

Over de weergave van de watersamenstelling door Stiff-diagrammen

Inleiding

Het Stiff-diagram voor de weergave van de watersamenstelling wordt in de ecohydrologische literatuur veelvuldig toegepast, omdat het zich goed leent voor globale vergelijking van watertypen in doorsneden en overzichten. Er zijn echter bijna evenveel manieren om Stiff-diagrammen te tekenen als er auteurs zijn die ze gebruiken.



DR. G. B. M. PEDROLÌ
Directie Bos- en
Landschapsbouw¹



DRS. A. F. M. MEULEMAN
Bureau van de
Natuurbeschermingsraad
Utrecht



DRS. A. J. M. JANSEN
KIWA, afd. Spuurwerk
Nieuwegein²

Naar aanleiding van een workshop voor de werkgroep Methodenontwikkeling Ecohydrologie van de Werkgemeenschap Landschapsecologisch onderzoek (WLO) over watertypologie op 31 januari 1991, doen wij een voorstel voor algemeen gebruik van één manier van tekenen om de vergelijkbaarheid van te presenteren onderzoeksgegevens te vergroten.

De keuze van het Stiff-diagram

Er bestaan vele methoden om de chemische samenstelling van water grafisch weer te geven [Matthess, 1973, 262-274; Freeze & Cherry, 1979, 247-254]. De in Nederland meest gebruikte zijn de Piper-diagrammen, de Collins-diagrammen en de Stiff-diagrammen [zie ook Stuyfzand, 1986] en specifiek in ecohydrologisch onderzoek het IR/EC diagram van Van Wirdum [1980, 1991]. Daarnaast worden hier en daar ook andere methoden gebruikt, zoals het Maucha-diagram door Van Wirdum [1991]. De verschillende methoden kunnen voor uiteenlopende doeleinden worden gebruikt. Het Stiff-diagram [Stiff, 1951;

¹ Ministerie Landbouw, Natuurbeheer en Visserij, Utrecht;

thans Waterloopkundig Laboratorium, Delft.

² Voorzitter van de werkgroep Methodenontwikkeling Ecohydrologie van de Werkgemeenschap Landschapsecologisch Onderzoek.

Samenvatting

De achtergronden van het gebruik van het Stiff-diagram om waterkwaliteitsgegevens grafisch weer te geven worden besproken. Voorgesteld wordt om voor de vergelijkbaarheid van onderzoeksgegevens een standaardvorm van Stiff-diagram af te spreken. Hierbij worden equivalentconcentraties van zes ionen op een logaritmische schaal weergegeven, eventueel aangevuld met een pH- en EGV-aanduiding.

afb. 1] is waarschijnlijk zo populair omdat het zeer compact een gemakkelijk herkenbaar beeld geeft van de watersamenstelling. We gaan hier niet verder in op voor- en nadelen [zie Matthess, 1973 of Freeze en Cherry, 1979]. De keuze om in dit artikel het Stiff-diagram nader te beschouwen moet dan ook niet opgevat worden als een richtlijn om bij grafische weergave alleen deze methode te gebruiken. Als de keuze echter op het Stiff-diagram als methode van weergave valt, dan lijkt het raadzaam om afspraken te maken over de manier van tekenen.

Varianten van het Stiff-diagram

Door Stiff [1951] werd voorgesteld een 'pattern' te gebruiken om de zoutconcentraties in een watertype weer te geven. Dit 'pattern' was gedacht als een flexibel en gemakkelijk toepasbaar systeem om in één oogopslag watertypen grafisch te kunnen vergelijken en zou vooral bij het opsporen van verdunning en vermenging van watertypen een goed instrument zijn. Stiff gebruikte equivalentconcentraties van acht ionen, weergegeven in wisselende schaalverdelingen (afb. 1). Onder Na⁺ werd door Stiff gemakshalve de totale hoeveelheid éénwaardige kationen verstaan.

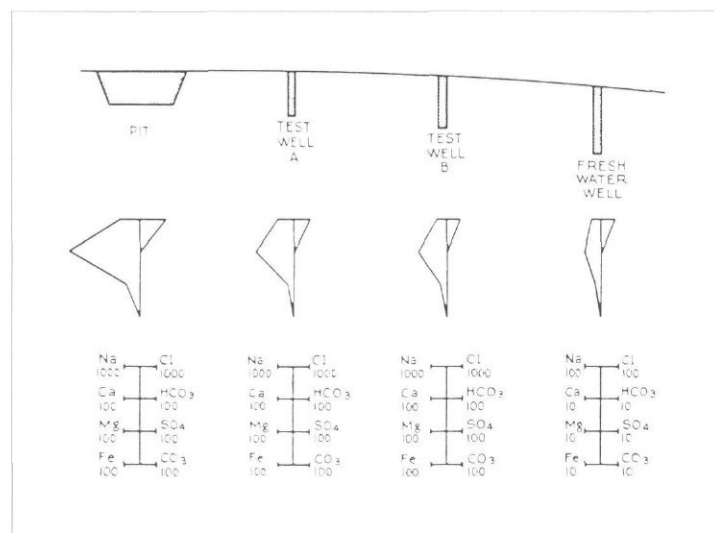
In Nederland worden in het algemeen bij het gebruik van zogenaamde Stiff-diagrammen echter maar zes ionen gebruikt. Deze Stiff-diagrammen worden

bovendien in verschillende varianten gepresenteerd. Afb. 2 is het resultaat van een greep uit een aantal recente publikaties. In deze afbeelding zijn verschillende weergaven van een Stiff-diagram van hetzelfde watermonster (nr. 1 uit tabel I) getekend. Verschillend zijn vooral de gebruikte ionen en de volgorde van weergave ervan en het toepassen van zowel een absolute als procentuele verdeling en verschillende schalen.

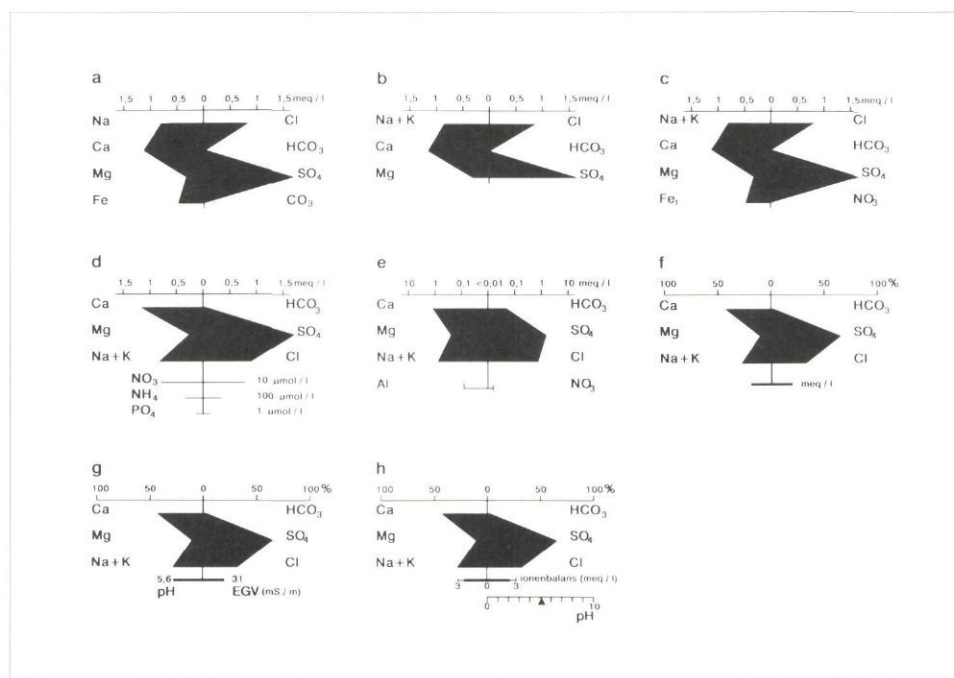
Bij het tekenen van een Stiff-diagram zijn blijkbaar verschillende keuzes mogelijk. Deze worden hieronder besproken.

Absolute hoeveelheden of procentuele verdeling
Een procentuele verdeling op basis van equivalenthoeveelheden heeft als voordeel dat de verhoudingen onafhankelijk van de totale hoeveelheid kunnen worden weergegeven, ook bij hoge concentraties. Dit is handig als die totale hoeveelheden minder van belang zijn, maar in hetzelfde onderzoek aanzienlijk verschillen. Meestal wordt bij een Stiff-diagram op basis van de procentuele verdeling de totale hoeveelheid gemeten ionen wel aangegeven door een balkje onderaan voor de gesommeerde ion-hoeveelheden (afb. 2f) of voor het elektrisch geleidingsvermogen (afb. 2g, 2h).

Probleem bij het berekenen van percentages kan zijn het vaststellen van de totale hoeveelheid ionen in oplossing.



Afb. 1 - Toepassing van 'pattern analysis as a tracer' door Stiff [1951].



Afb. 2 - Enkele varianten van het Stiff-diagram ter weergave van de watersamenstelling van één en hetzelfde watertype, monsternr. 1 uit tabel I.
 a. Stiff [1951]; b. Freeze & Cherry [1979]; c. Schot & Van der Wal [1991]; d. Wassen e.a. [1989]; e. Pedroli [1990]; f. Datema e.a. [1989]; g. Beltman & Verhoeven [1988]; h. Kemmers [1986].

TABEL I - Samenstelling van de watertypen weergegeven in afb. 2 en 4. De watermonsters zijn afkomstig uit een beekdal in zuid-oost Brabant [Pedroli, 1990a].
 Nr. 1 betreft lokaal kwelwater met bestemmingsinval; nr. 2 een grondwater onafhankelijk heideven in naaldbos; nr. 3 schoon kwelwater in madeven onder grasland; nr. 4 een zwaarbemeste akker op enkeerdgrond. IR: Ionenratio volgens Van Wirdum [1991]. WATYP: watertype volgens Stuyfzand [1986].

Monsternummer	1	2	3	4
pH	5,1	4,3	6,5	6,4
EGV ₂₅	31	5,5	30	166
K ⁺	150	28	21	3.690
Na ⁺	620	120	65	2.280
NH ₄ ⁺	73	11	29	6
Ca ²⁺	570	32	1.160	3.230
Mg ²⁺	130	26	180	2.140
Fe _i	200	2,7	180	0,9
Mn ²⁺	2,3	1,1	11	2,0
Zn ²⁺	1,5	0,7	0	2,0
Al ³⁺	29	4,1	0	0
HCO ₃ ⁻	50	0	2.480	3.050
Cl ⁻	870	130	79	2.290
SO ₄ ²⁻	840	81	370	2.010
NO ₃ ⁻	16	16	4,1	7.500
ortho-PO ₄	0,3	0,6	2,0	0,4
Som-kat.	2,659	0,345	3,177	16,772
Som-an.	2,617	0,308	3,303	16,861
IR	57	33	97	74
WATYP	F0-CaSO ₄ 0	F*-CaSO ₄ 0	FI-CaHCO ₃ +	F3-CaNO ₃ +

Bij zure monsters kunnen bijvoorbeeld aanzienlijke hoeveelheden Al³⁺ voorkomen die vaak in de analyses niet meebepaald worden en hetzelfde kan gelden voor nitraat in vervuilde monsters.

Hierdoor kan de beschouwde kationen-som afwijken van de anionensom en hebben de percentages links en rechts een verschillende basis. Zijn de totale hoeveelheden wel van belang, bijvoorbeeld waar de invloed van mineralisatie of vervuiling in het spel is, of bij het onderzoek aan

gradiënten, dan worden de absolute hoeveelheden weergegeven. Het effect van deze keuze is zichtbaar in de vergelijking tussen afb. 2d en 2f.

Lineaire of logaritmische weergave
 Wanneer absolute hoeveelheden lineair worden weergegeven kunnen de diagrammen een uitgerekt beeld gaan vertonen, vooral als de schaal zo gekozen wordt, dat ook bij geringe hoeveelheden nog een zekere onderscheiding van de concentraties mogelijk is (afb. 4, eerste

kolom). Dit bezwaar kan worden vermeden door de hoeveelheden volgens een logaritmische schaal weer te geven. (afb. 4, derde kolom). De absolute verschillen blijven dan goed herkenbaar en watertypen met uiteenlopende concentraties zijn uitstekend volgens hetzelfde systeem weer te geven. Het feit dat de meeste chemische evenwichten ook weergegeven worden in een logaritmische schaal (vgl. pH) ondersteunt deze variant.

Gewichtsverhoudingen of equivalent-verhoudingen

De meeste auteurs geven de voorkeur aan de equivalenthoeveelheden of -verhoudingen, die een betere indruk geven van de chemische dominantie van de verschillende ionen dan gewichtsverhoudingen.

Schaalverdeling

Een variabele schaal binnen het diagram en verschillende schalen tussen diagrammen in een profiel, zoals door Stiff toegepast (afb. 1), worden in de ecohydrologie een enkele keer gebruikt voor toegevoegde ionen (afb. 2d). In min of meer natuurlijke wateren zijn deze varianten voor de macro-ionen zelden nodig. In één rapport worden meestal ook Stiff-diagrammen met eenzelfde schaalverdeling gebruikt.

Toevoegingen

Er zijn vele mogelijkheden om aan het Stiff-diagram extra informatie toe te voegen. In afb. 2 zijn enkele van deze mogelijkheden opgenomen. Vooral de vermelding van totale hoeveelheid opgeloste stof in de vorm van een balkje onderaan het Stiff-diagram wordt vaak aangetroffen. Dit balkje kan de Som-Anionen rechts en Som-Kationen links weergeven, overigens in een andere schaal als het diagram zelf (afb. 2) of het gemeten elektrisch geleidingsvermogen (afb. 2d, 2f). Deze waarden worden vaak ook nog als cijfers vermeld. Ook de pH wordt wel op deze manier weergegeven (afb. 2g) of met een apart harkje (afb. 2f) of door verschillende grijstonen van het diagram [Pedroli, 1990b].
 Voorts worden door diverse auteurs andere ionen dan de gebruikelijke Ca⁺, Mg⁺, Na⁺ + K⁺, HCO₃⁻, SO₄⁻ en Cl⁻ aan het diagram toegevoegd, namelijk NO₃⁻, NH₄⁺ en PO₄³⁻ (afb. 2e) en Fe_i (afb. 2c). Deze worden vrijwel steeds in de vorm van aparte balkjes onder aan het diagram gehangen. Schot e.a. [1988] en Schot & Van der Wal [1991] conformeren zich echter aan het door Stiff [1951] voorgestelde diagram en nemen Fe_i en NO₃⁻ in het diagram zelf op (afb. 2c).

De volgorde van ionen

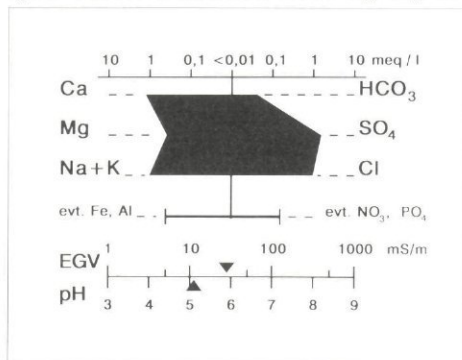
De laatstgenoemde auteurs gebruiken ook een volgorde van de ionen, die afwijkt van de in Nederland inmiddels gebruikelijke, namelijk $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ en Cl^- boven in plaats van Ca^{2+} en HCO_3^- (afb. 2c). Dit is de volgorde zoals oorspronkelijk voorgesteld door Stiff [1951] en gehanteerd in het handboek van Freeze en Cherry [1979, 249; (afb. 2b)]. Door Schot en Van der Wal [1991] is daarbij CO_3^{2-} door NO_3^- vervangen (vgl. afb. 1). Er zijn ons geen principiële redenen bekend om voor een bepaalde volgorde van ionen te kiezen.

Voorstel voor de vorm van een algemeen te gebruiken Stiff-diagram

Wij stellen voor bij het tekenen van een Stiff-diagram (afb. 3):

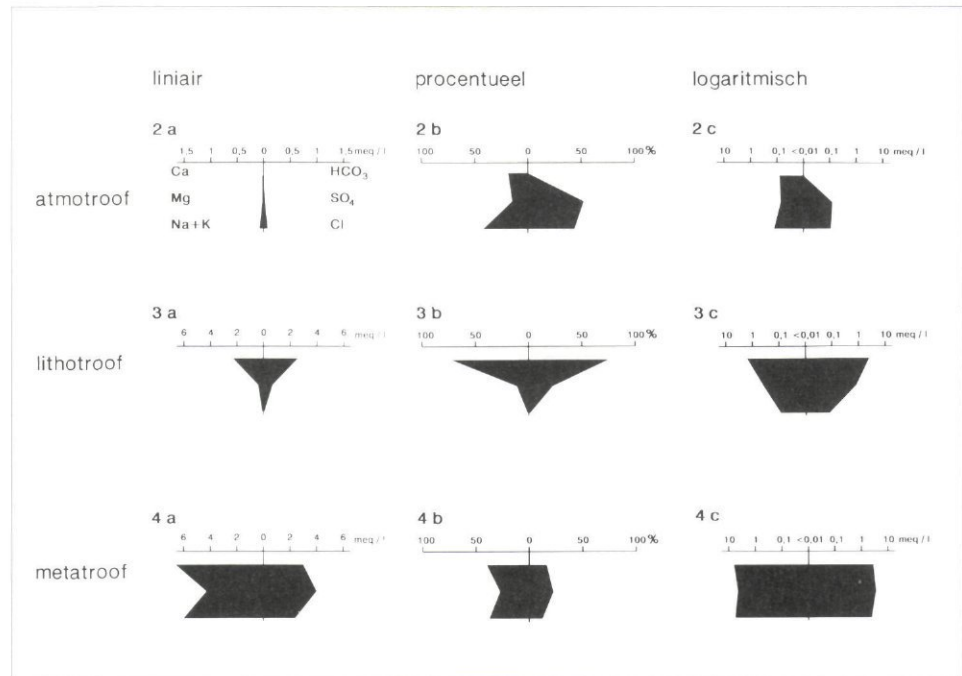
- uitsluitend equivalentconcentraties te gebruiken en deze op een logaritmische schaal weer te geven; de nulwaarde op $< 0,01$ meq/l te stellen, de waarden 0,1 en 1 meq/l en verder op gelijke onderlinge afstanden links en rechts weer te geven;
- de inmiddels gebruikelijke volgorde aan te houden, dat wil zeggen Ca^{2+} en HCO_3^- boven, Mg^{2+} en SO_4^{2-} midden en $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ en Cl^- onder en de verticale afstanden tussen de rijen gelijk te houden aan de horizontale afstanden tussen de equivalentwaarden;
- eventueel andere ionen op te nemen in de vorm van balkjes in dezelfde schaal-eenheden onder het diagram;
- naar wens een pH-aanduiding naar Kemmers [1986] in de vorm van een apart harkje pH 3-9 midden onder toe te

Afb. 3 - Model voor het tekenen van een Stiff-diagram.



Voorgesteld wordt om Stiff-diagrammen voortaan als volgt te tekenen (zie model in afb. 3):

- uitsluitend equivalentconcentraties
- in logaritmische weergave
- Ca^{2+} en HCO_3^- boven,
- Mg^{2+} en SO_4^{2-} midden en
- $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ en Cl^- onder
- eventuele andere ionen in dezelfde schaal in balkjes onderaan
- pH en EGV in de vorm van harkjes midden-onder.



Afb. 4 - De samenstelling van enkele watermonsters (de nummers 2, 3 en 4 uit tabel I) weergegeven in Stiff-diagrammen volgens lineaire schaal (a), procentuele schaal (b) en logaritmische schaal (c). Merk op dat de weergegeven anionen in 4b niet 100% omvatten wegens het hoge nitraat-gehalte van dit watertype.

voegen ter grootte van zes schaal-eenheden en eenzelfde harkje voor de EGV in logaritmische schaal van 10-1.000 mS/cm.

Dit is een vorm van het Stiff-diagram die onzes inziens aan de eisen van vrijwel alle gebruikers voldoet en onderlinge vergelijkbaarheid garandeert. Wij sluiten daarbij zoveel mogelijk aan bij gegroeid gebruik.

In afb. 4 wordt van een aantal uiteenlopende watertypen het Stiff-diagram in de voorgestelde vorm gegeven (c) en vergeleken met Stiff-diagrammen op lineaire (a) en procentuele basis (b). De voorgestelde vorm biedt naar ons idee de meeste informatie.

Literatuur

- Beltman, B. and Verhoeven, J. T. A. (1988). *Distribution of fen plant communities in relation to hydrochemical characteristics in the Vechtplassen area, The Netherlands*. pp. 121-135 in: *Vegetation structure in relation to carbon and nutrient economy*, Verhoeven, J. T. A., Heil, G. W. and Werger, M. J. A. (red.) SPB, Den Haag.
- Datema, G., Glastra, M. J. en Hoek, D. van der (1989). *Natuurontwikkeling langs de Overijsselse Vecht*. Landinrichting 29 (3): 1-8.
- Freeze, R. A. and Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall, London, 604 pp.
- Kemmers, R. H. (1986). *Calcium as hydrochemical characteristic for ecological states*. *Ekologia ČSSR* 5 (3). Technical Bulletin (new series) 47, ICW, Wageningen, 16 pp.
- Matthes, G. (1973). *Die Beschaffenheit des Grundwassers*. Borntraeger, Berlin-Stuttgart, 324 pp.
- Pedroli, G. B. M. (1990a). *Classification of shallow groundwater types in a Dutch coversand area*. *J. Hydrol.* 115: 361-375.

Pedroli, G. B. M. (1990b). *Ecological parameters indicating different types of shallow groundwater*. *J. Hydrol.* 120: 381-404.

Schot, P. P. and Wal, P. P. van der (1991). *Human impact on regional groundwater composition through intervention in natural flow patterns and changes in landuse*. pp. 67-83 in: *Solute transport by groundwater flow to wetland ecosystems*, Schot, P. P., proefschrift, Rijksuniversiteit Utrecht.

Stiff, Jr., H. A. (1951). *The interpretation of chemical water analysis by means of patterns*. *J. Petrol. Techn.*, 3, 10, techn. note 84, Sect. 1:15-16, Sect. 2:3.

Stuyfzand, P. J. (1986). *Een nieuwe hydrochemische classificatie van watertypen, met Nederlandse voorbeelden van toepassing*. *H₂O* 19: 562-568.

Wassen, M. J., Barendregt, A., Bootsma, M. C. and Schot, P. P. (1989). *Groundwater chemistry and vegetation of gradients from rich fen to poor fen in the Naardermeer (The Netherlands)*. *Vegetatio* 79: 117-132.

Wirdum, G. van (1991). *Vegetation and hydrology of floating rich-fens*. Proefschrift Universiteit van Amsterdam, Datawyse, Maastricht, 310 pp.