Sonderdruck aus
VOM WASSER, 43. BAND 1974
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.

Erosionsgeschwindigkeit im Einzugsgebiet des Rheins (Faktorenanalyse und geochemische Massenbalance)

Prof. Dr. *Y. H. Li* und Dipl.-Ing. *P. E. Erni*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (ETH) Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG)

Zusammenfassung

Die physikalischen und chemischen Daten des Rheins wurden mit Hilfe der Faktorenanalyse, thermodynamischer Gleichgewichtsüberlegungen und geochemischer Massebilanzberechnungen untersucht. Die Resultate zeigen, daß die chemische Zusammensetzung des Rheinwassers hauptsächlich durch die Auflösung von $CaSO_4$ (Anhydrit), Kochsalz und karbonathaltigem Gestein, sowie durch den Eintrag von NO_3^-, NH_4^+ und ΣPO_4^{3-} von Düngemitteln und Abwässern, und anschließend durch die jahreszeitlich bedingte biologische Aufnahme und Abgabe von NO_3^- und SiO_2, sowie durch die in situ Bildung von Chlorit und Hydroxyapatit bestimmt ist. Das Wasser ist bezüglich $[Ca^{2+}]$ und $[HCO_3^-]$ infolge der Auflösung von Kalzit gepuffert. Die geochemischen Untersuchungen ergaben eine mittlere chemische Erosionsrate im gesamten Einzugsgebiet des Rheins von 18 $mg.cm^{-2}.Jahr^{-1}$. Die mechanische Erosionsrate, die aus der Suspensionsfracht abgeschätzt werden kann, beträgt im alpinen Einzugsgebiet etwa 115 $mg.cm^{-2}.Jahr^{-1}$ und unterhalb des Bodensees 3.2 $mg.cm^{-2}.Jahr^{-1}$.

Summary

The physical and chemical data of the Rhine waters were studied through the factor analysis technique, the thermodynamic calculations and the geochemical mass balance calculations. The results show that the chemical composition of the Rhine waters are mainly controlled by the ions inputs from the dissolution of rocksalt, carbonate rocks and anhydrite and by NO_3^-, NH_4^+ and ΣPO_4^{3-} from fertilizer and sewage. These are subsequently modified by calcite buffering of $[Ca^{2+}]$ and $[HCO_3^-]$, the seasonal biological uptake and release of NO_3^- and SiO_2 as well as the in situ formation of chlorite and hydroxyapatite in the river. The average chemical denudation rate of the Rhine drainage area is about 18 mg/cm^2yr. The average mechanical denudation rate of the Rhine drainage area below Lake Constance is about 3.2 mg/cm^2yr and above Lake Constance about 115 mg/cm^2yr. Most of the detritus materials from the alpine area are deposited in the lake.

Einleitung und Untersuchungsmethoden

Das Ziel dieser Arbeit ist, einen Einblick in die chemischen, biologischen und physikalischen Prozesse zu gewinnen, welche am Aufbau des Rheinwassers beteiligt sind und den zusätzlichen Einfluß der Zivilisation auf diese Prozesse zu erkennen.

Grundlage für die Untersuchungen war das langjährige analytische Zahlenmaterial der Internationalen Rheinkommission (Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen des Rheins sowie der Mosel/Koblenz, 1961 — heute, und Bericht über die physikalisch-chemische Untersuchung des Rheinwassers Vol. 4 und 5, 1961 — 1965, publiziert von der Internationalen Rheinkommission). Die chemischen und physikalischen Komponenten wurden an verschiedenen Orten entlang des Rheins mindestens einmal pro 1 1/2 Monate aufgezeichnet. Für die vorliegende Arbeit wurden nur die Daten aus den Jahren 1967 bis 1969 verwendet, sowie zusätzlich die von *Meybeck* [1] ermittelten Daten von Porte de Scex (obere Rhône) aus den Jahren 1968 und 1969 *), und die von *Zuber* [2] ermittelten Daten des Regenwassers bei Liebefeld-Bern. Die Numerierung der Meßorte in Tabellen und Abbildungen lautet: 0 = Liebefeld-Bern (Regen), 1 = Porte de Scex, 2 = Stein am Rhein, 3 = Kembs, 4 = Seltz, 5 = Braubach, 6 = Lobith, 7 = Gorinchem.

Um eine Antwort auf die obigen Fragen zu erhalten, wurden drei Verfahren miteinander kombiniert:

a) Statistische Untersuchungen der Analysezahlen mit Hilfe der Faktorenanalyse,

b) Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen über die Zusammensetzung des Wassers,

c) Geochemische Massebilanzberechnungen.

Die Faktorenanalyse ist eine statistische Methode, die in einem gewissen Sinn Hypothesen hervorbringt. Die faktorenanalytische Hypothesenbildung geht von der Annahme aus, daß die meßbaren chemischen und physikalischen Größen nur Erscheinungsformen von einer, meistens kleineren, Anzahl nicht meßbarer Größen sind. Das Ziel der Faktorenanalyse ist die Ableitung dieser hypothetischen Größen oder Faktoren aus den gemessenen Größen. Die Faktoren sollen möglichst einfach sein und die Beobachtungen hinreichend genau beschreiben und erklären können.

Ausgangspunkt für die Berechnung der einzelnen Komponenten der Faktoren, die auch Faktorenladungen genannt werden, bildet die Korrelationsmatrix zwischen den einzelnen gemessenen Größen. Aus ihr werden bei der Hauptkomponen-

*) Daten von der Rhône mußten hinzugezogen werden, da keine Daten vom Alpenrhein verfügbar sind. Die physikalische und chemische Zusammensetzung der Alpenflüsse ist jedoch weitgehend identisch.

tenanalyse, welche in dieser Arbeit verwendet wird, die Eigenwerte und die Eigenvektoren berechnet, wobei in dieser Arbeit nur Eigenwerte berücksichtigt werden, die größer als 0.5 sind. Aus den Eigenwerten und Eigenvektoren können anschließend die Faktorenladungen berechnet werden. Da kleine Eigenwerte unberücksichtigt bleiben, geht ein Teil der in der Korrelationsmatrix enthaltenen Information verloren. Um diesen Informationsverlust mathematisch zu erfassen, wurden zwei Begriffe geprägt: 1) der aufsummierte prozentuale Varianzanteil der Faktoren und 2) die Kommunalitäten. Der aufsummierte prozentuale Varianzanteil gibt an, wieviel Prozent der totalen Varianz der Korrelationsmatrix durch die betrachteten Faktoren erklärt wird, während die Kommunalitäten angeben, wieviel Prozent der Varianz einer Meßgröße durch die Faktoren erklärt wird. Die mit Hilfe der Hauptachsenanalyse gefundenen Faktoren erlauben sehr oft keine optimale Interpretation der Beobachtungen, da die Ladungen von der Methode und erst in zweiter Linie von den Daten abhängen. Diese Tatsache führt dazu, daß mit einer Rotation nach einem bestimmten Kriterium (in dieser Arbeit nach der maximalen Varianz, „varimax") besser interpretierbare Faktoren mit anderen Faktorenladungen gesucht werden müssen. Eine Rotation ist nur möglich, weil die Faktorenextraktion aus der Korrelationsmatrix unendlich viele äquivalente Lösungen liefert. Eine gründliche Einführung in die Faktorenanalyse gibt das Buch von *Überla* [3].

Das in dieser Arbeit verwendete IBM-Computerprogramm (FACTO) kann bis zu 99 999 Datensätze zu maximal 35 Meßgrößen verarbeiten. Das Programm liefert die Mittelwerte und die Standardabweichungen aller Meßgrößen, die Korrelationsmatrix, die Eigenwerte, die Eigenvektoren, die Faktorenmatrix, die rotierte Faktorenmatrix (varimax), die Kommunalitäten und die aufsummierten prozentualen Varianzanteile der Faktoren.

Die Daten der verschiedenen Meßorte entlang des Rheins (Abb. 1) wurden separat mit Hilfe der Faktorenanalyse behandelt.

Vor der Faktorenanalyse wurden die Daten entsprechend einer Empfehlung von *Hitchon* et al. [4] logarithmiert. In den Tabellen 1—4 sind die Faktorenmatrizen, bzw. die rotierten Faktorenmatrizen für vier repräsentative Meßorte angegeben. Die folgenden Tabellen 5—7 enthalten die Korrelationskoeffizienten zwischen je einer Variablen und allen anderen Variablen für alle Meßorte.

Die Ladungen der Faktoren und die Korrelationskoeffizienten in den Tabellen 1—7 werden in Prozenten angegeben. Dabei bedeutet 100 % eine perfekte, 99 bis 70 % eine hohe, 69—50 % eine mittlere, 49—30 % eine schwache und 20—0 % eine zweifelhafte Korrelation. Die oben angegebene Klassifizierung der Korrelationen ist natürlich subjektiv und muß nicht wörtlich genommen werden.

Die Faktorenanalyse wurde bereits früher bei der Untersuchung geologischer Probleme angewendet, so z. B. von *Spencer* [5, 6, 7], *Cameron* [8] und *Hitchon* et al. [4].

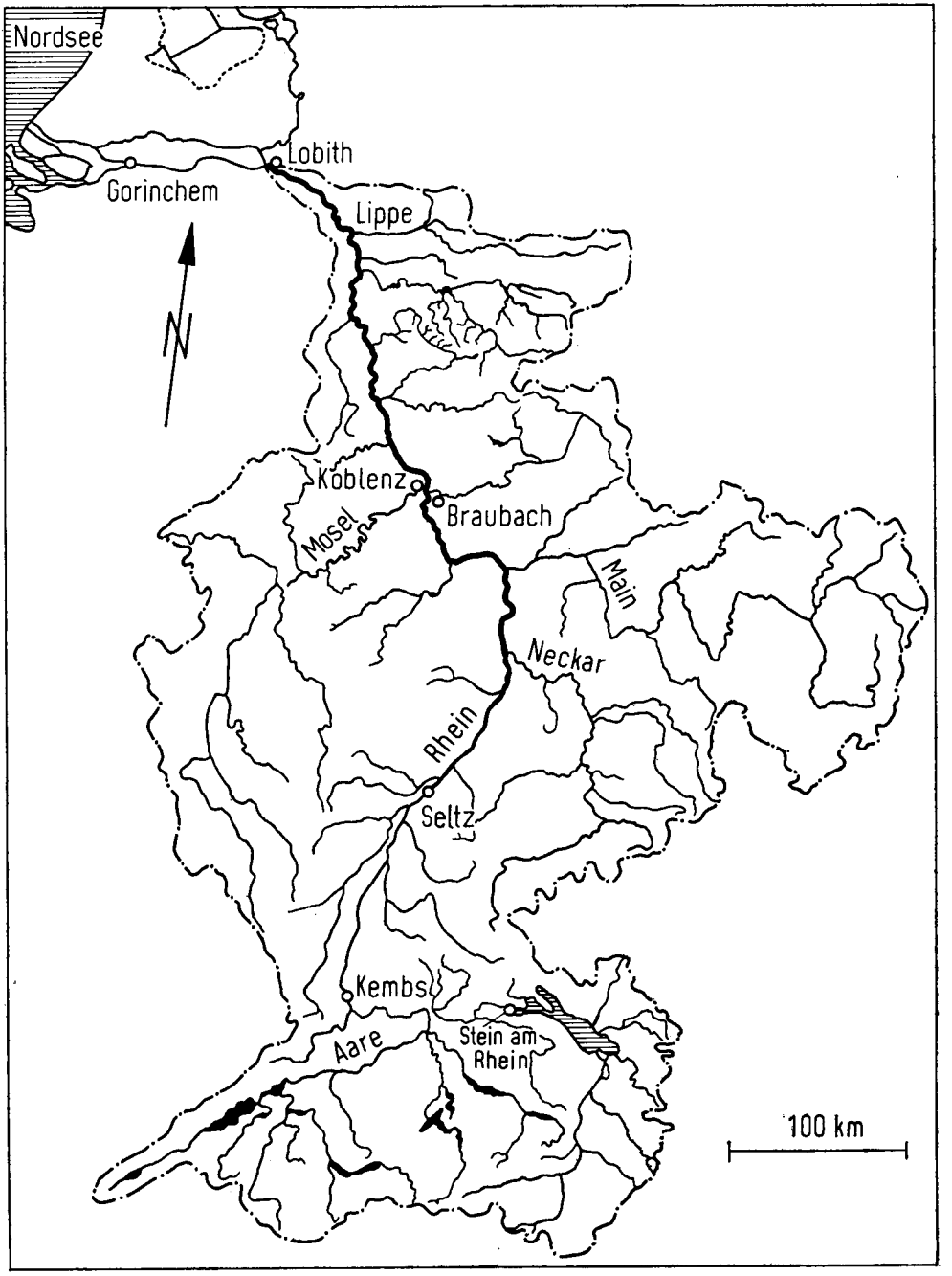

Abb. 1. Das Entwässerungsgebiet des Rheins mit den verschiedenen Meßstationen.

Die thermodynamischen Daten, welche für die Prädominanzdiagramme benötigt wurden, stammen, wenn nichts anderes vermerkt ist, von *Robie* und *Waldbaum* [9]. Die Werte für die Ionenaktivitäts-Koeffizienten wurden *Stumm* und *Morgan* [10] entnommen.

Zur Berechnung der geochemischen Massebilanzen wurden die gewichteten Mittelwerte der Konzentrationen

$$\bar{C}_i = \frac{\sum_{j=1}^{n} Q_j C_{ij}}{\sum_{j=1}^{n} Q_j} \quad i = 1 \ldots m \tag{1}$$

mit

C_{ij} = Konzentration der i-ten chemischen oder physikalischen Komponente bei der j-ten Messung
Q_j = Durchflußrate bei der j-ten Messung
m = Anzahl chemischer und physikalischer Komponenten
n = Anzahl Messungen

und die mittlere jährliche Durchflußrate

$$\bar{Q} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^{n} Q_j \tag{2}$$

verwendet.

Resultate und Diskussion

Resultate der Faktorenanalyse

Anhand der Resultate der Faktorenanalyse (Tabellen 1—7), kann das Rheinwasser in drei Kategorien aufgeteilt werden: 1) das Quellwasser aus dem Gebiet der Schweizer Alpen, 2) das Rheinwasser zwischen dem Bodensee und Kembs und 3) das Wasser des Niederrheins bis zur Mündung in die Nordsee.

Tabelle 1. Faktoren-Matrix des Rhônewassers bei Porte de Scex (Faktorenladungen angegeben in %).

Komponente	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3	Kommunalität
Ca^{2+}	*95*			97
Mg^{2+}	*93*			86
Na^{+}	*92*			95
K^{+}	*78*	—33	—30	81
HCO_3^{-}	*87*		—41	93
SO_4^{2-}	*92*			88
Cl^{-}	*82*		46	93
NO_3^{-}		*97*		98
SiO_2	*87*			79
Q	*—94*			96
Eigenwert	7.1	1.2	0.71	
Aufsummierter prozentualer Varianz-Anteil	71	84	91	

große und mittlere Ladungen sind kursiv gedruckt

Tabelle 2. Rotierte Faktoren-Matrix (varimax) des Rheinwassers bei Stein am Rhein (Faktorenladungen angegeben in %).

Komponente	Faktor 1	2	3	4	5	6	Kommunalität
Ca^{2+}	*90*	—31					95
Mg^{2+}						—92	96
Na^{+}	*57*	—38	*64*				91
K^{+}			*89*				86
HCO_3^{-}	*89*						92
SO_4^{2-}	35		32	*—78*			91
Cl^{-}			43		—31	*—67*	87
NO_3^{-}	*86*						87
SiO_2	*89*						88
O_2	39	*—86*					96
T	*—67*	33			*56*		90
Q					*94*		95
Fe^{2+}		30		*89*			95
BSB *)		*—92*					92
Eigenwert	6.0	1.7	1.6	1.5	1.2	0.9	
Aufsummierter prozentualer Varianz-Anteil	43	55	66	77	85	92	

große und mittlere Ladungen sind kursiv gedruckt

*) BSB = Biologischer Sauerstoffbedarf

Tabelle 3. Rotierte Faktoren-Matrix (varimax) des Rheinwassers bei Seltz (Faktorenladungen angegeben in %).

Komponente	Faktor 1	2	3	4	5	6	Kommunalität
Ca^{2+}				*—88*			88
Mg^{2+}	*64*					*—63*	89
Na^{+}	*86*				38		96
K^{+}	*86*			—43			95
HCO_3^{-}	40			*—79*			85
SO_4^{2-}		—31		—30	*79*		83
Cl^{-}	*86*			—33	32		97
NO_3^{-}		*90*					87
SiO_2	*55*		*61*				80
O_2			*90*				92
T	—33	*—82*	—32				93
Q	*—50*	43		*60*			82
Fe^{2+}					*88*		89
BSB						*88*	92
Eigenwert	5.7	2.2	2.0	1.1	0.86	0.67	
Aufsummierter prozentualer Varianz-Anteil	40	56	70	78	84	89	

große und mittlere Ladungen sind kursiv gedruckt

Tabelle 4. Rotierte Faktoren-Matrix (varimax) des Rheinwassers bei Lobith (Faktorenladungen angegeben in %).

Komponente	Faktor 1	2	3	4	5	6	Kommunalität
Ca^{2+}	*94*						95
Mg^{2+}			*88*				89
Na^{+}	*84*			—40			93
K^{+}	*77*	—43				30	91
HCO_3^{-}	*82*						80
SO_4^{2-}	*82*		30			34	94
Cl^{-}	*88*			—36			96
NO_3^{-}		—*58*	38	39	39		82
SiO_2		—*75*		42			90
O_2		—44		*55*		—45	83
T		*88*					81
Q	—*81*			40			93
Fe^{2+}						*88*	92
BSB				—*88*			89
NH_4^{+}	*84*	—37					92
PO_4^{3-}	*80*		—30				80
$KMnO_4$ *)	46			—73			82
pH					*95*		94
Phenol + Homologe		—*63*			41		78
Eigenwert	8.7	3.8	1.5	1.0	0.91	0.79	
Aufsummierter prozentualer Varianz-Anteil	45	66	74	79	84	88	

große und mittlere Ladungen sind kursiv gedruckt

*) $KMnO_4$ = Aufnahme von $KMnO_4$ durch gelöstes organisches Material

Tabelle 5. Die Korrelationskoeffizienten zwischen Ca^{2+} und den anderen Variablen (in Prozenten).

	Meßort *)						
Komponente	1	2	3	4	5	6	7
Mg^{2+}	*86*	24	*51*	35	*53*	28	—13
Na^{+}	*80*	*62*	28	48	*72*	*88*	*84*
K^{+}	*77*	—13	19	*57*	*74*	*82*	*82*
HCO_3^{-}	*93*	*92*	*94*	*81*	*82*	*73*	*70*
SO_4^{2-}	*92*	43	24	26	*82*	*90*	*90*
Cl^{-}	*66*	36	*53*	*54*	*77*	*92*	*88*
NO_3^{-}	14	*86*	*82*	1	1	—19	6
SiO_2	*80*	*81*	*77*	39	41	4	—6
O_2		*63*	49	4	—44	—43	—21
T		*—77*	*—78*	—32	—31	—18	2
Q	*—84*	—33	—43	*—54*	*—79*	*—86*	*—87*
Fe^{2+}		—33	—31	5	13	46	9
BSB **)		45	43	—20	13	38	7
NH_4^{+}			40		*77*	*84*	*63*
PO_4^{3-}			30		*71*	*72*	*59*
$KMnO_4$ ***)					46	*57*	*51*
pH					39	8	2
Phenol + Homologe					11	35	15

große und mittlere Korrelationen sind kursiv gedruckt

*) 1 = Porte de Scex, 2 = Stein am Rhein, 3 = Kembs, 4 = Seltz, 5 = Braubach, 6 = Lobith, 7 = Gorinchem

**) BSB = Biologischer Sauerstoffbedarf

***) $KMnO_4$ = Aufnahme von $KMnO_4$ durch gelöstes organisches Material

Tabelle 6. Die Korrelationskoeffizienten zwischen Na^+ und den anderen Variablen (in Prozenten).

	Meßort *)						
Komponente	1	2	3	4	5	6	7
Ca^{2+}	*80*	*62*	28	48	*72*	*88*	*84*
Mg^{2+}	*84*	12	13	*51*	41	32	5
K^+	*72*	30	*72*	*90*	*77*	*83*	*89*
HCO_3^-	*72*	*56*	11	*61*	*54*	*58*	*61*
SO_4^{2-}	*76*	30	51	47	*66*	*83*	*84*
Cl^-	*86*	37	*74*	*99*	*98*	*98*	*99*
NO_3^-	—13	*53*	13	—18	18	—17	13
SiO_2	*79*	34	31	*51*	42	1	12
O_2		48	—11	20	—46	—34	—8
T		—42	—34	—44	—25	—29	—10
Q	*—89*	—8	*—65*	*—61*	*—68*	*—84*	*—84*
Fe^{2+}		5	16	51	8	37	10
BSB **)		35	31	13	8	*52*	8
NH_4^+			47		*64*	*81*	*71*
PO_4^{3-}			35		*68*	*70*	*62*
$KMnO_4$ ***)					43	*66*	*69*
pH					51	—1	10
Phenol + Homologe					6	48	32

große und mittlere Korrelationen sind kursiv gedruckt

*), **), ***) siehe Fußnoten der Tabelle 5.

Tabelle 7. Die Korrelationskoeffizienten zwischen der Temperatur und den anderen Variablen (in Prozenten).

	Meßort *)						
Komponente	1	2	3	4	5	6	7
Ca^{2+}		—*77*	—*78*	—32	—31	—18	2
Mg^{2+}		—33	—43	2	—*66*	—21	—38
Na^{+}		—42	—34	—44	—25	—29	—10
K^{+}		—3	—33	—37	—34	—45	—28
HCO_3^{-}		—*66*	—*71*	—42	—48	—24	—20
SO_4^{2-}		—22	—4	3	—45	—8	—20
Cl^{-}		—44	—39	—44	—23	—25	—8
NO_3^{-}		—*81*	—*77*	—*64*	—*61*	—*42*	—70
SiO_2		—*66*	—*49*	—*52*	—*68*	—*62*	—*76*
O_2		—*59*	—*75*	—*39*	—*55*	—25	—87
Q		*68*	37	0	1	—2	—23
Fe^{2+}		18	29	—29	—49	—16	—27
BSB **)		—48	—31	—8	—33	9	*50*
NH_4^{+}			—24		—29	—*54*	—*56*
PO_4^{3-}			—19		—1	—25	—5
$KMnO_4$ ***)					—11	—17	1
pH					16	—11	13
Phenol + Homologe					—27	—*52*	—*52*

große und mittlere Korrelationen sind kursiv gedruckt
*), **), ***) siehe Fußnoten der Tabelle 5.

Tabelle 8. Die gewichteten Mittelwerte der chemischen Zusammensetzung des Regenwassers bei Liebefeld-Bern und des Rhônewassers bei Porte de Scex.

$\bar{C}_i$	(0) Regen [mmol · l⁻¹]	(1) Rhône [mmol · l⁻¹]	(1) — (0) [mmol · l⁻¹]	[(1) — (0)] · $\bar{Q}$/A *) [mmol · cm⁻² · Jahr⁻¹]
Ca^{2+}	0,0306	1,116	1,085	0,1183
Mg^{2+}	0,0066	0,230	0,223	0,0243
Na^{+}	0,0087	0,150	0,141	0,0154
K^{+}	0,0033	0,035	0,032	0,0035
NH_4^{+}	0,0429	0,014	—0,029	—0,0032
HCO_3^{-}	0,0042	1,514	1,510	0,1646
SO_4^{2-}	0,0443	0,620	0,576	0,0628
Cl^{-}	0,0307	0,101	0,070	0,0076
NO_3^{-}	0,0058	0,035	0,029	0,0032
SiO_2	—	0,055	0,055	0,0060
$\Sigma\bar{C}_i$	8,4 mg · l⁻¹	216 mg · l⁻¹	208 mg · l⁻¹	22,7 mg · cm⁻² · Jahr⁻¹

*) Die numerischen Werte von $\bar{Q}$ und dem Entwässerungsgebiet A der Rhône hinter Porte de Scex betragen 180 m^3/s bzw. 5220 km^2, das heißt $\bar{Q}/A$ = 109 cm^3/cm^2 Jahr.

Das Quellwasser aus dem Gebiet der Schweizer Alpen

Das Datenmaterial stammt von der Rhône bei Porte de Scex. Diese Daten können jedoch anstelle der Daten des Alpenrheins verwendet werden, da alle alpinen Gebiete aus ähnlichen Gesteinstypen bestehen, vor allem aus kristallinem Gestein (eingeschlossen Granit, Gneiss usw.), karbonathaltigem Gestein und Evaporit. Die Faktorenanalyse (Tabelle 1 und Tabellen 5—7, Meßort 1) zeigt, daß 71 % der Varianz des Rhônewassers bei Porte de Scex allein durch den ersten Faktor erklärt werden können. Dieser Faktor zeigt eine starke negative Korrelation zwischen der Durchflußrate Q und allen wichtigen chemischen Komponenten $\bar{C}_i$ mit Ausnahme von NO_3^-. Dieser Faktor repräsentiert die Auflösung von $CaSO_4$ (Anhydrit), Kochsalz (NaCl) und karbonathaltigem Gestein ($CaCO_3$, $MgCO_3$), sowie die Erosion des alpinen Granitgesteins. Der zweite Faktor besteht nur aus dem NO_3^-. Das NO_3^- stammt aus dem im Regen vorhandenen Ammonium, das in den Böden und Flüssen zu NO_3^- oxydiert wird ($NH_4^+ + 2O_2^{2-} \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$).

Die chemischen und physikalischen Variablen $\bar{C}_i$ des Regenwassers bei Liebefeld-Bern (*Zuber* [2]) und diejenigen des Rhônewassers bei Porte de Scex (*Meybeck* [1]) sind, mit kleineren Korrekturen wegen der Ladungsbilanz, in der Tabelle 8 zusammengestellt. In der letzten Kolonne dieser Tabelle ist der jährliche Anteil von gelöstem Material angegeben (abzüglich des im Regenwasser vorhandenen Materialanteils), der, oberhalb von Porte de Scex, pro Quadratcentimeter Einzugsgebiet in die Rhône eingetragen wird. Bemerkenswert ist dabei, daß die Zufuhrrate von NO_3^- identisch mit der Verbrauchsrate von NH_4^+ ist. Diese Tatsache weist darauf hin, daß das NO_3^- im Wasser vom NH_4^+ des Regens herrührt. Durch Kombination entsprechender Kationen und Anionen wurden die folgenden Auflösungsraten (pro Einheitsfläche) für $CaSO_4$, Kochsalz und karbonathaltigem Gestein erhalten:

		$mmol \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1}$	$(mg \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1})$
$CaSO_4$	=	0,063	(8,5)
NaCl	=	0,008	(0,5)
$CaCO_3$	=	0,055	} (7,5)
$MgCO_3$	=	0,024	

Die entsprechenden Auflösungsraten der durch die chemische Erosion des kristallinen Gesteins freigewordenen Kationen lauten:

		$mmol \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1}$	$(mg \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1})$
Na^+	=	0,007	(0,16)
K^+	=	0,004	(0,16)

Da 100 g eines Granitgesteins durchschnittlich ungefähr 0,113 mol K enthalten, entspricht das Auswaschen von 0,004 mmol K pro cm^2 und Jahr einer Verwitterung von ungefähr 3,5 ± 1,0 mg Granitgestein pro cm^2 und Jahr. Die totale chemische Abtragungsrate, definiert als die mittlere chemische Erosionsrate, oder als Abtragung der Erdoberfläche durch Auflösung und chemische Verwitterung, beträgt etwa 17 $mg \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1}$. Verglichen mit dem von *Garrels* und *Mackenzie* [11] angegebenen Weltdurchschnitt von ungefähr 3 $mg \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1}$ ist die chemische Abtragungsrate im Alpengebiet recht hoch.

Der Durchfluß von suspendiertem Material in der Rhône bei Porte de Scex beträgt 6 bis 7×10^{12} g · $Jahr^{-1}$. In dieser Menge sind 25 % Karbonatgeschiebe (*Meybeck* [1]) eingeschlossen. Das bedeutet, daß die mechanische Erosionsrate im Einzugsgebiet der Rhône bis zum Genfersee (und damit auch für das Einzugsgebiet des Alpenrheins bis zum Bodensee) ungefähr 115 $mg \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1}$ beträgt. Davon entfallen auf karbonathaltiges Gestein 29 $mg \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1}$ und auf kristallines Gestein 86 $mg \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1}$. Die obigen Zahlen wurden aus den totalen, während den letzten 15 000 Jahren, angesammelten Sedimenten im Genfersee ermittelt. Die mittlere mechanische Erosionsrate in Europa beträgt vergleichsweise nur etwa 2,7 $mg \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1}$ (*Garrels* und *Mackenzie* [11]).

Das Rheinwasser zwischen Bodensee und Kembs

Das bei Stein am Rhein aus dem Bodensee fließende Wasser ist durch einen Faktor charakterisiert, der eine hohe negative Korrelation zwischen Ca^{2+}, HCO_3^-, NO_3^-, SiO_2 (= H_4SiO_4) und der Temperatur T aufweist (Tabelle 2 und Tabellen 5—7, Meßort 2). Dieser Faktor zeigt 1) die Fällung von $CaCO_3$ und die biologische Aufnahme von NO_3^- und SiO_2 im Epilimnion des Sees im Sommer, und 2) die nachfolgende Abgabe dieser Stoffe im Hypolimnion infolge der Oxydation des organischen Materials durch Mikroorganismen. Während der Zirkulation im Winter werden diese Chemikalien wieder an die Oberfläche des Sees gebracht.

Im Gegensatz zum Wasser aus dem Schweizer Alpengebiet fehlt im Wasser von Stein am Rhein die starke Korrelation zwischen Na^+, K^+, Cl^-, Mg^{2+}, SO_4^{2-} und -Q. Na^+, K^+ und Mg^{2+} sind höchstwahrscheinlich an Ionenaustauschprozessen mit tonhaltigen Mineralien im See beteiligt. SO_4^{2-} korreliert stark mit $-Fe^{2+}$ (4. Faktor in der Tabelle 2). Sowohl SO_4^{2-} als auch Fe^{2+} nehmen an Redox-Prozessen in der Grenzschicht zwischen Wasser und Sedimenten teil. Die Durchflußrate korreliert mäßig mit der Temperatur und mit $-O_2$.

Die rotierte Faktorenmatrix ergibt für das Rheinwasser bei Kembs ähnliche Faktoren wie für das Wasser bei Stein am Rhein (Tabelle 5—7, Meßorte 2, 3).

Deshalb kann auf die Wiedergabe und die Diskussion der Faktorenmatrix bei Kembs verzichtet werden.

Das Wasser des Niederrheins bis zur Mündung

Die Zusammensetzung des Wassers bei Seltz wird durch die verschiedenen Salzeinträge der Nebenflüsse bestimmt. Das Wasser hat vier ausschlaggebende Faktoren (Tabelle 3 und Tabellen 5—7, Meßort 4). Im ersten Faktor herrscht eine hohe Korrelation zwischen Na^+, K^+ und Cl^- und eine mittlere Korrelation zwischen Mg^{2+}, SiO_2 und -Q. Dieser Faktor ist auf den hohen Salzeintrag der Salzminen in Frankreich zurückzuführen. Weiter kann aus diesem Faktor geschlossen werden, daß dieses Salz einen relativ hohen Anteil an $MgCl_2$, KCl und löslichem Kieselstein aufweisen muß. Der zweite Faktor weist eine hohe Korrelation zwischen Ca^{2+} und HCO_3^- auf und eine mittlere Korrelation dieser chemischen Komponenten zu -Q. Dieser Faktor ist durch die Auflösung von Kalk bedingt. Die mittlere bis hohe Korrelation zwischen NO_3^-, SiO_2, O_2 und -T im dritten Faktor weist wieder auf die jahreszeitlich bedingte biologische Aufnahme und Abgabe von NO_3^- und SiO_2 hin. Der vierte Faktor mit einer hohen Korrelation zwischen SO_4^{2-} und Fe^{2+} kann nicht schlüssig geklärt werden, er weist jedoch darauf hin, daß das SO_4^{2-} mit keinem wichtigeren Ion verbunden ist.

Die Zusammensetzungen der Wasser bei Braubach, Lobith und Gorinchem unterscheiden sich nur sehr wenig (siehe Tabellen 5—7, Meßorte 5, 6, 7). Aus diesem Grunde genügt es, nur die rotierte Faktorenmatrix von Lobith zu diskutieren. Das Wasser in Lobith wird durch drei Faktoren charakterisiert. Der erste Faktor zeigt eine hohe Korrelation zwischen Ca^{2+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Na^+, K^+, Cl^- und -Q, sowie eine mittlere bis hohe Korrelation zwischen NH_4^+, PO_4^{3-} und dem, mit $KMnO_4$ oxydierbaren, gelösten organischen Material. Dieser Faktor ist bedingt durch die Auflösung von $CaSO_4$, $CaCO_3$, (Na, K) Cl, Dünger (enthaltend NH_4^+ und PO_4^{3-}) und von löslichem organischem Material aus Böden. Eine mittlere bis hohe Korrelation zwischen NO_3^-, SiO_2, O_2 und -T, sowie eine mittlere Korrelation zwischen NH_4^+ und Phenol + Homologe bilden den zweiten Faktor. Es kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob die Auftrennung von Phenol + Homologe auf Temperatureinflüsse oder biologische Prozesse oder auf beides zurückzuführen ist. Der dritte Faktor wird allein von Mg^{2+} gebildet.

Mg^{2+} bildet im Rheinwasser (mit Ausnahme des alpinen Wassers) immer einen unabhängigen Faktor, wobei zeitweise eine mittlere Korrelation zu Ca^{2+} oder Na^+ (Tabellen 5—7) auftritt. Das mittlere $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ — Verhältnis schwankt zwischen 0,2 und 0,28 für alle Meßorte entlang des Rheins. Nach *Hsu* [12] herrscht in einer verdünnten Lösung im Gleichgewicht mit Kalkstein und Dolomit ein $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ — Verhältnis von 0,8 ± 0,1. Daraus folgt, daß durch die Zusammensetzung des Rheinwassers eher die Auflösung als die Bildung von Dolomit gefördert wird.

Resultate der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen

Das Prädominanzdiagramm (log $a_{Mg^{2+}}$ / $a^2_{H^+}$ zu log $a_{H_4SiO_4}$, in Abb. 2A) gibt die Existenzbereiche von Chlorit, Sepiolit und anderen artverwandten Mineralien bei 0 °C und 25 °C (dünne bzw. dicke Linien) an.

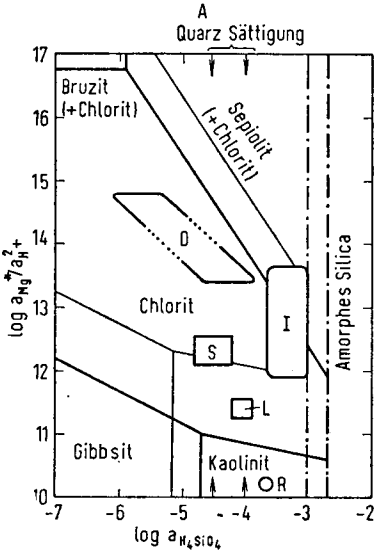

Abb. 2. A) Prädominanzbereiche der Mg-Mineralien unter Gleichgewichtsbedingungen bei 0 °C und 25 °C (dünne bzw. dicke Linien), und die Aktivitätsverhältnisse der verschiedenen Gewässer (S = Stein am Rhein, L = Lobith, R = Weltdurchschnitt aller Flüsse, O = Ozean, I = Interstitialwasser der Tiefseesedimente) in der graphischen Darstellung log $a_{Mg^{++}}$/ $a^2_{H^+}$ zu log $a_{H_4SiO_4}$.

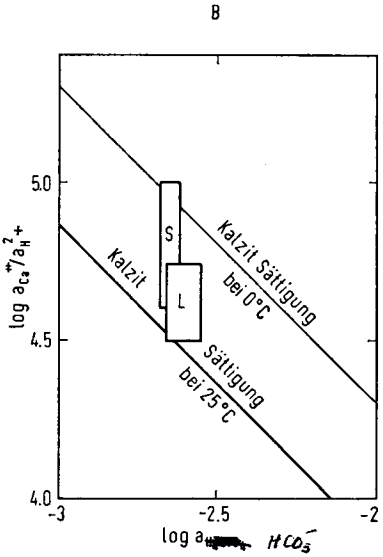

Abb. 2. B) Prädominanzbereiche von Kalzit-Mineralien unter Gleichgewichtsbedingungen, und die Aktivitätsverhältnisse der Wasser bei Stein am Rhein und bei Lobith in der graphischen Darstellung log $a_{Ca^{++}}$/ $a^2_{H^+}$ zu log $a_{HCO_3^-}$.

Das thermodynamische Datenmaterial zur Bestimmung der Phasengrenzen der einzelnen Mineralien im Prädominanzdiagramm wurde von *Beret* und *Anderson* [13] (für Chlorit), von *Christ* et al. [14] (für Sepiolit) und von *Robie* und *Waldbaum* [9] (für die anderen Mineralien) übernommen. Die Aktivitätsverhältnisse der einzelnen Gewässer im Prädominanzdiagramm (Abb. 2—4) werden wie folgt bezeichnet: O = Ozean, I = Interstitialwasser der Tiefseesedimente,

R = Weltdurchschnitt aller Flußwasser, S = Rheinwasser bei Stein am Rhein, L = Rheinwasser bei Lobith. Die pH-Bereiche liegen für die entsprechenden Gewässer bei 8,3 — 7,6 für (O), 7,7 — 7,1 für (I), 7,1 für (R), 8,0 — 7,6 für (S) und 7,6 — 7,4 für (L). Die Konzentrationen der wichtigeren Kationen und die pH-Werte des Interstitialwassers wurden von *Manheim* und *Sayles* [15] übernommen.

Aus dem Prädominanzdiagramm (Abb. 2A) geht hervor, daß für den größten Teil des Jahres Chlorit die stabile Phase des Rheins ist und daß die Konzentration an Mg^{2+}, das anfänglich durch Auflösung von Dolomit ins Wasser gelangte, durch die Bildung von Chlorit und das Gleichgewicht Chlorit-Kaolinit geregelt zu sein scheint. Dieser Regelvorgang erklärt auch das unabhängige Verhalten von Mg^{2+} im Rhein, das schon bei der Faktorenanalyse beobachtet wurde (Bildung eines eigenen Faktors durch Mg^{2+}). Das Chlorit ist auch im Ozean stabil, wie aus der Abb. 2A hervorgeht. Falls infolge eines beliebigen Prozesses eine Erhöhung des pH-Wertes vom Interstitialwasser auftritt (Auflösung von $CaCO_3$) kann Sepiolit ausfallen. Andererseits jedoch fallen wegen der in situ Bildung von Chlorit und/oder der Abnahme des pH-Wertes (d. h. der Oxydation von organischem Material) die Aktivitätsverhältnisse des Porenwassers auf die Phasengrenze zwischen Chlorit und Kaolinit.

Die Abb. 2B zeigt das Prädominanzdiagramm für das Verhältnis der Ca^{2+}- und der Wasserstoffionenaktivitäten zur Kieselsäureaktivität (log $a_{Ca^{2+}}$ / $a^2_{H^+}$ zu log $a_{H_4SiO_4}$). Die Aktivitätsverhältnisse des Rheinwassers liegen zwischen den Sättigungslinien von Kalzit bei 0 °C und 25 °C. Das Rheinwasser ist deshalb bezüglich Kalzit mehr oder weniger gesättigt, d. h. $[HCO_3^-]$ und $[Ca^{2+}]$ sind im Rhein gepuffert. Diese Schlußfolgerung wird noch dadurch erhärtet, daß die jahreszeitlichen Schwankungen um den Mittelwert von $[HCO_3^-]$ und $[Ca^{2+}]$ an den einzelnen Meßorten des Rheins nur 7 % bzw. 10 % betragen, verglichen mit den Schwankungen von Mg^{2+} (21 %), SO_4^{2-} (21 %), K^+ (28 %), H_4SiO_4 (33 %), Na^+ (35 %), Cl^- (39 %), PO_3^{3-} (40 %), NH_4^+ (60 %) und Q (37 %).

Um feststellen zu können, ob $[Na^+]$ und $[K^+]$ im Rhein ebenfalls von der Bildung fester Phasen abhängen, wurden die in den Abb. 3A und 3B dargestellten Prädominanzdiagramme konstruiert.

Diese Diagramme wurden aus der Arbeit von *Helgeson* et al. [16] übernommen. Aus den Prädominanzdiagrammen scheint hervorzugehen, daß keine signifikante Aufnahme von Na^+ und K^+ in die feste Phase auftritt. Na^+ und K^+ scheinen im Niederrhein bei tiefen Temperaturen an der Bildung von Na-Montmorillonit und Illit teilzunehmen, jedoch können vorläufig noch keine eindeutigen Schlüsse gezogen werden, da keine zuverlässigen Daten über diese tonhaltigen Mineralien zur Verfügung stehen. Die Kieselsäurekonzentration im Rhein wird durch biologische Vorgänge stark beeinflußt, jedoch liegt sie im Mittel zwischen den Sättigungslinien von Quarz bei 0 °C und 25 °C (Abb. 3A und 3B).

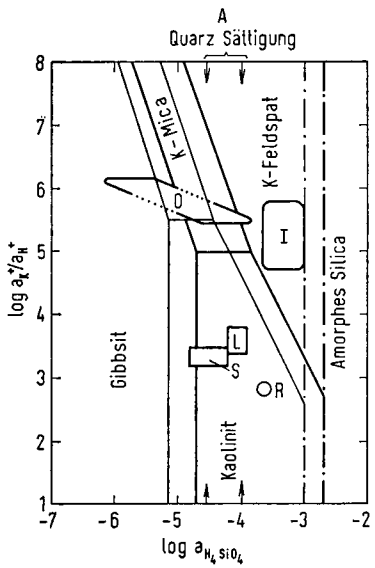

Abb. 3. A) Prädominanzbereiche der K-Mineralien unter Gleichgewichtsbedingungen, und die Aktivitätsverhältnisse der verschiedenen Gewässer in der graphischen Darstellung log a_{K^+}/a_{H^+} zu log $a_{H_4SiO_4}$.

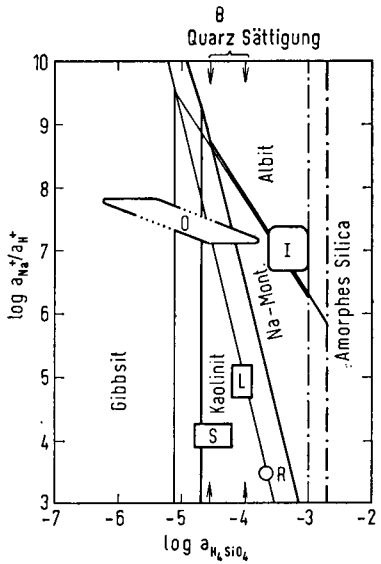

Abb. 3. B) Prädominanzbereiche der Na-Mineralien unter Gleichgewichtsbedingungen, und die Aktivitätsverhältnisse der verschiedenen Gewässer in der graphischen Darstellung log a_{Na^+}/a_{H^+} zu log $a_{H_4SiO_4}$.

Stumm und *Leckie* [17] konnten zeigen, daß Hydroxyapatit auf Kalzitkristallen gemäß der Gleichung

$$5\ CaCO_3 + 3\ HPO_4^{2-} + H_2O + H^+ \rightleftarrows Ca_5(PO_4)_3(OH) + 5\ HCO_3^-$$

mit der Gleichgewichtskonstante von $10^{14} \sim 10^{15}$ bei 25 °C (*Stumm* und *Morgan* [10]) wachsen kann. Die Existenzbereiche von Kalzit und Hydroxyapatit sind für 0 °C und 25 °C und für den pH-Bereich 7 ~ 8 im Prädominanzdiagramm (log a_{PT} zu log $a_{HCO_3^-}$, in Abb. 4) dargestellt, wobei

$$\log a_{PT} = \log(a_{H_2PO_4^-} + a_{HPO_4^{2-}})$$

ist. Im pH-Bereich von 7 ~ 8 ist praktisch keine Verschiebung der Phasengrenzlinien zu erkennen.

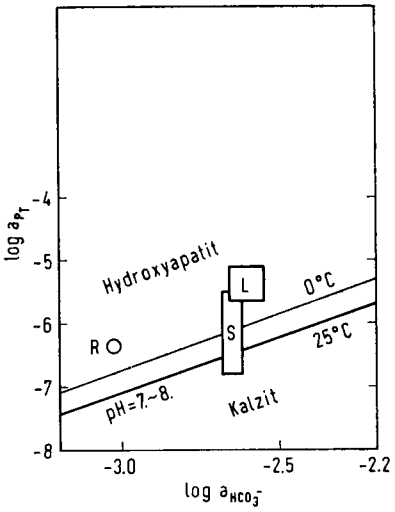

Abb. 4. Prädominanzbereiche von Hydroxyapatit und Kalzit unter Gleichgewichtsbedingungen, und die Aktivitätsverhältnisse der Wasser bei Stein am Rhein und Lobith in der graphischen Darstellung log a_{P_T} zu log $a_{HCO_3^-}$.

Die Aktivitätsverhältnisse des Rheinwassers fallen mit Ausnahme des Wassers bei Stein am Rhein in den Existenzbereich von Hydroxyapatit. Das Wasser bei Stein am Rhein liegt außerhalb des Bereiches, da der Phosphatgehalt dieses Wassers im Sommer sehr klein ist, ungefähr $0{,}2 \times 10^{-6}$ mol P/l im Vergleich zum Winter von ungefähr 3×10^{-6} mol P/l (Ambühl, persönliche Mitteilung). Das Prädominanzdiagramm zeigt nun, daß auch im Rhein (mit Ausnahme von Stein am Rhein) auf suspendierten Kalziumkristallen Hydroxyapatit gebildet wird. Nach *Kramer* [18] ist auch der größte Teil des Pazifischen Ozeans bezüglich Hydroxyapatit leicht übersättigt. Deshalb bildet Hydroxyapatit eine stabile Phase in der Hydrosphäre der Erde, falls nicht — infolge biologischer Aufnahme von PO_4^{3-} — die Phosphatkonzentration sehr gering wird.

Resultate der geochemischen Massebilanzberechnungen

Die für die Berechnung der geochemischen Massebilanzen benötigten Daten, die gewichteten durchschnittlichen Konzentrationen der chemischen Komponenten $\bar{C}_i$, die durchschnittlichen jährlichen Durchflußraten $\bar{Q}$ (Wasserführung) und die Einzugsgebiete A oberhalb eines Meßortes sind in der Tabelle 9 zusammengestellt.

Zu Vergleichszwecken sind noch die Weltdurchschnittswerte dieser chemischen Komponenten angegeben (*Livingstone* [19]). Alle $\bar{C}_i$'s dieser Arbeit sind in der Abb. 5 graphisch dargestellt.

Tabelle 9. Die gewichteten durchschnittlichen Konzentrationen (mmol/l) des Rheins an den verschiedenen Stationen.

$\bar{C}_i$	Meßort *) 2	3	4	5	6	7	Mosel bei Koblenz	Weltmittelwert
Ca^{2+}	1,15	1,36	1,37	1,64	1,87	1,88	2,01	0,38
Mg^{2+}	0,29	0,28	0,39	0,38	0,39	0,38	0,55	0,17
Na^{+}	0,18	0,27	2,94	2,53	3,04	3,14	1,68	0,27
K^{+}	0,03	0,04	0,14	0,14	0,14	0,15	0,12	0,06
NH_4^{+}	<0,01	0,01	<0,01	0,05	0,08	0,08	0,03	—
HCO_3^{-}	2,29	2,73	2,66	2,78	2,60	2,62	2,35	0,96
SO_4^{2-}	0,33	0,28	0,34	0,59	0,74	0,75	0,70	0,12
Cl^{-}	0,10	0,25	3,19	2,65	3,52	3,58	2,99	0,22
NO_3^{-}	0,04	0,06	0,07	0,14	0,17	0,18	0,20	0,016
PO_4^{3-}	<0,003	0,003	<0,003	0,007	0,006	0,006	0,003	0,0007
S_iO_2	0,06	0,10	0,22	0,15	0,23	0,22	0,26	0,22
$\Sigma\bar{C}_i(mg \cdot l^{-1})$	237	280	462	475	534	539	480	120
$\bar{Q}(10^{13}\, l \cdot Jahr^{-1})$	1,26	3,60	4,79	6,34	8,42	5,77	1,04	$3 \cdot 33 \times 10^3$
$A(10^{13}\, cm^2)$	11,5	36	46	103	160	—	28	117×10^3 **)

*) Siehe Fußnote der Tabelle 5.

**) Ausgenommen das Inland-Einzugsgebiet von 32×10^{16} cm^2.

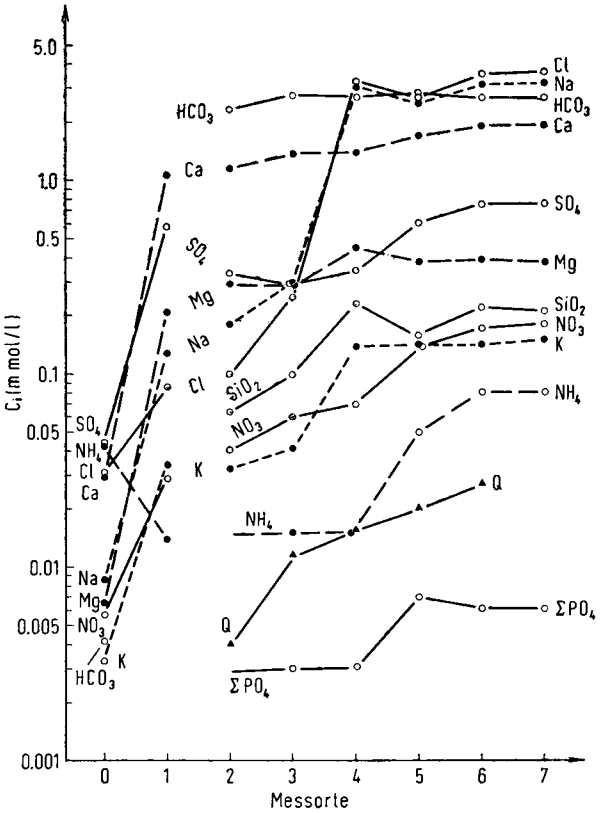

Abb. 5. Die gewichteten Mittelwerte der chemischen Zusammensetzung des Regens (0 = Liebefeld-Bern), des Wassers im oberen Teil der Rhône (1 = Porte de Scex), und des Rheinwassers (2 = Stein am Rhein, 3 = Kembs, 4 = Seltz, 5 = Braubach, 6 = Lobith, 7 = Gorinchem).

Die $\bar{C}_i$'s im alpinen Quellwassergebiet sind (mit Ausnahme des NH_4^+) wesentlich höher als diejenigen des Regenwassers. Bei Seltz nehmen die Konzentrationen von Na^+, K^+, Mg^{2+}, Cl^- und SiO_2 wegen des Eintrags von Kochsalz aus den französischen Minen außerordentlich stark zu. Ein merklicher Anstieg von Ca^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ und PO_4^{3-} wird auch bei Braubach und Lobith gemessen. Die Konzentration von HCO_3^- ist bei allen Meßorten entlang des Rheins ziemlich konstant, da das HCO_3^- durch das chemische Gleichgewicht mit Kalzit und dem athmosphärischen p_{CO_2} kontrolliert wird.

Die durchschnittliche Menge gelösten Materials und die durchschnittliche jährliche Durchflußrate $\bar{Q}$, die dem Rhein pro cm^2 Einzugsgebiet der Nebenflüsse, zwischen zwei benachbarten Meßorten $[(\Delta M_i)_{r\sim k}$ bzw. $(\Delta\bar{Q}/\Delta A)_{r\sim k}]$, oder oberhalb eines Meßortes $[(\Delta M_i)_k$ bzw. $(\Delta\bar{Q}/\Delta A)_k]$, zugeführt werden, können mit den folgenden Gleichungen abgeschätzt werden:

$$(\Delta M_i)_{r\sim k} = \frac{(\bar{Q} \cdot \bar{C}_i)_k - (\bar{Q} \cdot \bar{C}_i)_k}{A_k - A_r} \tag{3}$$

bzw.

$$(\Delta M_i)_k = \frac{(\bar{Q} \cdot \bar{C}_i)_k}{A_k}$$

und

$$\left(\frac{\Delta \bar{Q}}{\Delta A}\right)_{r\sim k} = \frac{\bar{Q}_k - \bar{Q}_r}{A_k - A_r}$$

bzw.

$$\left(\frac{\Delta \bar{Q}}{\Delta A}\right)_k = \frac{\bar{Q}_k}{A_k} \tag{4}$$

wobei k und r die Nummern der entsprechenden Meßorte des Rheins sind ($k = r + 1$, $3 \leqslant k \leqslant 7$).

Die Resultate sind in der Tabelle 10 zusammengestellt.

Zu Vergleichszwecken sind noch die ΔM_i's für das gesamte Einzugsgebiet des Rheins bis Lobith (jedoch ohne den Eintrag der Salzminen bei Seltz), sowie die Weltdurchschnitte der ΔM_i's angegeben. Die ΔM_i's werden in mmol $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ Jahr^{-1} und die Summen $\Sigma \Delta M_i$ in mg $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ Jahr^{-1} angegeben. Nach Abzug der vom Regenwasser herrührenden Konzentration sind die ΔM_i's annähernd mit den chemischen Auflösungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Komponenten i identisch, vorausgesetzt es erfolgt kein Abwassereintrag. Eine Ausnahme macht lediglich das $\Delta M_{HCO_3^-}$, da es sowohl direkt von karbonathaltigem Gestein, als auch aus dem atmosphärischen CO_2 stammt, das durch chemische Verwitterung von karbonathaltigem und kristallinem Gestein entstanden ist. Die chemische Auflösungsgeschwindigkeit von $CaSO_4$, Kochsalz und karbonathaltigem Gestein, sowie auch die durch chemische Verwitterung von Silikat-Mineralien freigesetzten K^+- und Na^+-Ionen wurden aus der Tabelle 10 abgeschätzt. Dabei waren Korrekturen wegen des Regenwassers erforderlich, und die Kationen (z. B. Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+) mußten den entsprechenden Anionen (SO_4^{2-}, Cl^- und HCO_3^-) zugeordnet werden. Die Zuordnung erfolgte in der folgenden Weise:

1. Alles SO_4^{2-} wurde mit Ca^{2+} zu $CaSO_4$ kombiniert
2. Mg^{2+} und das restliche Ca^{2+} wurden mit HCO_3^- kombiniert

Tabelle 10. Gelöstes Material, das durch Nebenflüsse in den Rhein gebracht wurde (mmol pro cm^2 Entwässerungsgebiet des Nebenflusses und Jahr).

ΔM_i	Einzugsgebiet zwischen zwei Meßorten oder oberhalb eines Meßortes					Mosel bei Koblenz	(a) Mittelwert für den Rhein oberhalb von Lobith **)	(b) Weltmittelwert	a/b
	2	2∼3	3∼4	4∼5	5∼6				
Ca^{2+}	*0,126*	*0,141*	*0,167*	0,067	*0,112*	0,075	0,094	0,0107	8,8
Mg^{2+}	0,032	0,026	*0,086*	0,010	0,010	0,020	0,016	0,0049	*3,3*
Na^{+}	0,020	0,030	*1,308*	0,034	*0,270*	0,062	0,083	0,0078	10,6
K^{+}	0,003	0,004	*0,053*	0,004	0,006	0,004	0,004	0,0017	*2,4*
NH_4^{+}	<0,001	>0,001	<0,001	>*0,005*	0,011	0,001	0,004	—	—
HCO_3^{-}	*0,252*	*0,283*	*0,291*	0,086	0,063	0,087	0,126	0,0274	*4,6*
SO_4^{2-}	0,036	0,024	*0,062*	0,037	*0,061*	0,026	0,037	0,0033	11,2
Cl^{-}	0,011	0,032	*1,441*	0,027	*0,334*	0,111	0,102	0,0063	16,2
NO_3^{-}	0,004	0,007	0,012	0,010	0,012	0,007	0,009	0,0005	18,0
PO_4^{3-}	<0,0003	>0,0003	<0,0003	>*0,0005*	0,0001	0,0001	3×10^{-4}	2×10^{-5}	15
S_iO_2	0,007	0,012	*0,069*	—0,002	*0,025*	0,010	0,008	0,0063	*1,3*
$\Sigma \Delta M_i$ ($mg \cdot cm^{-2} \cdot Jahr^{-1}$)	26,0	29,0	120,5	14,0	34,0	17,8	21,9	3,4	6,4.
$\bar{Q}/A$ ($cm \cdot Jahr^{-1}$)	*110*	*95*	*120*	27	37	35	52	29	1,8

*) Ausgenommen Entwässerungsgebiet der Mosel.

**) Ausgenommen Entwässerungsgebiet zwischen 4 und 5.

3. Blieb immer noch ein Überschuß von Ca^{2+} und Mg^{2+} übrig, so wurden diese Ionen (wenn möglich Mg^{2+} zuerst) mit Cl^- kombiniert
4. Na^+ und K^+ wurden mit Cl^- verbunden, wobei das KCL/NaCl — Verhältnis (mit Ausnahme des Meßortes Seltz, wo der KCl-Eintrag sehr hoch ist) ungefähr 0,02 betragen soll, entsprechend dem KCl/NaCl-Verhältnis im Meerwasser
5. Das übriggebliebene Na^+, K^+ und NH_4^+ wurde mit dem NO_3 und dem restlichen HCO_3^- kombiniert

Wahrscheinlich stammen Na^+ und K^+ vor allem aus der chemischen Verwitterung der Silicat-Mineralien (z. B. Feldspat, Glimmer, Illit, Montmorillonit), jedoch auch zum Teil aus der Auflösung von KNO_3-Dünger. Die Zuordnung der entsprechenden Ionen geschah unter der Voraussetzung, daß der Anteil freigesetzter Ca^{2+}- und Mg^{2+}-Ionen, der nicht von karbonathaltigem Gestein oder von Evaporit herrührt, vernachlässigbar klein sei.

Aus den Tabellen 10 und 11 geht hervor, daß die Änderung des $\Delta M_{Karbonatgestein}$ von Einzugsgebiet zu Einzugsgebiet gut mit den dazugehörenden ($\Delta\bar{Q}/\Delta A$) korreliert (bemerkenswert ist jedoch der Unterschied zwischen den Einzugsgebieten unterhalb und oberhalb von Seltz).

Tabelle 11. Die chemischen Erosionsraten von Anhydrit, Kochsalz, karbonathaltigem Gestein und ($Na^+ + K^+$) aus den gesteinsbildenden Mineralien (mmol · cm^{-2} · $Jahr^{-1}$ sowie in mg · cm^{-2} · $Jahr^{-1}$ für Zahlen, die in Klammern stehen).

ΔM_i	Einzugsgebiet zwischen zwei Meßorten oder oberhalb eines Meßortes					
	2	2~3	3~4	4~5	5~6	Mosel bei Koblenz
$CaSO_4$	0,032	0,020	0,058	0,033	0,057	0,022
Anhydrit	(4,4)	(2,8)	*(7,9)*	(4,5)	(7,8)	(3,0)
NaCl	0,008	0,023	1,296	0,024	0,267	0,054
KCl			0,050		0,003	0,001
$MgCl_2$		0,003	0,046		0,010	0,020
$CaCl_2$					0,020	0,007
Salze	(0,5)	(1,6)	*(83,9)*	(1,4)	*(19,1)*	(5,9)
$CaCO_3$	0,091	0,118	0,106	0,031	0,032	0,043
$MgCO_3$	0,032	0,023	0,040	0,010		
Karbonate	*(11,8)*	*(13,7)*	*(14,0)*	(3,9)	(3,2)	(4,3)
Na^+	0,011	0,006	0,011	0,009	0,003	0,009
K^+	0,003	0,004	0,003	0,004	0,003	0,003
$Na^+ + K^+$ von Silikat Mineralien	(0,4)	(0,3)	(0,4)	(0,4)	(0,2)	(0,3)
Total	(17,1)	(18,4)	*(106,2)*	(10,2)	*(30,3)*	(13,5)

Andererseits zeigen ΔM_{CaSO_4}, ΔM_{NaCl} und $\Delta M_{Silikatgestein}$ eine starke Korrelation unter sich, jedoch keine Korrelation zu den entsprechenden ($\Delta\bar{Q}/\Delta A$). Dieses unterschiedliche Verhalten von $CaSO_4$ zu den anderen Mineralien kann mit Hilfe des folgenden Modells erklärt werden.

Sickert durch eine Sedimentsäule der Länge z und dem Querschnitt eins Wasser mit konstanter Geschwindigkeit v, so beträgt die ausgewaschene Salzmenge pro Zeiteinheit:

$$M = v \cdot (C_a - C_e) \tag{5}$$

wobei C_e die in die Sedimentsäule fließende Salzkonzentration und C_a die aus der Sedimentsäule fließende Salzkonzentration ist. Die Auflösungsrate J des Salzes kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$J = K \cdot S \cdot D \cdot (C_{eq} - C) \tag{6}$$

mit

K = von der Geometrie abhängiger Proportionalitätsfaktor

S = Totale Oberfläche der Salzkörner, die, pro Volumeneinheit des Sedimentes, in direktem Kontakt mit dem Wasser steht

D = Diffusionskoeffizient des Salzes in der ruhenden Lösungsmittelschicht um die Salzkörner herum

C_{eq} = Löslichkeitskonzentration des Salzes im Gleichgewicht

Wird der Transport durch Eddy-Diffusion des gelösten Salzes in der Wasserströmung vernachlässigt, so kann für den Steady-State die folgende partielle Differentialgleichung aufgestellt werden:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = v \cdot \frac{\delta C}{\delta x} + K \cdot S \cdot D \cdot (C_{eq} - C) = 0 \tag{7}$$

mit

$\frac{\delta C}{\delta t}$ = partielle Ableitung von C (t, x) bezüglich der Zeit t (im Steady-State ist $\delta C/\delta t = 0$)

$\frac{\delta C}{\delta x}$ = partielle Ableitung von C (t, x) bezüglich des Ortes x

Die Integration dieser Differentialgleichung für die Randbedingungen:

$$x = 0 \qquad C = C_e = 0$$

und

$$x = z \qquad C = C_a$$

ergibt:

$$C_a = C_{eq} \cdot (1 - e^{-K \cdot S \cdot D \cdot z/v}) \tag{8}$$

und damit:

$$M = v \cdot C_a = v \cdot C_{eq} \cdot (1 - e^{-K \cdot S \cdot D \cdot z/v}) \tag{9}$$

Für $S \rightarrow \infty$ reduziert sich die Gleichung (9) zu $M \rightarrow v \cdot C_{eq}$. Da C_{eq} eine Konstante ist, ändert ΔM proportional mit v und ($\Delta \bar{Q}/\Delta A$). Dies entspricht dem Verhalten von $\Delta M_{Karbonatgestein}$. Falls S endlich und abhängig vom Einzugsgebiet ist, ändern sich auch die ΔM_i entsprechend. Dies ist der Fall für ΔM_{CaSO_4}, ΔM_{NaCl} und $\Delta M_{Silikatgestein}$.

Bei der chemischen Verwitterung von Mineralien bilden die Verwitterungsprodukte sehr oft einen festen Überzug auf dem Mineral. So wird z. B. bei der Verwitterung von K-Feldspat ein Überzug aus $Al(OH)_3$ und Kaolinit gebildet. Die Diffusion der K^+- und H^+-Ionen durch die von $Al(OH)_3$ und Kaolinit gebildete Schicht kann dadurch erklärt werden, daß die in den Gleichungen (6) bis (9) vorkommende Größe D als „umgekehrter" Diffusionskoeffizient aufgefaßt wird (*Wollast* [20]). Der Diffusionskoeffizient von Ionen in festen Stoffen ist extrem klein (in der Größenordnung von $10^{-14}\,cm^2 \cdot sec^{-1}$) verglichen mit demjenigen in flüssigen Stoffen ($\sim 10^{-5}\,cm^2 \cdot sec^{-1}$). Aus diesem Grund kann die Gleichung (9) mit Hilfe einer Reihenentwicklung, und unter Vernachlässigung aller Glieder, die größer als 1. Ordnung sind, auf

$$M = C_{eq} \cdot K \cdot S \cdot D \cdot z \tag{10}$$

reduziert werden.

Aus den Tabellen 10 und 11 geht hervor, daß die ΔM_K's für alle Einzugsgebiete des Rheins (mit Ausnahme derjenigen mit hohem Kochsalzeintrag) ziemlich konstant sind. Diese Beobachtung ist auf die relativ homogene Verteilung der K-haltigen Silikat-Mineralien zurückzuführen. Das ebenfalls in der Tabelle 11 aufgeführte $CaCl_2$ ist wahrscheinlich durch zivilisatorische Einflüsse bedingt. $\Delta M_{NH_4^+}$ und $\Delta M_{NO_3^-}$ nehmen von Stein am Rhein bis Lobith stetig zu. Unter der Annahme, daß der NH_4^+- und der NO_3^- -Beitrag des Regenwassers im gesamten Einzugsgebiet des Rheins ungefähr 0,004 $mmol \cdot cm^2 \cdot Jahr^{-1}$ (*Zuber* [2]) beträgt, stellt die Differenz von 0,009 Millimol NH_4^+ und NO_3^- pro Quadrat-

centimeter und Jahr den zivilisatorischen Eintrag dieser chemischen Stoffe dar. $\Delta M_{PO_4^{3-}}$ liegt im Mittel um 3×10^{-4} mmol · cm^{-2} · $Jahr^{-1}$, dieser Wert liegt ungefähr eine Zehnerpotenz höher als der Weltdurchschnitt (Tabelle 10). Auch hier stammt der größte PO_4^{3-}-Anteil aus dem zivilisatorischen Eintrag. Die totale chemische Auflösungsgeschwindigkeit in den einzelnen Einzugsgebieten (ΔM_{CaSO_4} + ΔM_{NaCl} + $\Delta M_{Karbonatgestein}$ + die aus Silikat-Mineralien freigesetzten Kationen), welche in der Tabelle 11 zusammengestellt sind, lassen sich auch aus ΔM_i — $^1/_2 \cdot \Delta M_{HCO_3^-}$ abschätzen, da der größte Teil des HCO_3^- im Rhein aus den Produkten der chemischen Verwitterung von karbonathaltigem Gestein stammt. ($CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + HCO_3^-$).

Die totale chemische Auflösungsgeschwindigkeit im alpinen Einzugsgebiet und in den Einzugsgebieten unterhalb des Bodensees unterscheiden sich kaum voneinander (mit Ausnahme des zivilisatorischen Eintrages bei Seltz), die mechanischen Erosionsraten in den entsprechenden Einzugsgebieten sind jedoch untereinander sehr verschieden. Nach *Hinrich* [21] beträgt die mechanische Erosionsrate im alpinen Einzugsgebiet des Rheins etwa 115 mg · cm^{-2} · $Jahr^{-1}$ (eingeschlossen 25 % Karbonat, *Meybeck* [1]), während die mechanische Erosionsrate in den Einzugsgebieten unterhalb des Bodensees nur noch etwa 3,2 mg · cm^{-2} · $Jahr^{-1}$ beträgt (inklusive 10 % karbonathaltigen Gesteins und 20 % getrockneten organischen Materials).

Schlußfolgerungen

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß die chemische Zusammensetzung des Rheinwassers von den folgenden Faktoren (ihrer Wichtigkeit nach geordnet) abhängt:

1. der Auflösung von $CaSO_4$ (Anhydrit), Kochsalz und karbonathaltigem Gestein
2. den zivilisatorischen Einträgen (z. B. Salzeinträge aus den französischen Minen) sowie den Einträgen von Dünger und Abwässer, die große Anteile an NH_4^+, NO_3^- und PO_4^{3-} aufweisen
3. der chemischen Verwitterung der Silikat-Mineralien
4. dem Regen (NH_4^+ und NO_3^-)

sowie der nachfolgenden Änderung durch

1. die Pufferung von $[Ca^{2+}]$ und $[HCO_3^-]$ durch Kalzit
2. die jahreszeitlich bedingte biologische Aufnahme und Abgabe von SO_4^{2-} und NO_3^-, und dem Abbau von NH_4^+ (und zu einem kleinen Teil von HS^-) durch Mikroorganismen
3. die Bildung von Chlorit und Hydroxyapatit, sowie durch Ionen-Austauschprozesse mit suspendierten Tonmineralien.

Die totalen chemischen Auflösungsgeschwindigkeiten sind in allen Einzugsgebieten des Rheins ungefähr gleich (zwischen 10 — 30 mg $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ Jahr^{-1} und im Mittel etwa 18 mg $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ Jahr^{-1}). Diese Werte sind ungefähr 3 bis 10 mal größer als die Weltdurchschnittswerte. Die mechanische Erosionsrate des alpinen Rheins ist sehr hoch ($\sim$115 mg $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ Jahr^{-1}) im Vergleich zu derjenigen unterhalb des Bodensees von nur ungefähr 3,2 mg $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ Jahr^{-1}. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß praktisch das gesamte im Rhein mitgeführte Material im Bodensee sedimentiert. Vergleichsweise liegt die mittlere mechanische Erosionsrate für Europa bei ungefähr 2,7 mg $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ Jahr^{-1}, während sie für Nordamerika etwa 9 mg $\cdot$ cm^{-2} $\cdot$ Jahr^{-1} beträgt.

Literatur

[1] Meybeck, M.: Bilan Hydrochimique et Geochimique du Lac Léman, Ph. D. Thesis, University of Paris (1970).

[2] Zuber, R.: Pflanzennährstoffe aus der Atmosphäre, Mitt. Lebens. Hyz. Bern *53*, 499—507 (1962).

[3] Überla, K.: Faktorenanalyse, Springer-Verlag, Berlin 1971.

[4] Hitchon, B., Billings, G. K. and Klovan, J. E.: Geochemistry and Origin of Formation Waters in the Western Canada Sedimentary Basin — III Factors Controlling Chemical Composition, Geochim. et Cosmochim. Acta *35*, 567—598 (1971).

[5] Spencer, D. W.: Factor Analysis, Woods Hole Oceanographic Institution, Ref. 66 — 39 (1966).

[6] Spencer, D. W.: Factors Affecting Element Distributions in a Silurian Graptolite Band, Chem. Geol. *1*, 221—249 (1966).

[7] Spencer, D. W.: Factor Analysis II: A Description of the Application of Oblique Solutions, Woods Hole Oceanographic Institution, Ref. 67—59 (1967).

[8] Cameron, E. M.: A Computer Program for Factor Analysis of Geochemical and Other Data, Geol. Surv. Can. Paper, Ref. 67—34 (1957).

[9] Robie, R. A. and Waldbaum D. R.: Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 °K (25.0 °C) and One Atmosphere (1.013 Bars) Pressure and at Higher Temperatures, Geol. Surv. Bulletin 1259, p. 256 (1968).

[10] Stumm, W. and Morgan, J. J.: Aquatic Chemistry, John Wiley and Sons Inc. (New York, 1970), p. 583.

[11] Garrels, R. M. and Mackenzie, F. T.: Evolution of Sedimentary Rocks, Norton and Com. Inc. (New York, 1971), p. 397.

[12] Hsu, K. J.: Solubility of Dolomite and Composition of Florida Ground Waters, J. of Hydrology *1*, 288—310 (1963).

[13] Bird, G. W. and Anderson, G. M.: The Free Energy of Formation of Magnesian Cordierite and Phlogopite, Am. J. Sci. *273*, 84—91 (1973).

[14] Christ, C. L., Hostetler, P. B. and Siebert R. M.: Studies on the System MgO — SiO_2 — CO_2 — H_2O (III) : The Activity — Product Constant of Sepiolite, Am. J. Sci. *273*, 63—83 (1973).

[15] Manheim, F. T. and Sayles, F. L.: Composition and Origin of Interstitial Waters of Marine Sediments Based on Deep Sea Drill Cores, (in press in The Sea, vol. *5*, 1973).

[16] Helgeson, H. C., Garrels, R. M. and Mackenzie F. T.: Evaluation of Irreversible Reactions in Geochemical Processes Involving Minerals and Aqueous Solutions — II, Geochim. et Cosmochim. Acta *33*, 455—481 (1969).

[17] Stumm, W. and Leckie, J. O.: Phosphate Exchange with Sediments; its Role in the Productivity of Surface Waters, The Proceedings of the 5th Internat. Water Poll. Research Conf. July — August 1970, III-26/1 to 26/16, Pergamon Press (1971).

[18] Kramer, J. R.: Seawater: Saturation with Apatites and Carbonates, Sci. *146*, 637 — 638 (1964).

[19] Livingstone, D. A.: Chemical Composition of Rivers and Lakes, (Fleischer, Michael, ed.), Data of Geochemistry: U. S. Geol. Survey Prof. Paper *440*, Chap. G, p. G1 — G64 (1963).

[20] Wollast, R.: Kinetics of the Alteration of K-feldspar in Buffered Solutions at Low Temperature, Geochim. et Cosmochim. Acta *31*, 635—648 (1967).

[21] Hinrich, H.: Schwebstoffgehalt und Schwebstofffracht der Haupt- und einiger Nebenflüsse in der Bundesrepublik Deutschland, Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen *5*, 113—129 (1971).