

# Hydrochemische interpretatie van het provinciaal meetnet grondwaterkwaliteit Zuid-Holland met fuzzy c-means clusteranalyse

## 1. Inleiding

Sinds 1979 wordt de kwaliteit van het Nederlandse grondwater door het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit van zo'n 10 tot 25 m onder het maaiveld bewaakt door het RIVM. Dit meetnet wordt uitgebreid met meetnetpunten beheerd door de provincies. Belangrijk uitgangspunt bij de opzet van het meetnet is het leggen van de relatie tussen bodemgebruik en/of bodemtype met de grondwaterkwaliteit [Van Duijvenbouden e.a., 1985].



G. FRAPPORTI  
Vakgroep Geochemie,  
Rijksuniversiteit Utrecht



M. KOELEMAN  
Provincie Zuid-Holland,  
afd. Water en Milieu



B. W. ZUURDEEG  
Vakgroep Geochemie,  
Rijksuniversiteit Utrecht

De samenstelling van het grondwater wordt in de eerste plaats gevormd door de samenstelling van de voedingsbron van het grondwater. Het Nederlandse hydrologische systeem kent zowel neerslag, oppervlaktewater en zeewater als bron. Geochemische en biochemische processen kunnen de basissamenstelling langs de stroombaan veranderen. Onder geochemische processen wordt verstaan de interactie van het grondwater met het sediment. Bekende voorbeelden van geochemische processen zijn de oplossing van carbonaten [Hoogendoorn, 1983], het oxyderen van pyriet [Postma e.a., 1991; Van Gaans, 1991] en kationuitwisseling bij verzoeting of verzilting van sedimenten [Appelo en Willemssen, 1987; Beekman, 1991]. Biochemische processen verlagen in het algemeen de redoxpotentiaal van het water. Door oxydatie van organische stof verdwijnen achtereenvolgens zuurstof en nitraat uit het water, gaan mangaan en ijzer in oplossing, wordt ammonium gevormd en sulfaat gereduceerd. In de laatste fase wordt methaan gevormd [Stumm en Morgan, 1981; Drever, 1985]. De bron kan verontreinigd zijn door een menselijke activiteit, bijvoorbeeld sulfaat in zure regen, chloride in de Rijn. Dergelijke antropogene effecten zullen het

## Samenvatting

Een statistisch, geochemische interpretatie is uitgevoerd met de gegevens van 1990 van het gegevensbestand Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit Zuid-Holland. Het meetnet omvat 104 meetnetputten die op twee diepten, circa 10 en circa 25 meter - mv, zijn bemonsterd. Bij de interpretatie van het Provinciaal Meetnet Grondwaterkwaliteit Zuid-Holland op basis van bodemtype en bodemgebruik bleek het zeer moeilijk uitspraken te doen over het aandeel dat antropogene beïnvloeding heeft op de samenstelling van het grondwater in Zuid-Holland, naast de natuurlijke voedingsbron en geochemische processen. In de hier gevolgde alternatieve aanpak wordt het gegevensbestand in homogene groepen (watertypen) met fuzzy c-means clusteranalyse ingedeeld zonder gebruik te maken van bepaalde voorkennis. De methode is flexibel voor het optreden van mengingen van watertypen. Een vijf-clustermodel gaf een goed onderscheidende en werkbare opdeling van het gegevensbestand:

1. Zeewater, in het zuidwesten van de provincie voor Duinkerken transgressiewater.
2. Verzoeting, in het gebied van de diepe polders.
3. Oppervlaktewater, voor de laatste verzoetingsfase door recent oppervlaktewater.
4. Eindverzoeting, voor oud oppervlaktewater in de laatste verzoetingsfase, en
5. Duinwater, voor recent geïnfiltrerd, geoxydeerd regen- of oppervlaktewater in de duinen.

De meeste sporenelementen werden onder hun detectielimiet gemeten. Concentraties boven de detectielimiet kunnen met de macrochemie van de clusters verklaard worden. De drinkwaternorm en C-norm worden veelvuldig overschreden, vooral fosfaat en ammonium in de zee-water-, verzoetings- en eindverzoetingstypen. De watertypen kunnen gebruikt worden voor het vaststellen en regionaliseren van achtergrondwaarden in het Zuidhollandse grondwater. De ontstaansgeschiedenis van de typen kan gebruikt worden voor een optimalisatie van het meetnet, zodat typen geheel gedomineerd door geo/biochemische processen met een hoge verblijftijd een lagere meetfrequentie kunnen krijgen. Extra aandacht moet uitgaan naar het voor antropogene beïnvloeding gevoeliger jonge oppervlaktewater- en duinwatertype.

eerst meetbaar worden in die gebieden waar dit gecontamineerde water infiltrereert. Een andere vorm van antropogene beïnvloeding treedt op als het grondwaterstromingspatroon wordt veranderd door bijvoorbeeld grondwateronttrekking of beheersing van het oppervlaktewater-peil. Hierdoor kunnen bijvoorbeeld zuurstof en/of nitraat dieper in de aquifer infiltreren en het oorspronkelijk gereduceerde sediment oxyderen. Ook de zoet- of zoutwaterverdeling kan veranderen door peilbeheersing waardoor de samenstelling van het grondwater door kationuitwisseling verandert. Bij een eerdere interpretatie van het grondwaterkwaliteitsmeetnet Zuid-Holland [Koeleman en Snelting, 1991], op basis van bodemtype, bodemgebruik en lokale hydrologische omstandigheden, bleek het nog niet mogelijk om vast te stellen in hoeverre het Zuidhollandse grondwater antropogeen beïnvloed is. Er wordt geconcludeerd dat de kwaliteit van het grondwater voor een belangrijk deel bepaald lijkt te zijn door de aanwezigheid van water van mariene afkomst en mineralisatie van organische stof in de ondergrond. Een andere benadering om tot een interpretatie te komen van de meetnet-

gegevens is het binnen het grondwater-gegevensbestand opsporen van homogene (= eenduidige) watersamenstellingen met een typerende macrochemie, die zijn te relateren aan een combinatie van een bepaalde bron, geo/biochemisch proces en/of antropogene beïnvloeding. Deze typerende samenstellingen worden gebruikt als basis voor een geochemische verklaring van de concentratieniveaus van zowel hoofd- als sporenelementen, zodat eventuele antropogene invloeden beter kunnen worden vastgesteld. De samenstellingen kunnen vervolgens gerelateerd worden aan een kenmerkende ontstaansgeschiedenis (genese) van het water. De ontstaansgeschiedenis kan worden gebruikt om de kwetsbaarheid van het water voor contaminatie in te schatten. Zodoende kan de efficiëntie van het meetnet geoptimaliseerd worden door aanpassing van meetfrequenties en putselectie. In dit artikel wordt deze benadering gevolgd.

## 2. Meetnet en analyses

Het grondwaterkwaliteitsmeetnet Zuid-Holland bestaat uit 41 meetnetputten van het Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit en 63 meetnetputten van het Provinciaal Meetnet grondwater-



kwaliteit [Koeleman en Snelting, 1991]. De grondwateranalyses zijn afkomstig uit de filters op circa 10 m en circa 25 m -mv. De chemische analyse omvat de complete macrochemie. Chloride, sulfaat, ortho-fosfaat, nitraat en ammonium zijn bepaald met de auto-analyzer met fotometrische detectie, natrium en kalium met een vlam-fotometrische methode, calcium met complexometrie, magnesium, ijzer, mangaan, koper en zink met vlam atomaire absorptie, aluminium, arseen, barium, cadmium, chroom, lood, nikkel met grafietoven en Deuterium achtergrondcorrectie, bicarbonaat titrimetrisch in laboratorium, en de pH met glaselektrode in het veld en laboratorium. De bemonstering en analyse zijn conform de RIVM standaard-methoden uitgevoerd [Willemsen, 1989].

3. Gegevensbehandeling

De analysegegevens zijn in een dBase-structuur omgezet voor eenvoudige gegevensbehandeling. Met een thermodynamisch computerprogramma, WATEQX [Van Gaans, 1989], zijn de ionenbalans en chemische evenwichten berekend. Alle analyses hebben een afwijking in de ionenbalans binnen de 10%. 89% van de analyses heeft een ionenbalans-afwijking binnen de 4%. Afwijking tussen 4 en 10% zijn vooral positief en kunnen verklaard worden door ijzerprecipitatie in het laboratorium [Van Duijvenbooden, 1991], waarbij het hierdoor geproduceerde zuur tot een verlaging van de bicarbonaatconcentratie leidt. Alle variabelen vertonen in hun histogrammen een lognormale distributie. De concentraties zijn loggetransformeerd voor verdere statistische behandeling, behalve de pH die intrinsiek al loggetransformeerd is.

4. Resultaten van de Fuzzy c-means clustering

Het complete gegevensbestand van grondwatermonsters is geclusterd met behulp van fuzzy c-means clusteranalyse (zie box 1). De gegevens van het grondwaterkwaliteitsmeetnet Zuid-Holland zijn verdeeld in 5 clusters met fuzzy c-means clusteranalyse. De keuze voor dit vijf clustermodel is onder andere gemaakt op basis van non-linear mapping (NLM, zie box 1; afb. 1), de geochemische interpreteerbaarheid, de distributie van een parameter per cluster (geen multi-modaliteit) en de ruimtelijke verspreiding over Zuid-Holland [Frapporti e.a., 1992]. In tabel I zijn de clustercentra weer-gegeven. Tabel II geeft de gemiddelde, standaarddeviatie(s), minimum, maximum en aantal watermonsters per cluster. De

Box 1: Statistische methoden

Fuzzy c-means clusteranalyse

Clusteranalyse reduceert een gegevensbestand met veel watermonsters tot een beperkt aantal representatieve samenstellingen. Via een computer algoritme [Bezdek e.a., 1984] wordt gezocht naar homogene puntenwolken (clusters) van watersamenstellingen in de multivariabele ruimte van het aantal chemische parameters.

Normale c-means clusteranalyse is een groeperingstechniek die een watermonster toewijst aan een cluster op basis van kleinste (multi-variate) afstand van dit monster tot een clustercentrum. In deze techniek wordt elk monster aan één cluster toegewezen.

Fuzzy c-means (FCM) clustering verschilt van normale c-means clusteranalyse door de berekening van een 'membership' voor elk monster voor alle onderscheiden clusters/watertypen [Bezdek, 1981; Vriend e.a., 1988]. Deze memberships hebben een waarde tussen 0 (behoort niet tot de cluster) en 1 (is gelijk aan het cluster centrum). De som van de memberships is per monster gelijk aan 1. Via een exponent q is de 'fuzziness', de mate van vaagheid, van de clusteranalyse te reguleren. Deze exponent discrimineert monsters die verder van het clustercentrum af liggen, zodat deze minder zwaar wegen in de berekening van het clustercentrum. Uitschieters in chemische samenstellingen zijn op deze wijze gemakkelijk te onderkennen: zij hebben dan een min of meer gelijke 'membership' voor iedere berekende cluster. Mengingen van watertypen (clusters) worden herkend doordat zij memberships delen over meerdere clusters.

FCM clusteranalyse is al veelvuldig met succes toegepast bij het interpreteren van grote gegevensbestanden in studies op velerlei gebied [Frapporti e.a. 1991; Vriend e.a. 1988; Van Gaans, 1991; Zuurdeeg e.a., 1992; Pietersen e.a., 1990; McBratney en De Gruyter, 1992]. Het indelen van het gegevensbestand in homogene groepen, met een voldoende aantal monsters, is niet alleen belangrijk voor het verkrijgen van inzicht in het gegevensbestand, maar ook van essentieel belang voor een optimale statistisch analyse, zoals trendanalyse en het vaststellen van achtergrondwaarden [Howarth, 1983; Vriend e.a., 1988].

Nonlinear mapping (NLM)

NLM is een techniek, onafhankelijk van FCM, die de analyse op een 2 dimensionaal vlak afbeeldt, zodanig dat de afstanden in de multi dimensionele ruimte van de variabelen op de best mogelijke wijze behouden blijven [Sammon, 1970; Vriend e.a., 1988]. Anders gezegd worden monsters die chemisch sterk op elkaar lijken dichterbij elkaar afgebeeld dan sterk verschillende monsters in een NLM afbeelding.

volgende clusters zijn onderscheiden:  
*Zeewatercluster:* Hoge chloride-, natrium-, kalium- en magnesiumconcentraties zijn typerend voor deze cluster, duidend op een zeewaterherkomst. Op basis van de chlorideconcentratie zijn natrium, magnesium en kalium relatief niet verrijkt ten opzichte van zeewater (tabel I), zodat kationuitwisseling zeer beperkt van omvang is geweest. Het clustercentrum is circa 10 maal verdund zeewater. DOC, bicarbonaat, ammonium en totaal fosfaat zijn het hoogst in deze cluster. Deze

relatief hoge concentraties, met bovendien een ten opzichte van zeewater sterk verlaagde sulfaatconcentratie, zijn veroorzaakt door anaërobe mineralisatie van organische stof (veen). Monsters met hun hoogste membership op deze cluster zijn alle calciet-(CaCO<sub>3</sub>), sideriet- (FeCO<sub>3</sub>), apatiet- (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)), vivianiet-(Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), rhodochrosiet-(MnCO<sub>3</sub>) en pyriet-(FeS<sub>2</sub>) (over)verzadigd volgens WATEQX-berekeningen [Van Gaans, 1989]. De cluster komt voornamelijk voor in het zuidwesten van de

TABEL I – Clustercentra (alle, behalve pH, in mg/l), met voor de clusters die gerelateerd zijn aan zeewater een op chloride genormeerde clustercentrum. Bij de normering is gebruik gemaakt van de oceaanwatersamenstelling genoemd in Stuyfzand [1989]. Belangrijke onderscheidende variabelen gecursiveerd.

| Varia-<br>bele     | Zee-<br>water | Zeewater<br>genormeerd<br>op Cl zeewater | Ver-<br>zoeting | Verzoeting<br>genormeerd<br>op Cl zeewater | Opper-<br>vlakke-<br>water | Eind<br>verzoeting | Duin-<br>water | Rijn-<br>water <sup>1</sup> | Oceaan-<br>water <sup>1</sup> |
|--------------------|---------------|------------------------------------------|-----------------|--------------------------------------------|----------------------------|--------------------|----------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Ca                 | 193           | 5                                        | 129             | 39                                         | 144                        | 94                 | 86             | 78                          | 422                           |
| Cl                 | 1800          | 1                                        | 155             | 1                                          | 110                        | 66                 | 70             | 151                         | 19805                         |
| DOC                | 14.6          | –                                        | 13.1            | –                                          | 9.2                        | 6.5                | 3.6            | 4.0                         | –                             |
| Fe                 | 8.0           | –                                        | 14.0            | –                                          | 6.5                        | 4.5                | 1.0            | <0.01                       | <0.01                         |
| pH <sub>veld</sub> | 7.26          | –                                        | 7.00            | –                                          | 7.20                       | 7.33               | 7.64           | 7.70                        | 8.20                          |
| HCO <sub>3</sub>   | 1111          | 84                                       | 772             | 680                                        | 484                        | 393                | 260            | 155                         | 145                           |
| K                  | 43            | 1.1                                      | 14              | 4.4                                        | 9                          | 8                  | 5              | 6.2                         | 408                           |
| Mg                 | 149           | 1.2                                      | 39              | 3.8                                        | 20                         | 16                 | 11             | 12                          | 1322                          |
| Mn                 | 0.76          | –                                        | 1.01            | –                                          | 0.98                       | 0.76               | 0.22           | 0.1                         | <0.01                         |
| NH <sub>4</sub> -N | 28.5          | –                                        | 23.6            | –                                          | 5.4                        | 4.6                | 0.6            | 0.7                         | 0.0                           |
| Na                 | 1088          | 1.1                                      | 129             | 1.5                                        | 68                         | 43                 | 42             | 83                          | 11020                         |
| Tot-P              | 8.5           | –                                        | 7.8             | –                                          | 3.1                        | 3.2                | 1.4            | 1.0                         | .06                           |
| SO <sub>4</sub>    | 6             | .02                                      | 2               | .1                                         | 24                         | 6                  | 41             | 71                          | 2775                          |



TABEL II – Hoofdelementenconcentratie per geharde cluster (alle mg/l). De criteria voor een harde cluster-toewijzing zijn: hoogste membership + één na hoogste membership > 0,67 (anders uitschieter) en één na hoogste membership < 0,5 x hoogste membership (anders meng-type). Vergelijk tabel III.

|                          | Geometrisch<br>gem. | Stand.<br>dev. 1 | Stand.<br>dev. 2 | Minimum | Maximum | N  |
|--------------------------|---------------------|------------------|------------------|---------|---------|----|
| <i>Ca</i>                |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 207                 | 128              | 333              | 62      | 464     | 20 |
| verzoeting               | 128                 | 98               | 168              | 70      | 233     | 32 |
| oppervlaktewater         | 182                 | 143              | 232              | 116     | 308     | 19 |
| eindverzoeting           | 81                  | 63               | 105              | 47      | 122     | 19 |
| duinwater                | 90                  | 63               | 128              | 43      | 166     | 22 |
| <i>Cl</i>                |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 2520                | 1356             | 4684             | 828     | 6403    | 20 |
| verzoeting               | 134                 | 54               | 329              | 16      | 583     | 32 |
| oppervlaktewater         | 103                 | 62               | 171              | 44      | 473     | 19 |
| eindverzoeting           | 37                  | 20               | 68               | 12      | 129     | 19 |
| duinwater                | 69                  | 33               | 144              | 9       | 318     | 22 |
| <i>DOC</i>               |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 14.3                | 5.0              | 40.6             | 1.1     | 88.2    | 20 |
| verzoeting               | 13.3                | 8.3              | 21.5             | 3.9     | 28.1    | 32 |
| oppervlaktewater         | 11.6                | 5.9              | 22.7             | 3.4     | 32.7    | 19 |
| eindverzoeting           | 5.7                 | 3.7              | 8.9              | 2.4     | 12.2    | 19 |
| duinwater                | 3.3                 | 1.5              | 7.3              | 0.7     | 10.3    | 22 |
| <i>Fe</i>                |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 6.6                 | 0.9              | 50.3             | 0.0     | 40.4    | 19 |
| verzoeting               | 17.8                | 7.5              | 42.5             | 1.9     | 78.6    | 32 |
| oppervlaktewater         | 8.8                 | 4.3              | 17.9             | 3.4     | 37.5    | 19 |
| eindverzoeting           | 5.0                 | 2.5              | 10.1             | 1.0     | 15.9    | 19 |
| duinwater                | 0.9                 | 0.3              | 2.8              | 0.1     | 6.4     | 20 |
| <i>pH<sub>veld</sub></i> |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 7.28                | 6.97             | 7.61             | 6.82    | 7.96    | 20 |
| verzoeting               | 6.92                | 6.69             | 7.15             | 6.48    | 7.55    | 32 |
| oppervlaktewater         | 7.14                | 6.89             | 7.41             | 6.71    | 7.71    | 19 |
| eindverzoeting           | 7.35                | 7.12             | 7.58             | 6.99    | 7.88    | 19 |
| duinwater                | 7.66                | 7.45             | 7.87             | 7.36    | 8.34    | 22 |
| <i>HCO<sub>3</sub></i>   |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 1107                | 569              | 2152             | 163     | 3843    | 20 |
| verzoeting               | 792                 | 614              | 1020             | 482     | 1265    | 32 |
| oppervlaktewater         | 495                 | 384              | 637              | 331     | 980     | 19 |
| eindverzoeting           | 346                 | 281              | 425              | 207     | 495     | 19 |
| duinwater                | 247                 | 195              | 313              | 173     | 369     | 22 |
| <i>K</i>                 |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 53                  | 30               | 92               | 23      | 132     | 20 |
| verzoeting               | 14                  | 7                | 28               | 3       | 39      | 32 |
| oppervlaktewater         | 8                   | 3                | 21               | 2       | 39      | 19 |
| eindverzoeting           | 7                   | 3                | 15               | 1       | 18      | 19 |
| duinwater                | 4                   | 2                | 11               | 1       | 27      | 22 |
| <i>Mg</i>                |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 191                 | 112              | 327              | 75      | 469     | 20 |
| verzoeting               | 39                  | 25               | 62               | 13      | 100     | 32 |
| oppervlaktewater         | 18                  | 14               | 23               | 13      | 33      | 19 |
| eindverzoeting           | 13                  | 8                | 22               | 5       | 39      | 19 |
| duinwater                | 10                  | 6                | 16               | 5       | 40      | 22 |
| <i>Mn</i>                |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 0.7                 | 0.2              | 2.6              | 0.0     | 7.2     | 20 |
| verzoeting               | 1.0                 | 0.5              | 2.0              | 0.3     | 10.4    | 32 |
| oppervlaktewater         | 1.1                 | 0.6              | 2.0              | 0.5     | 3.4     | 19 |
| eindverzoeting           | 0.7                 | 0.4              | 1.2              | 0.3     | 2.6     | 19 |
| duinwater                | 0.2                 | 0.1              | 0.3              | 0.1     | 1.0     | 21 |
| <i>NH<sub>4</sub></i>    |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 29.3                | 11.7             | 73.4             | 4.8     | 146.2   | 20 |
| verzoeting               | 30.1                | 18.3             | 49.7             | 9.6     | 113.7   | 32 |
| oppervlaktewater         | 3.9                 | 1.7              | 8.6              | 1.1     | 16.1    | 19 |
| eindverzoeting           | 4.0                 | 2.2              | 7.3              | 1.4     | 12.8    | 19 |
| duinwater                | 0.4                 | 0.2              | 1.1              | 0.0     | 1.7     | 22 |
| <i>Na</i>                |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 1477                | 829              | 2630             | 601     | 4195    | 20 |
| verzoeting               | 115                 | 54               | 247              | 23      | 456     | 32 |
| oppervlaktewater         | 66                  | 40               | 109              | 29      | 202     | 19 |
| eindverzoeting           | 25                  | 13               | 48               | 9       | 110     | 19 |
| duinwater                | 41                  | 19               | 85               | 7       | 223     | 22 |
| <i>P-tot</i>             |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 8.5                 | 3.1              | 23.1             | 1.4     | 47.0    | 20 |
| verzoeting               | 8.5                 | 5.5              | 13.3             | 2.5     | 20.0    | 30 |
| oppervlaktewater         | 2.7                 | 1.4              | 5.1              | 1.0     | 11.4    | 18 |
| eindverzoeting           | 2.8                 | 1.8              | 4.5              | 1.1     | 6.2     | 17 |
| duinwater                | 0.9                 | 0.7              | 1.3              | 0.7     | 2.0     | 10 |
| <i>SO<sub>4</sub></i>    |                     |                  |                  |         |         |    |
| zeewater                 | 17                  | 1                | 103              | 1       | 910     | 20 |
| verzoeting               | 2                   | 1                | 5                | 0       | 34      | 32 |
| oppervlaktewater         | 86                  | 32               | 234              | 13      | 542     | 18 |
| eindverzoeting           | 2                   | 1                | 3                | 1       | 7       | 17 |
| duinwater                | 52                  | 23               | 118              | 7       | 221     | 21 |

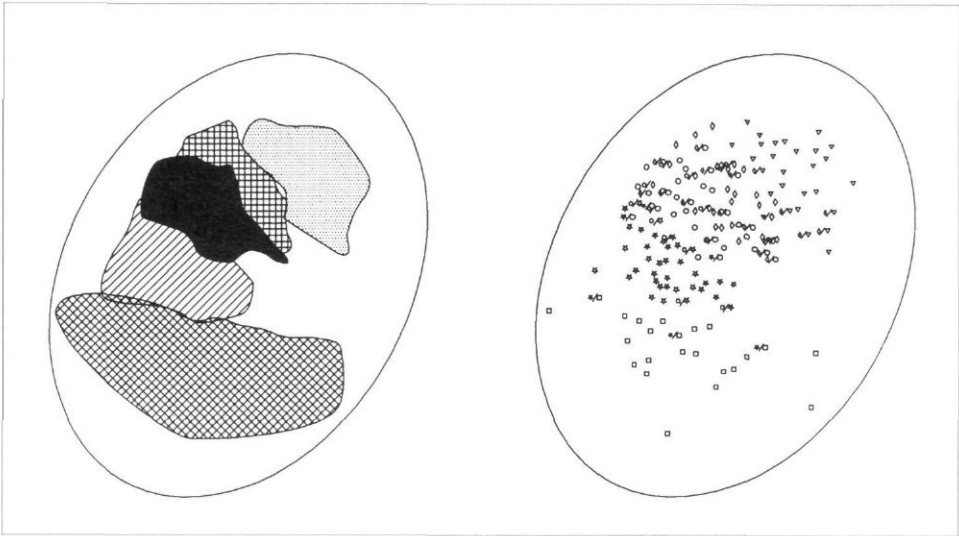
provincie in de driehoek Hoek van Holland-Rotterdam-Den Haag (afb. 2a en 2b).

*Verzoetingscluster:* Deze cluster heeft de op één na hoogste chlorideconcentratie. Natrium, kalium en magnesium zijn verrijkt ten opzichte van de chlorideconcentratie van zeewater, duidend op kationuitwisseling tijdens verzoeting [Appelo en Willemsen, 1987; Stuyfzand, 1989]. De cluster bevat hoge DOC, bicarbonaat, ammonium en totaal fosfaat en lage sulfaatconcentraties, zodat anaërobe mineralisatie ook hier een rol heeft gespeeld. De cluster is oververzadigd aan calcië, sideriet, apatiet, vivianiet, rhodochrosiet en pyriet. De cluster ligt in centraal Zuid-Holland in het gebied van de diepere polders (afb. 2a en 2b).

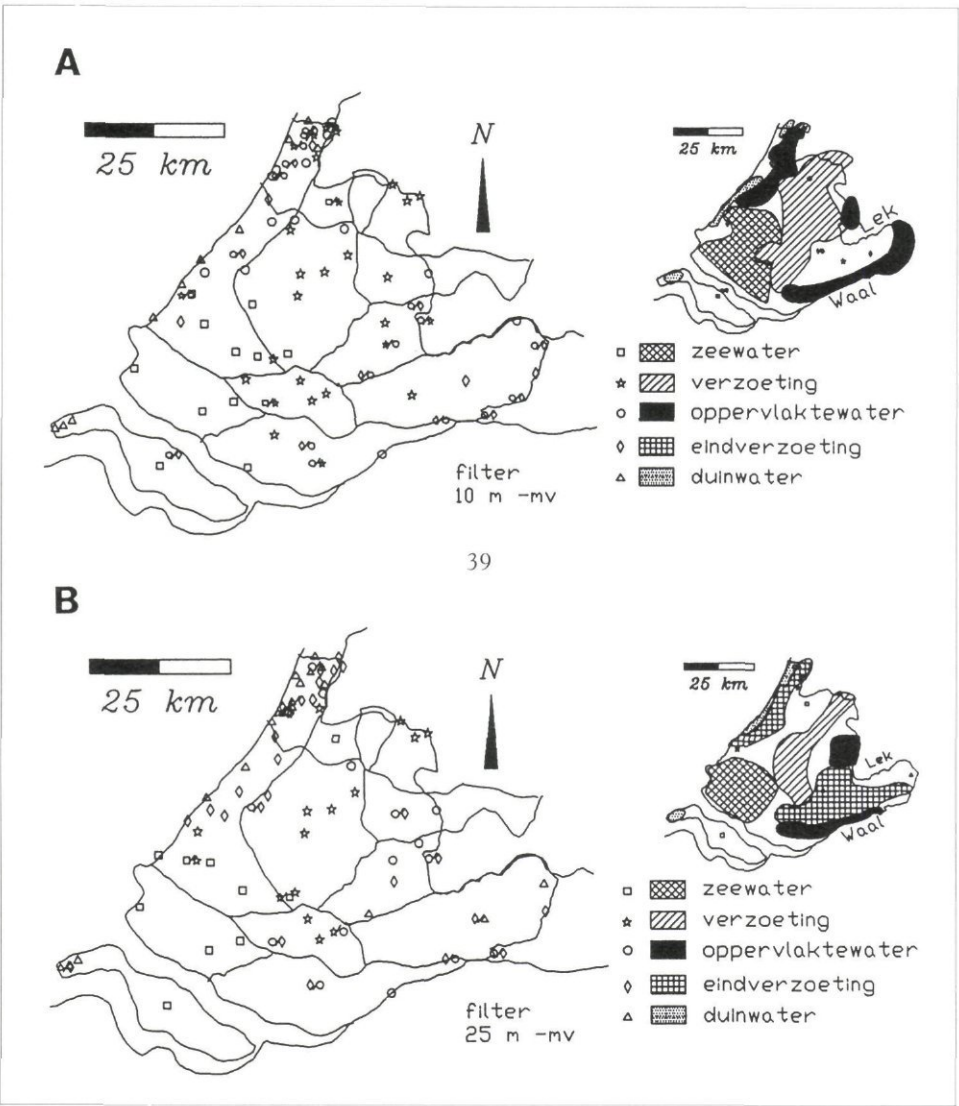
*Oppervlaktewatercluster:* De samenstelling van het clustercentrum lijkt op die van recent Rijnwater [Stuyfzand, 1989; tabel I]. De concentraties van K en Mg zijn echter hoger dan die van rivierwater. Dit duidt op een laatste verzoetingsfase [Appelo en Willemsen, 1987; Beekman, 1991]. DOC, bicarbonaat en ammonium zijn verhoogd, maar sulfaat is nog steeds aanwezig, zodat een redox-niveau boven de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/S<sup>2-</sup> verondersteld kan worden. Er is oververzadiging van calcië, sideriet, apatiet, vivianiet en rhodochrosiet. Tritiumwaarden geven aan dat dit water na 1950 geïnfiltrerd is (afb. 3). De cluster wordt vooral aangetroffen in de ondiepe filters achter de jonge duinen en in oost Zuid-Holland langs de grote rivieren (afb. 2a en 2b).

*Eindverzoetingscluster:* Deze cluster heeft voor veel elementen vergelijkbare concentraties met de oppervlaktewatercluster, maar een lage chloride- en natriumconcentratie. Deze cluster is ook verrijkt aan kalium en magnesium ten opzichte van zeewater. Het redoxniveau ligt onder het SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/S<sup>2-</sup>-niveau. Ook deze cluster is oververzadigd aan calcië, sideriet, apatiet, vivianiet en rhodochrosiet. Tritium data duiden op ouder water (voor 1950; afb. 3). De cluster ligt in het zuidoosten in de veenweidegebieden. De filters in het gebied achter de duinen bevatten in de ondiepe filters de oppervlaktewatercluster en in de diepe filters de eindverzoetingscluster (afb. 2a en 2b).

*Duinwatercluster:* Na- en Cl-concentraties in deze cluster zijn vergelijkbaar met de concentratieniveaus in de eindverzoetingscluster. De ijzerconcentratie, onder de 1 mg/l, duidt op oxische omstandigheden. DOC, bicarbonaat en ammonium zijn het laagst, terwijl sulfaat het hoogst is in deze cluster. Deze waters zijn verzadigd aan calcië en sideriet. Tritiumwaarden wijzen



Afb. 1 - NLM-plot van watermonsters grondwatermeetnet Zuid-Holland. Legenda zie afb. 2a en 2b. Watermonsters die zich verdelen over twee clusters worden aangegeven met (cluster 1)/(cluster 2).



Afb. 2a - Ruimtelijke verdeling clusters ondiepe filters (ca. 10 m -mv). De arcering geeft alleen een groepering aan van monsters die tot dezelfde cluster behoren, en niet een regio waarbinnen dit watertype altijd zal worden aangetroffen!  
Afb. 2b - Ruimtelijke verdeling clusters diepe filters (ca. 25 m -mv).

op infiltratie na 1950 (afb. 3). De cluster wordt voornamelijk aangetroffen in de duinen (afb. 2a en 2b). De memberships (gewichtsfactoren) van de grondwatermonsters op de clusters zijn gegeven in tabel III. De monsters 92-1, 1237-2, 80-3, 91-3, 1216-4, 1221-4 en 1226-4 (putnummer en filternummer, -1, -2 ondiepe filters en -3, -4 diepe filters) hebben een min of meer gelijk membership voor alle clusters (zie tabel III) en zijn als uitschieter aangemerkt (box 1). Deze monsters zijn buiten beschouwing gelaten in tabel II en IV.

5. Sporenelementen

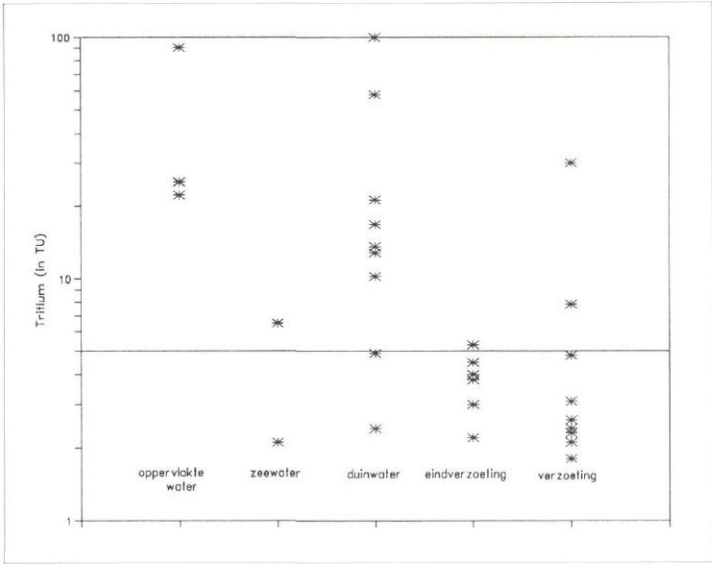
De mobiliteit van sporenelementen wordt geheel bepaald door de processen die de macrochemie van het water bepalen. De macrochemische variabelen fungeren als basis voor de interpretatie van de fuzzy c-means clusteranalyse, terwijl de sporenelementen een verdere onderbouwing van het clustermodel verzorgen. In tabel IV zijn per 'geharde' cluster (dat wil zeggen 'de één na hoogste membership' 0.5 x 'de hoogste membership') geometrisch gemiddelde, standaarddeviatie, minimum en maximum gegeven. Aluminium-, kwik- en bijna alle cadmium- en loodmetingen bleven onder de detectielimiet van de analysemethode. De sporenelementen koper, nikkel en zink bleven in meer dan de helft van het aantal metingen onder de detectielimiet. Dit bemoeilijkt het gebruik van deze sporenelementen voor de interpretatie van de meetnetgegevens. Alle sporenelementen met meer dan 50% waarnemingen boven de detectielimiet vertonen in hun histogram een lognormale distributie.

6. Discussie

6.1. Clusteranalyse

De berekende homogene grondwatertypen kunnen gerelateerd worden aan het soort landschapsvorming en de geologie. De *zeewatercluster* komt voor in het gebied van de recente Duinkerken transgressie van circa 1000 jaar geleden [Meinardi, 1991]. De *eindverzoetingscluster* vertegenwoordigt het oudste deel van de stroombaan van duininfiltratie. Achter de duinen wordt dit oudste deel afgesneden door recent geïnfilteerd oppervlaktewater (oppervlaktewater cluster in de ondiepe filters). Tien watermonsters uit de diepe filters vertonen een overgang van het duinwater naar de eindverzoeting, daar zij een gelijke membership op de duinwater- en eindverzoetingscluster hebben (tabel III). De eindverzoetingscluster die wordt aangetroffen in de diepe filters in zuidoost Zuid-Holland kan worden geïnterpreteerd





Afb. 3 - Tritium-  
waarden (in TU)  
(gemeten door Centrum  
voor Isotopenonderzoek  
RU Groningen in  
opdracht van Prov.  
Waterstaat Zuid-  
Holland) per cluster  
(=watertype).  
Tritiumwaarde < 5 TU  
infiltratie voor 1950 in  
zoet water.

als oud Rijn(oppervlakte)water, in de aquifer infiltrerend vanwege de lage waterstanden in de diepe polders. Het chemische onderscheid tussen oud duinwater en oud Rijnwater is moeilijk te maken op basis van de beschikbare parameters, omdat beide een eindverzoeting vertegenwoordigen en daarom beide in dezelfde cluster voorkomen. Direct naast de rivieren wordt de oppervlaktewatercluster in zowel de ondiepe en diepe filters aangetroffen. De kalium- en magnesiumconcentraties zijn echter te hoog voor de oppervlaktewatersamenstelling, zodat een laatste fase van verzoeting door dit oeverinfiltratiewater, nog plaats lijkt te vinden. De cluster wordt geïnterpreteerd als recent geïnfiltrerd Rijnwater met hogere chlorideconcentraties. Vijftien ondiepe filters vormen een overgang van oppervlaktewater naar eindverzoeting. Deze watermonsters hebben een gelijke membership op beide clusters (tabel III).

De lokaties van de duinwater-, verzoetings-, oppervlaktewater- en eindverzoetingscluster passen goed in de door de Ruiter [1988] geschetste systeemanalyse en kunnen gebruikt worden voor een verdere detaillering van deze systeem-analyse. De clusters zijn vergelijkbaar of vormen een nadere detaillering van het clustermodel dat voor het gehele Landelijk Meetnet is afgeleid door Frapporti e.a. [1992]. De zeewater- en verzoetingscluster worden ook gevonden in het Landelijk Meetnet; de oppervlaktewater-, eindverzoetings- en duinwatercluster vormen een nadere detaillering van de als 'recent oppervlaktewater' geïnterpreteerde cluster in het Landelijk Meetnet. De in het Landelijk Meetnet afgeleide clusters die geïnterpreteerd zijn

als 'agrarisch beïnvloed' en 'regenwater' worden niet gevonden in het provinciale meetnet Zuid-Holland. Uit de systeemanalyse van de Ruiter met aanvullende informatie van Meinardi [1991] blijkt dat het merendeel van de putten van de zeewater-, eindverzoetings- en verzoetingscluster lange verblijftijden heeft met lage tritiumwaarden. In combinatie met de organische rijke Holocene afzettingen van veen en klei

treedt anaërobe mineralisatie van organische stof op, waarbij ammonium en fosfaat in oplossing gaan. Vooral in de zeewater- en de verzoetingscluster treedt dit sterk op, waarbij tot 15 maal de C-norm voor deze componenten wordt overschreden (tabel II).

6.2. Sporenelementenconcentraties in de watertypen  
Barium, chroom, cadmium, koper, nikkel, lood, strontium en zink hebben hun hoogste gemiddelde in de zeewater- en in de verzoetingscluster. De oplosbaarheid van deze metalen wordt verhoogd door complexering met bicarbonaat (WATEQX-berekening; Van Gaans, 1989]. Ook kan complexering met organische verbindingen de oplosbaarheid verhogen. Verder is het niet uitgesloten dat door de analysemethoden, volgens de gehanteerde NEN-normen, die geen of niet afdoende achtergrond-correctie vereisen, concentraties te hoog worden gemeten in een zoutere matrix. Barium heeft hogere concentraties in de sulfaat gereduceerde zeewater- en verzoetingscluster. Er komen echter ook lage bariumconcentraties voor in de verzoetingcluster. In dit geval kan het barium door het oorspronkelijke gereduceerde zeewater zijn uitgeloozd uit de aquifer,



TABEL. III – Memberships (x10) per grondwatermonster over de clusters. Z=zeewater, V=Verzoeting, O= Oppervlaktewater, E=Eindverzoeting en D=Duinwater.

| putnr. | Ondiep filter |    |   |   |   | Diep filter |    |   |   |   |
|--------|---------------|----|---|---|---|-------------|----|---|---|---|
|        | Z             | V  | O | E | D | Z           | V  | O | E | D |
| 78     | 9             | •  | • | • | • | 8           | •  | • | • | • |
| 389    | 9             | •  | • | • | • | 8           | •  | • | • | • |
| 87     | 8             | •  | • | • | • | 8           | •  | • | • | • |
| 61     | 8             | •  | • | • | • | •           | 8  | • | • | • |
| 1238   | 7             | •  | • | • | • | •           | 3  | • | 4 | • |
| 93     | 7             | •  | • | • | • | •           | •  | • | • | • |
| 1217   | 7             | •  | • | • | • | 9           | •  | • | • | • |
| 1239   | 7             | •  | • | • | • | 8           | •  | • | • | • |
| 1236   | 6             | •  | • | • | • | •           | 6  | • | • | • |
| 1237   | 2             | 4  | 2 | 1 | • | •           | 7  | • | • | • |
| 92     | 2             | 2  | 3 | 2 | 1 | •           | •  | • | 6 | • |
| 83     | •             | 10 | • | • | • | •           | 10 | • | • | • |
| 1203   | •             | 9  | • | • | • | •           | 9  | • | • | • |
| 91     | •             | 9  | • | • | • | 1           | 2  | 2 | 3 | 2 |
| 63     | •             | 9  | • | • | • | 4           | 4  | • | • | • |
| 57     | •             | 8  | • | • | • | •           | 9  | • | • | • |
| 53     | •             | 7  | • | • | • | •           | 8  | • | • | • |
| 1235   | •             | 8  | • | • | • | •           | 9  | • | • | • |
| 1218   | •             | 7  | • | • | • | •           | •  | 6 | • | • |
| 75     | •             | 7  | • | • | • | •           | 7  | • | • | • |
| 1223   | •             | 7  | • | • | • | •           | 5  | • | • | • |
| 1249   | •             | 7  | • | • | • | •           | 8  | • | • | • |
| 55     | •             | 7  | • | • | • | •           | 3  | 4 | 3 | • |
| 1248   | •             | 6  | • | • | • | •           | 8  | • | • | • |
| 1209   | •             | 6  | • | • | • | •           | •  | • | 8 | • |
| 74     | •             | 5  | • | • | • | •           | 2  | 2 | 3 | • |
| 1211   | •             | 5  | 3 | • | • | •           | 3  | 4 | 3 | • |
| 72     | •             | 5  | • | • | • | •           | 4  | 3 | • | • |
| 65     | •             | 5  | • | • | • | •           | •  | 7 | • | • |
| 1246   | •             | 5  | • | • | • | •           | 3  | 3 | 3 | • |
| 1201   | •             | 5  | • | • | • | •           | 8  | • | • | • |
| 1228   | •             | 5  | 3 | • | • | •           | 9  | • | • | 8 |
| 1205   | •             | 4  | 3 | 3 | • | •           | •  | 3 | 6 | • |
| 1202   | •             | 4  | 3 | 3 | • | •           | •  | • | 5 | • |
| 80     | •             | 3  | 4 | • | • | 2           | 4  | 2 | 1 | • |
| 1243   | •             | 3  | 4 | • | • | •           | •  | 5 | 3 | • |
| 1227   | •             | 3  | 4 | • | • | •           | 9  | • | 3 | 6 |
| 1245   | •             | •  | 7 | • | • | •           | •  | • | 7 | • |
| 56     | •             | •  | 7 | • | • | •           | •  | 7 | • | • |
| 50     | •             | •  | 4 | • | • | •           | 9  | • | 4 | 4 |
| 1207   | •             | •  | 7 | • | • | •           | •  | 7 | • | • |
| 1210   | •             | •  | 6 | • | • | •           | •  | • | 8 | • |
| 1244   | •             | •  | 6 | • | • | •           | •  | 5 | 4 | • |
| 1247   | •             | •  | 6 | 3 | • | •           | •  | 6 | • | • |
| 48     | •             | •  | 6 | • | • | •           | •  | • | 8 | • |
| 67     | •             | •  | 6 | • | • | •           | •  | 3 | 3 | 3 |
| 1204   | •             | •  | 6 | • | • | •           | 9  | • | 9 | • |
| 69     | •             | •  | 5 | 4 | • | •           | •  | 4 | 4 | • |
| 1216   | •             | •  | 5 | • | • | 2           | 3  | 3 | 2 | • |
| 1225   | •             | •  | 5 | • | • | •           | •  | • | 4 | 3 |
| 303    | •             | 5  | 3 | • | • | •           | •  | 4 | 3 | 3 |
| 81     | •             | •  | 5 | • | • | •           | •  | 6 | • | • |
| 1221   | •             | •  | 5 | • | • | 2           | 2  | 2 | 2 | 2 |
| 1224   | •             | •  | 4 | 3 | • | •           | •  | • | 4 | 5 |
| 1215   | •             | •  | 4 | 4 | • | •           | •  | 3 | 3 | 3 |
| 1208   | •             | •  | 4 | 3 | • | •           | •  | 6 | 3 | • |
| 71     | •             | •  | 4 | 4 | • | •           | •  | 3 | 4 | • |
| 1242   | •             | •  | 4 | 4 | • | •           | •  | • | 3 | 6 |
| 60     | •             | •  | 4 | 3 | • | •           | •  | • | 6 | • |
| 73     | •             | •  | 4 | 6 | • | •           | •  | • | • | 7 |
| 1213   | •             | •  | 3 | 4 | • | •           | •  | • | 3 | 5 |
| 1220   | •             | •  | 3 | 4 | • | •           | •  | 4 | 5 | • |
| 1229   | •             | •  | 3 | 6 | • | •           | •  | • | 7 | • |
| 1241   | •             | •  | • | 8 | • | •           | •  | • | 7 | • |
| 1240   | •             | •  | • | 6 | • | 4           | 3  | • | • | • |
| 1212   | •             | •  | • | 6 | • | •           | •  | • | 3 | 6 |
| 68     | •             | •  | • | 6 | • | •           | •  | • | 5 | • |
| 1219   | •             | •  | • | • | 9 | •           | •  | • | • | 9 |
| 1231   | •             | •  | • | • | 9 | •           | •  | • | • | 8 |
| 59     | •             | •  | • | • | 9 | •           | •  | • | • | 7 |
| 1230   | •             | •  | • | • | 9 | •           | •  | • | • | 9 |
| 1214   | •             | •  | • | • | 9 | •           | •  | • | • | 9 |
| 1206   | •             | •  | • | • | 9 | •           | •  | • | • | 9 |
| 84     | •             | •  | • | • | 8 | •           | •  | • | • | 7 |
| 47     | •             | •  | • | • | 8 | •           | •  | • | 3 | 5 |
| 1232   | •             | •  | • | • | 8 | •           | •  | • | 3 | 4 |
| 86     | •             | •  | • | • | 6 | •           | •  | • | • | 9 |
| 85     | •             | •  | • | • | 5 | 8           | •  | • | • | • |

zodat het verzoetende, sulfaat-gereduceerde water geen barium meer kan opnemen. De relatief sulfaatrijke duinwatercluster heeft lage bariumconcentraties, zodat bariet de immobiliteit van barium lijkt te bepalen [Stuyfzand, 1991].

Hoge strontiumconcentraties worden gevonden in de clusters met hoge calciumconcentraties (zeewater-, verzoetings- en oppervlaktewatercluster; [zie ook Stuyfzand, 1991]).

Arseen is verhoogd in de eindverzoetingscluster. Van Oijen [1991] concludeerde dat in Noord-Holland hoge arseenconcentraties (tot 1 mg/l) voornamelijk werden aangetroffen in sulfaatgereduceerd eindverzoetingsgrondwater in de Haarlemmermeerpolder. Als verklaring werd hiervoor gegeven dat door het verzoetende water arseenrijke pyriet werd geoxydeerd, waarbij het arseen gedurende langere tijd in oplossing blijft. Ook in Zuid-Holland worden hogere arseenconcentraties in de eindverzoetingscluster aangetroffen. Voor de hogere arseenconcentraties in Zuid-Holland geldt dezelfde verklaring. De sporenelementen, behalve barium, blijven in bijna alle gevallen onder de normen zoals gesteld in de Leidraad Bodemsanering (1988) en het Drinkwaterbesluit (1984).

6.3. *Antropogene beïnvloeding van de watertypen en drinkwatergebruik*

De interpretaties van de clusters geven duidelijk aan dat de 'natuurlijke' signatuur van de samenstellingen nog niet door antropogene beïnvloeding verloren is gegaan. Hiermee wordt antropogene beïnvloeding niet uitgesloten. Bodembelastingen zullen echter zeer sterk moeten toenemen om boven de hoge natuurlijke achtergrondconcentraties van de hoofdelementen uit te komen. Echter, met bestrijdingsmiddelen (vooral die zich conservatief gedragen) werd in een geografisch beperkt onderzoek in meetnetputten aangetoond dat antropogene beïnvloeding wel degelijk is opgetreden [Lagas e.a., 1990]. Tot op zo'n 15 m -mv werden in meetnetputten bestrijdingsmiddelen aangetroffen. Deze putten bevatten water uit de verzoetingscluster, zodat het verzoetingsproces is opgetreden met recent water dat duidelijk antropogeen beïnvloed is.

Depositie van sporenelementen, waaronder de zware metalen, blijven echter een moeilijke indicatie voor het wel of niet optreden van antropogene beïnvloeding. Hun mobiliteit wordt bepaald door de geochemische omstandigheden in de aquifer, terwijl het aquifer-sediment zelf als bron kan optreden.



Wanneer de resultaten van de clustering, die betrekking hebben op het grondwater tot een diepte van ongeveer 25 meter beneden maaiveld, worden gerelateerd aan het gebruik van (onbehandeld) grondwater voor drinkwaterbereiding, dan biedt alleen de duinwatercluster goede vooruitzichten. Alle andere clusters geven in hun clustercentra en gemiddelden, voornamelijk in de macrochemische parameters, overschrijdingen aan van de normen in het Waterleidingbesluit (1984).

7. Conclusie en aanbevelingen

De concentratieniveaus in het Zuid-hollandse grondwater worden vooral bepaald door de herkomst van het water en de optredende bio- en geochemische processen: zeewater, oppervlaktewater, duinwater; verzoeting, carbonaatoplossing; en mineralisatie van organische stof gepaard gaande met een reductie van het grondwater. Deze natuurlijke processen, vooral actief in de zeewatercluster en in de verzoetingscluster, geven ammonium- en fosfaatoverschrijdingen tot ver boven de C-norm. Deze processen kunnen ook voor spoorelementen een overschrijding van de C-norm veroorzaken (As, Ba en Zn). De watertypen van de FCM cluster-analyse zijn zeer geschikt voor de interpretatie van het Provinciale Meetnet Grondwaterkwaliteit, daar deze direct gerelateerd zijn aan de herkomst en aan de optredende geochemische processen. In vergelijking met de clustermodellen zoals die zijn afgeleid uit het Landelijke Meetnet gegevensbestand blijkt dat Zuid-Holland haar specifieke watertypen kent, die een verdere detaillering van het landelijke clustermodel geven. De onderscheiden clusters zouden als basis-grondwatertypen kunnen worden gebruikt voor het vaststellen en regionaliseren van nieuwe achtergrondwaarden voor de grondwatersamenstelling in Zuid-Holland op basis van tabel II en IV.

Op basis van de ontstaansgeschiedenis van de watertypen kan voor het bewaken van de grondwaterkwaliteit (met de nadruk op antropogene contaminatie en drinkwatergebruik) worden volstaan met een jaarlijks bemonstering van het recente grondwater van de duinwatercluster en oppervlaktewatercluster. Putten behorende tot de zeewater-, verzoeting- en eindverzoetingsclusters, die grondwater van voor 1950 bevatten, kunnen met grotere tijdsintervallen worden bemonsterd (bijv. 5 jaar), en gebruikt worden voor het bepalen van de variatie van natuurlijke achtergrondwaarden in het grondwater door grondwaterstroming.

TABEL IV – Sporenelementenconcentratie per geharde cluster (alle mg/l). De criteria voor de harde cluster-toewijzing staan in tabel II. Voor de gemiddelde en standaard deviatie berekening is 0.7 x detectielimiet gebruikt.

|                  | Geometrisch<br>gem. | Gem.<br>– St.d. | Gem.<br>+ St.d. | Minimum | Maximum | N  | % det.<br>lim. |
|------------------|---------------------|-----------------|-----------------|---------|---------|----|----------------|
| <i>As</i>        |                     |                 |                 |         |         |    |                |
| zeewater         | 1.6                 | 0.2             | 16.6            | 0.1     | 52.0    | 20 | 15             |
| verzoeting       | 2.9                 | 0.8             | 11.3            | 0.3     | 52.0    | 32 | 3              |
| oppervlaktewater | 1.0                 | 0.2             | 7.0             | 0.1     | 55.2    | 19 | 11             |
| eindverzoeting   | 3.6                 | 1.0             | 13.7            | 0.9     | 24.0    | 19 | 5              |
| duinwater        | 0.8                 | 0.3             | 2.7             | 0.1     | 6.0     | 22 | 5              |
| <i>Ba</i>        |                     |                 |                 |         |         |    |                |
| zeewater         | 354.6               | 123.1           | 1021.7          | 32.6    | 1767.1  | 20 | 0              |
| verzoeting       | 215.2               | 94.9            | 488.0           | 17.7    | 1521.0  | 32 | 0              |
| oppervlaktewater | 130.0               | 66.8            | 252.9           | 35.4    | 595.7   | 19 | 0              |
| eindverzoeting   | 82.0                | 48.4            | 139.2           | 29.7    | 228.4   | 19 | 0              |
| duinwater        | 27.7                | 13.9            | 55.3            | 7.3     | 102.4   | 22 | 0              |
| <i>Cd</i>        |                     |                 |                 |         |         |    |                |
| zeewater         | 0.1                 | 0.05            | 0.2             | 0.1     | 2.0     | 20 | 95             |
| verzoeting       | 0.1                 | 0.1             | 0.1             | 0.1     | 0.1     | 32 | 100            |
| oppervlaktewater | 0.1                 | 0.1             | 0.1             | 0.1     | 0.1     | 19 | 100            |
| eindverzoeting   | 0.1                 | 0.04            | 0.2             | 0.1     | 3.3     | 19 | 95             |
| duinwater        | 0.1                 | 0.1             | 0.1             | 0.1     | 0.1     | 22 | 100            |
| <i>Cr</i>        |                     |                 |                 |         |         |    |                |
| zeewater         | 2.6                 | 1.0             | 6.9             | 0.7     | 19.5    | 20 | 0              |
| verzoeting       | 1.8                 | 1.1             | 3.1             | 0.4     | 5.2     | 32 | 3              |
| oppervlaktewater | 0.9                 | 0.4             | 1.8             | 0.4     | 4.4     | 19 | 25             |
| eindverzoeting   | 0.8                 | 0.4             | 1.6             | 0.4     | 3.5     | 19 | 32             |
| duinwater        | 0.4                 | 0.3             | 0.5             | 0.4     | 1.3     | 22 | 91             |
| <i>Cu</i>        |                     |                 |                 |         |         |    |                |
| zeewater         | 0.8                 | 0.3             | 2.2             | 0.4     | 31.1    | 20 | 65             |
| verzoeting       | 0.5                 | 0.4             | 0.6             | 0.4     | 1.7     | 32 | 91             |
| oppervlaktewater | 0.6                 | 0.3             | 0.9             | 0.4     | 3.6     | 19 | 75             |
| eindverzoeting   | 0.5                 | 0.4             | 0.5             | 0.4     | 0.8     | 19 | 89             |
| duinwater        | 0.5                 | 0.3             | 0.1             | 0.4     | 2.7     | 22 | 86             |
| <i>Ni</i>        |                     |                 |                 |         |         |    |                |
| zeewater         | 1.4                 | 0.4             | 5.5             | 0.4     | 26.4    | 20 | 40             |
| verzoeting       | 0.8                 | 0.3             | 2.2             | 0.4     | 10.5    | 32 | 46             |
| oppervlaktewater | 0.7                 | 0.3             | 1.2             | 0.4     | 2.1     | 19 | 58             |
| eindverzoeting   | 0.6                 | 0.3             | 1.2             | 0.4     | 2.9     | 19 | 63             |
| duinwater        | 0.6                 | 0.4             | 1.1             | 0.4     | 2.4     | 22 | 55             |
| <i>Pb</i>        |                     |                 |                 |         |         |    |                |
| zeewater         | 2.2                 | 0.9             | 5.4             | 1.4     | 73.1    | 20 | 75             |
| verzoeting       | 1.5                 | 1.3             | 1.9             | 1.4     | 3.5     | 32 | 91             |
| oppervlaktewater | 1.4                 | 1.4             | 1.4             | 1.4     | 1.4     | 19 | 100            |
| eindverzoeting   | 1.5                 | 1.3             | 1.6             | 1.4     | 2.3     | 19 | 95             |
| duinwater        | 1.6                 | 1.1             | 2.1             | 1.4     | 6.4     | 22 | 95             |
| <i>Sr</i>        |                     |                 |                 |         |         |    |                |
| zeewater         | 1780                | 1197            | 2646            | 590     | 3520    | 20 | 0              |
| verzoeting       | 762                 | 614             | 946             | 500     | 1480    | 32 | 0              |
| oppervlaktewater | 732                 | 578             | 927             | 460     | 1230    | 19 | 0              |
| eindverzoeting   | 479                 | 341             | 674             | 240     | 1020    | 19 | 0              |
| duinwater        | 398                 | 312             | 507             | 260     | 690     | 22 | 0              |
| <i>Zn</i>        |                     |                 |                 |         |         |    |                |
| zeewater         | 12.2                | 3.1             | 48.4            | 6.54    | 864     | 20 | 55             |
| verzoeting       | 8.1                 | 3.5             | 18.9            | 6.54    | 70.9    | 32 | 65             |
| oppervlaktewater | 5.4                 | 3.5             | 8.3             | 6.54    | 29.9    | 19 | 89             |
| eindverzoeting   | 5.3                 | 3.4             | 8.1             | 6.54    | 6.54    | 19 | 95             |
| duinwater        | 5.6                 | 3.9             | 8.1             | 6.54    | 15.7    | 22 | 82             |

Verantwoording

De auteurs willen mevr. J. C. de Ruiter (WMO), mevr. P. F. M. van Gaans (Fysische Geografie RU Utrecht) en dhr. S. P. Vriend (Geochemie, RU Utrecht) bedanken voor het kritisch doorlezen en verbeteren van het manuscript.

Literatuur

Appelo, C. A. J. and Willemsen, A. (1987). *Geochemical calculations and observations on salt water*

*intrusion*, I. A combined geochemical/mixing cell model. J. Hydrol. 94, 313-330.  
Beekman, H. E. (1991). *Ion chromatography of fresh- and seawater intrusion, multicomponent dispersive and diffusive transport groundwater*. Proefschrift VU Amsterdam.  
Bezdek, C. J. (1981). *Pattern Recognitions with Fuzzy Objective Function Algorithms*. Plenum Press.  
Bezdek, C. J., Ehrlich, R. en Full, W. (1984). *FCM: the fuzzy c-means clustering algorithm*. Comput. Geosc. 10, 191-203.  
Drever, J. I. (1988). *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall, New Jersey, 437 p.



Van Duijvenbouden, W., Taat, J. en Gast, L. F. L. (1985). *Landelijk meetnet grondwaterkwaliteit: eindrapport van de inrichtingsfase*. RIVM-rapport 840382001, 129 p.

Van Duijvenbouden, W. (1991). *KIWA/VWN colloquium 'Sporenelementen in grondwater'*. Ede. Colloquium verslag in H<sub>2</sub>O 14, 1992.

Frapporti, G., Vriend, S. P. en Van Duijvenbouden, W. (1992). *Hydrogeochemistry of the Dutch groundwater-classification into natural homogeneous groupings with fuzzy c-means clustering*. Appl. Geoch., in press.

Van Gaans, P. F. M. (1989). *WATEQX - A restructured, generalized, and extended FORTRAN 77 computer code and database format for the aqueous chemical model for element speciation and mineral saturation, for use on personal computers or mainframes*. Comput. Geosc. 15, no. 6, 843-887.

Van Gaans, P. F. M. (1991). *Chemische interactie tussen grondwater en bodem en sedimenten*. Geochem-rapport, Utrecht.

Geirnaert, W. (1972). *The hydrogeology and hydrochemistry of the lower Rhine fluvial plain*. Leidse Geol. Med. 49, 59-84.

Hoogendoorn, J. H., (1983). *Hydrochemie Oost-Nederland*. DGV-TNO, Delft.

Howarth J. H. (ed.) (1983). *Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting*. Elsevier, 437 p.

Koелеman, M. en Snelting H. (1991). *Grondwaterkwaliteitsmeetnet Zuid-Holland, interpretatie van de eerste resultaten*. H<sub>2</sub>O 8, 211-217.

Lagas P., van Maaren H. L. J., van Zoonen P., Baumann R. A., Heusinkveld H. A. G., van der Heeden W. N. en Koелеman M. (1990). *Onderzoek naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het grondwater in de provincie Zuid-Holland*. RIVM-rapport 725803001, 42 p.

Leidraad Bodemsanering. 1988, 4e aflevering.

McBratney, A. B. en de Gruijter, J. J. (in press). *A continuum approach to soil classification by modified fuzzy k-means with extragrades*. J. Soil Sc.

Meinardi, C. R. (1991). *The origin of brackish groundwater in the lower parts of the Netherlands. In Hydrology of salt water intrusion*. ICH 11, 271-289.

Van Oijen, B. (1991). *De verspreiding van arseen in het grondwater in Noord-Holland*. Dienst Water en Milieu, Prov. Noord-Holland, 44 p.

Pietersen H., Vriend S. P., Poorter R. P. E. en Bijen J. M. (1990). *Microprobe study of chemical inter-grain variation in class-F fly ash: application of fuzzy c-means cluster analysis and non-linear mapping*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 178, 115-126.

Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H. en Larsen, F. (1991). *Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modelling*. Wat. Res. 27, 2027-2045.

De Ruiter, J. C. (1988). *Hydrologische systemen in centraal Zuid-Holland*. DGV-TNO Delft/Oosterwolde, rapport nr 88-18, 58 p.

Sammon, J. W. (1970). *An optimal discriminant plane*. IEEE Trans. Comput. C13, 826-829.

Stumm, W. en Morgan, J. J. (1981). *Aquatic geochemistry, an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. J. Wiley and Sons, New York, 2nd ed., 780 p.

Stuyfzand, P. J. (1989). *Een nieuwe hydrochemische classificatie van watertypen, met Nederlandse voorbeelden van toepassing*. H<sub>2</sub>O 23, 562-568.

Stuyfzand, P. J. (1991). *Sporenelementen in grondwater in Nederland deel 1*. H<sub>2</sub>O 26, 757-762.

Stuyfzand, P. J. (1992). *Sporenelementen in grondwater in Nederland deel 2*. H<sub>2</sub>O 1, 20-25.

Vriend, S. P., van Gaans, P. F. M., Middelburg, J. en de Nijs, A. (1988). *The application of fuzzy c-means cluster analysis and non-linear mapping to geochemical datasets: examples from Portugal*. Appl. Geoch. 3, 213-224.

Willemsen, W. H. (1989). *Monstername procedure voor de bemonstering van filters voor het meetnet grondwaterkwaliteit*. RIVM-standard operation procedure LBG/001.

Wijziging van het waterleidingsbesluit (1984). *Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden*. Zuurdeeg, B. W., van Enk, R. J. en Vriend, S. P. (1992). *Natuurlijke achtergrondwaarden van zware metalen en enkele andere sporenelementen in het Nederlands oppervlaktewater*. Geochem-rapport, in opdracht van VROM-DGM, Utrecht, 100 p.



**Subsidies voor 117 proefprojecten REGIWA voor 1993 toegekend**

Minister Maij van V & W heeft mede namens de minister van VROM en de staatssecretaris van LNV aan 117 proef-en voorbeeldprojecten op het terrein van Regionaal integraal waterbeheer (REGIWA) een subsidie toegekend. Deze subsidies gaan onder meer naar projecten voor herstel en herinrichting van watersystemen, zoals beken, vennen, meren, rivieren enzovoort. Ook wordt geld besteed aan de bestrijding van eutrofiëring ('groene soep' door vermessing), bestrijding van verdroging en aanleg van milieuvriendelijke oevers, bijvoorbeeld door het aanpassen van taluds of het inplanten ervan.

In praktijk betekent dit dat extra aandacht wordt besteed aan onder andere het conserveren van water, een actief biologisch beheer, het aanleggen van vistrappen en het hermeanderen van beken.

In totaal is voor 1993 22,5 miljoen gulden aan subsidie toegekend. De subsidie bedraagt maximaal 50% van de begrote totaal investeringskosten van een bepaald project.

De subsidies zijn toegekend op voordracht van de provinciale besturen, nadat de aanvragen door een zogenoemd regionaal toetsingsoverleg zijn beoordeeld.

De rijksbijdrageregeling regionaal integraal waterbeheer is bedoeld om de uitvoering van een samenhangend water-, milieu- en natuurbeleid door waterschappen en provincies te bevorderen. In het waterhuishoudkundig beleid wordt in toenemende mate aandacht besteed aan het herstel en ontwikkeling van watersystemen. Alle nu gesubsidieerde projecten richten zich op de bescherming en/of herstel en ontwikkeling van waardevolle watersystemen.

Met de uitvoering van deze projecten wordt een volgende stap gezet in de uitvoering van het beleid uit de Derde Nota Waterhuishouding.

Provincies en waterschappen zullen eerst hun projecten moeten uitwerken tot een besteksgereed plan. Dat plan moet worden goedgekeurd door de directeur

Landbouw, Natuur en Openluchtrecreatie en door de hoofdingenieur-directeur van de regionale directie van Rijkswaterstaat. De technische en financiële begeleiding van de projecten zal namens de drie betrokken ministeries worden verzorgd door de inspecteur Landinrichting van de desbetreffende provincie.

De subsidietoekenning heeft uitsluitend betrekking op het jaar 1993. In het kader van de decentralisatie-impuls heeft het kabinet het voornemen om voor het jaar 1994 de REGIWA-subsidiëring af te wikkelen via het Provinciefonds.

Het overleg hierover is nog gaande. Waterschappen en provincies zullen hun projectvoorstellen voor 1994 moeten indienen bij de provincie. Wel is nog in een landelijke toets door het Bestuurlijk overleg REGIWA voorzien.

De subsidie voor REGIWA-projecten eindigt in 1995. Over een eventuele tijdelijke voortzetting van de REGIWA subsidiëring zal naar verwachting een beslissing worden genomen in de in 1993 uit te brengen Evaluatienota Water. (Persbericht V en W)

**Kamer steunt ontkoppelen waterverdragen met België**

De regeringsfracties CDA en PvdA steunen het besluit van minister Maij (V en W) om het afsluiten van een waterverdrag met Vlaanderen over de Schelde niet langer te koppelen aan dat voor de Maas met Wallonië. Ook Groen Links onderschrijft de opvatting dat ont-koppeling van beide waterverdragen niet onverstandig is. Alleen de oppositiepartijen VVD en D66 zetten grote vraagtekens bij de koerswijziging van Maij. Dit bleek eind maart tijdens een kort debat met de minister in de Tweede Kamer.

De nieuwe benadering is onder meer het gevolg van de op handen zijnde nieuwe Belgische staatsstructuur. Als de verregaande autonomie voor Vlaanderen en Wallonië een feit is, kan Nederland proberen met de regeringen van de Vlaamse en Waalse gemeenschappen afzonderlijk tot verdragen te komen.

Maij stelde dat ons land met Vlaanderen nagenoeg tot een vergelijk over schoonmaken en uitdiepen van de Schelde is gekomen. Met Wallonië lopen de onderhandelingen een stuk stroever. Maar de minister acht het op dit moment onverstandig om Wallonië al te dreigen met een procedure voor het Europees Hof van Justitie. Eisma (D66) vreest evenwel dat de Maas 'het kind van de rekening wordt'. (ANP)