

Markus Hirschfeld: Isotope and hydrochemistry of the Rhine system: Seasonal variations as a consequence of dynamic processes of the carbon and water cycle. 2003

Der Rhein entwässert sowohl die alpinen Hochgebirgsregionen Österreichs und der Schweiz, als auch die Mittelgebirgslandschaften Deutschlands und Frankreichs sowie das niederländisch-nordwestdeutsche Tiefland. Aufgrund der vergleichsweise hohen Niederschlagswahrscheinlichkeit in den Alpen steuert das alpine Rheinsystem (Rhein-Aare-Gebiet) trotz eines Flächenanteils von nur 25 % gut die Hälfte des Wassers bei, welches letztendlich über den Niederrhein in die Nordsee abfließt. Da für die alpine Region im Verlauf des Frühjahrs mit der einsetzenden Schneeschmelze häufig auch ein Niederschlagsmaximum registriert wird, nimmt dessen Bedeutung für die Abflussentwicklung des Rheins während des Sommers erheblich zu. Mosel, Main, Neckar und Lahn regulieren dagegen hauptsächlich den Abfluss des nicht-alpinen Einzugsgebietes. Hier können Abflussmaxima während des Winters beobachtet werden, wenn als Folge langfristiger Starkregen-Ereignisse der Oberflächenabfluss in den entsprechenden Einzugsgebieten erheblich ansteigt. Die alpinen Zuflüsse des Rheinsystems gelangen in den Einfluss der glazialen, nivalen und pluvialen Klimazone. Faktoren, wie das übersteilte Relief und die nur lückenhafte Bodenbedeckung führen dazu, dass Niederschlagswasser zu einem hohen Prozentsatz oberflächlich abfließen. Die Einzugsgebiete nicht-alpiner Nebenflüsse befinden sich dagegen meist in der pluvial dominierten Klimazone. Das Grundwasserdargebot ist gegenüber der alpinen Regionen erheblich höher, der oberflächennahe Abfluss steigt nur während langfristiger Regenperioden deutlich an. Ziel der hier vorgestellten Studie ist es, die Zusammenhänge zwischen der Abflussentwicklung des Rheinsystems und den charakteristischen hydrochemischen Merkmalen des alpinen und nicht-alpinen Einzugsgebietes, sowie die hydrochemischen Auswirkungen für den Niederrhein, welcher letztendlich beide Bereiche entwässert, darzustellen. Hierzu wurden Oberflächenwässer des oberen Niederrheins, des Bodensees samt alpinem Einzugsgebiet und der unteren Mosel auf deren $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse, Haupt- und Spurenelement-Konzentrationen und insbesondere der Konzentration und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopie des gelösten anorganischen Kohlenstoffs hin analysiert. Das Bodensee-System und die untere Mosel wurden ausgewählt, da sie die Abflussentwicklung des alpinen, bzw. nicht-alpinen Rheinsystems erheblich mitbestimmen. Für den Bodensee und dessen alpine Zuflüsse (Alpenrhein und Bregenzer Ache) konnten ^{18}O -Werte registriert werden, die im Vergleich zur unteren Mosel um mehr als 3° niedriger sind. Der Alpenrhein, der neben der Aare die hochalpinen Regionen des Rheinsystems entwässert, zeichnet sich durch besonders niedrige (^{18}O -Werte kleiner $-13,5^\circ$) aus. Über den Niederrhein werden während eines Jahres ca. $30 \cdot 10^6$ t an gelösten Bestandteilen in die Nordsee transportiert. Die Mosel steuert hierbei mit ca. 20 %, das Bodensee-System mit etwas weniger als 10 % dazu bei. Trotz ähnlich hoher Abflussraten gelangen über die Mosel über anthropogene Eintragspfade bedeutend mehr umweltrelevante Elemente (Na, Cl, Spurenelemente) in den Rhein als über den Bodensee. In allen analysierten Wässern gehören Kalzium und Hydrogencarbonat zu den dominierenden Ionen, weshalb man der Karbonatverwitterung als geogenen Eintragspfad im gesamten Einzugsgebiet einen sehr hohen Stellenwert einräumen muss. Da in den Böden des Mosel-Einzugsgebietes große Mengen an biogenem CO_2 für die Karbonatverwitterung bereitgestellt werden, variieren die (^{13}C -Werte des gelösten anorganischen Kohlenstoffs in der Mosel zwischen -12 und -13°). Nur während des Sommers verlagert sich das Isotopenverhältnis des residualen Kohlenstoffs im Zuge der gesteigerten Bioproduktivität zu Gunsten des ^{13}C . Die ($^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte der alpinen Zuflüsse des Bodensees liegen grundsätzlich über -8° , da sich Fluss-, bzw. Schmelzwässer in den Hochgebirgsregionen des Einzugsgebietes nahezu im isotopischen Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CO_2 befinden. In den oberflächennahen Wasserschichten des Bodensees wird ein Teil des gelösten Kohlenstoffs über die Primärproduktion biologisch fixiert. Hier lassen sich während des Sommers als Resultat der hohen Photosynthese-Rate ($^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Werte bis -5°) nachweisen. Die vorliegende Studie zeigt auf, dass hydrochemische Variationen des Rheins in verstärkter Form dann auftreten, wenn hinsichtlich der Abflussentwicklung jeweils eines der Teil-Einzugsgebiete gegenüber dem anderen an Bedeutung gewinnt. Während des Winters, wenn nicht-alpine Nebenflüsse

in hohem Maße zur Abflussentwicklung des Rheins beisteuern, können für den oberen Niederrhein hohe ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte, sowie hohe HCO_3^- -Konzentrationen und niedrige ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte registriert werden. Im Sommer, wenn die Abflussentwicklung des Rheins über das alpine Einzugsgebiet gesteuert wird, sind die ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Werte und die HCO_3^- -Konzentrationen des Rheinwassers entsprechend niedriger, die ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Werte dagegen höher.

The Rhine is among the largest river systems of Europe. It drains parts of the Swiss and Austrian Alps as well as the French and German variscian mountain belt (Black Forest, Vogeses, Rhenish Massiv, etc.) and the lowland of northwest Germany and the Netherlands. Alpine water contributes nearly half of the total discharge of the lower Rhine, even though the alpine system covers only 25 % of the catchment area. During summer months alpine discharge exceeds the contribution from non-alpine catchment areas while the latter dominate fall to spring discharge via the tributaries Mosel, Main, Neckar and Lahn. This annual pattern is caused by alpine snowmelt during summer, and high amounts of precipitation in the non- alpine catchment area during winter.

Alpine tributaries are influenced by glacial, nival and pluvial climate zones, while non-alpine tributaries are usually controlled by pluvial, occasionally also nival climate conditions. Due to a steep relief and sparse soil cover, surface runoff often dominates groundwater runoff in the alpine regions. The non-alpine catchment area is dominated by groundwater. Only long-lasting rain periods lead to an increase in surface runoff.

The aim of this study was to decipher the relationship between the discharge development of the Rhine system and the hydrochemical characteristics of the alpine and non-alpine catchment areas.

Additionally, the hydrochemical pattern of the Lower Rhine was evaluated. Surface waters of the upper Lower Rhine, Lake Constance, its main tributaries and the Lower Mosel were analysed for $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -ratios, the major and trace element content and the concentration and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -ratio of the dissolved inorganic carbon. The latter two were selected, because they considerably affect the alpine and non-alpine discharge evolution.

Compared to the Mosel, the oxygen isotope ratios of Lake Constance and its main tributaries (Alpine Rhine and Bregenzer Ache) are more than 3 ‰ lighter. The Alpine Rhine shows ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ values of less than -13.5 ‰. The annual amount of total dissolved solids of the Lower Rhine River is approximately $30 \cdot 10^6$ t. 20 % are supplied by the Mosel River and less than 10 % by Lake Constance. Most of the anthropogenic pollutants (Na, Cl, trace elements) reaches the Rhine via the Mosel. Both, Lake Constance and the Lower Mosel are characterized by high Ca^{2+} and HCO_3^- -concentrations. Weathering of carbonate rocks therefore controls the aquatic carbon budget of both systems. The ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ values of the Mosel vary between -12 and -13 ‰ caused by interactions between carbonates and CO_2 from the biogenic soil fraction. Only in summer, when aquatic photosynthesis is intense, the residual carbon is enriched in ^{13}C . The Alpine Rhine and the Bregenzer Ache reach ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ values of more than -8 ‰, because alpine surface waters are usually in isotopic equilibrium with atmospheric CO_2 . As a result of the increase in primary production during summer, the residual dissolved inorganic carbon of Lake Constance becomes depleted in ^{12}C .

This study documents an annual hydrochemical pattern for the Rhine river which is controlled by seasonal discharge fluctuations from different tributaries of the alpine and non alpine catchment areas. During winter, when non alpine tributaries mainly influence the discharge evolution of the Rhine River, the Lower Rhine is characterized by relatively high ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and HCO_3^- - values and low ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios. On the other hand, during summer, the strong influence of alpine tributaries results in lower ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and HCO_3^- - values and higher ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ values.