercelen. Een noord-zuid-profiel over deze freatische winning is geschetst in afb. 8. Associaties en differentiaties van watertypen waren niet nodig.

Verontreinigd grondwater

De bovenste 25 meter grondwater, in de grotendeels grofzandige Nuenen Groep, Formatie van Veghel en Kiezeloöliet Formatie, is min of meer beïnvloed door drijfmestgiften. Het betreft in volgorde van toenemende beïnvloeding de watertypen F0-CaSO₄Ø, F1-CaMixØ, F1-CaSO₄Ø, F1-CaSO₄⁺, FO-KSO₄⁺, F1-CaNO₃⁺, F2-CaSO₄⁺ en F2-CaNO₃⁺.

Deze watertypen onderscheiden zich in dit profiel unaniem door Cl ≥ 27 mg L⁻¹, K ≥ 3,7 mg L⁻¹, Mg ≥ 5,5 mg L⁻¹ en SO₄ ≥ 60 mg L⁻¹. NO₃-concentraties van 150-470 mg L⁻¹ en K-gehalten van 15-85 mg L⁻¹ komen met name in CaNO₃-water voor. Op zekere afstand en diepte (vooral in de Kiezeloöliet Formatie) neemt het NO₃-gehalte af door de oxydatie van pyriet en/of van organische stof.

Een {Na + K + Mg}-overschot bij de meeste verontreinigde watertypen hangt vrijwel geheel samen met de rijkdom van drijfmest aan één of meer van deze kationen.

APPENDIX 1

Algoritme in pseudo-FORTRAN voor berekening van de ionenbalans (bij pH ≤ 5 inclusief Al en het AlSO₄-complex) en dus ook het aantal MEQ Al L⁻¹ (bij pH ≤ 5)

```

1. Conversies (mg L-1 → MEQ L-1; pH → H; °C → °K)
Cl = Cl/35.45      Na = Na/22.99
SO4 = SO4/48.03   K = K/39.1
HCO3 = HCO3/61.02  Ca = Ca/20.04
CO2 = CO2/30.01   Mg = Mg/12.15
NO3 = NO3/62       NH4 = NH4/18.04
NO2 = NO2/46.01   Fe = Fe/27.93
F = F/19.00        Mn = Mn/27.45
H = 1.000 * 10 ** (-pH)  Al = Al/8.993
TK = 273.15 + T      (T = temperatuur)
OH = (1.000 * 10 ** (6.0875 - 0.01706 * TK - 4470.99/TK))/H

2. Berekening ionsterkte (MU) en activiteitscoëfficiënt 2-waardige ionen (GAM2), alleen bij pH ≤ 5 nodig
MU = 0.0005 * (Cl + HCO3 + NO3 + NO2 + F + OH + H + Na + K + NH4 + 2 * SO4 + 2 * CO2 + 2 * Ca + 2 * Mg + 2 * Fe + 2 * Mn + 2.55 * Al)
SQMU = SQRT(MU)
GAM2 = 10 ** (-2 * (SQMU/(SQMU + 1) - 0.3 * MU))

3. Berekening som der kat- en anionen (resp. SKAT en SAN), AlSO4 en het aantal MEQ Al L-1 (ALZ = 3 Al+++ + 2 AlOH++ + Al(OH)2+ + AlSO4+)
IF (pH LE 5) THEN
  ALM = AL/3.000
  SO4M = SO4/2.000
  DO = ((GAM2 ** -3) * (10 ** -3.02) + ALM + SO4M)/2
  ALSO4 = DO - SQRT(DO ** 2 - ALM * SO4M)
  ALF = ALM - ALSO4
  ALOH = GAM2 ** 1.25 * ALF * OH * 10 ** 9.03
  ALOH2 = (GAM2 ** 2) * ALF * (OH ** 2) * (10 ** 18.7)
  ALZ = (3 * ALF - ALOH - 2 * ALOH2 + ALSO4) * 1.000
  ALSO4 = ALSO4 * 1.000
  SAN = Cl + SO4 + HCO3 + CO2 + NO3 + NO2 + F - ALSO4
  SKAT = H + Na + K + Ca + Mg + NH4 + Fe + Mn + ALZ
ELSE
  SAN = Cl + SO4 + HCO3 + CO2 + NO3 + NO2 + F + OH
  SKAT = H + Na + K + Ca + Mg + NH4 + Fe + Mn
ENDIF

```

Niet-verontreinigd grondwater

Niet door drijfmestgiften beïnvloed grondwater bevindt zich globaal op ≥ 25 meter onder de grondwaterspiegel, in slibhoudende

afzettingen van de Formatie van Breda samen met daarboven een overgangszone naar de Kiezeloöliet Formatie. Het betreft de watertypen F0-CaMixØ, F0-CaHCO₃Ø

APPENDIX 2

Algoritme in pseudo-FORTRAN voor bepaling van het watertype (na uitvoering van Appendix 1)

```

1. COMP = "....."

2. Hoofdtype
IF (CL GT 564.17) THEN
  COMP (1:1) = 'H'
ELSE IF (CL GT 282.087) THEN
  COMP (1:1) = 'S'
ELSE IF (CL GT 28.21) THEN
  COMP (1:1) = 'B'
ELSE IF (CL GT 8.463) THEN
  COMP (1:1) = 'b'
ELSE IF (CL GT 4.231) THEN
  COMP (1:1) = 'f'
ELSE
  COMP (1:1) = 'F'
ENDIF

3. Type
HH = (Ca + Mg)/2
HHFI = INT (LOG (HH)/LOG (2) + 1)
IF (HH LE 0.5) THEN
  COMP (2:2) = ""
ELSE IF (HH LE 1) THEN
  COMP (2:2) = '0'
ELSE IF (HH GE 512) THEN
  COMP (2:2) = '9'
ELSE
  WRITE (COMP (2:2), '(i1)') HHFI
ENDIF

4. Subtype
SNO3 = NO3 + NO2
IF ((NA + K + NH4) GT (CA + MG + H + ALZ + FE + MN)) THEN
  IF (NH4 GT (NA + K)) THEN
    COMP (4:6) = 'NH4'
  ELSE IF (NA GT K) THEN
    COMP (4:5) = 'NA'
  ELSE
    COMP (4:5) = 'K'
  ENDIF
ELSE IF ((CA + MG) GT (H + ALZ + FE + MN)) THEN
  THEN
    IF (CA GT MG) THEN
      COMP (4:5) = 'CA'
    ELSE
      COMP (4:5) = 'MG'
    ENDIF
  ELSE IF ((H + AL) GE (FE + MN)) THEN
    IF (AL GT H) THEN
      COMP (4:5) = 'AL'
    ELSE
      COMP (5:5) = 'H'
    ENDIF
  ELSE IF (FE GT MN) THEN
    COMP (4:5) = 'FE'
  ELSE
    COMP (4:5) = 'MN'
  ENDIF
IF (CL GT (SO4 + SNO3 + HCO3 + CO2)) THEN
  COMP (6:9) = 'CL'
ELSE IF ((HCO3 + CO2) GT

```

en $\text{F1-CaHCO}_3\emptyset$. Deze zijn onder andere herkenbaar aan $\text{Cl} \leq 11 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{K} = 1,5\text{--}3 \text{ mg L}^{-1}$ en $\text{Mg} = 2,6\text{--}5,5 \text{ mg L}^{-1}$. Voor meer informatie zij verwezen naar Verheyen [1984] en naar Van Steenwijk & Van Beek [1986].

5. Slotopmerkingen

De gegeven voorbeelden van toepassing bewijzen voor ons land de bruikbaarheid van het nieuwe systeem van classificatie van watertypen. Het levert niet alleen fraaie illustraties en een bondige presentatie op, doch tevens inzicht, bijvoorbeeld in het grondwaterstromingspatroon, de hydrologische evolutie van het gebied of antropogene beïnvloedingen van de grondwaterkwaliteit. De classificatie is namelijk zo uitgekiend, dat voor elk watertype het aantal mogelijke verklaringen geminimaliseerd is. Deze fijne differentiatie kan de geïnteresseerde leek wel eens wat te veel van het goede worden. Het is daarom plezierig, dat er een hiërarchische structuur bestaat, die het aanbrengen van versimpelingen eenvoudig maakt. De onderverdeling van hoofdtypen in typen of de indeling in klassen kan men immers achterwege laten. Aan de andere kant is het systeem ook flexibel genoeg voor verdere differentiaties. Het beschreven classificatiesysteem wordt sinds kort toegepast in de Hollandse kustduingordel in het kader van hydrochemische en hydrologische karteringen voor waterleidingbedrijven en Provinciale Waterstaat Noord-Holland [Stuyfzand, 1985 en in voorbereiding 2]. Voortaan vindt het ook toepassing bij vrijwel elk chemisch onderzoek van waterwingebieden, zowel in het kader van het aan het KIWA opgedragen VEWIN-speurwerk als in andere voorkomende gevallen. Automatisering van opslag en van bewerking van analysesresultaten draagt natuurlijk in belangrijke mate hieraan bij. Op zich is dit artikel gedetailleerd genoeg en de classificatie niet al te gecompliceerd om het systeem zelf te programmeren, zeker met hulp van de algoritmes in de appendices van dit artikel.

6. Verantwoording

Het onderzoek is gefinancierd door de Vrije Universiteit van Amsterdam in het kader van een promotie-onderzoek naar de chemie van grondwater in Hollands kustduingebied (Instituut voor Aardwetenschappen, afdeling Hydrologie), door de VEWIN in het kader van het aan het KIWA opgedragen speurwerkproject 'Kwaliteitsaspecten van Kunstmatige Infiltratie' en door het KIWA via het budget 'Methodenontwikkeling'. De informatie van Vierlingsbeek stamt van nog lopend onderzoek naar de grondwaterkwaliteit, door het KIWA (in het kader van het VEWIN-speurwerkproject 'Bescherming

Waterwingebieden') en de NV Waterleiding-maatschappij Oost-Brabant (WOB) gezamenlijk.

Het Provinciaal Waterleidingbedrijf Noord-Holland, Gemeentebedrijven Bergen op Zoom en de WOB ben ik erkentelijk voor de ter beschikking gestelde informatie c.q. de toestemming tot publikatie van bedrijfsgegevens.

Dankwoord

Van grote waarde was de inbreng van prof. dr. G. B. Engelen (VU), vooral met betrekking tot de structuur/opbouw van de classificatie. Voor hun opbouwende commentaar dank ik verder dr. C. A. J. Appelo (VU), ir. C. G. E. M. van Beek (KIWA) en ir. M. G. M. den Blanken (KIWA). De heer J. G. Stuyfzand verzorgde het technische tekenwerk.

Referenties

- Appelo, C. A. J. & Smit, P. M. H. (1981). *Basic programma's voor de opslag en verwerking van analyses van watermonsters*. *H₂O* (14), p. 357-358.
- Duce, R. A. & Hoffman, E. J. (1976). *Chemical fractionation at the air/sea interface*. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* (4), p. 187-228.
- Engelen, G. B. (1981). *A systems approach to groundwater quality-methodological aspects*. *Sci. Tot. Envir.* (21), p. 1-15.
- Eriksson, E. (1952). *Composition of atmospheric precipitation; II. Sulfur, chloride, iodine compounds*. *Bibliography*. *Tellus* (4), p. 280-303.
- Geirnaert, W. (1973). *The hydrogeology and hydrochemistry of the lower Rhine fluvial plain*. Ph.D. Thesis, Leiden; *Leidse Geol. Med.* 49, p. 59-84.
- Hem, J. D. (1970). *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. *Geol. Surv. Water-Supply Paper* 1473, 363 p.
- KNMI (1985). *Chemical composition of precipitation over the Netherlands: annual report 1983*. Report KNMI nr. 156-6.
- Lekahena, E. G. & Smoor, P. B. (1970). *Grondwaterkaart van Nederland, blad 49 Oost en 50 West*. DGV-TNO, 38 p.
- Matthess, G. (1973). *Die Beschaffenheit des Grundwassers*. *Lehrbuch der Hydrogeologie Band 2*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 324 p.
- Meinardi, C. R. (1976). *Characteristic examples of the natural groundwater compositions in the Netherlands*. *RID Med.* 76-1.
- Molen, W. H. van der (1958). *The exchangeable cations in soils flooded with sea water*. Ph.D. Thesis, Wageningen, 167 p.
- Pannekoek, A. J. (ed.) (1956). *Geological history of the Netherlands*. Gov. printing and publ. off., The Hague, 147 p.
- Riley, J. P. & Skirrow, G. (1965). *Chemical Oceanography*. Academic Press, London and New York.
- Steenwijk, J. M. van & Beek, C. G. E. M. van (1986). *De chemie van het grondwater in het eerste watervoerend pakket rond het pompstation Vierlingsbeek*. KIWA-rapport in voorbereiding.
- Stuyfzand, P. J. (1984). *Effecten van vegetatie en luchtverontreiniging op de grondwaterkwaliteit in kalkrijke duinen bij Castricum: lysimeterwaarnemingen*. *H₂O* (17), p. 152-159.
- Stuyfzand, P. J. (1985a). *Hydrochemie en hydrologie van het duingebied tussen Egmond en Wijk aan Zee*. Kaartblad 19C. KIWA SWE-85.012, 205 p.
- Stuyfzand, P. J. (1985b). *Hydrologie, herkenning en datering van Rijnsoevergrondwater*. Hoofdstuk 2 in KIWA-mededeling 89 'Drinkwater uit oevergrondwater', D. van der Kooij (ed.).
- Stuyfzand, P. J. (1986). *Macroparameters bij duininfiltratie*. KIWA-Med. 82, 336 p.
- Stuyfzand, P. J. (in voorbereiding). *Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western Netherlands*. Dissertatie Vrije Universiteit Amsterdam, in voorbereiding.

- Stuyfzand, P. J. (in voorbereiding 2). *Hydrochemie en hydrologie van de kaartbladen 24F + 25A, 19AB + 14CD-zuid, 24H + 25C*. Drie KIWA-SWE rapporten.
- Stuyfzand, P. J. (in druk): *A new hydrochemical classification of watertypes: principles and application to the coastal dunes aquifer system of the Netherlands*. 9th Salt Water Intrusion Meeting, Delft 12-16 May 1986.
- Stuyfzand, P. J. & Moberts, F. M. L. (1986). *De bijzondere hydrologie van kwelplassen in duinen met kunstmatige infiltratie*. *H₂O* (in druk).
- Stuyfzand, P. J. & Vinkers, H. J. (1985). *Onderzoek naar hoge concentraties zware metalen in het ondiepe grondwater rond het pompstation De Mondaf in Bergen op Zoom*. KIWA SWO-85.266, 47 p.
- Verheijen, L. A. H. M. (1984). *Ontwikkeling van de nitraatconcentratie van het grondwater in de omgeving van het pompstation Vierlingsbeek (WOB)*. KIWA SWE-84.15, 167 p.
- Vermeulen, A. J. (1977). *Immissie-onderzoek met behulp van regenvangers: opzet, ervaringen en resultaten*. Rapport Prov. Waterstaat Noord-Holland, Dienst voor Milieuhygiëne, 109 p.
- Wirdum, G. van (1980). *Eenvoudige beschrijving van de waterkwaliteitsverandering gedurende de hydrologische kringloop ten behoeve van de natuurbescherming*. In: 'Waterkwaliteit in grondwaterstromingsselsels', rapporten en nota's nr. 5 Comm. Hydr. Onderzoek TNO, Den Haag, p. 118-143.
- Witt, H. & Wit, K. E. (1982). *Het verziltingsproces in de ondergrond van Noord-Holland*. ICW Nota 1323, Werkgroep Noord-Holland XXXV, 34 p.

