



JKI



.....**Dissertationen**

Friedhart Knolle

Institut für Pfl anzenbau und Bodenkunde

Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uran
in deutschen Mineral- und Leitungswässern

Kontakt:
Dr.Friedhart Knolle
Grummetwiese 16
38640 Goslar

Die Schriftenreihe „Dissertationen aus dem Julius Kühn-Institut“ veröffentlicht Doktorarbeiten, die in enger Zusammenarbeit mit Universitäten an Instituten des Julius Kühn-Instituts entstanden sind.

Der Vertrieb dieser Monographien erfolgt über den Buchhandel (Nachweis im Verzeichnis lieferbarer Bücher - VLB) und OPEN ACCESS im Internetangebot www.jki.bund.de Bereich Veröffentlichungen.

Wir unterstützen den offenen Zugang zu wissenschaftlichem Wissen.
Die Dissertationen aus dem Julius Kühn-Institut erscheinen daher OPEN ACCESS.
Alle Ausgaben stehen kostenfrei im Internet zur Verfügung:
<http://www.jki.bund.de> Bereich Veröffentlichungen

We advocate open access to scientific knowledge. Dissertations from the Julius Kühn-Institut are therefore published open access. All issues are available free of charge under <http://www.jki.bund.de> (see Publications).

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation
In der Deutschen Nationalbibliografie: detaillierte bibliografische
Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN 978-3-930037-52-0

Herausgeber / Editor

Julius Kühn-Institut, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Quedlinburg, Deutschland
Julius Kühn-Institut, Federal Research Centre for Cultivated Plants, Quedlinburg, Germany

© Julius Kühn-Institut, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen sowie der genannten Universität, 2009.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersendung, des Nachdrucks, des Vortrages, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf fotomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

**Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uran
in deutschen Mineral- und Leitungswässern**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Friedhart Knolle
aus Goslar

1. Referent

2. Referent

eingereicht am:

mündliche Prüfung (Disputation) am:

apl. Professor Dr. Dr. Ewald Schnug

apl. Professor Dr. Ulrich Engelhardt

11.06.2008

14.08.2008

Druckjahr 2008, Online-Publikation 2009

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an apl. Prof. Dr. Dr. Ewald Schnug vom Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius Kühn-Instituts, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Braunschweig (JKI-PB), der das Thema vergab und durch seine Inspiration und ständige thematische Unterstützung die Arbeit jederzeit voranbrachte.

Eine große Unterstützung während der gesamten Zeit der Bearbeitung war Prof. Dr. Silvia Haneklaus, der ich ebenfalls sehr zu Dank verpflichtet bin. Stets wertvolle Hilfe in Sachen Datenbank und Kartographie bekam ich weiterhin von Dr. Kerstin Panten, ohne deren aktive Hilfe zahlreiche EDV-technische Fragen kaum zu lösen gewesen wären. Darüber hinaus haben mir auch alle anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Instituts für Pflanzenbau und Bodenkunde stets kollegiale Unterstützung angedeihen lassen. Allen gebührt ein großer Dank dafür.

Dr. Eckart H. Walcher, Waldsassen-Kondrau, Dr. Manfred Kupetz, Cottbus, Dr. Manfred Birke, BGR, und Dr. Rainer Schulz, Wernigerode, danke ich für die instruktiven geologischen Diskussionen.

Ohne meine Eltern, die mich stets in Richtung Promotion unterstützten, und meine Frau und Familie, die immer die nötige Geduld aufbrachten und mir kreativen Freiraum verschafften, wäre die Arbeit sicherlich ebenfalls nicht zustande gekommen.

Ein spezieller Dank sei Peter Kamin, Goslar, ausgesprochen. Ohne seine Vermittlung wäre mein Kontakt zum Institut kaum hergestellt worden.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	9
1.1 Historische und rezente Nutzung von Mineralquellen und Mineralwässern	9
1.2 Die Entwicklung der modernen Balneogeologie	12
1.3 Uran in der Umwelt	15
1.4 Urangelhalte in Trink- und Mineralwässern – Stand der Forschung	20
1.5 Ziel der vorliegenden Arbeit	27
2 Material und Methoden	29
2.1 Herkunft der Proben	29
2.2 Uran- und Mineralstoffanalysen	31
2.3 Qualitätssicherung der Urananalysen	34
2.4 Geokodierung und Datenverschneidung	36
2.5 Originaldaten und statistische Methoden	38
3 Elementkonzentrationen in Mineral- und Leitungswässern unterschiedlicher Herkunft	39
3.1 Vergleich der Mineral- und Leitungswasseranalysen	39
3.2 Beziehungen zwischen dem Gehalt an Uran und anderen Elementen in deutschen Mineral- und Leitungswässern	44
3.3 Hauptkomponentenanalyse der Konzentrationen chemischer Elemente in deutschen Mineralwässern	47
3.4 Schätzung des Urangelhaltes deutscher Mineral- und Leitungswässer aus den Konzentrationen chemischer Elemente	52
4 Urangelhalte deutscher Mineral- und Leitungswässer im geologischen Vergleich	56
4.1 Vorkommen und räumliche Verteilung der Mineralwässer im regionalen hydrogeologischen und oberflächengeochemischen Rahmen	56
4.1.1 Vorbemerkung	56
4.1.2 Regionale Übersicht der Urangelhalte in deutschen Mineralwässern	57
4.1.3 Hydrogeologische Region „Küste“	57
4.1.4 Hydrogeologische Region „Flachland und Lockergesteinsregion“	59
4.1.5 Hydrogeologische Region „Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen“	61
4.1.6 Hydrogeologische Region „Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen“	70

4.1.7 Hydrogeologische Region „Deutsche Alpen und Voralpen“	71
4.1.8 Zusammenfassende Einschätzung der hydrogeologischen Einflüsse auf den Urangehalt in Mineralwässern	73
4.2 Vorkommen, räumliche Verteilung und Herkunft von Urangehalten in deutschen Mineralwässern im geologischen Rahmen	74
4.2.1 Zugänglichkeit der geologischen Daten	74
4.2.2 Zur Geologie der Mineralwasserbrunnen mit Urankonzentrationen > 2 µg/L	74
4.3 Ergänzende Untersuchung von Leitungswässern	100
5 Beziehungen zwischen dem Urangehalt und der Radioaktivität von Mineralwässern	105
5.1 Nutzung von radioaktiven Thermal- und Mineralwässern	105
5.2 Uran, Radium, Thorium und Gesamtlösungsinhalt in Bezug zur Radioaktivität von Mineralwässern	106
5.3 Beziehungen zwischen Gesamtlösungsinhalt und Radioaktivität	109
6 Diskussion	112
6.1 Zusammenhänge zwischen Urangehalt und anderen Lösungsinhalten von Mineralwässern im Vergleich zu ausgewählten Leitungswässern	112
6.2 Vorkommen von Uran in deutschen Mineralwässern im internationalen Vergleich	115
6.3 Geogene Herkunft und Urangehalt von deutschen Mineralwässern	116
6.4 Zur Frage möglicher anthropogener Herkünfte von Uran in Grund- und Mineralwässern	122
6.5 Gesundheitliche Aspekte erhöhter Urangehalte im Mineralwasser	125
6.6 Schlussfolgerungen	127
7 Zusammenfassung und Summary	132
8 Literatur	137
9 Anhang	157
9.1 Originaldaten	157
9.2 Haftungsausschluss	157
Tab. A 1: Deskriptive Statistiken der Mineralwasserdatei „MinWa_Knolle.sav“	158
Tab. A 2: Deskriptive Statistiken der Leitungswasserdatei „LeiWa_Knolle.sav“	160
Lebenslauf	161

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Pro-Kopf-Mineralwasserverbrauch in Deutschland, nach Schnug & Lindemann (2006) mit neuesten Daten für 2007 aus IDM (2008)	11
Abb. 2: Absatzentwicklung deutscher Mineralwässer 1990 - 2007, nach IDM (2008)	12
Abb. 3a: ^{238}U -Zerfallsreihe. Nach Hydroisotop (2007)	16
Abb. 3b: ^{235}U -Zerfallsreihe. Nach Hydroisotop (2007)	16
Abb. 4: Natürlicher U-Kreislauf nach Boyle (1982), verändert	17
Abb. 5: Auswahl der im Labor FAL-PB analysierten Mineralwässer	29
Abb. 6: Leitungswasser-Probenahme mittels einer frisch entleerten 500 ml-Coca Cola light-Flasche	30
Abb. 7: Leitungswasser-Proben im Labor FAL-PB	31
Abb. 8: ICP-QMS-Analytik im Labor FAL-PB	32
Abb. 9: Analysenvergleiche für U in Mineralwässern	35
Abb. 10a: Übersichtskarte der Brunnenstandorte, von denen Analysewerte in die vorliegende Untersuchung einfließen	36
Abb. 10b: Probenahmestellen für Leitungswässer und regionale Bevölkerungsdichte in Deutschland	37
Abb. 11: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über $2\ \mu\text{g/L}$ U in den Hydrogeologischen Regionen Deutschlands, Maßstab 1:1.000.000	58
Abb. 12: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über $2\ \mu\text{g/L}$ U in den Hydrogeologischen Regionen Norddeutschlands, Maßstab 1:1.000.000, Teilblatt Norddeutschland	63
Abb. 13: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über $2\ \mu\text{g/L}$ U in den Hydrogeologischen Regionen Süddeutschlands, Maßstab 1:1.000.000	67
Abb. 14a: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über $2\ \mu\text{g/L}$ U in der Geologischen Karte Deutschlands, Maßstab 1:1.000.000	75
Abb. 14b: Legende zu den geologischen Karten der Abb. 14 - 16, Teil 1, vereinfacht nach Toloczyki et al. (1993)	76
Abb. 14c: Legende zu den geologischen Karten der Abb. 14 - 16, Teil 2, vereinfacht nach Toloczyki et al. (1993)	77
Abb. 15: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über $2\ \mu\text{g/L}$ U in der Geologischen Karte Norddeutschlands, Maßstab 1:1.000.000	79
Abb. 16: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über $2\ \mu\text{g/L}$ U in der Geologischen Karte Süddeutschlands, Maßstab 1:1.000.000	93
Abb. 17: Beziehung zwischen ^{226}Ra (mBq/l) und Dosisleistung ($\mu\text{Sv/a}$)	108
Abb. 18: Beziehung zwischen Gesamtlösungsinhalt (mg/L) und Dosisleistung ($\mu\text{Sv/a}$)	109
Abb. 19: Beziehung zwischen Gesamtlösungsinhalt (mg/L) und ^{226}Ra (mBq/L)	110

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Übersicht mittlerer Urangelhalte ausgewählter Mineralwässer mit $n > 10$	27
Tab. 2: Mittlere Gehalte und Variationskoeffizienten chemischer Elemente in Mineral- und Leitungswässern deutscher Herkunft	40
Tab. 3: Verteilungsstatistiken der U-Gehalte deutscher und internationaler Mineralwässer sowie deutscher Leitungswässer	43
Tab. 4a: Korrelationen der Elementkonzentrationen Ag - K in deutschen Mineral- und Leitungswässern mit U	45
Tab. 4b: Korrelationen der Elementkonzentrationen La - Zr in deutschen Mineral- und Leitungswässern mit U	46
Tab. 5a: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte signifikant mit U korrelierender chemischer Elemente und des Gesamtlösungsinhaltes (TDS) in deutschen Mineralwässern	48
Tab. 5b: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte signifikant mit U korrelierender chemischer Elemente in deutschen Mineralwässern	49
Tab. 6a: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte chemischer Elemente in deutschen Mineralwässern mit an den Leitungswasserwasserdatensatz angepasster Variablenauswahl	49
Tab. 6b: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte chemischer Elemente in deutschen Leitungswässern mit an den Mineralwasserdatensatz angepasster Variablenauswahl	50
Tab. 7a: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte chemischer Elemente in deutschen Mineralwässern mit am Leitungswasserdatensatz orientierter Auswahl signifikant mit U korrelierter Variablen	50
Tab. 7b: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte chemischer Elemente in deutschen Leitungswässern mit am Mineralwasserdatensatz orientierter Auswahl signifikant mit U korrelierter Variablen	51
Tab. 8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Hauptkomponentenanalysen der Gehalte chemischer Elemente in deutschen Mineral- und Leitungswässern – Zuordnung von Variablen mit einer Ladung von $> 0,75$ zu Hauptkomponenten mit Eigenwert > 1	52
Tab. 9a: Mittelwerte der Konzentrationen der berücksichtigten Elemente, Probenumfang (n) und multiples Bestimmungsmaß (R^2) von vier Regressionsmodellen zur Schätzung des U-Gehaltes deutscher Mineralwässer aus dem Gehalt anderer chemischer Elemente	53
Tab. 9b: Regressionsgleichungen zur Abschätzung des U-Gehaltes in deutschen Mineralwässern aus deren Elementzusammensetzung	54
Tab. 10: Standardisierte Regressionskoeffizienten für die Regressionsgleichungen 1 - 4 und prozentualer Anteil der Elemente an der insgesamt durch die multiple Regressionsfunktion erklärten Variabilität der U-Gehalte deutscher Mineral- und Leitungswässer	55

Tab. 11: Korrelation von U, ²²⁶Ra, Gesamtlösungsinhalt (TDS), Dosisleistung und Th__107

Tab. 12: Vereinfachte stratigraphische Zuordnung der primären geogenen
U-Herkünfte der deutschen Mineralwässer mit > 2 µg/L U _____ 118

1 Einleitung

1.1 Historische und rezente Nutzung von Mineralquellen und Mineralwässern

Natürliche Mineralwasseraustritte werden vom Menschen seit der Steinzeit genutzt. Systematische Fassungen von Mineralquellen sind schon aus der Bronzezeit bekannt (z.B. Michel 1997, Neyses-Eiden 2004). Bereits Mediziner des alten Ägyptens und Arabiens nutzten die heilende Wirkung dieser Wässer. So ist denn auch die therapeutische Nutzung der U- und Th-haltigen Thermalquellen von Bath in England seit 800 v. Chr. nachgewiesen (McNulty 1991, George 1994). Für die Menschen hatten die Quellen, insbesondere kalte oder warme Mineralquellen mit real oder scheinbar heilender Wirkung, oft mythologische Bedeutung und galten in vielen Religionen als heilig. Sie wurden als Sitz der Götter oder aber als Zugang in die Welt der Götter angesehen. Die Tradition der Brunnen- und Quellopfer hat sich bis in die heutige Zeit gehalten. Kaum ein Tourist, der eine Münze in einen Brunnen wirft, ahnt allerdings, in welchem historischen Kontext er handelt. Auffällig ist der vielerorts enge Zusammenhang von Quellen, Quellheiligtümern und Kirchen.

Bis weit in das Mittelalter hinein wurden Quellen vorwiegend zum Baden und für Waschungen benutzt. Das profane Trinken von Quellwasser kam in Europa erst im 16. und 17. Jahrhundert auf (Burachovič 2002). Diese spirituelle Konnotation von Quellen und Quellwässern mit „gutem, reinigendem Wasser“ wirkt sich bis in das Mineralwassermarketing der heutigen Zeit aus (Pfleiderer 1998, Ort 2004).

Seit dem Ende des 19. Jahrhunderts wurde die therapeutische Anwendung von Mineralwässern weltweit populär. Trinkkuren kamen in Mode und das Wasser ging auch in größerem Umfang in den Export. Bald konnten die vorhandenen natürlichen Brunnen den Bedarf nicht mehr decken und ab Mitte des 19. Jahrhunderts wurden verstärkt Mineralwasser-Brunnenbohrungen abgeteuft. Damit erfolgten erstmals in größerem Umfang Eingriffe in die natürliche Hydraulik von bis zu diesem Zeitpunkt nur an der Erdoberfläche austretenden Wässern (Michel 1997, Eisenbach 2004).

Die steigende Mineralwasser-Nachfrage hatte bald organisatorische Folgen. 1883 wurde der "Verein der Kurorte- und Mineralquellen-Interessierten Deutschlands, Österreich-Ungarns und der Schweiz" gegründet, der sich u.a. mit der Nomenklatur der Mineralquellen befasste. 1904 erfolgte die Gründung des Verbandes Deutscher Mineralbrunnen (VDM 2008). Der jährliche Pro-Kopf-Verbrauch der Bevölkerung lag damals bei ca. einem Liter pro Jahr (Eisenbach 2004). Zu dieser Zeit unterschied man noch nicht zwischen Mineral- und Heilwässern.

Die „Bad Nauheimer Beschlüsse“ vom 25.9.1911 definierten erstmals den Begriff „Natürliches Mineralwasser“. Diese Definition war nötig geworden, weil „Marken-Missbrauch“ am Markt um sich griff (Michel 1997, Eisenbach 2004).

1934 sorgte die „Verordnung über Tafelwässer“ für Rechtssicherheit. In ihr waren die Termini „Natürliches Mineralwasser“, „Quellwasser“ und „Künstliches Mineralwasser“, das dem heutigen Tafelwasser entspricht, definiert. 1984 löste die noch heute gültige Mineral- und Tafelwasser-Verordnung die alte Verordnung über Tafelwässer ab – sie ist die nationale Umsetzung der europäischen Mineralwasser-Richtlinie (MTVO 2006).

Nach der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung muss natürliches Mineralwasser seinen Ursprung in unterirdischen, vor Verunreinigungen geschützten Wasservorkommen besitzen (MTVO 2006). Es wird aus einer oder mehreren natürlichen oder künstlich erschlossenen Quellen gefördert. Außerdem muss das Mineralwasser von natürlicher Reinheit sein. Es zeichnet sich durch seinen Gehalt an Mineralien aus, der zur Deckung des Mineralstoffbedarfs des Menschen beitragen kann. Die Mineral- und Tafelwasser-Verordnung schreibt vor, dass Mineralwasser in seiner Zusammensetzung, seiner Temperatur und seinen übrigen Merkmalen im Rahmen natürlicher Schwankungen konstant sein muss (MTVO 2006). Der Begriff „Verunreinigung“ wird nicht näher definiert – die MTVO versteht darunter die Summe sämtlicher vom Menschen künstlich in das Wasser eingebrachter Stoffe.

Heilwässer dienen demgegenüber therapeutischen Zwecken; sie müssen einen Gehalt an gelösten festen Mineralstoffen von mindestens 1000 mg/kg haben. Die Benennung als Heilwasser bedarf der amtlichen Anerkennung, denn es handelt es sich de jure um ein Arzneimittel im Sinne des Gesetzes über den Verkehr mit Arzneimitteln (AMG 2007). Die sog. Heilwasseranalyse, die mindestens alle 10 Jahre durchgeführt werden muss, dient als Grundlage für die Beurteilung der balneologischen Anwendung sowie der hydrogeologischen und quelltechnischen Verhältnisse (Deutscher Heilbäderverband e.V. & Deutscher Tourismusverband e.V. 2005). Heilwasser darf nur mit der Zulassung durch das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM) auf den Markt gebracht werden, d.h. Heilwässer müssen durch staatliche Anerkennung die allgemeinen Bedingungen des Arzneimittelgesetzes erfüllen. Der Zulassungsantrag muss u.a. ein analytisches, pharmakologisch-toxikologisches und klinisches Sachverständigengutachten enthalten. Darüber hinaus benötigen Heilbrunnen eine Herstellungserlaubnis zur Regelung innerbetrieblicher Voraussetzungen, z.B. Fachpersonal und Räumlichkeiten zur Abfüllung, Prüfung sowie Lagerung von Heilwasser (Deutsche Heilbrunnen 2008).

Aus hydrogeologischer Sicht gehören die Heilwässer ebenfalls zur Gruppe der für die menschliche Nutzung geeigneten und gewonnenen mineralisierten Tiefengrundwässer, d.h. „Mineralwässer“ (Carlé 1975, Michel 1997) – beide unterscheiden sich nur in Legal- bzw. Verordnungsdefinition und praktischer Anwendung. Aus diesem Grund wird in vorliegender Arbeit der Terminus „Mineralwasser“ als summarischer Oberbegriff für natürliche Mineral-, Tafel- und Heilwässer benutzt. Wo es zum Verständnis bzw. für die Schlussfolgerungen wichtig war, wird der Heilwassercharakter der untersuchten Wässer jeweils benannt.

Der häufig gebrauchte Begriff „Flaschenwässer“ ist in der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung nicht definiert; er wird allgemein summarisch für in Transportflaschen abgefüllte natürliche Mineral-, Quell- und Tafelwässer verwendet und stellt kein Qualitätskriterium dar.

Die Mineralwasserindustrie ist mit konjunkturell bedingten Schwankungen ständig gewachsen und setzt heute in Deutschland jährlich knapp 13 Mrd. Liter Wasser ab; der Pro-Kopf-Verbrauch von Mineralwässern liegt in Deutschland derzeit bei ca. 130 Liter pro Jahr (Verband Deutscher Mineralbrunnen 2008), siehe Abb. 1 und 2.

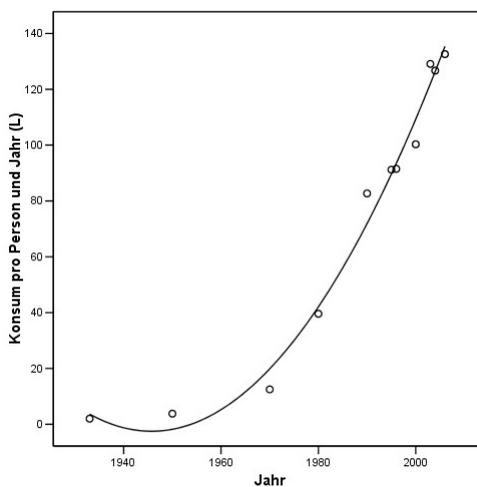


Abb. 1: Pro-Kopf-Mineralwasserverbrauch in Deutschland, nach Schnug & Lindemann (2006) mit neuesten Daten für 2007 aus IDM (2008)

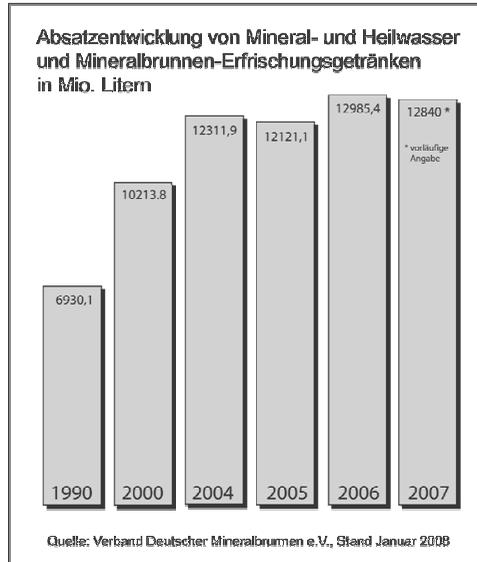


Abb. 2: Absatzentwicklung deutscher Mineralwässer 1990 - 2007, nach IDM (2008)

799 natürliche Mineralwässer sind mit Stand vom 15.9.2007 in der Bundesrepublik Deutschland amtlich anerkannt und auf dem Markt präsent. Zusätzlich sind 32 natürliche Mineralwässer aus Drittländern amtlich anerkannt (BVL 2007).

Der Mineralwasserkonsum liegt im aktuellen gesellschaftlichen Trend „Gesundheit“, denn diesem Wasser haftet das lukrative „Wellness-Image“ an (Ort 2004). Des weiteren ist ein Teil des Markterfolges der Mineralwässer in der zumeist irrigen Annahme vieler Verbraucher zu suchen, ihr Trinkwasser sei nicht „sicher“, während das aus dem tiefen Untergrund kommende Mineralwasser unbelastet und daher sauberer und gesünder sei.

1.2 Die Entwicklung der modernen Balneologie

Das älteste bekannte Lehrbuch der Hydrogeologie stammt von dem persischen Forscher Karadji und entstand um das Jahr 1000. Es beschäftigte sich u.a. bereits mit Geschmacksfragen des Wassers (Nadji 1972). Bereits für das 13. und 14. Jahrhundert wird berichtet, dass tibetische Forscher hydrogeologische Studien an Mineralwässern durchführten und diese sogar schon bestimmten geologischen Formationen zuordneten (Voigt 1990).

In Europa entwickelte sich die Disziplin der Balneogeologie angesichts der großen Bedeutung der Mineral- und Heilwässer für den Menschen vergleichsweise spät, obwohl grundlegende Fakten dieser Wissenschaft stets zum Grundwissen der Menschheit gehörten – bekannt ist das Zitat von Gaius Plinius Secundus (23/24 - 79 n.Chr.): „*Tales sunt aquae, qualis terra per quam fluunt*“ (Das Wasser ist so beschaffen wie der Untergrund, durch den es fließt).

Das Deutsche Bäderbuch (Himstedt et al. 1907) fasste erstmals reichsweit ca. 650 Analysen von Mineralwässern zusammen. Als Parameter wurden in der Regel neben den mineralwasserspezifischen Alkali- und Erdalkali-Elementen sowie Anionen von den Metallen nur Fe und Mn aufgeführt, daneben z.T. auch Spurenstoffe wie Al, Cu, Pb u.a., sofern nachgewiesen. Bereits dieser Band hatte mit den gleichen Schwächen der analytischen Datengrundlage zu kämpfen wie alle seine Nachfolgewerke, denn nicht jeder Bäder- und Brunnenbetrieb stellte seine Analysen zur Auswertung zur Verfügung.

Die Geologie des Deutschen Bäderbuches wurde von Keilhack bearbeitet, der wenige Jahre später sein bekanntes Lehrbuch der Grundwasser- und Quellkunde herausgab (Keilhack 1912).

Seit der interdisziplinären Arbeit von Delkeskamp (1908) zur Erforschung der Mineralquellen unter Berücksichtigung von Geologie und Wassergenese, Chemie und Physik, Systematik, Technik der Erschließung und Fassung, Quellenschutz, physiologischer Wirkungsforschung und Kur- und Badewesen war der Weg der Forschung vorgezeichnet. Seither widmete sich eine zunehmende Zahl von Wissenschaftlern diesem bis dato eher stiefmütterlich behandelten Gebiet.

Die geochemische Systematik der Mineralwässer war dabei stets ein Problem und ist es bis heute. Harassowitz (1931) formulierte es so: „*Nach Konzentration und Zusammensetzung sind Mineralwasser so mannigfaltig, daß eigentlich alle bisher vorliegenden Analysen voneinander verschieden sind. Große Schwierigkeiten bestehen, wenn man einzelne Wasser vergleichen und kennzeichnen will. Zudem weist jede gute Analyse so viel Ziffern auf, daß es schwer ist, sich ein klares Bild aus ihnen zu machen. Zweierlei erscheint als Problem: formelmäßige, abgekürzte Wiedergabe der Analysen und graphische Darstellung. Obgleich bis in die neueste Zeit in dieser Richtung schon verschiedenste Versuche unternommen worden sind, konnte bisher keiner als befriedigend anerkannt werden.*“

Das bisher unerreichte Standardkompendium der mitteleuropäischen Mineral- und Thermalwässer schrieb Carlé (1975). 2200 Wässer wurden von ihm nach über zwanzigjähriger Recherche aus hydrochemischer Sicht textlich und kartographisch zusammenfassend dargestellt und im geologischen Rahmen genetisch interpretiert. Michel (1973) prägte den Begriff „Balneogeologie“, zu dem er 1997 seine noch heute weitgehend gültige „Allgemeine Balneogeologie“ schrieb, die ausdrücklich auf Carlé (1975) aufbaut und bis dato die modernste zusammenfassende Darstellung des Themas in deutscher Sprache ist. Zötl & Goldbrunner (1993) ergänzten diese Reihe der Monographien um die Darstellung der Mineralwässer Österreichs.

Die genannten Werke unterscheiden die Mineral- und Thermalwässer nach dem klassischen mineralwasserkundlichen Ansatz mittels Wassertypen in Arsenwässer, Chloridwässer, Jodwässer, Sulfatwässer, Hydrogenkarbonatwässer, Natrium-Sulfatwässer, radioaktive Wässer, Schwefelwässer, Säuerlinge, Solewässer und Thermalwässer mit ihren Kombinationen und Untertypen und den Nebenbestandteilen bzw. Spurenstoffen As, B, Ba, Be, Br, Cd, Cu, Co, F, Fe, I, K, Li, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Rn, Se, SiO₂, Sr, V und Zn sowie den weiteren in den jeweils gültigen Verordnungen und Normen genannten Nebenbestandteilen.

Das in Spuren in praktisch allen Wässern vorkommende Element U wird in den genannten Standardwerken jeweils im Rahmen der Darstellung der radioaktiven Wässer diskutiert. Carlé (1975) untersuchte mögliche geologische U-Quellen und beschreibt die radioaktiven Wässer folgender Regionen bzw. Einzelbrunnen kartographisch: Alpen, Baden-Baden, Bad Kreuznach, Erzgebirge, Fichtelgebirge, Heidelberg, Höxter, Münster am Stein, Ronneburg, Saalfeld, Sudeten und Vogesen. Für das isoliert liegende Mineralwasservorkommen von Höxter an der Weser (radonhaltiger Sol-Säuerling) nennt Carlé eine wahrscheinliche Herkunft der Radioaktivität aus einer U-Mineralseife im Buntsandstein (Carlé 1975). Michel (1997) diskutiert die wichtigsten U-haltigen Mineral- und Thermalwässer Deutschlands, Österreichs und Großbritanniens; einer der bestuntersuchten Fälle ist das Thermalwasservorkommen von Bath westlich London, dessen U-Gehalt auf die dortigen Oldred-Sandsteine zurückgeführt werden kann. Zötl & Goldbrunner (1993) bezogen in ihre Darstellung der österreichischen Mineralwässer auch die geologischen Grundlagen und eine Bestandsaufnahme der Spurenelemente einschließlich der Radionuklide ein.

Eine kritische Bewertung von U als Spurenelement in Mineralwässern wurde von Carlé (1975), Michel (1997) und Zötl & Goldbrunner (1993) nicht vorgenommen.

1.3 Uran in der Umwelt

Das radioaktive und chemotoxische Schwermetall U ist ein lithophiles Element der Actiniden-Reihe und ubiquitär in der Umwelt vorhanden. Das natürlich vorwiegend tetravalente oder hexavalente Element verhält sich geochemisch ähnlich wie Th und ist in Wasser unter normalen Umweltbedingungen praktisch unlöslich. Sechswertiges U ist unter oxidierenden Bedingungen, aber auch im Bereich neutraler pH-Werte gut löslich, weil es stabile Komplexe wie z.B. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ bildet, die in der Hydrosphäre ubiquitär vorkommen (Merkel 2002, Merkel et al. 2002). Im sauren und basischen Milieu erhöht sich die U-Löslichkeit. Solange Sauerstoff im aquatischen System vorhanden ist, bleibt die Löslichkeit von U auch bei Anwesenheit von Karbonat und pH-Werten um 7 mit einigen hundert $\mu\text{g/L}$ sehr hoch. U neigt zur Komplexbildung nicht nur mit anorganischen Liganden, insbesondere Karbonatokomplexen, sondern auch zur Bildung von stabilen Komplexen mit organischen Liganden. Hierdurch kann je nach der Mobilität der organischen Substanzen U fixiert oder aber auch mobilisiert werden (Merkel 2002, Merkel et al. 2002).

Aus U entstehen innerhalb der Zerfallsreihen kurzlebige Tochternuklide, von denen einige sehr mobil sind, wie z.B. das Edelgas Rn. Andere Tochternuklide wie Th, Ra, Po und Pb sind weniger mobil. Unter stark reduzierenden Bedingungen ist die U-Spezies U^{4+} dominant, die in Wasser ähnlich unlöslich und immobil wie Th ist (Merkel 2002, Merkel et al. 2002).

In der Natur kommen die Isotope ^{238}U und ^{235}U als Ausgangsnuklide der natürlichen U-Ra- bzw. der U-Ac-Zerfallsreihe vor (Abb. 3a und 3b). Das Isotop ^{234}U ist Bestandteil der ^{238}U -Zerfallsreihe und liegt in natürlichen Gewässern oftmals im Ungleichgewicht zum ^{238}U vor. Das Verhältnis von ^{234}U zu ^{238}U variiert dabei zwischen 0,5 und 2,2 – in Extremfällen können Werte über 20 erreicht werden. Ursachen dafür sind Schäden im Kristallgitter, die aus dem ^{238}U -Zerfall resultieren. Dabei wird das Tochternuklid ^{234}U der chemisch-physikalischen Verwitterung in stärkerem Maße ausgesetzt als das ^{238}U . Zusätzlich kann ^{234}U direkt durch den Rückstoßeffekt bei der Alpha-Emission in die wässrige Phase gebracht werden (Hydroisotop 2007).

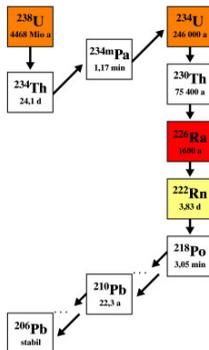


Abb. 3a: ^{238}U -Zerfallsreihe. Farblich dargestellt sind die im Grund- und Mineralwasser relevanten Radionuklide. Alle anderen spielen in der Regel aufgrund ihrer Löslichkeit und ihres Sorptionsverhaltens keine Rolle. Nach Hydroisotop (2007).

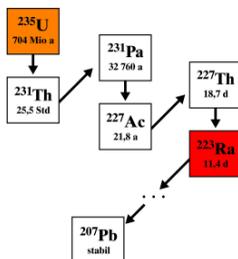


Abb. 3b: ^{235}U -Zerfallsreihe. Farblich dargestellt sind die im Grund- und Mineralwasser relevanten Radionuklide. Alle anderen spielen in der Regel aufgrund ihrer Löslichkeit und ihres Sorptionsverhaltens keine Rolle. Nach Hydroisotop (2007).

In der Gesamtbilanz ist ^{238}U neben dem ^{40}K die wichtigste Strahlenquelle im Grundwasser (Matthess 1994). Das Isotopenverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ wird in der Hydrogeochemie genutzt, um Mischungs- und Migrationsprozesse in Grundwasserleitern nachzuvollziehen (Jordan & Weder 1995).

Bakterien und andere mikrobielle Lebensgemeinschaften spielen eine wichtige Rolle bei Mobilisierung und Transport von U in Ökosystemen. Im sauren, oxidierenden Milieu nimmt die Löslichkeit des Uraninits unter Mitwirkung von Bakterien deutlich zu (Wolkersdorfer 1995). Es kommt zur Oxidation der schwerer löslichen U^{4+} -Phasen zu leichter löslichen U^{6+} -

Phasen, wobei das $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ aus der Pyritoxidation stammt: $\text{U}^{4+}\text{O}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{U}^{6+}\text{O}_2\text{SO}_4 + 2 \text{FeSO}_4$. Die auch in z.T. extrem radioaktiv kontaminierten Grundwasserökosystemen vorhandenen komplexen und artenreichen mikrobiellen Lebensgemeinschaften, z.B. Bakterienpopulationen, können U und andere Radionuklide binden, oxidieren, reduzieren, transportieren und auch immobilisieren und sind auf diese Weise auch für die Standortsanierung einsetzbar (z.B. Merkel et al. 2002, Fields et al. 2005, Radeva & Selenska-Pobell 2005, Merkel & Hasche-Berger 2006, Großmann et al. 2007, Nedelkova et al. 2007).

Der von Boyle (1982) entworfene U-Kreislauf stellt die Zusammenhänge übersichtlich dar, siehe Abb. 4. Es gibt allerdings noch viele Wissenslücken zur Umweltchemie des U (Noubactep et al. 2005).

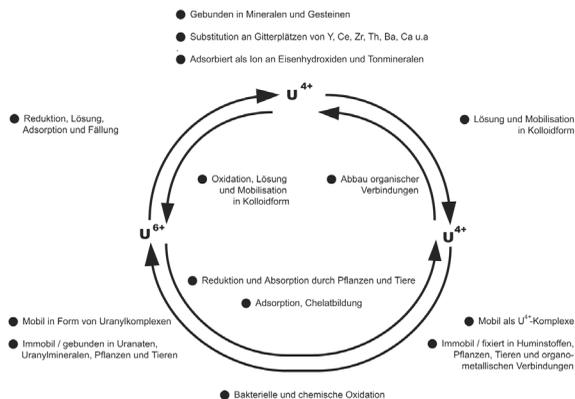


Abb. 4: Natürlicher U-Kreislauf nach Boyle (1982), verändert

Die obere Erdkruste weist nach Wedepohl (1995) einen durchschnittlichen Gehalt (Clarke-Wert) von ca. 1,7 mg/kg U auf. Frühere Autoren nannten deutlich höhere Werte von 2,5 bis 80 mg/kg U (Rösler & Lange 1972). Im Zuge der magmatischen Fraktionierung wird U in der Oberkruste, in granitischen Gesteinen und von diesen abstammenden wässrigen Lösungen (Geofluiden und Hydrothermen) angereichert. Für die kontinentale Oberkruste werden Clarke-Werte von 2,5 - 2,8 mg/kg U genannt; Granite, Granodiorite und verwandte Gesteine reichern U bis ca. 4 mg/kg an (zusammengestellt z.B. von Dahlkamp 1993, Van Schmus 1995, Wedepohl 1995).

Das wichtigste U-Mineral ist Uraninit oder Pechblende UO_2 . Außerdem sind Coffinit $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ und Autunit $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (10-12) \text{H}_2\text{O}$ von bergbaulicher Relevanz. U sitzt zudem diadoch als Vertreter von Th, Zr, Ce und anderen Elementen der Seltenen Erden sowie von Fe und Ca in den Kristallgittern einer Reihe von akzessorischen Mineralen wie Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ und Titanit CaTiSiO_5 sowie Mineralen der Seltenen Erden wie Pyrochlor $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F}, \text{O})$ (Maucher 1962, Dahlkamp 1993). Die geogenen Quellen des U finden sich dementsprechend vorwiegend in Graniten, Gneisen, Schwarzschiefern, Kohlen, Phosphoriten, Schwermineralsanden u.a. Gesteinen, in denen U signifikant angereichert sein kann. Aufgrund der starken pH-Abhängigkeit des Lösungsverhaltens von U zeigen erhöhte Konzentrationen dieses Elementes in Sedimenten oft Paläo-Redoxfronten an.

Die Grundwässer zeigen in den genannten Wirtsgesteinen jedoch häufig niedrige bis mittlere U-Gehalte, während manche Grundwässer von Sandstein- oder Karbonat-Grundwasserleitern ohne anthropogenen Einfluss erhöhte Gehalte bis zu einigen hundert mg/L U aufweisen (Merkel et al. 2002, Merkel & Planer-Friedrich 2002).

Böden enthalten durchschnittlich 1 - 9 mg/kg U (Dahlkamp 1993, Bernhard 2004). Utermann & Fuchs (2007) nennen für deutsche Böden Gehalte im Bereich 0,9 bis > 6 mg/kg U. Im Zuge des Baltic Soil Surveys (BSS) fanden sich in landwirtschaftlich genutzten Böden Nordeuropas in Oberböden (Ap-Horizont) durchschnittlich 1,4 mg/kg U, im B/C-Horizont durchschnittlich 1,3 mg/kg U. Maximalwerte wurden schwerpunktmäßig in den Granitgebieten bei Stockholm festgestellt (Reimann et al. 2003).

Plant et al. (2003) und Salminen et al. (2005) geben folgende mittlere U-Gehalte für den gesamteuropäischen Raum an: Oberböden 0,21 - 53, Unterböden 0,19 - 30 und Flusssedimente < 1 - 59 mg/kg U. Die Verteilungsmuster für U in den Ober- und Unterböden sowie den Flusssedimenten sind vergleichbar. Als Hauptursache der Verteilung der U-Anomalien und der Variation der U-Hintergrundwerte im untersuchten europäischen Raum identifizierten Plant et al. (2003) und Salminen et al. (2005) die geologische Situation und das örtliche Grundgestein.

Aus der Gesteinsverwitterung tragen die großen Flüsse Konzentrationen im Bereich von 0,03 (Amazonas) - 3,9 (Ganges) $\mu\text{g/L}$ U in die Weltmeere ein. Mangini et al. (1979) nennen einen

Mittelwert von 0,3 $\mu\text{g/L}$ U für Flüsse, die damit insgesamt einen Anteil von 35 % am U-Input in die Meere haben. Der mittlere U-Gehalt im Meerwasser beträgt ca. 3,3 $\mu\text{g/L}$ (Merkel et al. 2002). Deutsche Flüsse weisen in der Regel U-Konzentrationen zwischen ca. 1 und 3 $\mu\text{g/L}$ U auf. Mangini et al. (1979) bestimmten für den Rhein Konzentrationen von 2,5, die Lahn 0,7, die Mosel 1,8, die Maas 1,2 und die Nahe 3,5 $\mu\text{g/L}$ U. Die U-Gehalte in Sedimenten der Oker (Matschullat et al. 1991) variieren vom Quellbereich im Oberharz bis zur Mündung in die Aller zwischen < 1 und 9 mg/kg TM und liegen damit im Median im Bereich des geogenen U-Hintergrundwertes der Westharzer Tonschiefer (3 mg/kg). Birke & Rauch (2007) nennen für deutsche Oberflächenwässer als Ergebnis der Datenaufnahme für den neuen Geochemischen Atlas der Bundesrepublik Deutschland eine Spannbreite von 0,007 - 43,7 $\mu\text{g/L}$ U bei einem Median von 0,33 $\mu\text{g/L}$ U.

Im unbeeinflussten Grundwasser wurden in Deutschland U-Konzentrationen von unter 1 bis über 100 $\mu\text{g/L}$ U bestimmt (Merkel 2002). Bernhard (2004) nennt einen Mittelwert von 0,4 - 2,4 $\mu\text{g/L}$, bei lagerstättenabhängigen Werten von bis ca. 100 $\mu\text{g/L}$ U.

In einigen kanadischen Brunnen wurden U-Konzentrationen bis zu 700 $\mu\text{g/L}$ U gemessen (WHO 1996). In Norwegen fanden sich U-Gehalte zwischen < 0,001 und 1000 $\mu\text{g/L}$ im Grundwasser bei Maximalwerten von über 2000 $\mu\text{g/L}$ U (NGU 2005). Asikainen & Kahlos (1979) berichten von extrem hohen Belastungen in 14 Brunnenbohrungen aus der Umgebung von Helsinki mit U-Konzentrationen von über 1000 $\mu\text{g/L}$ U. Der höchste gemessene Wert lag bei 14.870 $\mu\text{g/L}$ U.

In den letzten Jahrhunderten kamen zu den geogenen U-Herkünften verschiedene anthropogene U-Immissionen in die Ökosphäre hinzu. Zu den anthropogenen U-Quellen zählen das Ausbringen von U-haltigen Phosphatdüngern in der Landwirtschaft, die Verarbeitung von Apatiten, die Verwendung von U in Baumaterialien sowie in Porzellan und Keramik (Färbemittel), die Verbrennung fossiler Energieträger und in besonderen regionalen Fällen der U-Bergbau bzw. die Aufbereitung der U-haltigen Erze sowie die friedliche und militärische Nutzung der Kernenergie (Frimmel 1999, Merkel 2002, Merkel & Hasche-Berger 2006, Birke et al. 2006, Kratz & Schnug 2006).

Bereits Fauth et al. (1985) stellten im Kapitel „Uran in Bachwässern“ des Geochemischen Atlas der Bundesrepublik Deutschland fest: *„Für die erhöhten Urangelhalte in den Wässern östlich Hannover konnte eine Korrelation mit Phosphat (Düngung) festgestellt werden.“*

Die Ergebnisse weiterer Untersuchungen und Regionalstudien u.a. in Brasilien und den USA zu dieser Frage wurden von Barisic et al. (1992), Hamamo et al. (1995), Zielinski et al. (1997), Zielinski et al. (2000), Conceicao & Bonotto (2000, 2003) und Rogasik et al. (2008) publiziert mit dem Ergebnis, dass die düngungsbedingte Herkunft von U-Gehalten in Oberflächen- und z.T. auch Grundwässern zweifelsfrei nachgewiesen wurde.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Anreicherungen von U im Boden bei der derzeitigen Praxis der mineralischen Phosphor-Düngung unvermeidbar sind, sofern die Herkünfte der Düngemittel bzw. deren U-Gehalt nicht gekennzeichnet sind (Kratz et al. 2008). Folge steigender U-Mengen im Boden ist weniger die erhöhte Aufnahme von U über Pflanzen in die Nahrungskette, sondern vielmehr das erhöhte Risiko von U-Austrägen in Gewässer (Birke et al. 2006, Rogasik et al. 2008).

1.4 Urangelhalte in Trink- und Mineralwässern – Stand der Forschung

Nachdem das Schwermetall U 1789 von dem aus Wernigerode stammenden Apotheker und Chemiker Martin Heinrich Klaproth (1743 - 1817) nach Experimenten mit Pechblende als neues Element erkannt und beschrieben worden war, spielte es lange Zeit in der Wasserforschung keine Rolle.

Kirchheimer (1963) war noch der Ansicht, dass das Vorkommen von U in einem natürlichen Quellwasser erstmals 1887 von Daubr e nachgewiesen worden sei. Im Zuge der Literaturrecherchen für die vorliegende Arbeit konnte jedoch ein früherer Nachweis erbracht werden. Schon Lersch (1870) erwähnte in seinem Standardwerk zur Hydrochemie: *„Uran ist, so viel ich weiss, nur einmal spurweise in einer Quelle gefunden worden“* – es handelte sich um eine Quelle im Elsass (Rechtschreibung im Zitat korrigiert).

Die meisten Autoren gingen zu dieser Zeit noch davon aus, dass der Anteil juveniler, d.h. aus dem Erdinneren stammender Wässer an den Mineral- und Thermalwässern sehr hoch ist. So berichtet denn auch Suess (1902) in seinem Werk *„Über heiße Quellen“* z.B. über die Genese der stark radioaktiv befrachteten Thermal- und Kohlendioxidw asser des westlichen Tsche-

chiens als Musterfall für juvenile Wässer. Bei den von Suess (1902) beschriebenen Quellen handelt sich um die gleiche Mineralwasserprovinz, deren überdurchschnittlich hohe U-Gehalte 100 Jahre später Sparovek et al. (2001) diskutierten. Neuere Deuterium- und ^{18}O -Untersuchungen machen für diese Wässer eine überwiegend meteorische, d.h. aus Niederschlägen stammende Herkunft wahrscheinlich (Pinneker 1992).

Heute ist bekannt, dass der Anteil juvenil-magmatogener Wässer an den Mineral- und Thermalwässern höchstens 5 % beträgt, wahrscheinlich sogar nur weniger als 1 %. Mineralwässer sind daher im Wesentlichen meteorischen Ursprungs und somit auch entsprechend vulnerabel, d.h. anfällig für anthropogene Kontaminationen. Ihre Mineralisation ähnelt der von Tiefengrundwässern, denen sie letztlich hydrogenetisch zugehören (Rösler & Lange 1972).

Diese hydrochemische Einordnung der Mineralwässer liefert denn auch die Ursache für eine ihrer Hauptgefährdungsursachen. Je höher die Fördermenge der Brunnen und je größer der Grundwasser-Absenkungstrichter, desto stärker wird die Mineralisation durch die seichten Grundwässer und ggf. vorhandene anthropogene Kontaminationen beeinflusst (Langguth & Voigt 2004, Hölting & Coldewey 2005).

Zugleich macht dieses Beispiel deutlich, wie stark sich das Wissen um die Hydrogenese und Kontaminationsgefahren in den letzten 100 Jahren entwickelt hat. Parallel dazu wandelte sich auch die gesellschaftliche Einstellung zur Radioaktivität und zum Element U. Man ging früher generell von einer heilenden Wirkung des Ra aus und übertrug dieses sorglos auch auf das Rn und das U. In diesem Zusammenhang taucht in der Literatur analog zum Begriff „Homöopathie“ der Terminus „Hormesis“ auf, deren Hypothese eine positive Wirkung geringer radioaktiver Dosen auf Lebensvorgänge ist (Luckey 1991). Das Label „radioaktiv“ war regelrecht ein Synonym für „Heilkraft“. Noch bis 1986 durften Hersteller von Mineralwässern auf ihren Etiketten mit der Radioaktivität ihrer Wässer werben. Die damalige Lebensmittel-Verordnung erlaubte die Bezeichnung "natürliches Mineralwasser" u.a., wenn "*sich die Radioaktivität deutlich vom gewöhnlichen Trinkwasser unterscheidet*" – solche Wässer durften die Hersteller ausdrücklich als "radioaktiv" etikettieren.

Erst im Zuge der modernen medizinischen Forschung entwickelte sich das heutige Wissen von einer linearen Dosis-Wirkungs-Beziehung ohne Schwellenwert – dies trägt dem

Vorsorgegedanken Rechnung und davon abweichende Theorien sind bisher nicht wissenschaftlich bestätigt (Stabin 2007).

Studien zur Variabilität der natürlichen Radioaktivität, der Gehalte an Rn und Ra und anderen Radionukliden in Grund- und Quellwässern sowie Mineral- und Thermalwässern bezogen sich in den letzten Jahren schwerpunktmäßig auf landesweite Bestandsaufnahmen einzelner Staaten bzw. Regionen.

Die natürliche Radioaktivität sowie die Gehalte an Rn und Ra und anderen Radionukliden in Grund- und Quellwässern sind seit langem und prioritär Gegenstand der Forschung, während Angaben zum Gesamtgehalt an U eher selten zu finden sind. In den letzten Jahren entstanden zu dieser Frage zahlreiche neue allgemeine und Regionalstudien (z.B. Andrews & Kay 1983, Bonotto 1993, Merkel et al. 2002, Friedmann 2004, NGU 2005, Schnug et al. 2005, Swedish Nuclear Power Inspectorate & Swedish Radiation Protection Authority 2005, Merkel & Hasche-Berger 2006, Smedley et al. 2006).

Nachfolgend werden in chronologischer Reihenfolge ausgewählte und für die vorliegende Untersuchung relevante nationale und internationale Untersuchungen zu Art, Menge und Genese von U-Gehalten in Trink- und Mineralwässern referiert.

In Deutschland erfolgen systematische Trinkwasseruntersuchungen auf natürliche Radionuklide seit dem Höhepunkt des „Kalten Krieges“ in den 1970er Jahren. Das vorhandene Datenmaterial zu Aktivitätskonzentrationen von ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U beruht im Wesentlichen auf den Untersuchungen der Leitstelle für Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffe und Abfall im Bundesgesundheitsamt, seit 1995 im Bundesamt für Strahlenschutz (Gans et al. 1987).

Die derzeit gültige Fassung der Trinkwasserverordnung von 2001 ist seit 2006 in Kraft. Einen Grenzwert für U enthält sie nicht. Die Verordnung legt in § 7, Anlage 3, in der Liste der Indikatorparameter unter Ziffer 19 und 20 für Tritium und die Gesamtrichtdosis folgende Grenzwerte fest (TVO 2006):

- Tritium: 100 Bq/L
- Gesamtrichtdosis: 0,1 mSv/Jahr (mit Ausnahme von Tritium, ^{40}K , Rn und Rn-Zerfallsprodukten).

Die höchste Radionuklidbelastung hat das Trinkwasser in Deutschland in den Gebieten erhöhter natürlicher Radioaktivität des ehemaligen U-Bergbaus im Bundesland Sachsen, deren Trinkwässer einen Median von 14 mBq/L aufweisen, und in Thüringen mit einem Median von 24 mBq/L (BfS 2006).

Braeuning (1979) unternahm erstmals in einem bundesweiten Ansatz den Versuch, mit statistischen Methoden das Auftreten von Haupt- und Spurenelementen in ausgewählten Mineral- und Thermalwasseranalysen aus geologischer Sicht zu betrachten und Korrelationen festzustellen. Für belastbare Aussagen zum U lagen seinerzeit zu wenige Analysedaten vor.

Frindik & Fischer (1984) untersuchten 20 käufliche Mineralwässer aus der Bundesrepublik Deutschland alphaspektrometrisch auf ihre U- und Th-Gehalte. Die niedrigsten ^{238}U - und ^{234}U -Aktivitäten betragen 0,5 bzw. 0,8 mBq/L, die höchsten Messwerte 740 und 2800 mBq/L, letztere im Rommelsbacher Albsprudel aus Reutlingen nachgewiesen. Die ^{234}U -Aktivität war in der gleichen Probe immer größer als die ^{238}U -Aktivität. Von Th war nur das Isotop ^{228}Th mit Aktivitäten von 1,2 - 56 mBq/L nachzuweisen. Vergleichsweise untersuchte Leitungswasserproben enthielten ^{238}U - und ^{234}U -Aktivitäten im Bereich von jeweils 20 bis 30 mBq/L.

Gans (1985) und Gans et al. (1987) analysierten die Konzentrationen natürlicher Radionuklide in Trink- und Mineralwässern sowie weiteren Getränken aus der Bundesrepublik Deutschland und verschiedenen anderen europäischen Ländern. Die Konzentrationen von ^{234}U , ^{238}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb und ^{210}Po waren innerhalb aller untersuchten Länder ähnlich und lagen im Mittel für U in Flaschenwässern bei 8,7 mBq/L ^{234}U und 4,4 mBq/L ^{238}U ; die Maximalwerte lagen bei 2800 mBq/L ^{234}U und 740 mBq/L ^{238}U (Gans et al. 1987).

Bonotto (1993) untersuchte die Mineralquellen der Region Águas da Prata, São Paulo, Brasilien, auf ^{238}U und ^{234}U . Er stellte eine inverse logarithmische Korrelation des $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisses mit der Konzentration von ^{222}Rn in den untersuchten Wässern fest, die mit den unterschiedlichen Lösungsvorgängen von ^{222}Rn und ^{234}U am Gesteins-Wasser-Interface zusammenhing. Es bestand eine lineare Korrelation zwischen dem $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis der Quellwässer und dem Gesamtlösungsinhalt, der Ionenstärke, dem CO_2 -Partialdruck und dem Basenaustauschindex, was darauf hindeutet, dass die Konzentration von ^{234}U in der Lösung mit dem Verwitterungsgrad in den Aquiferen steigt. Ein höheres

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis hing direkt mit einer höheren mineralischen Lösungsrate in den untersuchten Wässern zusammen.

Neto & Mazzilli (1998) ergänzten die Untersuchungen in der gleichen Region um die Nuklide ^{210}Po und ^{210}Pb , fanden sie aber nur in im Vergleich zu anderen Untersuchungen geringen Spuren. Es ist bekannt, dass diese Nuklide in oberen Grundwasserstockwerken in vereinzelt deutlich erhöhter Konzentration vorkommen können.

Bomben et al. (1996) untersuchten argentinische Flaschenwässer auf ihren Gehalt an ^{226}Ra und U und verglichen die Ergebnisse mit den vorliegenden Messserien aus anderen Ländern. Bezüglich der U-Gehalte lagen Daten aus Frankreich, Deutschland und Slowenien vor. Eine der deutschen Messserien hatte dabei mit einem Durchschnitt von $1,9 \mu\text{g/L}$ U die höchsten den Autoren vorliegenden Werte. Die argentinischen Wässer lagen mit $1,3 \mu\text{g/L}$ U im oberen Bereich der Vergleichswerte.

Misund et al. (1999) veröffentlichten die Untersuchungsergebnisse von 66 Elementen in 56 europäischen Mineralwässern. Nur 15 der 56 Mineralwässer würden bei entsprechender Beurteilung die jeweiligen nationalen Trinkwasserrichtlinien für alle Parameter mit Schwellen- und Grenzwerten erfüllen. Die Autoren stellten erhebliche regionale Unterschiede im Chemismus fest, was auf die Geodiversität, aber auch auf länderspezifische Regelungen und Geschmacksfragen zurückzuführen ist, und betonten die erheblichen Wissenslücken hinsichtlich der natürlichen Variation und der gesundheitlichen Wirkung der Elementkonzentrationen in den Wässern.

Sanchez et al. (1999) zeigten für spanische, portugiesische und französische Mineralwässer, dass eine deutliche Korrelation zwischen der natürlichen Radioaktivität und dem Trockenrückstand besteht. Die Autoren kamen zum Schluss, dass erhöhte Radioaktivitäten der Wässer unmittelbar mit der geogenen Mineralisation der Wässer zusammenhängen.

In einer Schwerpunktuntersuchung „Uran in Mineralwasser“ aus dem Jahre 1999 wurden in Sachsen-Anhalt 94 Mineral-, Quell- und Tafelwässer von Herstellern aus anderen Bundesländern und der Europäischen Union auf U untersucht (LUA Sachsen-Anhalt 2000). Mehr als die Hälfte der U-Gehalte (56 %) lag unter der Bestimmungsgrenze, 17 % lagen zwischen $1 \mu\text{g}$

und 2 µg und 27 % zwischen 2 µg und 10 µg/L U, dem höchsten gemessenen Wert (nach BfR 2007).

Sparovek et al. (2001) untersuchten 12 mitteleuropäische Mineralwasserproben auf ihre U-Konzentration und Radioaktivität. Ein extrem hoher U-Gehalt von 188 µg/L U entsprechend 4747 mBq/L wurde in einem Mineralwasser aus Mähren (Tschechien) gefunden. Obgleich Tochter der ²³⁸U-Zerfallsreihe, wurde keine signifikante Beziehung zwischen den Gehalten an ²²⁶Ra und U gefunden. Von den mineralischen Bestandteilen Ca, Mg, K, Na, Cl, HCO₃ und SO₄ erklärten die Gehalte an Cl und K bereits 86 - 98 % der Variabilität der Radioaktivität (U + ²²⁶Ra) der Wässer. Das Doppelte der Cl-Gehalte in mg/L entsprach näherungsweise der Radioaktivität der untersuchten Mineralwässer in mBq/L (Sparovek et al. 2001).

Die britische Food Standards Agency führte 2001 eine Untersuchung an 175 Proben von 100 verschiedenen Quell- und Mineralwässern Großbritanniens durch (Food Standards Agency 2004, 2007). Die mittels ICP-MS durchgeführten U-Analysen ergaben Gehalte von unterhalb der Nachweisgrenze bis max. 13 µg/L U. Die am höchsten befrachteten Brunnen waren St. Yorre (10 µg/L U), Radnor Hills (11 µg/L U) und Caffè Nero (12 bzw. 14 µg/L U).

Labidi et al. (2002) stellten bei der erstmaligen Untersuchung der natürlichen Radioaktivität tunesischer Mineral- und Thermalquellen fest, dass die ²³⁸U-Aktivität zwischen 1,5 und etwa 43 mBq/L, die gemessenen ²³⁴U- und ²²⁶Ra-Aktivitäten zwischen 1,1 bis etwa 82,2 mBq/L bzw. 34 - 3900 mBq/L schwankten. Die ²²⁶Ra/²³⁴U-Aktivitätsverhältnisse waren hoch und lagen bei 9 - 691. Die U-, Th- und Ra-Aktivitäten lagen insgesamt im Schwankungsbereich der bisher aus anderen Regionen der Welt berichteten Werte.

Die Auswertung von 1935 deutschen Mineralwasser-Proben, die von verschiedenen Behörden und Bundesländern seit 2000 gezogen wurden, ergab einen maximalen Gehalt von 71 µg/L U. Dabei ist die Befruchtung mit U regional und quantitativ höchst unterschiedlich. In ca. 46 % der untersuchten Mineralwässer lag sie unter der Nachweisgrenze von 0,2 µg/L U, 34 Wässer wiesen Gehalte von über 15 µg/L U auf (BfS 2002, 2006, BfR 2005, 2007, Obrikat 2003, Obrikat et al. 2003, 2004).

Skwarzec et al. (2003) fanden in polnischen Mineralwässern Aktivitäten von jeweils 0,8 mBq/L für ²³⁴U und ²³⁸U; für ²¹⁰Po lag der Mittelwert bei 1,28 mBq/L.

Rusconi et al. (2004) erkannten bei der Untersuchung norditalienischer Mineralwässer ein gegenüber anderen Untersuchungen erhöhtes $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis; generell fanden sie in den Wässern deutliche höhere U-Gehalte als andere Autoren, siehe Tab. 1. Die ^{238}U -Aktivitäten lagen zwischen $< 2,5$ und 122 mBq/L, die ^{235}U -Aktivitäten wiesen ein arithmetisches Mittel von $1,7$ mBq/L auf. Ra- und U-Konzentrationen standen in keiner signifikanten Beziehung zur Trockenmasse.

In einer weiteren Fallstudie wurde von Schnug et al. (2005) der Beitrag von norddeutschen Hausbrunnen- und Leitungswässern sowie handelsüblichen Mineralwässern zur täglichen U-Aufnahme untersucht. Der Median der U-Gehalte von Leitungs- und Hausbrunnenwasser lag im Untersuchungsgebiet (Großraum Braunschweig) unterhalb der technischen Nachweisgrenze der ICP-OMS von $0,015$ $\mu\text{g/L}$, die Maximalwerte bei $1,44$ bzw. $8,95$ $\mu\text{g/L}$ U. Demgegenüber lag der Median der U-Gehalte von 17 im Untersuchungsgebiet von den Konsumenten bevorzugten Mineralwässern bei $0,44$, der Maximalwert bei $10,6$ $\mu\text{g/L}$ U.

Die Messungen von Cevik et al. (2006) an türkischen Mineralwässern lieferten Werte, die mit denen aus anderen Ländern vergleichbar sind (Cevik et al. 2006; cf. Sanchez et al. 1999, Rusconi et al. 2004).

Surbeck et al. (2006) untersuchten Grund- und ausgewählte Mineralwässer der Schweizer Alpen in Gebieten, die zwar U-Mineralisationen im Grundgestein aufweisen, wo aber kein U-Abbau umging und daher bergbaulich induzierte anthropogene Effekte ausgeschlossen werden konnten. Erhöhte ^{238}U -Konzentrationen mit Werten von über 100 mBq/L wurden gefunden in kalten, sauerstoffreichen Wässern mit niedriger Gesamtmineralisation aus kristallinen Gesteinskomplexen, in denen zumindest ein Teil des U als UO_2^{2+} vorliegt, sowie kalten, zumeist mit Sulfaten hochmineralisierten Wässern ohne sonstige Hinweise auf UO_2^{2+} , aber mit offensichtlichem Vorkommen von CO_2 -Komplexen.

In Tab. 1 sind die Mittelwerte einiger ausgewählter Mineralwasseruntersuchungen zusammengestellt.

Tab. 1: Übersicht mittlerer U-Gehalte ausgewählter Mineralwasser-Analyseserien mit $n > 10$

Autoren	U-Gehalt [µg/L]
Kobal et al. 1979 (slowenische Wässer, n = 22, geometrisches Mittel)	0,6
Pellerin et al. 1980 (französische Wässer, n = 11, Median)	0,97
Gans 1985 (westdeutsche Wässer, n = 36, geometrisches Mittel)	1,9
Gans 1985 (westdeutsche Wässer, n = 21, geometrisches Mittel)	0,4
Gans 1985 (französische Wässer, n = 11, geometrisches Mittel)	0,97
Gans et al. 1987 (westdeutsche Wässer, n = 39, Median)	1,94
Bomben et al. 1996 (argentinische Wässer, n = 62, geometrisches Mittel)	1,3
Misund et al. 1999 (europäische Wässer, n = 56, Median)	0,10
Rusconi et al. 2004 (norditalienische Wässer, n = 15, arithmetisches Mittel)	3,05
Schnug et al. 2005 (internationale Wässer, n = 485, arithmetisches Mittel)	3,17
Botezatu et al. 2005 (rumänische Wässer, n = 107, geometrisches Mittel)	0,58
Desideri 2007 (italienische Wässer, n = 51, arithmetisches Mittel)	0,73
Vorliegende Untersuchung (deutsche Mineralwässer, n = 307, arithmetisches Mittel)	3,08
Vorliegende Untersuchung (internationale Wässer, n = 1068, arithmetisches Mittel)	2,59

1.5 Ziel der vorliegenden Arbeit

Es gibt eine Reihe von regionalen und spezialthematischen Teilstudien zu Fragen des Gehaltes an Radionukliden in Mineralwässern in Deutschland und weltweit. Dennoch fehlt eine systematische Übersichtsuntersuchung, die anhand einer größeren Sammlung von U- und anderen Element-Daten in Mineralwässern die Variabilität der U-Gehalte in Bezug zur Geologie, innerhalb der Daten die Zusammenhänge zwischen U und anderen Elementen und das Verhältnis zwischen U und der Radioaktivität der Mineralwässer untersucht.

Die aktuelle Debatte um die Wirkung der U-Gehalte in Mineralwässern macht neben der Diskussion um die anthropogenen Quellen auch eine Neubewertung der geogenen Faktoren nötig, zumal sich mit der Entfaltung der technischen Möglichkeiten der modernen Industriegesellschaften geogene Hintergrundwerte und technologene Immissionen schon jetzt oft und

möglicherweise zunehmend schwerer differenzieren lassen. Eine vergleichbare schadstoffhydrogeologische Diskussion wird bei anderen Schwermetallen sowie weiteren potentiellen Schadstoffen ebenfalls geführt (Fritz 1987).

Die vorwiegende Geogenität von erhöhten U-Gehalten in Grund- und Mineralwässern ist unbestritten, aber es liegen seit kurzem Belege vor, dass anthropogene U-Einflüsse auf dem Weg über mineralischen Phosphatdünger und die Bodenwasserpassage in das Grundwasser und damit auch in Trinkwasser gelangen können (Schäf et al. 2007).

Auf der Basis der im Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der ehem. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL-PB), heute Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius Kühn-Instituts, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen (JKI-PB), in Braunschweig geführten größten mitteleuropäischen Datenbank für Mineralwässer sollen daher im Rahmen dieser Arbeit die U-Gehalte in deutschen Mineralwässern dokumentiert, ihr Verhältnis zu anderen ebenfalls in Lösung vorliegenden Elementen untersucht und die geogenen und anthropogenen Einflussgrößen auf die U-Konzentration aus geologischer und hydrochemischer Sicht untersucht werden. Es steht zu erwarten, dass in einem solchen bundesweiten Überblick eine regionalgeologische Differenzierung möglich ist, mittels derer konkrete Hinweise auf die U-Herkünfte und damit auch verbesserte Maßnahmen zu ihrer Minimierung gewonnen werden können.

2 Material und Methoden

2.1 Herkunft der Proben

Die Mineralwasseranalysen entstammen einer Bestandsaufnahme, die vom Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der ehem. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL-PB), heute Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius Kühn-Instituts, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen (JKI-PB) in Braunschweig durchgeführt wurde. Hintergrund der Anlage dieser Datenbank war es, einen Überblick der U-Konzentrationen in verschiedenen Umweltkompartimenten zu bekommen, um später deren Gefährdung durch U-Einträge aus phosphathaltigen Mineraldüngern abschätzen zu können. Die Datenbank umfasste zum Zeitpunkt der Auswertung dieser Arbeit 1068 unterschiedliche Mineralwassermarken, von denen 307 aus in der Bundesrepublik Deutschland gelegenen Quellen stammen. Die von FAL-PB analysierten Proben sind im Zeitraum zwischen den Jahren 2000 und 2007 kommerziell erworben worden (Schnug et al. 2008). Zusätzlich enthält die Datenbank Analysedaten, die in der einschlägigen wissenschaftlichen Literatur mitgeteilt wurden. Näheres hierzu siehe Kap. 2.3. Sämtliche für die vorliegende Untersuchung relevanten Mineralwasseranalysen und analysebegleitenden Daten der Mineralwässer sind im Anhang wiedergegeben.



Abb. 5: Auswahl der im Labor FAL-PB analysierten Mineralwässer

Über die Mineralwasseranalysen hinaus führte FAL-PB von August bis November 2006 eine Probenahmeaktion von Leitungswässern in Deutschland durch. In die Vorauswahl wurden zunächst Städte mit mehr als 50.000 Einwohnern einbezogen. Insgesamt wurden 471 Proben aus der öffentlichen Wasserversorgung an 383 unterschiedlichen Standorten von 206 Probennehmern gezogen.



Abb. 6: Leitungswasser-Probenahme mittels einer frisch entleerten 500 ml-Coca Cola light-Flasche

Die Probenahme geschah mittels folgender einfacher, aber standardisierter Prozedur. Die Probennehmer wurden von FAL-PB zunächst mit einer präzisen Instruktion versehen, auf welche Weise die Probenahme stattzufinden hat. Als zulässige Probenahmebehälter wurden ausschließlich frisch entleerte 500 ml-Coca Cola light-Flaschen vorgeschrieben, weil deren Innenwände in langem und kontinuierlichem Kontakt mit einer sauren, schwermetallfreien Pufferlösung gestanden haben und daher alle Adsorptionskapazitäten mit Protonen besetzt waren. Darüber hinaus war auf diese Weise sichergestellt, dass keine Zuckerwerte in den Probenahmebehältern existierten, von denen bereits Spuren in der Zeit des Transports der Proben in das Labor das Wachstum von Mikroorganismen ermöglicht hätten. Die Eignung dieser Probenahmetechnik wurde labormäßig kontrolliert – die Wiederaufnahme von U aus wässrigen U-Standardlösungen befand sich innerhalb der durchschnittlichen Reproduzierbarkeitsrate der Analysemethode, die $\pm 4.5\%$ Abweichung vom Mittel beträgt, errechnet für das 95 %-Vertrauensintervall für B für die Regression von 181 Probenpaaren aus 13 unterschiedlichen Quellen, $R^2 = 97.4\%$ (siehe Kap. 2.3).



Abb. 7: Leitungswasser-Proben im Labor FAL-PB

Um zu verhindern, dass Stagnationswasser beprobt wurde, hatte das Wasser vor der Probenahme mindestens zwei Minuten oder bis zu dem Zeitpunkt abzufließen, an dem die Temperatur des Wassers fühlbar abfiel. Die Flasche sowie der Flaschenverschluss wurden vor der Probenahme mit dem voll und frei fließenden Wasserstrom des zu beprobenden Wassers intensiv gespült, bis die organoleptische Prüfung keinen Getränkegeruch mehr nachwies. Mindestens 250 ml des Leitungswassers wurden dann im Probenahmegefäß gesammelt und die fest verschlossene Flasche schnellstmöglich an das Labor geliefert. Die Proben wurden unmittelbar nach der Ankunft im Labor angesäuert und bis zur Elementanalyse bei + 2 °C gekühlt aufbewahrt.

Die Analyseergebnisse der Leitungswässer sind im Anhang wiedergegeben; siehe auch Dersee (2008).

2.2 Uran- und Mineralstoffanalysen

Der U-Gehalt der untersuchten Mineralwässer (^{238}U) wurde im Labor von FAL-PB bestimmt. Die Proben wurden nach Druckaufschluss mit Salpetersäure mittels induktiv gekoppelter Quadrupol-Plasma-Massenspektrometrie (ICP-QMS) mit einem VC-Elemental Plasmaquad 4-Gerät analysiert.



Abb. 8: ICP-QMS-Analytik im Labor FAL-PB

Die ICP-QMS ist eine Analysetechnik, bei der die normalerweise in wässriger Phase vorliegende Probe zu einem Aerosol zerstäubt wird. Die Atomisierung und Ionisierung der Probe erfolgt in einem Argon-Plasma, das mittels einer Fackel erzeugt wird, die aus drei konzentrischen Rohren konstruiert ist. Durch das innere Rohr wird der Probengasstrom mit dem Proben-aerosol zugeführt. Das mittlere Rohr wird für das Plasmagas benötigt und das dritte Rohr leitet das Kühlgas, das nötig ist, um ein Schmelzen des Quarzes zu verhindern. Am vorderen Ende der Fackel befindet sich eine Induktionsspule, die über ein Hochfrequenzfeld (ca. 700 - 1500 W, ~ 27 MHz Frequenz) Energie in das Argongas einkoppelt und so ein Argonplasma erzeugt ("induktive Kopplung"). Freie Elektronen werden dabei so stark beschleunigt, dass die äußere Schicht des Gases Temperaturen von bis zu 11.000 K erreichen kann. Im mittleren Gasstrom werden hingegen nur Temperaturen von ~ 6000 K erreicht. Diese Temperatur ist jedoch ausreichend, um die meisten Elemente zu atomisieren und zu einem hohen Grad zu ionisieren. Die Ionen werden aus dem Plasma in das Vakuum eines Quadrupol-Spektrometers repräsentativ gesammelt. Quadrupole sind elektromagnetische Massenfilter, durch welche nur Ionen einer vorausgewählten Masse passieren können, wo sie auf einen Detektor treffen und in einen messbaren elektrischen Strom konvertiert werden. Zum Stand der Technik siehe z.B. Taylor (2001) und Paul (2005).

Die theoretische untere Nachweisgrenze (Lower Limit of Detection - LLD) für ^{238}U mittels ICP-QMS beträgt 2 ng/L U (El-Himri et al. 2000), doch in der Praxis liegt sie technisch bei 15

ng/L U (Sparovek et al. 2001). Dieser Wert stimmt mit der von UNEP (2001) veröffentlichten Nachweisgrenze von 13 ng/L U überein. Die Bestimmungsgrenze (LLQ) liegt damit bei 25 ng/L U.

Die Bestimmung von U mittels ICP-QMS ist heute ein effizienter Ersatz für arbeitsaufwändige Methoden der Radiochemie (DeCamargo & Mazilli 1996) bzw. optischen Emissionsspektroskopie aus einer ICP-Quelle (ICP-OES) (Dadfarina & McLeod 1994, Miura et al. 2000), weil keine Anreicherungsschritte für den fraglichen Konzentrationsbereich erforderlich sind. Durch die Einführung dieser Methode ist die U-Bestimmung wesentlich vereinfacht worden und mittlerweile als Routinemethode verfügbar (Lamas et al. 2002, Taylor 2001, Paul 2005).

Bestimmung von weiteren Elementen und Dosisleistung

Die Analysen der folgenden Elemente erfolgen ebenfalls mittels ICP-QMS, entweder im Labor von FAL-PB oder bei der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Hannover (BGR).

As, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Gd, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, Nb, Pb, Sr, Ti, U, Zn: FAL-PB und BGR mittels ICP-OES und ICP-QMS.

Cl: FAL-PB mittels Ionenchromatographie.

P, S: FAL-PB mittels ICP-OES.

Ag, Ba, Be, Bi, Br, Cs, Dy, Er, Ga, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, Lu, Pr, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sn, Ta, Tb, Te, Th, Tl, Tm, V, W, Y, Yb, Zr: BGR mittels ICP-QMS.

Al, CaCO₃, F, HCO₃, Si, TDS (Gesamtlösungsinhalt): nach Herstellerangaben auf der Flaschenauszeichnung und aus Veröffentlichungen; Analysemethoden nach MTVO (2006).

Dosisleistung (µSv/a): Alphaspektroskopische Daten nach BfS (2002). Das BfS errechnet die radioaktive Dosisleistung aus den Aktivitätskonzentrationen von ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²³⁴U, ²³⁵U, ²³⁸U, ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb und ²²⁷Ac sowie auf der Basis eines durchschnittlichen persönlichen Verbrauchs von 170 L Trinkwasser im Jahr.

Die Datensätze waren nicht immer für alle o.g. Elemente bzw. Parameter vollständig besetzt. Die Anzahl vorhandener Analysewerte der einzelnen Elemente ist den Tab. 4a und 4b zu entnehmen.

2.3 Qualitätssicherung der Urananalysen

Eine sorgfältige Qualitätssicherung der U-Analysen ist nötig, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Vergleiche mit Daten aus älteren Untersuchungen sind mit Vorsicht durchzuführen, da sie zu einer Zeit ermittelt wurden, bevor die heutigen präzisen ICP-QMS-Geräte zur Verfügung standen, die eine eindeutig niedrigere untere Nachweisgrenze als die älteren Geräte haben. Daher neigen ältere Daten dazu, eine charakteristische Tendenz zu niedrigeren U-Konzentration zu haben (z.B. Nozaki et al. 1970).

Die analytische Zusammensetzung der Mineralwässer kann grundsätzlich als ortsspezifisch und daher als langzeitstabil angesehen werden (Carlé 1975, Albu et al. 1997, Michel 1997, LaMoreaux & Tanner 2001), was durch die Gültigkeit vorhandener Analysedaten bestätigt wird und auch auf künftige Probenahmen übertragbar ist. Auch Sparovek et al. (2001) stellten eine sehr hohe Übereinstimmung der Ergebnisse von Urananalysen von Mineralwässern fest zwischen Werten, die mittels ICP-QMS gemessen wurden, und Literaturwerten, die radiochemisch gemessen wurden. Kurz- und langfristige Schwankungen in der Mineralisation sind jedoch aus hydrogeologischer Sicht keineswegs ausgeschlossen (z.B. Hölting 1966), sodass weiterreichende Schlüsse erst nach Vorliegen längerer Untersuchungsreihen gezogen werden können.

Zur Überprüfung der Qualität der U-Analysen wurden insgesamt 206 Kontrollanalysen an Mustern mit Gehalten $< 20 \mu\text{g/L}$ U durchgeführt. Diese betreffen Ergebnisse, die von der BGR (Birke 2005), in behördlichen Berichten der Länder Brandenburg, Nordrhein-Westfalen, Sachsen-Anhalt, Schleswig-Holstein und Thüringen sowie aus Großbritannien, von Herstellern oder in der Literatur (Fuge 2007, Remy & Pellerin 1968, Sanchez et al. 1999, Skwarzec et al. 2003, Seeber et al. 1997, Sparovek et al. 2001) mitgeteilt wurden sowie Daten von internen Nachkontrollen des Labors von FAL-PB (Abb. 9). Dabei handelt es sich sowohl um Messungen mittels Alphaspektrometrie als auch mittels ICP-QMS.

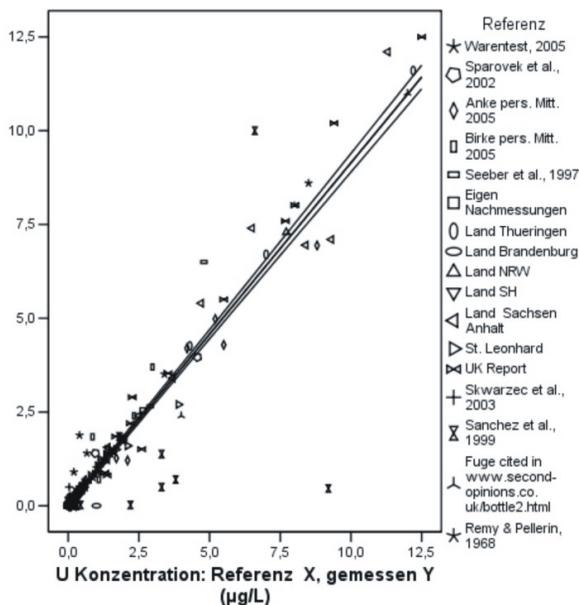


Abb. 9: Analysenvergleiche für U in Mineralwässern, X = Quelle, Y = FAL-PB-Analyse. Regressionsfunktion, in Klammern untere/obere Grenze des 95 %-Konfidenzintervalls: $y = 0,914 (0,871/0,957) \cdot x + 0,007 (-0,122/+0,137)$; $R^2 = 89,7\%$; $n = 206$.

Die Ergebnisse des Labors von FAL-PB korrelierten mit $r = 0,947$ sehr eng mit den berichteten Werten (s. Abb. 9). Bedenkt man, dass der Datensatz Ergebnisse von zwei grundsätzlich verschiedenen Messmethoden (Alphaspektrometrie und Massenspektrometrie) beinhaltet und Muster, zwischen deren Probennahme bis zu 40 Jahre Zeitunterschied lagen, so bestätigt dieses Ergebnis nicht nur die hohe Qualität der U-Bestimmung, sondern auch die hohe Konstanz der U-Gehalte in den Mineralwässern.

Aus den Grenzen des 95 %-Konfidenzintervalls für die Regression leitet sich für einen Wert von $5 \mu\text{g/L}$ ein mittlerer Wert von $\pm 13,5\%$ für die Vergleichbarkeit von Laboranalysen ab. Anders ausgedrückt heißt das, dass bei Vorgabe einer Eichlösung von $5 \mu\text{g/L}$ U der analytisch wiedergefundene Wert, weitgehend unabhängig von Labor, Probenalter und eingesetzter Methode, mit 95 % Wahrscheinlichkeit zwischen $4,3$ und $5,7 \mu\text{g/L}$ U liegen wird.

Im Mittel aller 206 Ergebnisse lagen die Messungen des Labors von FAL-PB um $0,12 \mu\text{g/L}$ unter den Referenzwerten und damit deutlich im Bereich des 95 %-Konfidenzintervalls.

2.4 Geokodierung und Datenverschneidung

Für die Zuordnung der hydrogeologischen Parameter zu den Mineralwässern war eine Geokodierung der Brunnen notwendig. Diese erfolgte unter Verwendung des Programms Google Earth, das eine räumlich sehr genaue Lokalisierung besonders in kleinen Ortschaften ermöglichte. Einigen der untersuchten Mineralwässer konnte auch nach ausgiebiger Recherche zum Quellort keine hinreichend präzise Ortsangabe zugewiesen werden. Aus diesem Grund wurde der Geokodierung eine Güteklasse von 1 - 3 angeschlossen. Brunnen mit sehr genauer Ortsangabe bekamen die Zuweisung zur Güteklasse 1. Brunnen, die zwar eine Ortsangabe aufwiesen, aber nicht punktgenau zugeordnet werden konnten, wie z.B. in größeren Ortschaften ohne Straßenangabe, wurden der Güteklasse 2 und Brunnen ohne jegliche Ortsangabe der Güteklasse 3 zugeordnet. Abb. 10a gibt einen geographischen Überblick der Brunnen, von denen Analysewerte in vorliegende Untersuchung einfließen.



Abb. 10a: Übersichtskarte der Brunnenstandorte, von deren Wässern Analysewerte in die vorliegende Untersuchung einfließen

Abb. 10b zeigt eine Übersichtsdarstellung der Lage der Entnahmestellen für die Leitungswasserproben in Verbindung mit der regionalen Bevölkerungsdichte in Deutschland.

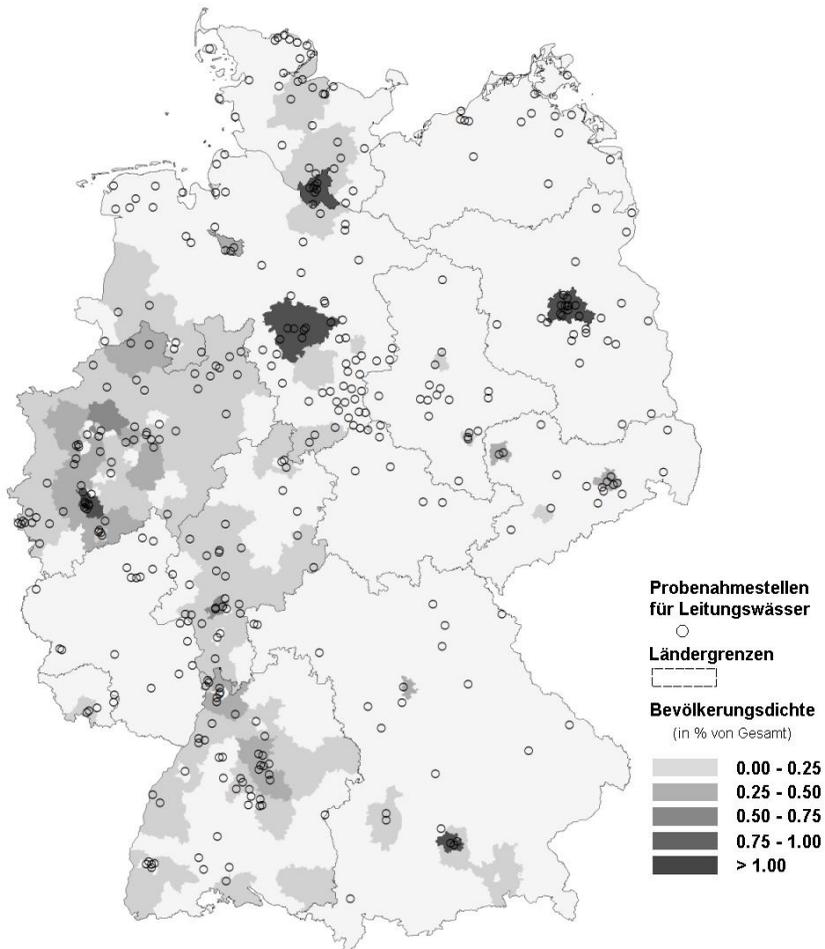


Abb. 10b: Probenahmestellen für Leitungswässer und regionale Bevölkerungsdichte in Deutschland

Um die Brunnenstandorte mit der „Geologischen Karte der Bundesrepublik Deutschland“, der „Karte zur Geogenen Grundwasserbeschaffenheit“ und der Karte „Hydrogeologische Regionen und Unterregionen“, sämtlich im Maßstab 1:1.000.000 (Toloczyki et al. 1993, Hiltmann

& Kantor 2002, Richts & Vierhuff 2002), zusammenführen zu können, war es notwendig, alle Daten zuvor auf ein einheitliches Koordinatensystem zu konvertieren. Für die Geokodierung wurde das universal einsetzbare World Geodetic System 1984 (WGS84) gewählt, welches durch den Einsatz des satellitengestützten globalen Positionierungssystems GPS zunehmend Verwendung findet und darüber hinaus eine leichte Navigation zu Probenahmepunkten ermöglicht. Sämtliche Koordinatentransformationen und Kartenaufbereitungen wurden mit dem Geoinformationssystem ArcGIS (ESRI 2005) durchgeführt.

2.5 Originaldaten und statistische Methoden

Des großen Umfangs der Originaldaten wegen werden dieser Arbeit die grundlegenden Originaldaten im Anhang in elektronischer Form als SPSS-Dateien beigegeben. Die Datenaufbereitung und -analyse des in vorliegender Arbeit verwendeten Datenmaterials erfolgte mit Hilfe der Korrelations- und Regressions- sowie der multivariaten statistischen Methode der Hauptkomponentenanalyse.

Alle statistischen Rechnungen und Analysen wurden mit dem Statistikprogramm SPSS 12.0 durchgeführt.

3 Elementkonzentrationen in Mineral- und Leitungswässern unterschiedlicher Herkunft

3.1 Vergleich der Mineral- und Leitungswasseranalysen

Die vergleichende statistische Auswertung der Mineral- und Leitungswässer zeigt, dass die untersuchten Mineralwässer im Mittel durchweg höhere Elementgehalte als die Leitungswässer aufweisen, mit der Ausnahme von Cu, Pb und Zn (Tab. 2). Die geringste gefundene Konzentration aller untersuchten Elemente sowohl in Mineral- als auch in Leitungswässern lag stets unterhalb der Nachweisempfindlichkeit der ICP-QMS (für U z.B. 15 ng/L). In den Mineralwässern fanden sich die niedrigsten mittleren Kationen-Konzentrationen bei Tb und Tm mit 0,001 µg/L sowie In, Ho und Lu mit 0,002 µg/L; die höchsten mittleren Gehalte wiesen die Elemente Ca (140 mg/L), Na (138 mg/L), Mg (35,3 mg/L) und K (7,37 mg/L) auf. In den Leitungswässern fanden sich die niedrigsten mittleren Gehalte bei Eu mit 0,002 µg/L; die höchsten Kationen-Konzentrationen hatten Ca (47,5 mg/L), Na (20,5 mg/L), Mg (10,7 mg/L) und K (3,75 mg/L).

Es ergibt sich insgesamt, dass in den Mineralwässern die niedrigste mittlere Konzentration aller Wässer die Elemente Tb und Tm mit jeweils 0,001 µg/L und den höchsten Mittelwert das HCO₃ mit 523.000 sowie das Cl mit 163.000 µg/L aufwiesen (Tab. 2). Von 65 bestimmten Elementen kommt U mit Konzentrationen von im Mittel 3,08 µg/L vor und ist damit mengenmäßig in höheren Konzentrationen zu finden als 44 andere Elemente, zu denen zum Beispiel As und Cs gehören.

In den Mineralwässern zeigten Si (55 %), P und Pb (jeweils 61 %) die geringsten Variationskoeffizienten; die mit Abstand höchste Variabilität wiesen die U-Gehalte mit 820 % auf. Auffallend ist, dass der Variationskoeffizient für U in den Leitungswässern mit 208 % deutlich niedriger ausfällt. Die höhere Schwankungsbreite von U bei Mineralwässern steht offenbar in Zusammenhang mit deren geologischer Herkunft, Gewinnung und Aufbereitung (Kap. 4).

Die untersuchten deutschen Mineralwässer enthalten im Mittel 3,08 µg/L U, die Leitungswässer dagegen nur 0,43 µg/L U, d.h. 12 % dessen, was die Mineralwässer an U-Gehalten aufweisen.

Tab. 2: Mittlere Gehalte und Variationskoeffizienten (VarK) chemischer Elemente in Mineral- und Leitungswässern deutscher Herkunft (n siehe Tab. 4)

Element	Einheit	Mineralwässer		Leitungswässer	
		Mittelwert	VarK (%)	Mittelwert	VarK (%)
Ag	µg/L	0,023	114		
Al	mg/L	0,007	156		
As	µg/L	2,23	287	1,12	1047
B	µg/L	240	191	40,7	269
Ba	µg/L	69,1	170		
Be	µg/L	0,146	664		
Bi	µg/L	0,004	121		
Br	µg/L	103	150		
Ca	mg/L	140	94	47,5	52
Cd	µg/L	0,08	187	0,027	565
Ce	µg/L	0,02	146	0,009	679
Cl	mg/L	163	334	55,5	134
Co	µg/L	0,156	92	0,083	309
Cr	µg/L	1,79	147		
Cs	µg/L	2,51	288		
Cu	µg/L	3,45	367	102	255
Dosisleistung	µSv/a	73,1	120		
Dy	µg/L	0,004	144		
Er	µg/L	0,004	198		
Eu	µg/L	0,003	154	0,002	0
F	µg/L	0,560	134		
Fe	µg/L	495	243	10,5	1014
Ga	µg/L	0,004	118		
Gd	µg/L	0,004	154		
Ge	µg/L	0,28	176		
HCO ₃	mg/L	523	106		
Hf	µg/L	0,016	167		
Hg	µg/L	0,041	90		
Ho	µg/L	0,002	166		
I	µg/L	52,6	567		
In	µg/L	0,002	124		
K	mg/L	7,37	169	3,75	493
La	µg/L	0,011	137	0,006	693
Li	µg/L	113	212	20,3	1581
Lu	µg/L	0,002	246		
Mg	mg/L	35,3	107	10,7	77
Mn	µg/L	63,6	329	5,7	650
Mo	µg/L	0,741	190	0,32	150
Na	mg/L	138	242	20,5	213
Nb	µg/L	0,014	268		
Nd	µg/L	0,009	134	0,006	309
Ni	µg/L	3,68	120	1,96	277
P	µg/L	418	61		
Pb	µg/L	0,656	61	1,29	731
Pr	µg/L	0,003	104		
Rb	µg/L	12,3	193		
S	mg/L	68,4	143	20,6	98
Sb	µg/L	0,098	142		
Sc	µg/L	2,09	75		
Se	µg/L	0,649	127		
Si	mg/L	8	55		
Sm	µg/L	0,003	129		
Sn	µg/L	0,008	134		
Sr	µg/L	2190	157	312	104
Ta	µg/L	0,005	312		
Tb	µg/L	0,001	81		
Te	µg/L	0,168	214		
Th	µg/L	0,03	129		
Ti	µg/L	1,06	91		
Tl	µg/L	0,024	381		
Tm	µg/L	0,001	141		
U	µg/L	3,08	820	0,43	208
V	µg/L	0,421	166		
W	µg/L	0,1	477		
Y	µg/L	0,059	138		
Yb	µg/L	0,006	301		
Zn	µg/L	6,9	119	151	275
Zr	µg/L	0,732	482		

Im Vorgriff auf Kap. 4 sei hier bereits angemerkt, dass sich die niedrigsten U-Gehalte (unterhalb der Nachweisgrenze) in der Regel in Brunnen im Quartär, untergeordnet auch in Gesteinen aus Tertiär, Trias, Jura, Devon und Proterozoikum finden. Die höchsten U-Gehalte wiesen auf: das Heilwasser der Nürtinger Heinrichsquelle in Nürtingen, Baden-Württemberg (474 $\mu\text{g/L}$ U; nicht mehr im Handel), das Wasser Purio Aqua Römer Mainhard der Römerquelle in Mainhardt-Baad, Baden-Württemberg (27,4 $\mu\text{g/L}$ U) und das Wasser der Alwa Bonalwa-Quelle in Bad Peterstal-Griesbach, Baden-Württemberg (24,5 $\mu\text{g/L}$ U).

Ebenfalls sehr hohe Variationskoeffizienten von über 300 % wurden für folgende Elemente festgestellt (mit absteigender Tendenz):

- Be: 664 %; die höchsten Gehalte wiesen folgende Wässer auf: Hirschquelle Heilwasser, Bad Teinach-Zavelstein, Baden-Württemberg (10,1 $\mu\text{g/L}$ Be) und Peterstaler Mineralwasser, Bad Peterstal-Griesbach, Baden-Württemberg (2,56 $\mu\text{g/L}$ Be). Nach Angaben der Peterstaler Mineralquellen besteht die Quellnutzung des Produktes „Peterstaler“ nicht mehr (Peterstaler Mineralquellen 2008).
- I: 567 %; den höchsten Wert wies das Wasser Staatlich Fachinger Classic, Fachingen, Rheinland-Pfalz, mit 3200 $\mu\text{g/L}$ I auf.
- Zr: 482 %; die höchsten Gehalte wiesen folgende Wässer auf: Dauner Mineralwasser, Daun, Rheinland-Pfalz (32,5 $\mu\text{g/L}$ Zr), und Staatlich Fachinger Classic, Fachingen, Rheinland-Pfalz (16,7 $\mu\text{g/L}$ Zr).
- W: 477 %; die höchsten Gehalte wiesen folgende Wässer auf: Überkingen, Bad Überkingen, Baden-Württemberg (4,19 $\mu\text{g/L}$ W), Peterstaler Mineralwasser, Bad Peterstal-Griesbach, Baden-Württemberg (2,68 $\mu\text{g/L}$ W; nicht mehr im Handel) und Altmühltaler, Treuchtlingen, Bayern (1,06 $\mu\text{g/L}$ W).
- Tl: 381 %; die höchsten Gehalte wiesen folgende Wässer auf: Apollinaris Classic und Medium, Bad Neuenahr-Ahrweiler, Rheinland-Pfalz (0,94 $\mu\text{g/L}$ Tl) und Saskia-Quelle Naturis (0,26 $\mu\text{g/L}$ Tl).
- Cu: 367 %; die höchsten Gehalte wiesen folgende Wässer auf: Bad Dürrheimer, Baden-Württemberg (102,8 $\mu\text{g/L}$ Cu) und Waldecker Mineralwasser, Volkmarsen, Hessen (77,23 $\mu\text{g/L}$ Cu).
- Cl: 334 %; die höchsten Gehalte wiesen die drei Heilwässer aus Bad Kissingen, Bayern, auf: Pandur-Heilwasser (4368 $\mu\text{g/L}$ Cl), Rakoczy-Heilwasser (3850 $\mu\text{g/L}$ Cl) und Maxbrunnen-Heilwasser (3328 $\mu\text{g/L}$ Cl).

- Mn: 329 %; die höchsten Gehalte dieses Elements wiesen ebenfalls die drei Heilwässer aus Bad Kissingen, Bayern, auf: Maxbrunnen-Heilwasser (1559 µg/L Mn), Rakoczy-Heilwasser (1209 µg/L Mn) und Pandur-Heilwasser (1176 µg/L Mn).
- Yb: 301 %; die höchsten Gehalte dieses Elements wiesen folgende Wässer auf: Rhön-Sprudel, Ebersburg-Weyers, Hessen (0,165 µg/L Yb), Fuldatale Mineralbrunnen, Malsfeld-Beiseförth, Hessen (0,081 µg/L Yb) und Waldecker Mineralwasser, Volkmarshausen, Hessen (0,035 µg/L Yb).

In den Leitungswässern wiesen die drei Elemente As, Fe und Li sehr große Variationskoeffizienten von über 1000 % auf.

Der Medianwert für U in Leitungswässern (Tab. 4) lag zwar signifikant über der Nachweisgrenze der ICP-QMS, betrug aber lediglich 0,14 µg/L U. Insgesamt lagen 95 % der Leitungswasserproben mit ihrem U-Gehalt unter 1,7 µg/L U.

Nicht nachweisbare bis niedrige U-Gehalte fanden sich sowohl in Städten und Gemeinden, die ihr Trinkwasser aus Grund- bzw. Karstwasservorkommen gewinnen, wie auch in Kommunen, die aus Wassergewinnungsanlagen versorgt werden, die sich aus Oberflächen- bzw. Talsperrenwässern speisen. Die höchsten Gehalte dieser Übersichtsprobennahme mit Gehalten ≥ 2 µg/L U fanden sich in Leitungswässern folgender Städte bzw. Gemeinden (absteigend sortiert): Kulmbach (8,54 µg/L U), Gunzenhausen (8,46 µg/L U), Darmstadt (5,81 µg/L U), Jena (5,69 µg/L U), Grünstadt (4,21 µg/L U), Kassel (4,15 µg/L U), Baruth (3,05 µg/L U), Döbeln (2,85 µg/L U), Dachau (2,72 µg/L U), Frankfurt a.M. (2,3 µg/L U), Pforzheim (2,09 µg/L U), Straubing (2,04 µg/L U) und Naumburg (Saale) (2 µg/L U), was überwiegend durch den U-Gehalt des Aquifers, d.h. geogen bedingt ist, siehe die Einzelfalldarstellung in Kap. 4.

Uran in Mineral- und Leitungswässern im internationalen Vergleich

Den verteilungsstatistischen Vergleich der untersuchten deutschen Mineral- und Leitungswässer mit den vorliegenden Analysedaten der internationalen Mineralwässer zeigt Tab. 3. Der Datensatz „Deutsche Mineralwässer“ ist dabei eine Teilmenge des Datensatzes „Internationale Mineralwässer“.

Es ergibt sich, dass die U-Gehalte in den Mineralwässern deutscher Herkunft in ihrer statistischen Verteilung deutlich höhere U-Gehalte verglichen mit dem Gesamtdatensatz von Mineralwässern aus aller Welt aufweisen (Tab. 3).

Tab. 3: Verteilungsstatistiken der U-Gehalte ($\mu\text{g/L}$) deutscher und internationaler Mineralwässer sowie deutscher Leitungswässer

		Deutsche Mineralwässer	Internationale Mineralwässer (48 Länder)	Deutsche Leitungswässer
<i>N</i>		307	1068	476
Mittelwert		3,08	2,59	0,43
Median		0,13	0,30	0,14
Standardabweichung		27,2	16,7	0,89
Varianz (%)		734	278	0,80
Minimum		< NG	< NG	< NG
Maximum		474 (Nürtinger Heinrichsquelle)	474 (Nürtinger Heinrichsquelle)	8,54
Perzentile	10	< NG	< NG	< NG
	20	0,01	0,04	< NG
	30	0,05	0,12	< NG
	40	0,10	0,25	< NG
	50	0,13	0,30	0,13
	60	0,32	0,58	0,26
	70	0,78	1,00	0,54
	80	1,66	1,63	0,69
	90	5,74	5,00	0,89

Wenn man den Mittelwert des internationalen Mineralwasserdatensatzes von $2,59 \mu\text{g/L U}$ aus vorliegender Untersuchung als Vergleichsbasis zugrunde legt, dann liegen nach den aktuellsten derzeit vorliegenden Daten die norditalienischen, schwerpunktmäßig lombardischen Mineralwässer mit $3,05 \mu\text{g/L U}$ (Rusconi et al. 2004) und die deutschen Mineralwässer mit $3,08 \mu\text{g/L U}$ (vorliegende Untersuchung) mit über $0,5 \mu\text{g/L U}$ deutlich über dem internationalen Mittelwert. Es ist zwar zu berücksichtigen, dass in die vorliegende Untersuchung auch Heilwässer mit erhöhten U-Gehalten einbezogen worden sind. Dennoch stellten bereits

Bomben et al. (1996) beim internationalen Vergleich der von ihnen untersuchten argentinischen Flaschenwässer auf ihren Gehalt an ^{226}Ra und U fest, dass eine der deutschen Messserien mit einem Durchschnitt von $1,9 \mu\text{g/L U}$ (Gans 1985) die höchsten den Autoren vorliegenden U-Gehalte aufwies. Die Gründe hierfür sind offensichtlich geologischer Natur. Während die erhöhten U-Gehalte in Deutschland schwerpunktmäßig an die germanische Trias gebunden sind (diese Untersuchung, siehe Kap. 4), sind einige der Wässer Norditaliens mit erhöhten U-Gehalten offenbar ebenfalls an triassische Sedimente in den alpinen Aquiferen gebunden, die sog. „Lombardische Trias“ des Lombardischen Sedimentbeckens (Carlé 1975), z.B. Boario mit $5,33 \mu\text{g/L U}$ und San Pellegrino mit $7,59 \mu\text{g/L U}$. Diese geologische Region ist jedoch nicht Bestandteil der vorliegenden Untersuchung.

3.2 Beziehungen zwischen dem Gehalt an Uran und anderen Elementen in deutschen Mineral- und Leitungswässern

Mineralwässer sind hydrochemisch komplex zusammengesetzte Lösungen, in denen entsprechend der geologischen Herkunft der Wässer und der durchflossenen Aquifere faktisch alle Elemente des Periodensystems zu finden sind (Tab. 2). Es stellt sich die Frage, ob es Zusammenhänge zwischen den einzelnen in deutschen Mineralwässern vorkommenden chemischen Elementen gibt, insbesondere mit dem U-Gehalt. Zur Klärung dieser Frage wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Einbezogen wurden 65 Elemente sowie Dosisleistung und TDS. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tab. 4a und 4b zusammengestellt.

Als ein Ergebnis kann festgehalten werden, dass in den untersuchten deutschen Mineralwässern folgende 30 von insgesamt 65 chemischen Elementen signifikant ($p < 0,05$) mit dem U-Gehalt korrelieren: As, B, Be, Ca, Ce, Cl, Cu, Dy, Er, F, Fe, Ge, Gd, Ho, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Mo, Nb, S, Se, Ta, Ti, V, W, Y und Zn sowie Dosisleistung und TDS.

Alle mit U korrelierenden Elemente und Messparameter sind positiv korreliert, allerdings mit der Ausnahme des Fe nur mit $r < 0,5$:

Mittlere Korrelation mit $0,5 < r < 0,7$: Fe ($r = 0,5164$)

Geringe Korrelation mit $0,2 < r < 0,5$: As, B, Be, Ca, Cl, Dy, Er, F, Ho, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, S, Se, Ta, Ti, V, W, Y und Zn sowie TDS

Sehr geringe Korrelation mit $0 < r < 0,2$: Ce, Cu, Gd, Ge, Li, Nb sowie Dosisleistung.

Tab. 4a: Korrelationen der Elementkonzentrationen Ag - K in deutschen Mineral- und Leitungswässern mit U (in Klammern: n; fett: Korrelationen mit $p > 0,05$; normal: Mineralwässer, kursiv: Leitungswässer)

Ag	Al	As	As	B	B	Ba
-0,084	-0,188	0,482	0,090	0,300	0,110	0,016
(114)	(25)	(205)	(458)	(157)	(458)	(121)
$p = 0,187$	$p = 0,184$	$p = 0,000$	$p = 0,800$	$p = 0,000$	$p = 0,018$	$p = 0,429$
Be	Bi	Br	Ca	Ca	Cd	Cd
0,309	-0,043	-0,003	0,252	0,217	0,171	-0,016
(115)	(115)	(116)	(243)	(458)	(70)	(458)
$p = 0,000$	$p = 0,325$	$p = 0,488$	$p = 0,000$	$p = 0,000$	$p = 0,078$	$p = 0,740$
Ce	Ce	Cl	Cl	Co	Co	Cr
0,157	0,146	0,384	0,030	0,131	0,158	-0,137
(130)	(458)	(188)	(449)	(42)	(458)	(71)
$p = 0,037$	$p = 0,002$	$p = 0,000$	$p = 0,010$	$p = 0,204$	$p = 0,001$	$p = 0,128$
Cs	Cu	Cu	Dosis	Dy	Er	Eu
0,040	0,172	-0,093	0,197	0,253	0,224	-0,020
(116)	(156)	(458)	(154)	(115)	(115)	(129)
$p = 0,333$	$p = 0,016$	$p = 0,047$	$p = 0,007$	$p = 0,005$	$p = 0,008$	$p = 0,491$
F	Fe	Fe	Ga	Gd	Ge	HCO ₃
0,290	0,516	0,009	0,048	0,162	0,180	0,056
(38)	(155)	(458)	(115)	(115)	(115)	(188)
$p = 0,039$	$p = 0,000$	$p = 0,850$	$p = 0,306$	$p = 0,042$	$p = 0,027$	$p = 0,224$
Hf	Hg	Ho	I	In	K	K
0,050	-0,069	0,368	-0,050	0,090	0,381	0,181
(115)	(115)	(115)	(115)	(115)	(209)	(458)
$p = 0,300$	$p = 0,233$	$p = 0,000$	$p = 0,299$	$p = 0,169$	$p = 0,000$	$p = 0,010$

Die schwächste, aber immer noch signifikante Korrelation weist das Ce auf. Hohe und sehr hohe Korrelationen sind nicht vertreten. Alle signifikanten Korrelationen sind jedoch positiv, d.h. steigende U-Gehalte gehen auch mit steigenden Gehalten an diesen Elementen in den untersuchten Mineralwässern einher.

Mit der Dosisleistung besteht nur eine geringe Korrelation. Diese Tatsache ist offenbar darauf zurückzuführen, dass nicht das U mit seiner relativ geringen Radioaktivität und hohen Chemotoxizität, sondern die Radionuklide des Ra (²²⁶Ra und ²²⁸Ra) aufgrund ihrer hohen Radiotoxizität in den Mineralwässern dosisbestimmend sind. Siehe dazu die Detailbetrachtung dieser Frage in Kap. 4.

Tab. 4b: Korrelationen der Elementkonzentrationen La - Zr in deutschen Mineral- und Leitungswässern mit U (in Klammern: n; fett: Korrelationen mit $p > 0,05$; normal: Mineralwässer, kursiv: Leitungswässer)

La	<i>La</i>	Li	<i>Li</i>	Lu	Mg	<i>Mg</i>
0,006 (130)	0,074 (458)	0,193 (135)	0,001 (458)	0,136 (115)	0,269 (242)	0,452 (458)
p = 0,472	p = 0,115	p = 0,013	p = 0,998	p = 0,074	p = 0,000	p = 0,000
Mn	<i>Mn</i>	Mo	<i>Mo</i>	Na	<i>Na</i>	Nb
0,491 (169)	0,120 (458)	0,400 (156)	0,138 (458)	0,335 (227)	0,029 (458)	0,167 (115)
p = 0,000	p = 0,000	p = 0,000	p = 0,003	p = 0,000	p = 0,541	p = 0,038
Nd	<i>Nd</i>	Ni	<i>Ni</i>	P	Pb	<i>Pb</i>
0,096 (130)	0,017 (458)	0,369 (170)	0,019 (458)	0,037 (71)	-0,218 (34)	-0,002 (458)
p = 0,141	p = 0,791	p = 0,000	p = 0,680	p = 0,379	p = 0,108	p = 0,973
Pr	Rb	S	S	Sc	Se	Si
0,006 (115)	0,028 (117)	0,346 (198)	0,192 (458)	0,126 (115)	0,225 (115)	-0,322 (12)
p = 0,477	p = 0,383	p = 0,000	p = 0,000	p = 0,090	p = 0,008	
Sm	Sn	Sr	<i>Sr</i>	Ta	Tb	TDS
0,141 (115)	0,061 (115)	-0,042 (135)	0,136 (458)	0,282 (115)	0,099 (115)	0,237 (54)
p = 0,066	p = 0,258	p = 0,314	p = 0,003	p = 0,001	p = 0,147	p = 0,042
Te	Th	Ti	Tl	Tm	V	W
-0,100 (115)	0,091 (115)	0,398 (151)	0,090 (127)	0,078 (115)	0,266 (115)	0,426 (115)
p = 0,458	p = 0,166	p = 0,000	p = 0,158	p = 0,205	p = 0,002	p = 0,000
Y	Yb	Zn	<i>Zn</i>	Zr		
0,238 (115)	0,141 (115)	0,291 (156)	0,037 (458)	-0,039 (115)		
p = 0,005	p = 0,067	p = 0,000	p = 0,483	p = 0,341		

Daten zu 18 der in Mineralwässern bestimmten Elemente waren auch im Leitungswasserdatensatz verfügbar. Die Korrelationen zwischen U und diesen Elementen sind in den Tab. 4a und 4b kursiv wiedergegeben. Von den 18 Elementen korrelierten B, Ca, Ce, Cl, K, Mg, Mn, Mo und S in Mineral- und in Leitungswässern stets signifikant positiv mit dem U-Gehalt. Cu war zwar ebenfalls in beiden Datensätzen mit U korreliert, jedoch im Leitungswasser mit negativem Vorzeichen (Tab. 4a). Möglicherweise ist dies eine Folge der anthropogenen Beeinflussung des Cu-Gehaltes in Leitungswässern (UBA 2008). As, Fe und Na korrelierten nur in Mineralwässern, Co und Sr nur in Leitungswässern mit dem U-Gehalt. La, Pb und Zn zeigten weder in Mineral- noch Leitungswässern signifikante Beziehungen zum U-Gehalt.

3.3 Hauptkomponentenanalyse der Konzentrationen chemischer Elemente in deutschen Mineralwässern

Die Hauptkomponentenanalyse, auch PCA (Principal Component Analysis), ist ein statistisches Verfahren zur biasfreien Darstellung der Beziehungen innerhalb eines komplexen Datensatzes.

Ziel der Faktorenanalyse nach dem Hauptkomponentenmodell ist es, durch eine spezielle Analyse der Korrelationsmatrix einer Gruppe von Variablen möglichst viel der an Untersuchungsobjekten bestimmten Varianz abhängiger Merkmale durch eine geringere Anzahl unabhängiger Faktoren (Hauptkomponenten) zu erklären. Dadurch ist es möglich, eine Vielzahl an Probeneigenschaften zu erfassen und Zusammenhänge zwischen Variablen werden biasfreier erkennbar.

In dieser Arbeit wurde versucht, mit Hilfe der PCA ein Maximum der in den Wässern bestimmten Varianz der Einzelemente durch eine geringere Anzahl unabhängiger Hauptkomponenten zu erklären. Die PCA wurde dabei nur mit den Variablen durchgeführt, bei denen eine signifikante Korrelation zum U-Gehalt bestand (vgl. Tab. 4a und 4b). Zur Methodik siehe Schnug (1985), Cressie (1993), Gaensslen & Schubö (1976), Venables & Riply (1999) sowie Webster & Oliver (1990).

Auf diese Weise war es möglich, die Zahl der Variablen zu reduzieren und zu klassifizieren, um Beziehungen zwischen den 68 untersuchten Parametern in den Mineralwässern offenzulegen.

Nachfolgend dargestellte Ergebnisse der PCA sind stets Kaiser-normalisiert und varimaxrotiert. Fehlende Werte wurden durch den Mittelwert der jeweiligen Variable ersetzt. Es wurden nur Datensätze verwendet, in denen mindestens 150 Fälle vorhanden waren, weshalb die Elemente Be, La und Li, obgleich positiv mit U korreliert, in den nachfolgend dargestellten Analysen nicht mehr vorkommen.

Die PCA wurde in drei Varianten betreffend die Auswahl der Eingangskomponente durchgeführt:

1. Alle mit U signifikant korrelierenden Elemente:
 - bei Mineralwässern As, B, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, S, Ti, U, Zn sowie TDS (Tab. 5a).
 - bei Leitungswässern: B, Ca, Ce, Co, Cu, K, Mg, Mn, Mo, S, Sr, U (Tab. 5b).
2. Elemente, die in beiden Datensätzen vorhanden sind: As, B, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, S, U, Zn (Tab. 6a und 6b).

3. Elemente, die in beiden Datensätzen vorhanden und mit U signifikant korreliert sind:
B, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Mo, S, U (Tab. 7a und 7b).

Das Ergebnis der ersten PCA für den Mineralwasser-Datensatz ist in Tab. 5a dargestellt. Es ergeben sich fünf Hauptkomponenten mit einem Eigenwert > 1, die zusammen 76 % der Variabilität des Datensatzes erklären. Davon entfallen 42 % auf die erste und 11, 9, 7 und 6 % auf die folgenden Hauptkomponenten.

Tab. 5a: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte signifikant mit U korrelierender chemischer Elemente und des Gesamtlösungsinhaltes (TDS) in deutschen Mineralwässern ($n = 307$)

Element	Hauptkomponente				
	1	2	3	4	5
As	0,829	0,197	0,055	0,127	0,009
B	0,620	0,093	0,058	0,422	-0,093
Ca	0,187	0,878	0,015	0,059	0,112
Cl	0,913	0,153	0,073	-0,041	-0,022
Cu	-0,002	0,036	0,007	0,064	0,885
Fe	0,826	0,174	0,045	0,063	0,153
K	0,888	0,193	0,071	0,067	-0,101
Mg	0,472	0,666	0,040	-0,096	-0,026
Mn	0,829	0,162	0,046	-0,074	0,053
Mo	0,006	0,184	0,017	0,891	0,051
Na	0,890	0,144	0,090	0,169	-0,110
Ni	0,582	0,240	0,016	0,017	0,370
S	0,140	0,778	0,036	0,324	0,006
TDS	0,233	0,054	0,966	0,037	-0,017
Ti	0,554	-0,004	0,020	0,444	0,301
U	-0,029	0,014	0,994	0,005	0,033
Zn	0,660	0,081	0,030	-0,023	0,356

Die erste Hauptkomponente wird hoch durch die Variablen As (0,829), Cl (0,913), Fe (0,826), K (0,888), Mn (0,829) und Na (0,890) geladen, die zweite durch Ca (0,878) und S (0,778) und erst die dritte durch TDS (0,966) und U (0,994).

Zum Vergleich ist dazu das Analyseergebnis des Leitungswasser-Datensatzes in Tab. 5b dargestellt. Es ergeben sich insgesamt vier Hauptkomponenten mit einem Eigenwert > 1, die zusammen 70 % der Variabilität des Datensatzes erklären. Davon entfallen 38 % auf die erste und jeweils 13 %, 10 % und 9 % auf die folgenden drei Hauptkomponenten.

Tab. 5b: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte signifikant mit *U* korrelierender chemischer Elemente in deutschen Mineralwässern ($n = 458$)

Element	Hauptkomponente			
	1	2	3	4
B	0,863	0,244	0,059	-0,077
Ca	0,017	0,869	0,130	0,058
Ce	-0,024	-0,125	0,102	0,789
Co	0,723	0,246	0,093	0,124
Cu	-0,065	-0,019	0,908	-0,060
K	0,931	0,168	0,024	0,081
Mg	0,329	0,670	-0,043	0,309
Mn	0,944	0,103	-0,010	-0,021
Mo	0,397	0,300	0,590	0,093
S	0,327	0,716	-0,026	0,063
Sr	0,191	0,697	0,094	-0,110
U	0,084	0,320	-0,152	0,665

Nachfolgend wurde die PCA vergleichend für Elemente in Mineral- und Leitungswässern mit den 15 in beiden Datensätzen identischen Variablen durchgeführt, unabhängig davon, ob die Signifikanz des einfachen Korrelationskoeffizienten zu U $p < 0,05$ war. Für den so angepassten Mineralwasserdatensatz ergeben sich vier Hauptkomponenten mit Eigenwert > 1 , die zusammen 70 % der Variabilität des Datensatzes erklären (Tab. 6a). Davon entfallen 45 % auf die erste und jeweils 11 %, 7 % und 7 % auf die folgenden Hauptkomponenten.

Tab. 6a: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte chemischer Elemente in deutschen Mineralwässern mit an den Leitungswasserdatensatz angepasster Variablenauswahl ($n = 307$)

Element	Hauptkomponente			
	1	2	3	4
As	0,835	0,194	0,016	0,133
B	0,619	0,157	-0,084	0,360
Ca	0,190	0,882	0,084	-0,048
Cl	0,922	0,122	-0,010	-0,007
Cu	0,012	0,030	0,922	0,089
Fe	0,831	0,172	0,149	0,052
K	0,890	0,198	-0,106	0,039
Mg	0,477	0,646	-0,044	-0,161
Mn	0,837	0,134	0,056	-0,055
Mo	0,005	0,306	0,074	0,804
Na	0,897	0,152	-0,095	0,168
Ni	0,581	0,261	0,339	-0,065
S	0,153	0,788	0,031	0,285
U	0,054	-0,104	0,014	0,444
Zn	0,661	0,075	0,344	-0,036

Im entsprechend angepassten Leitungswasserdatensatz ergeben sich fünf Hauptkomponenten mit Eigenwert > 1 , die 75 % der Datensatz-Variabilität erklären (Tab. 6b). Davon entfallen 34 % auf die erste sowie 16 %, 10 %, 9 % und 6 % auf die folgenden Hauptkomponenten.

Tab. 6b: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte chemischer Elemente in deutschen Leitungswässern mit an den Mineralwasserdatensatz angepasster Variablenauswahl ($n = 458$)

Element	Hauptkomponente				
	1	2	3	4	5
As	0,957	-0,082	-0,031	-0,012	-0,034
B	0,801	0,281	0,458	0,013	0,136
Ca	0,131	0,791	-0,253	0,202	0,190
Cl	0,976	0,083	-0,014	0,021	0,001
Cu	0,004	-0,121	-0,141	0,073	0,884
Fe	-0,070	-0,069	0,569	0,135	-0,070
K	0,332	0,383	0,767	-0,002	0,144
Mg	0,000	0,785	0,303	0,009	0,044
Mn	0,642	0,226	0,640	0,060	0,068
Mo	0,074	0,321	0,374	0,102	0,619
Na	0,964	0,069	0,043	0,005	0,042
Ni	0,012	-0,001	0,201	0,770	0,258
S	0,210	0,755	0,067	0,163	0,061
U	-0,044	0,570	0,088	-0,097	-0,148
Zn	0,004	0,137	0,014	0,881	-0,070

Tab. 7a und 7b zeigen die Ergebnisse der PCA für Elemente in Mineral- und Leitungswässern, die in beiden Datensätzen signifikant mit U korrelieren. Für die Mineralwässer ergeben sich in diesem Fall drei Hauptkomponenten mit Eigenwert > 1 , die 63 % der Variabilität dieses Datensatzes erklären. Davon entfallen 36 % auf die erste sowie 15 % und 11 % auf die folgenden Hauptkomponenten (Tab. 7a).

Tab. 7a: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte chemischer Elemente in deutschen Mineralwässern mit am Leitungswasserdatensatz orientierter Auswahl signifikant mit U korrelierter Variablen

Element	Hauptkomponente		
	1	2	3
B	0,720	0,131	0,250
Ca	0,253	0,836	-0,089
Cu	-0,004	0,058	0,656
K	0,934	0,120	0,006
Mg	0,658	0,482	-0,137
Mn	0,830	0,078	0,011
Mo	-0,019	0,473	0,549
S	0,140	0,862	0,108
U	0,090	-0,103	0,504

Das entsprechende Ergebnis für die Leitungswässer ist in der Tab. 7b dargestellt. Hier ergeben sich ebenfalls drei Hauptkomponenten mit Eigenwert > 1 , die zusammen 72 % der Variabilität des Datensatzes erklären. Davon entfallen 42 % auf die erste sowie 17 % und 14 % auf die folgenden Hauptkomponenten (Tab. 7b).

Tab. 7b: Hauptkomponentenanalyse (varimaxrotiert) der Gehalte chemischer Elemente in deutschen Leitungswässern mit am Mineralwasserdatensatz orientierter Auswahl signifikant mit U korrelierter Variablen

Element	Hauptkomponente		
	1	2	3
B	0,910	0,168	0,098
Ca	0,008	0,810	0,272
Cu	-0,068	-0,102	0,886
K	0,908	0,238	0,041
Mg	0,306	0,760	-0,004
Mn	0,960	0,097	0,005
Mo	0,375	0,300	0,594
S	0,319	0,708	0,111
U	0,033	0,607	-0,245

Zur besseren Übersichtlichkeit der Ergebnisse der mit verschiedenen Variablenkombinationen durchgeführten PCA im Mineral- und Leitungswasserdatensatz sind in der Tab. 8 die auf Hauptkomponenten mit einem Eigenwert > 1 jeweils höchstladenden Elemente ($> 0,75$) zusammengestellt.

In der Tabelle ist ebenfalls die Hauptkomponente gekennzeichnet, auf die U jeweils am höchsten lädt.

Die erste Hauptkomponente wird in 5 von 6 Fällen stets von K und in 4 von 6 Fällen von Mn hoch geladen, die zweite Hauptkomponente stets von Ca und in 4 von 6 Fällen von S. Cu lädt ebenfalls in 5 von 6 Fällen, aber erst auf die dritte oder höhere Hauptkomponente.

U lädt in keinem Modellansatz hoch auf eine der Hauptkomponenten und findet sich auch nie in einem Cluster mit anderen Elementen.

Die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse machen somit ebenfalls deutlich, dass – wie schon die relativ niedrigen einfachen Korrelationskoeffizienten in Tab. 5 andeuteten – die Variabilität des U-Gehaltes der Mineralwässer weitgehend unabhängig von den Gehalten anderer Elemente ist und dass das Element U sich in geochemischer Hinsicht relativ selbständig in den Wässern verhält.

Tab. 8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Hauptkomponentenanalysen der Gehalte chemischer Elemente in deutschen Mineral- und Leitungswässern – Zuordnung von Variablen mit einer Ladung von $> 0,75$ zu Hauptkomponenten mit Eigenwert > 1 (angegeben ist zusätzlich die höchste Ladung für U)

Variablenauswahl	Datensatz	Hauptkomponente				
		1	2	3	4	5
Elemente signifikant ($p < 0,05$) mit U korreliert	Mineralwasser	As, Cl, Fe	Ca, S	TDS	Mo	Cu
		K, Mn, Na		U: 0,994		
	Leitungswasser	B, K, Mn	Ca	Cu	Ce	
			U: 0,320			
Identische Elemente ohne Berücksichtigung der Signifikanz des Korrelationskoeffizienten	Mineralwasser	As, Cl, Fe	Ca, S	Cu	Mo	
		K, Na			U: 0,444	
	Leitungswasser	As, B, Cl	Ca, Mg, S	Zn	Cu	
		Na	U: 0,570			
Identische Elemente signifikant ($p < 0,05$) mit U korreliert	Mineralwasser	K, Mn	Ca, S	U		
				U: 0,504		
	Leitungswasser	B, K, Mn	Ca, Mg	Cu		
			U: 0,604			

3.4 Schätzung des Urangehaltes deutscher Mineral- und Leitungswässer aus den Konzentrationen chemischer Elemente

Ergänzend zur PCA wird im folgenden Kapitel mit Hilfe einer multiplen Regressionsanalyse untersucht, inwieweit sich der U-Gehalt in deutschen Mineral- und Leitungswässern aus dem Gehalt anderer chemischer Elemente abschätzen lässt. Da der Datensatz für einzelne Elemente fehlende Werte aufweist, wurde die Regressionsanalyse in vier Modelle mit jeweils zunehmender Zahl berücksichtigter Elemente, aber gleichzeitig abnehmender Größe des Datensatzes geteilt (Tab. 9a).

Tab. 9a: Mittelwerte der Konzentrationen der berücksichtigten Elemente, Probenumfang (n) und multiples Bestimmungsmaß (R^2) von vier Regressionsmodellen zur Schätzung des U-Gehaltes deutscher Mineralwässer aus dem Gehalt anderer chemischer Elemente

		Regressionsmodell*			
Element	Einheit	1	2*	3	4
U	µg/L	1,65	1,39	1,52	1,63
Mineralwässer					
Ca	mg/L	130	127	137	142
Mg	mg/L	32,5	33,7	36,0	37,3
As	µg/L		2,27	2,66	3,01
Cl	mg/L		159	190	206
K	mg/L		7,44	8,55	9,38
Na	mg/L		137	163	181
S	mg/L		56,3	64,3	69,4
Mn	µg/L			80,6	84,3
Ni	µg/L			4,25	4,30
B	µg/L				271
Cu	µg/L				3,85
Fe	µg/L				587
Mo	µg/L				0,80
Ti	µg/L				1,25
Zn	µg/L				8,28
Leitungswässer					
N		242	139	112	97
Multiples R^2	%	8,6	50,3	59	71

* siehe Tab. 9b

Auch bei der multiplen Regressionsanalyse stellte sich heraus, dass der U-Gehalt der Mineralwässer nur in bedingtem Zusammenhang mit dem Gehalt an anderen chemischen Elementen steht. Bei Einbeziehung von 16 chemischen Elementen in die Regressionsanalyse mit dem Modell 4 konnten aber immerhin 71 % der Variabilität des U-Gehaltes aus der Variabilität der Gehalte dieser Elemente vorausgesagt werden (Tab. 10). Im Vergleich dazu erbrachte die Bildung gleicher Modellsequenzen für den Leitungswasserdatensatz lediglich ein Ergebnis von 20,9 % an durch die Variabilität der 15 Elemente vorhersagbarer Variabilität der U-Konzentrationen, weshalb hier auf eine Darstellung der Regressionsgleichungen verzichtet wird.

Tab. 9b: Regressionsgleichungen zur Abschätzung des U-Gehaltes in deutschen Mineralwässern aus deren Elementzusammensetzung

Modell 1

$$U(\mu\text{g/L}) = 0,0189 * \text{Mg}(\text{mg/L}) + 0,0042 * \text{Ca}(\text{mg/L}) + 0,5$$

Modell 2

$$U(\mu\text{g/L}) = 0,0032 * \text{Ca}(\text{mg/L}) + 0,0016 * \text{Mg}(\text{mg/L}) + 0,215 * \text{As}(\mu\text{g/L}) - 0,0011 * \text{Cl}(\text{mg/L}) - 0,053 * \text{K}(\text{mg/L}) + 0,0046 * \text{Na}(\text{mg/L}) - 0,00029 * \text{S}(\text{mg/L}) + 0,4$$

Modell 3

$$U(\mu\text{g/L}) = 0,0016 * \text{Ca}(\text{mg/L}) - 0,0058 * \text{Mg}(\text{mg/L}) + 0,213 * \text{As}(\mu\text{g/L}) - 0,0018 * \text{Cl}(\text{mg/L}) - 0,056 * \text{K}(\text{mg/L}) + 0,0046 * \text{Na}(\text{mg/L}) + 0,0014 * \text{S}(\text{mg/L}) + 0,025 * \text{Mn}(\mu\text{g/L}) + 0,0826 * \text{Ni}(\mu\text{g/L}) + 0,36$$

Modell 4

$$U(\mu\text{g/L}) = 0,0036 * \text{Ca}(\text{mg/L}) - 0,0004 * \text{Mg}(\text{mg/L}) + 0,143 * \text{As}(\mu\text{g/L}) + 0,0011 * \text{Cl}(\text{mg/L}) - 0,019 * \text{K}(\text{mg/L}) + 0,001 * \text{Na}(\text{mg/L}) - 0,0061 * \text{S}(\text{mg/L}) + 0,0013 * \text{Mn}(\mu\text{g/L}) + 0,0322 * \text{Ni}(\mu\text{g/L}) - 0,0004 * \text{B}(\mu\text{g/L}) + 0,032 * \text{Cu}(\mu\text{g/L}) + 0,00008 * \text{Fe}(\mu\text{g/L}) + 0,82 * \text{Mo}(\mu\text{g/L}) + 0,059 * \text{Ti}(\mu\text{g/L}) - 0,02 * \text{Zn}(\mu\text{g/L}) + 0,013$$

In Tab. 10 sind die standardisierten Regressionskoeffizienten für die Variablen der Regressionsgleichungen 1 - 4 und der prozentuale Anteil des standardisierten Regressionskoeffizienten eines jeden Elementes an der insgesamt durch die multiple Regressionsfunktion erklärten Variabilität der U-Gehalte in den untersuchten Mineral- und Leitungswässern dargestellt.

Werden nur die Elemente Ca und Mg in eine Regression einbezogen, tragen beide Elemente bei beiden Wasserarten in fast gleichem Umfang zum Erklärungswert der Regressionsfunktion bei (Tab. 10). Bei 7 - 9 Elementen sind es aber dann As und Na, die den größten Beitrag liefern, bei 15 Elementen As und Mo, letzteres mit dem höchsten Einfluss. Auffallend ist der Unterschied zwischen Mineral- und Leitungswässern bei den Elementen B, K, Mg, Mo und S. Während in Mineralwässern Mo einen hohen Beitrag zur Erklärung der U-Gehalte liefert, ist es in Leitungswässern das Element B. In der Literatur wird B in Wässern als Indikator für

anthropogene Beeinflussungen gewertet (Kerndorff et al. 1993), ist aber ggf. hier auch durch Mineraldünger mit hohen B- und U-Gehalten erklärbar (Kratz & Schnug 2006).

Die hohen Beiträge von B, K und Mg zum Erklärungswert der multiplen Regressionsfunktion zur Prognose der U-Gehalte in Leitungswässern sind somit auch ein Indiz für eine punktuelle anthropogene Beeinflussung der U-Gehalte durch mineralische P-Dünger, siehe Kap. 6.

Tab. 10: Standardisierte Regressionskoeffizienten für die Regressionsgleichungen 1 - 4 und prozentualer Anteil der Elemente an der insgesamt durch die multiple Regressionsfunktion erklärten Variabilität der U-Gehalte deutscher Mineral- (a) und Leitungs- (b) Wässer (fett: $p < 0.05$; --: keine Daten)

	Ca	Mg	As	Cl	K	Na	S	Mn	Ni	B	Cu	Fe	Mo	Ti	Zn
Standardisierte Regressionskoeffizienten															
1a	0,14	0,19													
1b	0,01	0,42													
2a	0,12	0,02	0,50	-0,22	-0,25	0,58	0,01								
2b	0,03	0,44	0,34	-0,31	-0,02	-0,04	-0,04								
3a	0,06	-0,08	0,53	-0,38	-0,27	0,61	0,05	0,20	0,13						
3b	0,03	0,44	0,36	-0,30	0,09	-0,05	0,39								
4a	0,13	-0,01	0,35	0,23	-0,09	0,13	-0,19	0,01	0,05	-0,05	0,13	0,04	0,42	0,02	-0,06
4b	-0,07	0,41	0,56	-0,28	0,40	0,07	0,05	-0,14	-0,01	0,50	0,07	0,04	0,05	--	-0,01
Anteil erklärter Varianz (%)															
1a	42	58													
1b	2	98													
2a	7	1	29	13	15	34	1								
2b	2	36	28	26	2	3	3								
3a	3	2	23	16	12	26	2	9	7						
3b	2	25	23	16	5	3	18	7	1						
4a	7	1	18	12	4	7	10	1	3	3	7	2	22	1	2
4b	3	15	21	11	15	3	2	4	0	19	3	2	2	--	0

4 Urangelhalte deutscher Mineral- und Leitungswässer im geologischen Vergleich

4.1 Vorkommen und räumliche Verteilung der Mineralwässer im regionalen hydrogeologischen und oberflächengeochemischen Rahmen

4.1.1 Vorbemerkung

Es gab bisher keine vergleichbare systematische Übersichtsuntersuchung, die in einem bundesweiten Maßstab U-Gehalte in für die Mineralwassergewinnung genutzten tiefen Grundwässern analysiert und bewertet hat. Daher war es zunächst nötig, die Brunnenpositionen mit den zugehörigen Messergebnissen der untersuchten deutschen Mineralwässer in einen regionalen hydrogeologischen Bezugsrahmen zu setzen. Als hierfür geeignete Kartengrundlage stand die digitale Version der Karte „Hydrogeologische Regionen und Unterregionen“ 1:1.000.000 des Hydrologischen Atlas von Deutschland mit ihren Spezialkarten (Richs & Vierhuff 2002, Hiltmann & Kantor 2002) zur Verfügung. Für die Oberflächengeochemie wurden die vorliegenden Karten „Uran in Bachwässern“ (Fauth et al. 1985) und „Uran im Oberflächenwasser“ (Birke et al. 2006) sowie „Uran in Bachsedimenten“ (Fauth et al. 1985) und „Uran in fluviatilen Sedimenten“ der Geochemischen Atlanten der Bundesrepublik Deutschland sowie die Karte der Rn-Aktivitätskonzentration der Bodenluft (Kemski & Partner 2004) herangezogen.

In einem zweiten Schritt wurden sämtliche Mineralwässer der bearbeiteten Datenbank mit einem Gehalt $> 2 \mu\text{g/L}$ U auf der Basis der „Geologischen Karte der Bundesrepublik Deutschland“ 1:1.000.000 (Toloczyki et al. 1993) in Verbindung mit der vorliegenden balneogeologischen Literatur regional klassifiziert und diskutiert, um speziell mit U befrachtete Mineralwasserregionen zu identifizieren. Wenn es zum hydrogeologischen bzw. geologischen Verständnis beitrug, wurden auch die Wässer mit einem niedrigeren U-Gehalt in die regionale Betrachtung einbezogen. Diese Mineralwasserregionen sind in Abb. 11 dargestellt und werden nachfolgend im Einzelnen beschrieben.

Der Schwellenwert von $2 \mu\text{g/L}$ U wurde gewählt, weil er im oberen Bereich des von Bernhard (2004) mit $0,4 - 2,4 \mu\text{g/l}$ bezifferten Schwankungsbereiches der U-Gehalte in unbeeinflussten Grundwässern Deutschlands liegt und somit einen geochemisch sinnvollen Wert darstellt, ab dem Erhöhungen im Detail zu betrachten sind. Gleichzeitig ist die Marke $2 \mu\text{g/L}$ U der 2006 neu eingeführte Schwellenwert der Mineral- und Tafelwasserverordnung für Wässer, die als

„für die Zubereitung von Säuglingsnahrung“ besonders geeignet ausgelobt werden dürfen (MTVO 2006).

Ergänzend werden in Kap. 4.3 diejenigen Leitungswasserproben mit ihren geologischen Herkünften beschrieben, die Gehalte von über 2 µg/L U aufweisen.

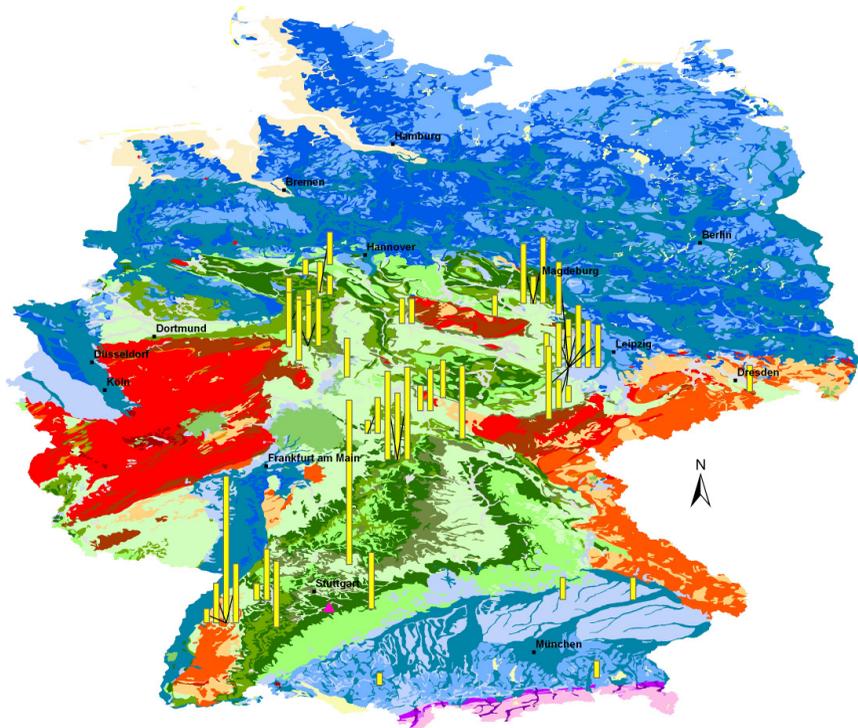
4.1.2 Regionale Übersicht der Urangelhalte in deutschen Mineralwässern

Eine erste regionale Übersichtsdarstellung der U-Gehalte der untersuchten deutschen Mineralwässer wurde auf der Grundlage der Karte „Hydrogeologische Regionen und Unterregionen“ 1:1.000.000 vorgenommen, die als Atlastafel 5.1 „Hydrogeologische Regionen“ im Hydrologischen Atlas von Deutschland, Stand Dezember 2001, dargestellt ist (Richts & Vierhuff 2002; siehe auch BMU 1998 - 2003).

Die räumliche Verteilung der U-Gehalte in Deutschland zeigt schon auf den ersten Blick eine bevorzugte Bindung erhöhter U-Gehalte an die Mineralwässer der hydrogeologischen Region 3 („Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen“), nur untergeordnet an die Region 4 („Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen“) und nur marginal an die anderen hydrogeologischen Regionen 1 „Küste“, 2 „Flachland und Lockergesteinsregion“ sowie 5 „Deutsche Alpen und Voralpen“ des Hydrologischen Atlas von Deutschland. Die Übersichtskarte wurde auf der Basis der Karte von Richts & Vierhuff (2002) aufgebaut und ist in Abb. 11 dargestellt.

4.1.3 Hydrogeologische Region „Küste“

Die hydrogeologische Region „Küste“ (vgl. Abb. 11) ist durch den Einfluss von Nord- und Ostsee gekennzeichnet. Hier sind nur eng begrenzte nutzbare Grundwasserkörper vorhanden, z. B. auf den Düneninseln vor der friesischen Küste. Zumeist stehen aber die oberflächennahen grundwasserführenden Lockergesteine in direktem Kontakt zu unterirdisch eingedrungenem Meerwasser und sind deshalb von Salzwasser beeinflusst (Richts & Vierhuff 2002).



Hydrogeologische Regionen und Unterregionen

1 Küste

11 Seemarsch

12 Küstendünen

2 Flachland und Lockergesteinsregion

21 Talsande und Schotter

22 Sander und Hochflächensande

23 Beckenablagerungen des Tertiär

24 Moränenbildungen

3 Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen

31 Sandsteine und Konglomerate

32 Kalksteine

33 Vulkanische Gesteine

34 Mergelsteine

35 Gips und gipsführende Gesteine

36 Feinsandsteine und Tonsteine

4 Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen

41 Dolomite und Kalksteine

42 Grauwacken und Quarzite

43 Kristalline, stark geklüftete Gesteine

44 Kristalline, weniger geklüftete Gesteine

45 Tonschiefer

46 Junge vulkanische Tuffe

5 Deutsche Alpen und Voralpen

51 Kalksteine und Kalkmergelsteine

52 Sandsteine und Kalksandsteine

53 Mergelsteine

54 Grobe Talschotter

37 & 47 Talfüllungen

0 25 50 100 150 200 Kilometer

Urangehalte [$\mu\text{g/l}$]



▲ 474 $\mu\text{g/l}$ U
(Nürtinger Heinrichsq.)

Abb. 11: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über 2 $\mu\text{g/L}$ U in den Hydrogeologischen Regionen Deutschlands, Maßstab 1:1.000.000; Kartengrundlage nach Richts & Vierhuff (2002)

Aus den genannten Gründen gibt es in dieser Region kaum nutzbare Mineralwasservorkommen (Dienemann & Fricke 1961, Carlé 1975). Eine Ausnahme ist die Ansgar- oder Sylt-Quelle in Rantum auf Sylt, Schleswig-Holstein ($0,1 \mu\text{g/L U}$), wo bohrtechnisch ein qualitativ geeigneter Aquifer erschlossen werden konnte. Die niedrigen U-Gehalte sind ein klares geochemisches Indiz für die Abwesenheit U-führender Gesteine im genutzten Aquifer.

4.1.4 Hydrogeologische Region „Flachland und Lockergesteinsregion“

Die hydrogeologische Region „Flachland und Lockergesteinsregion“ (vgl. Abb. 11) erstreckt sich über große Teile von Nord- und Süddeutschland. Sie ist hauptsächlich aus diagenetisch weitgehend unverfestigten Sedimenten der jüngsten geologischen Geschichte aufgebaut, wobei Sande, Kiese und Lehme überwiegen. Da sich hier der strukturelle Aufbau des Untergrundes meist nicht aus der Art der oberflächennahen Schichten ableiten lässt, erfolgt die hydrogeologische Gliederung dieser Region großenteils aufgrund der Landschaftsform. Dabei werden die Tallagen der Flüsse im Alpenvorland mit jungen, groben Schottern und die Urstromtäler in Norddeutschland in einer Einheit zusammengefasst und den Hochlagen der Terrassen bzw. den Sanderhochflächen gegenübergestellt. Bezeichnend sind hierbei die häufigen Abgrenzungen von unterschiedlichen Deckschichten (Auelehm, Moor). Daneben werden die Flächen mit ausgedehnten Vorkommen von oberflächennah anstehenden Moränen, d. h. geringleitenden Schichten, unterschieden, wobei jedoch nicht ausgeschlossen wird, dass im tieferen Untergrund noch bedeutende Grundwasserleiter vorhanden sein können. Hier sind besonders die eiszeitlichen Erosionsrinnen Norddeutschlands zu nennen. Ebenfalls zu dieser Region werden die tertiären Beckenablagerungen gerechnet, die weite Teile des Alpenvorlandes sowie Teile des nördlichen Oberrheins, der Kölner Bucht und der Wetterau am Fuße des Rheinischen Schiefergebirges aufbauen (Richts & Vierhuff 2002).

Die Mineralwässer der hydrogeologischen Region „Flachland und Lockergesteinsregion“ stammen schwerpunktmäßig aus der Kölner bzw. Niederrheinischen Bucht, Schleswig-Holstein, Brandenburg sowie dem Alpenvorland und weisen in der Regel U-Gehalte unter $2 \mu\text{g/L U}$ auf.

Die höchste U-Konzentration im Norddeutschen Tiefland wurde mit jeweils $1 \mu\text{g/L U}$ in den Mineralwässern Königsquell Calvörde aus dem Nordquell in Calvörde, Sachsen-Anhalt, und dem Mineralwasser Urstromtaler in Baruth/Mark, Brandenburg, nachgewiesen. Die im westlichen Bereich von Fauth et al. (1985) und später bundesländerübergreifend von Birke et al.

(2006) beschriebenen flächenhaften U-Erhöhungen $> 0,7 \mu\text{g/L}$ in den Oberflächenwässern der Region Schleswig-Holstein - Mecklenburg - nördliches Brandenburg, welche die Grenze der letzten Weichsel-Vereisung mit U-liefernden skandinavischen Granitgeschieben markieren, spiegeln sich auch in der Karte der Rn-Aktivitätskonzentration der Bodenluft (Kemski & Partner 2004) sowie in jüngsten Grundwasseruntersuchungen wider (Baumann & Puchert 2007, Puchert 2007).

Puchert (2007) stellte fest, dass es in Mecklenburg-Vorpommern derzeit 7 zentrale Wasserwerke und 11 Kleinanlagen gibt, die U-Gehalte von über $7 \mu\text{g/L}$ aufweisen; den höchsten Wert wies eine der untersuchten zentralen Wasserversorgungsanlagen mit $26,4 \mu\text{g/L}$ U auf. Nach Baumann & Puchert (2007) haben diese U-Gehalte – wie auch die bei älteren Brunnen dieser Region immer wieder festgestellte erhöhte Radioaktivität im Filterbereich – ihre Ursache ggf. in bis zu einem Meter mächtigen, überwiegend tertiären Glimmersanden und Grünsanden mit hohem Glaukonitgehalt, die aufgrund ihres K-Gehalts (^{40}K) eine erhöhte Gamma-Aktivität besitzen. Vereinzelt finden sich hier auch Schwermineralseifen, deren hohe Gamma-Aktivität weitestgehend auf ihren Th- und U-Gehalt zurückzuführen ist. Baumann & Puchert (2007) lassen jedoch die Ursache offen und diskutieren auch andere mögliche Ursachen wie den Austrag von Düngemitteln, ältere Rieselfelder, industrielle Altlasten oder durch die Brunnenbetriebstechnik bedingte Faktoren. Die z.T. überraschend hohen U-Gehalte der Grund- und Trinkwässer Mecklenburg-Vorpommerns dürften ihre Ursache auch in den von Birke et al. (2006) beschriebenen skandinavischen Geschieben haben, es bleibt jedoch die Frage, ob diese U-Herkunft die wesentliche Quelle darstellt.

Die U-Gehalte in den Grund- und Trinkwässern Mecklenburg-Vorpommerns spiegeln sich nicht in den – allerdings nur wenigen – untersuchten Mineralwässern aus diesem Bundesland wider (Wenden-Quelle, Dodow $0,02 \mu\text{g/L}$ U, Schildetal, Dodow $0,01 \mu\text{g/L}$ U, Bischofsquelle, Dodow $0,01 \mu\text{g/L}$ U, Glashäger, Bad Doberan $\text{U} < \text{N.G.}$). Zumindest für diese Brunnenstandorte können geogene U-Herkünfte ausgeschlossen werden. Eine mögliche teilweise anthropogene U-Herkunft in Grundwässern Mecklenburg-Vorpommerns bleibt somit eine zu klärende Frage, die jedoch grundsätzlich nicht auf dieses Bundesland beschränkt ist.

Ein Beispiel für eine nicht mit U befrachtete Mineralquelle ist die St. Ansgari-Quelle in Norden, Niedersachsen, mit U-Gehalten unterhalb der Nachweisgrenze. Hier wird ein

mineralarmes Wasser aus pliozänen bis miozänen Sanden aus ca. 100 m Teufe gefördert (Scherler 1991).

Von den Mineralwässern des nördlichen Oberrheingebietes fand sich mit 1,81 µg/L U der höchste U-Gehalt im Wasser der Elisabethen-Quelle in Bad Vilbel, Hessen – ein Ca-Na-HCO₃-Säuerling, den Carlé (1975) näher beschreibt. Das Wasser entstammt der Westrandstörung des rheinisch streichenden Rotliegend-Horstes von Offenbach-Vilbel. Diese Störungszone sammelt Spaltenwässer des Rotliegenden, in die von unten her salinares Tiefenwasser eindringt (Carlé 1975). In den Rotliegend-Sedimenten dürfte denn auch die Ursache der leicht erhöhten U-Gehalte zu suchen sein.

Die Mehrheit der beprobten Mineralwässer des Alpenvorlandes weist einen deutlich höheren U-Gehalt als die Wässer des Norddeutschen Tieflandes auf: Abenstaler Quelle in Elsendorf-Hornegg, Bayern 3,65 µg/L U, Krumbach Naturell in Kißlegg, Baden-Württemberg 2,04 µg/L U, St. Leonhards Mondquelle in Stephanskirchen/Simssee, Bayern 2,87 µg/L U sowie – mit dem höchsten Wert – das Wasser Lidwinen Brunnen Still aus dem erst 1999 gebohrten Lidwinen-Brunnen in Pilsting-Großköllnbach mit 3,74 µg/L U. Dagegen fallen die ebenfalls von Fauth et al. (1985) und Birke et al. (2006) beschriebenen erhöhten U-Gehalte in den Oberflächenwässern der Moränengebiete des nördlichen Alpenvorlandes räumlich mit den z.T. über 2 µg/L U liegenden Mineralwasserwerten aus dieser Region zusammen.

4.1.5 Hydrogeologische Region „Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen“

Die hydrogeologische Region „Mittelgebirge aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen“ (vgl. Abb. 11) umfasst Gebiete, in denen vorwiegend Schichtgesteine des Mesozoikums ausstreichen. In Süddeutschland bauen diese Gesteine eine weiträumige Schichtstufenlandschaft auf. Die hydrogeologischen Einheiten, die hier im Untergrund geologisch als mächtige Sedimentpakete übereinander liegen, erscheinen an der Oberfläche hydrogeologisch nebeneinander als deutlich abgrenzbare Unterregionen vergesellschaftet. Unterschiedliche Abtragungsintensitäten haben die Schichtfolge deutlich aus der Landfläche herausmodelliert. In eingeschnittenen Tälern ergeben sich dadurch kleinräumig verästelte Darstellungen, die im Maßstab der Hydrogeologischen Übersichtskarte stark generalisiert worden sind. In Nord- und Mitteldeutschland sind diese Gesteinsserien häufig in ihrer Lagerung gestört und bilden

Faltenzüge oder Talungen, so dass die Flächen hier andere Formen aufweisen (Richts & Vierhuff 2002).

Aus dieser hydrogeologischen Region stammt die Mehrzahl der mit über 2 µg/L U befrachteten Proben der untersuchten Mineralwässer. Der höchste Wert wurde im Heilwasser der mittlerweile nicht mehr genutzten Nürtinger Heinrichsquelle mit 474 µg/L U nachgewiesen (hydrogeologische Untereinheit 37).

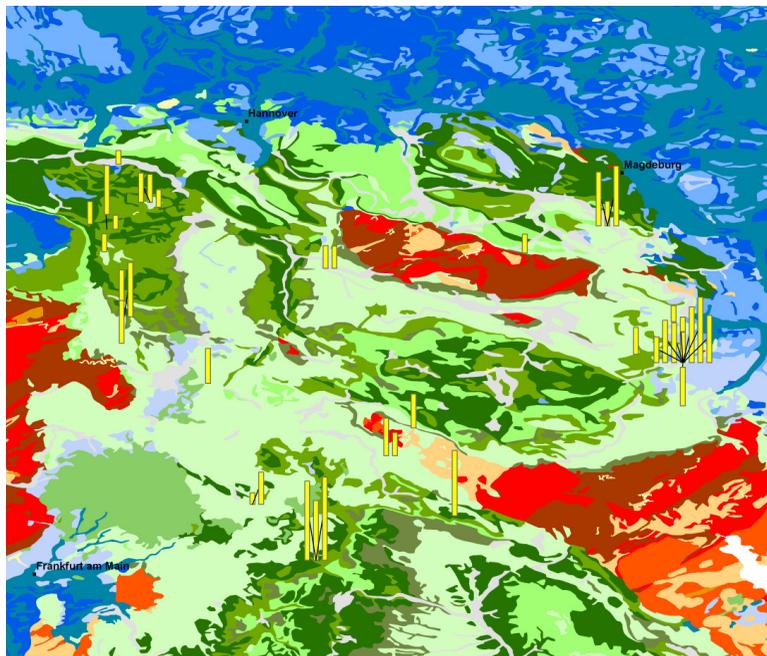
Das Kartenbild (Abb. 11) zeigt, dass die erhöhten U-Gehalte vorwiegend an die hydrogeologischen Untereinheiten 31 (Sandsteine und Konglomerate), 34 (Mergelsteine) und 36 (Feinsandsteine und Tonsteine) und damit an die Ausstrichbereiche permotriassischer Sedimente gebunden sind.

Die befrachteten Wässer können räumlich relativ klar abgrenzbaren Brunnengruppen zugeordnet werden. Eine solche regionalgeologisch-hydrochemische Brunnengruppierung hat sich in der Balneogeologie als Deskriptionsschema bewährt (z.B. Dienemann & Fricke 1961, Carlé 1975). Die hier nach den U-Konzentrationen gruppierten Mineralwässer lassen sich wie folgt geographisch und regionalgeochemisch einordnen, vgl. Abb. 12 und 13.

Brunnengruppe Weserbergland - Fuldataal

Diese Brunnengruppe erstreckt sich in Nordwest-Südost-Richtung von der Irisquelle in Löhne/Westfalen, Nordrhein-Westfalen – dort zunächst mit niedrigen U-Gehalten < 1 µg/L U – nach Südosten über Rinteln-Exten (Extaler, Niedersachsen) und weiter nach Südosten bis in die Region Kassel, vgl. Abb. 12.

Zugehörige Wässer mit Gehalten > 2 µg/L U sind das Bad Pyrmont Heilwasser, Niedersachsen (5,16 µg/L U), die Burgquelle Classic in Volkmarsen, Hessen (6,53 µg/L U), die Caspar-Heinrich-Quelle in Bad Driburg, Nordrhein-Westfalen (3,31 µg/L U), die Diemeltaler Quelle in Warburg-Germete, Nordrhein-Westfalen (5,93 µg/L U), der Extaler Mineralquell in Rinteln-Exten, Niedersachsen (2,62 µg/L U), der Fuldataaler Mineralbrunnen in Malsfeld-Beiseförth an der Fulda nahe Kassel, Hessen (6,49 µg/L U), das Mineralwasser Mineau aus der Huddaeus-Quelle in Bad Pyrmont-Lügde, Niedersachsen, Quellort Lügde in Nordrhein-Westfalen (3,24 µg/L U), die Mühlenbergquelle in Bad Pyrmont, Niedersachsen (5,44 µg/L U), der Vinsebecker Säuerling in Steinheim-Vinsebeck, Nordrhein-Westfalen (2,6 µg/L U), das Waldecker Mineralwasser in Volkmarsen, Hessen (10,1 µg/L U) und der Warburger Waldquell in Warburg-Germete, Nordrhein-Westfalen (2 µg/L U).



Hydrogeologische Regionen und Unterregionen

1 Küste

- 11 Seemarsch
- 12 Küstendünen

2 Flachland und Lockergesteinsregion

- 21 Talsande und Schotter
- 22 Sander und Hochflächensande
- 23 Beckenablagerungen des Tertiär
- 24 Moränenbildungen

3 Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen

- 31 Sandsteine und Konglomerate
- 32 Kalksteine
- 33 Vulkanische Gesteine
- 34 Mergelsteine
- 35 Gips und gipsführende Gesteine
- 36 Feinsandsteine und Tonsteine

4 Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen

- 41 Dolomite und Kalksteine
- 42 Grauwacken und Quarzite
- 43 Kristalline, stark geklüftete Gesteine
- 44 Kristalline, weniger geklüftete Gesteine
- 45 Tonschiefer
- 46 Junge vulkanische Tuffe

5 Deutsche Alpen und Voralpen

- 51 Kalksteine und Kalkmergelsteine
- 52 Sandsteine und Kalksandsteine
- 53 Mergelsteine
- 54 Grobe Talschotter
- 37 & 47 Taifüllungen



Urangehalte [µg/l]



▲ 474 µg/l U (Nürtinger Heinrichsq.)

Abb. 12: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über 2 µg/L U in den Hydrogeologischen Regionen Norddeutschlands, Maßstab 1:1.000.000, Teilblatt Norddeutschland; Kartengrundlage nach Richts & Vierhuff (2002)

Die Wässer aus Bad Pyrmont, Driburg, Warburg-Germete und Volkmarsen sowie der Fuldataaler Mineralbrunnen stammen aus der hydrogeologischen Untereinheit 31 (Sandsteine und Konglomerate), während die anderen genannten Brunnen dieser Gruppe sich in den Untereinheiten 34 (Mergelsteine; Vinsebecker Säuerling) und 37 (Talfüllungen; Extaler Mineralquell) befinden.

In den geochemischen Oberflächenkartierungen bildet sich diese Mineralwasser-U-Anomalie nicht ab (Fauth et al. 1985, Birke et al. 2006); auch die Karte der Radonaktivitätskonzentration der Bodenluft gibt diesbezüglich keine klare Indikation (Kemski & Partner 2004). Regionale grundwasserchemische Untersuchungen auf U sind nicht publiziert bzw. nicht bekannt.

Brunnengruppe Südwestharzvorland

Diese kleine Brunnengruppe befindet sich im weiteren südwestlichen Harzvorland bei Katlenburg-Lindau (Landkreis Northeim, Niedersachsen) und Osterode am Harz (Landkreis Osterode am Harz, Niedersachsen), vgl. Abb. 12.

Zugehörige Wässer sind die Katlenburger Burgbergquelle (4,19 µg/L U) und der Katlenburger Mineralbrunnen (4,12 µg/L U). Die benachbarte Grafenquelle im Ortsteil Förste der Stadt Osterode am Harz weist nur einen Gehalt von 0,86 µg/L U auf, was auf eine abweichende Hydrochemie hinweist.

Die Katlenburger Mineralbrunnen stehen inmitten der hydrogeologischen Untereinheit 37. Die Grafenquelle befindet sich ebenfalls in der Untereinheit 37 im Grenzbereich zur Untereinheit 35. Ihre Hydrochemie ist dementsprechend deutlich aus der Untereinheit 35, den Südharzer Zechsteingipsen, beeinflusst (Dienemann & Fricke 1961).

Die Brunnengruppe ist sehr klein, so dass sich das endogene geochemische Feld hier nicht in den oberflächengeochemischen Kartierungsdaten abbildet (Fauth et al. 1985, Birke et al. 2006). Regionale grundwasserchemische Untersuchungen auf U sind nicht publiziert bzw. nicht bekannt.

Brunnengruppe Nordostharz und Harzvorland

Die Brunnen befinden sich am Nordharzrand und im östlichen Randgebiet der subhercynen Kreidemulde (vgl. Abb. 12). Zugehörige Wässer sind der Bad Suderoder Mineralbrunnen in Bad Suderode (3,55 µg/L U), die Gaensefurther Schlossquelle (4,55 µg/L U), die Steinborn-Quelle (1 µg/L U) und die Steinfels-Quelle (11,1 µg/L U). Alle genannten Brunnen befinden

sich in Sachsen-Anhalt. Einige weitere unmittelbar am Nordharzrand gewonnene Wässer wie der Regensteiner Mineralbrunnen oder der Blankenburger Wiesenquell weisen nur Gehalte unter $2 \mu\text{g/L U}$ auf.

Die Brunnengruppe befindet sich in den hydrogeologischen Untereinheiten 31 (Gaensefurther Schlossquelle, Steinborn-Quelle und Steinfels-Quelle) und 35 (Bad Suderode). Die Gruppe ist sehr klein, so dass sich auch hier das endogene geochemische Feld nicht in den oberflächen-geochemischen Kartierungsdaten wiederfindet und vermutlich im landwirtschaftlich beeinflussten Gebiet aufgeht, welches hier mit einem U-Gehalt von über $1 \mu\text{g/L U}$ im Oberflächenwasser einen recht hohen Hintergrundwert hat (Birke et al. 2006). Die Karte der Rn-Aktivitätskonzentration der Bodenluft gibt in dieser Region jedoch mit $> 100 \text{ kBq/m}^3$ diesbezüglich eine klare Indikation für eine geogene Strahlungsquelle (Kemski & Partner 2004). Diese Anomalien veranlassten zu DDR-Zeiten die Sowjetische Aktiengesellschaft, später Sowjetisch-Deutsche Aktiengesellschaft Wismut (SAG/SDAG Wismut) dazu, in diesem Gebiet eine intensive U-Exploration durchzuführen (Runge & Wolf 2006).

Brunnengruppe Saale-Unstrut

Diese Brunnengruppe im Saale-Unstrut-Gebiet in Sachsen-Anhalt tritt im Kartenbild durch ihre räumliche Konzentration und die mit max. $13,5 \mu\text{g/L U}$ hohen Gehalte deutlich hervor, vgl. Abb. 12. Zugehörige Wässer sind das Bad Lauchstädter Heilwasser ($1,01 \mu\text{g/L U}$), der Casindra-Mineralbrunnen ($0,43 \mu\text{g/L U}$), Die Sparsamen ($5,69 \mu\text{g/L U}$), der Glockenquell ($5 \mu\text{g/L U}$), der Lauchaer Mineralbrunnen ($0,9 \mu\text{g/L U}$), der Leisslinger Mineralbrunnen ($7,86 \mu\text{g/L U}$), die Saskia-Quelle Leissling ($12,2 \mu\text{g/L U}$; Nachmessung Juli 2007: $2,71 \mu\text{g/L U}$), die Saskia-Quelle Naturis ($13,5 \mu\text{g/L U}$), der Schillerbrunnen ($3 \mu\text{g/L U}$), Tau Frisch ($8,8 \mu\text{g/L U}$) und die Veritas-Quelle ($4,8 \mu\text{g/L U}$). Alle Brunnen befinden sich in Sachsen-Anhalt. Die Quellen liegen am Ostrand der hydrogeologischen Einheiten 3 und der zugehörigen Untereinheiten 31, 34 und 36 nahe dem Verzahnungsbereich zur Einheit 2 und hier vorkommenden überdeckenden Tertiärsedimenten der Untereinheit 23.

Die oberflächengeochemischen Kartierungsdaten weisen in diesem Gebiet mit ca. $2 - 4 \mu\text{g/L U}$ deutlich über dem Median liegende erhöhte Oberflächenwasserwerte auf (Birke et al. 2006). Die Rn-Aktivitätskonzentrationen der Bodenluft weisen hier regional kleinräumig differenziert leicht erhöhte Werte um 50 kBq/m^3 auf (Kemski & Partner 2004). Regionale grundwasserchemische Untersuchungen auf U sind nicht publiziert bzw. nicht bekannt.

Brunnengruppe Thüringer Wald und Vorländer

Im Thüringer Wald sowie in den südlichen Vorländern des nordwestlichen Abschnitts des Thüringer Waldes werden fünf Wässer gewonnen, die signifikant erhöhte U-Gehalte aufweisen, vgl. Abb. 12. Es handelt sich um folgende Mineralwässer: Hessberger aus Hessberg (12,2 µg/L U), Osta Mineral aus Dingsleben (1,5 µg/L U), Rennsteig-Sprudel aus Schmalkalden-Haindorf (7 µg/L U), Schlossquelle Friedrichroda aus dem Reinhardsbrunnen in Friedrichroda (6,3 µg/L U) und Thüringer Waldquell aus Schmalkalden-Aue (4,26 µg/L U). Alle Brunnen befinden sich in Thüringen.

Der Rennsteig-Sprudel aus Schmalkalden-Haindorf, die Schlossquelle Friedrichroda aus dem Reinhardsbrunnen in Friedrichroda sowie der Thüringer Waldquell aus Schmalkalden-Aue entstammen der hydrogeologischen Untereinheit 31, während Osta Mineral aus Dingsleben in der Untereinheit 34 und Hessberger aus Hessberg in der Untereinheit 36 gewonnen werden.

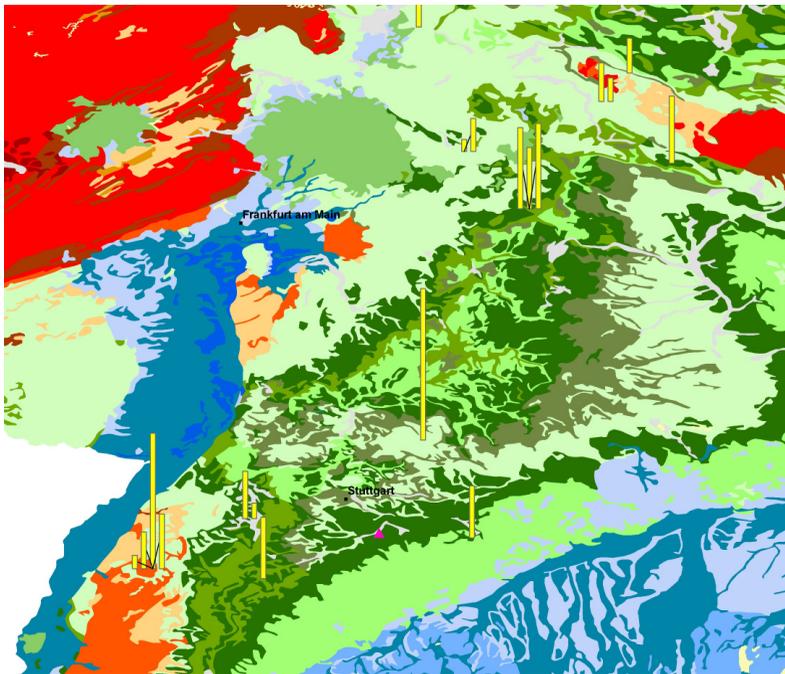
Die oberflächengeochemischen Kartierungsdaten weisen an den Standorten der genannten Brunnen nach Birke et al. (2006) im Medianbereich liegende U-Gehalte in den fluviatilen Sedimenten auf, die Oberflächenwasserwerte sind dagegen mit ca. 2 µg/L U leicht erhöht. Ein anderes oberflächengeochemisches Bild ergibt sich im nahegelegenen zentralen Bereich des Thüringer Waldes. In den fluviatilen Sedimenten im Bereich der paläozoischen Vulkanite des Thüringer Waldes tritt nach Birke et al. (2006) eine flächenhafte und kontrastreiche Erhöhung bis 6 mg/kg U mit lokalen Maxima bis 20 mg/kg U auf. Die Oberflächenwasserwerte liegen dagegen im Medianbereich.

Die Rn-Aktivitätskonzentrationen der Bodenluft weisen im Bereich der Brunnenstandorte Werte um 50 kBq/m³ auf (Kemski & Partner 2004).

Regionale grundwasserchemische Untersuchungen auf U sind nicht publiziert bzw. nicht bekannt.

Brunnengruppe Hessische Rhön

Die Produkte dieser im Bereich der hessischen Rhön bei Fulda befindlichen kleinen Brunnengruppe weisen maximale Gehalte von 6 µg/L U auf, vgl. Abb. 12. Zugehörige Wässer sind die Fortuna-Quelle (6 µg/L U), der Förstina Sprudel (2,17 µg/L U), das Wasser Justus-Brunnen Spritziges (0,62 µg/L U) und das Lüttertaler Mineralwasser (1,96 µg/L U), alle bei Eichenzell-Lütter gewonnen, sowie der Rhön-Sprudel, dessen Gewinnungsbetrieb bei Ebersburg-Weyers liegt, ebenfalls südöstlich Fulda (0,12 µg/L U). Alle Brunnen befinden sich in Hessen.



Hydrogeologische Regionen und Unterregionen

1 Küste

- 11 Seemarsch
- 12 Küstendünen

2 Flachland und Lockergesteinsregion

- 21 Talsande und Schotter
- 22 Sander und Hochflächensande
- 23 Beckenablagerungen des Tertiär
- 24 Moränenbildungen

3 Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus schwach diagenetisch veränderten Festgesteinen

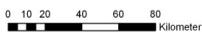
- 31 Sandsteine und Konglomerate
- 32 Kalksteine
- 33 Vulkanische Gesteine
- 34 Mergelsteine
- 35 Gips und gipsführende Gesteine
- 36 Feinsandsteine und Tonsteine

4 Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen

- 41 Dolomite und Kalksteine
- 42 Grauwacken und Quarzite
- 43 Kristalline, stark geklüftete Gesteine
- 44 Kristalline, weniger geklüftete Gesteine
- 45 Tonschiefer
- 46 Junge vulkanische Tuffe

5 Deutsche Alpen und Voralpen

- 51 Kalksteine und Kalkmergelsteine
- 52 Sandsteine und Kalksandsteine
- 53 Mergelsteine
- 54 Grobe Talschotter
- 37 & 47 Talfüllungen



Urangehalte [µg/l]



▲ 474 µg/l U
(Nürtinger Heinrichsq.)

Abb. 13: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über 2 µg/L U in den Hydrogeologischen Regionen Süddeutschlands, Maßstab 1:1.000.000; Kartengrundlage nach Richts & Vierhuff (2002)

Die genannten Quellen der hessischen Rhön liegen in den hier anstehenden Gesteinen der hydrogeologischen Untereinheit 31, die eng mit Gesteinen der Untereinheit 36 verzahnt sind. Die oberflächengeochemischen Kartierungen weisen an den Standorten dieser Brunnen nach Fauth et al. (1985) und ergänzend Birke et al. (2006) im Medianbereich liegende U-Gehalte in den fluviatilen Sedimenten auf; die Oberflächenwasserwerte liegen knapp unterhalb des Medianwertes.

Die Rn-Aktivitätskonzentrationen der Bodenluft weisen im Bereich der Brunnenstandorte Werte um 50 kBq/m^3 auf (Kemski & Partner 2004).

Regionale grundwasserchemische Untersuchungen auf U sind nicht publiziert bzw. nicht bekannt.

Brunnen des Süddeutschen Schichtstufenlandes

Bei dieser Brunnengruppe handelt es sich um Wässer aus dem Bereich der Städte Bad Kissingen in Unterfranken, Bayern sowie Mainhardt-Baad, Bad Teinach-Zavelstein, Haigerloch-Bad Innau, Nürtingen und Bad Überkingen, alle Baden-Württemberg, vgl. Abb. 13.

Die Wässer sind wie folgt zuzuordnen:

- Bad Kissingen: Maxbrunnen-Heilwasser ($11,1 \mu\text{g/L U}$), Rakoczy-Heilwasser ($14,7 \mu\text{g/L U}$) und Pandur-Heilwasser ($15,5 \mu\text{g/L U}$)
- Mainhardt-Baad: Purio Aqua Römer Mainhardt ($27,4 \mu\text{g/L U}$)
- Bad Teinach-Zavelstein: Hirschquelle Heilwasser ($8,58 \mu\text{g/L U}$) und Teinacher ($2,81 \mu\text{g/L U}$)
- Haigerloch-Bad Innau: Aqua Fun Naturelle ($11,1 \mu\text{g/L U}$), nicht mehr im Handel
- Nürtingen: Nürtinger Heinrichsquelle ($474 \mu\text{g/L U}$)
- Bad Überkingen: Überkingen ($9,45 \mu\text{g/L U}$).

Die genannten Quellen sind über fast die gesamte Fläche der Süddeutschen Schichtstufenlandschaft verteilt und befinden sich mit ihrer Lage in den Gesteinen innerhalb der hydrogeologischen Untereinheiten 31 (Mainhardt-Baad), 34 (Haigerloch-Bad Innau), 36 (Bad Teinach-Zavelstein und Bad Überkingen) und 37 (Nürtinger Heinrichsquelle).

Die oberflächengeochemischen Kartierungen weisen im Bereich der Brunnenstandorte nach Fauth et al. (1985) und ergänzend Birke et al. (2006) im Medianbereich bei ca. $2,5 \text{ mg/kg}$ liegende U-Gehalte in den fluviatilen Sedimenten auf; die Oberflächenwasserwerte liegen größtenteils mit über $1 \mu\text{g/L U}$ oberhalb des Medianwertes, der bei $0,33 \mu\text{g/L U}$ liegt.

Die Rn-Aktivitätskonzentrationen der Bodenluft weisen im Bereich der Brunnenstandorte größtenteils Werte unter ca. 40 kBq/m³ auf (Kemski & Partner 2004).

Die Länder Bayern und Baden-Württemberg führten flächendeckende grundwassergeochemische Untersuchungen u.a. auch auf U durch, jedoch nach den vorliegenden Unterlagen nur für die oberflächennahen Grundwässer. Das Land Bayern fand im Rahmen seiner systematischen geochemischen Untersuchung der Grundwässer auf U die höchsten Gehalte von über 20 µg/L U in Nordbayern (Wagner et al. 2003, LfU Bayern 2007). Nach Wagner et al. (2003) liegt der Median des U-Gehalts aller auf U untersuchten Grundwasserproben bei knapp 0,4 µg/L U, wobei 80 % aller Messwerte zwischen 0,007 und 2,9 µg/L U lagen. Höhere U-Konzentrationen treten in Bayern vorwiegend in den salinaren Grundwässern auf. Andere Grundwasserleiter mit U-Gehalten deutlich über dem Durchschnitt aller Wasserproben sind insbesondere der Mittlere und Obere Keuper, das Perm, die fluvioglazialen Quartärschotter des Alpenvorlands und die Molasse. Die von Wagner et al. (2003) festgestellten Maximalgehalte liegen für die Süßwässer bei 58,3 µg/L U im Buntsandstein und 74,7 µg/L U in Quartärschottern mit vorwiegend karbonatischer Zusammensetzung. Der höchste in Bayern gemessene Grundwasserwert fand sich mit 220 µg/L U im Zechstein in salinärer Fazies (Wagner et al. 2003).

Die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg veröffentlichte 2001 den Atlas des Grundwasserzustandes in Baden-Württemberg und damit auch die Ergebnisse von etwa 10-jährigen Messreihen in 3500 Messstellen im oberflächennahen Grundwasser. Von 2015 Messstellen lagen auch U-Gehalte vor, davon 1877 mit U-Gehalten oberhalb 0,1 µg/L U. Die Gehalte hatten einen Median von 0,9 µg/L U; der Maximalwert lag bei 104 µg/L U. Die höchsten Gehalte wies das baden-württembergische Keuperbergland auf (LfU Baden-Württemberg 2001). 2005 wurde das Element U landesweit erneut untersucht. Die Konzentrationen liegen nach Angaben der Behörde, ohne detaillierte Gehalte zu nennen, „nahezu durchweg in den Bereichen des ubiquitären geogenen Vorkommens“. Von den neun Messstellen mit den landesweit höchsten U-Konzentrationen von > 5 µg/L U liegen drei am Hochrhein bei Rheinfelden und zwei in Stuttgart-Feuerbach im Bereich bekannter Altlastenstandorte (LUBW 2006). Auch liegen z.T. Sonder- und Mischmülldeponien und Abwasseranlagen im Einzugsgebiet, welche neben den Altlasten als weitere Ursachen für erhöhte U-Gehalte in Frage kämen. Teilweise begleiten erhöhte Sr-Gehalte von mehr als 1 mg/L die o.g. erhöhten U-Befunde (LUBW 2006).

4.1.6 Hydrogeologische Region „Mittelgebirge, vorwiegend aufgebaut aus stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen“

Die hydrogeologische Region „Mittelgebirge mit stark diagenetisch veränderten und kristallinen Gesteinen“ (vgl. Abb. 12) umfasst Gebiete, in denen vorwiegend Gesteine aus dem Paläozoikum den Untergrund bilden, die einer starken Umformung durch Druck und Hitze ausgesetzt waren. Solche Gesteine haben einen sehr geringen Porenraum, so dass sich Grundwasser nur in eventuell vorhandenen Klüften bewegen kann. Die meisten hier vorkommenden Gesteine – außer den echten kristallinen Tiefengesteinen – neigen darüber hinaus nur wenig zur Klüftung. Lokal begrenzte Grundwasserkörper finden sich jedoch auch hier in den Unterregionen der teilweise verkarsteten Kalk- und Dolomitvorkommen, in Füllungen der Täler oder in der Unterregion der jungen, vulkanischen Tuffe, die stellenweise das Mittelgebirge überdecken (Richs & Vierhuff 2002).

Brunnengruppe Nordschwarzwald

Diese Brunnenregion befindet sich im nordöstlichen Schwarzwaldgebiet im Bereich von Bad Peterstal-Griesbach, vgl. Abb. 13. Zugehörige Brunnen sind die Alwa Bonalwa-Quelle (24,5 µg/L U), das Mineralwasser Peterstaler aus der Peterstaler Mineralquelle (9,87 µg/L U), der Schwarzwald-Sprudel (6,61 µg/L U) und die Marke Schwarzwald-Sprudel Exklusiv (2,39 µg/L U). Alle Brunnen liegen im Bereich von Bad Peterstal-Griesbach in Baden-Württemberg.

Die genannten Quellen liegen in den hier anstehenden Gesteinen der hydrogeologischen Untereinheit 44. Die oberflächengeochemischen Kartierungen weisen an den Standorten dieser Brunnen nach Fauth et al. (1985) und ergänzend Birke et al. (2006) Gehalte im Bereich von ca. 5 mg/L U in den fluviatilen Sedimenten auf. Die Oberflächenwassergehalte liegen im Bereich des Medianwertes.

Die Rn-Aktivitätskonzentrationen der Bodenluft weisen im Bereich der Brunnenstandorte Werte im Bereich von 40 - 100 kBq/m³ auf (Kemski & Partner 2004).

Detailliertere regionale grundwasserchemische Untersuchungen auf U sind aus diesem Bereich des Schwarzwaldes nicht publiziert bzw. nicht bekannt.

Margonwasser Sachsen

Das untersuchte Margonwasser wurde zur Zeit der Beprobung aus der Quelle 1903 (Gössel-Brunnen) in Burkhardswalde bei Pirna südlich Dresden, Sachsen, gewonnen, vgl. Abb. 13. Es wies in der Marke Margon Still einen regional solitären U-Gehalt von 4,4 µg/L U auf. Weitere Analysedaten dieses Brunnens wurden von Zänker et al. (2005) veröffentlicht, die

folgende Gehalte angeben: Margon Medium 3,29 µg/L U, Margon Classic 3,42 µg/L U, Margon Still 3,24 µg/L U. Bernhard & Geipel (2007) nennen einen Wert von 3,56 µg/L U aus diesem Brunnen. Der Brunnenbetrieb wurde zum Jahresende 2005 geschlossen und die Marke auf einen neuerschlossenen Brunnen in der Gemarkung Ebersdorf bei Lichtenau nordöstlich Chemnitz übertragen.

Im neuen Margonwasser aus der Quelle Ebersdorf (Marken Classic und Medium) wurde ein Gehalt von 0,05 µg/L U gemessen. Die in der nahen Umgebung der neuen Margonquelle gewonnenen Mineralwässer Azur aus der Azur-Quelle Ortelsdorf in Lichtenau (0,89 µg/L U) und Lichtenauer Mineralquelle aus der gleichnamigen Quelle in Lichtenau (0,16 µg/L U) weisen ebenfalls nur geringe U-Gehalte auf.

Der hier aufgrund seines erhöhten U-Gehaltes relevante Altstandort Margon befindet sich in der lineamentären Elbtalzone in der hydrogeologischen Unterregion 42 im Übergangsbereich der Regionen 3 und 4. Die oberflächengeochemischen Kartierungen weisen im Bereich des Gössel-Brunnens nach Birke et al. (2006) U-Gehalte im Bereich von ca. 5 mg/kg in den fluviatilen Sedimenten auf; die Oberflächenwassergehalte liegen im Bereich des Medianwertes. Die Rn-Aktivitätskonzentrationen der Bodenluft weist im Bereich des Brunnenstandortes Werte von 40 - 100 kBq/m³ auf (Kemski & Partner 2004).

Für den Bereich des Brunnens und seiner Umgebung liegen zahlreiche detailliertere regionale grundwasserchemische Untersuchungen auf U vor, denn die Region ist ein historischer Bergbaustandort (Pb, Zn, Cu und Sn sowie zwischen 1945 und 1991 U); eine Übersicht der vorliegenden Untersuchungen geben z.B. Merkel & Hasche-Berger (2006) und Runge & Wolf (2006).

4.1.7 Hydrogeologische Region „Deutsche Alpen und Voralpen“

Die hydrogeologische Region Deutsche Alpen und Voralpen nimmt nur eine relativ kleine und stark gegliederte Fläche im Süden Deutschlands ein, vgl. Abb. 13. In ihr sind die topographischen, kleinräumigen Höhenunterschiede so stark ausgebildet, dass zusammenhängende Grundwasservorkommen praktisch nur in der Unterregion der Talfüllungen entwickelt sind. Das Grundwasser, das sich in den alpin gefalteten Schichten und Decken der Gebirgszüge (Regionen der Kalkmergelsteine oder der Kalksandsteine) bildet, lässt sich kaum in Bohrungen fassen, sondern tritt in zahlreichen schicht- oder kluftgebundenen Quellen zu Tage (Richts & Vierhuff 2002).

Die Wässer Adelholzener Alpenquelle und Adelholzener Heilwasser in den Chiemgauer Alpen, die Siegsdorfer Petrusquelle und die St. Georg-Quelle in Ruhpolding, die am Nordrand

der hydrogeologischen Region „Deutsche Alpen und Voralpen“ gewonnen werden, weisen Konzentrationen von unter 2 µg/L U auf. Die Brunnen sitzen in den hier anstehenden Gesteinen des Übergangsbereichs der hydrogeologischen Regionen 2 und 5 auf (Unterregionen: Adelholzener Alpenquelle und Adelholzener Heilwasser: 51; Siegsdorfer Petrusquelle: 21; St. Georg-Quelle: 54).

Die oberflächengeochemischen Kartierungen weisen an den Standorten dieser Brunnen nach Fauth et al. (1985) und ergänzend Birke et al. (2006) U-Gehalte im Bereich des Medians von 2,5 mg/kg in den fluviatilen Sedimenten auf; auch die Oberflächenwassergehalte liegen im Bereich des Medianwertes von 0,33 µg/L U. Die Rn-Aktivitätskonzentrationen der Bodenluft weisen im Bereich der Brunnenstandorte erhöhte Werte im Bereich um 100 kBq/m³ auf (Kemski & Partner 2004).

Detailliertere regionale grundwasserchemische Untersuchungen auf U liegen auch für diese bayerische Region vor (Wagner et al. 2003, LfU Bayern 2007). Die U-Gehalte im Grundwasser der Region liegen demnach größenordnungsmäßig im Bereich zwischen 0,1 und 1 µg/L U, was den o.g. Brunnenwerten entspricht.

Die hydrogeologische Region „Deutsche Alpen und Voralpen“ deckt in der Summe nur einen sehr kleinen Teil des Alpenorogens ab. Daher kann ein vollständiges hydrochemisches Bild nur gewonnen werden, wenn die Nachbarländer Frankreich, Schweiz und Österreich mit ihrem Alpenanteil in die Betrachtung einbezogen werden. Aus den französischen Alpen war bekannt, dass das weit verbreitete Mineralwasser Evian, gewonnen in Evian-les-Bains, U-Gehalte im Konzentrationsbereich zwischen 1,5 (Konsumenteninfo AG 2007), 1,6 (VKI 2007) und 1,85 µg/L U aufweist.

Einige in den österreichischen Alpen gelegenen Mineralbrunnen zeigen nach den bisher veröffentlichten U-Analysen erhöhte Gehalte. Der Marktführer Vöslauer wies in seinem Produkt Vöslauer Baby eine Konzentration von 2,8 µg/L auf (VKI 2007), das Mineralwasser Silberquelle aus Brixlegg in Tirol 2,9 µg/L U und das Gasteiner Mineralwasser aus den Hohen Tauern 5,9 µg/L U (VKI 2007). Diese Gehalte stimmen mit den FAL-PB-Untersuchungen überein (Gasteiner 5,28 µg/L U, Vöslauer 2,90 µg/L U).

Aus den schweizer Alpen liegen u.a. folgende Mineralwasseranalysen mit U-Gehalten vor: Aproz 7,2 µg/L U, Cristallo (Prix Garantie) 0,2 µg/L U, Eptinger < 0,2 µg/L U, Henniez 0,8 µg/L U, Valser 1,7 µg/L U (ausgewählte Gehalte einiger in der Bundesrepublik Deutschland amtlich anerkannter natürlicher Mineralwässer nach Konsumenteninfo AG 2007).

Das besonders stark mit U befrachtete Zürcher Mineralwasser, dessen U-Gehalt nach der o.g. schweizer Untersuchung bei 15,9 $\mu\text{g/L}$ U liegt, wird zwischenzeitlich nicht mehr vertrieben (Rohr 2007).

4.1.8 Zusammenfassende Einschätzung der hydrogeologischen Einflüsse auf den Urangehalt von Mineralwässern

Die erhöhten U-Gehalte in Mineralwässern deutscher Herkunft, die im Rahmen dieser Untersuchung berücksichtigt wurden, liegen vorwiegend im Konzentrationsbereich zwischen 2 und ca. 30 $\mu\text{g/L}$ U.

Gehalte > 2 $\mu\text{g/L}$ U zeigen in der hydrogeologischen Region 3 ihren Verbreitungsschwerpunkt im Bereich der hydrogeologischen Untereinheiten 31 (Sandsteine und Konglomerate), 34 (Mergelsteine) und 36 (Feinsandsteine und Tonsteine) und sind damit an die Ausstrichbereiche der Sedimente der Permtrias gebunden. In der hydrogeologischen Region 4 sind die erhöhten U-Gehalte primär an die hydrogeologischen Untereinheiten 43 und 44 (kristalline Gesteine mit mehr oder weniger ausgeprägter Klüftung) schwerpunktmäßig des Nordostschwarzwaldes gebunden. Auch einige Brunnen in den hydrogeologischen Regionen 1, 2 und 5 weisen Gehalte im Bereich bis knapp über 3,50 $\mu\text{g/L}$ U auf, wobei der höchste Wert in diesen Regionen im Mineralwasser Lidwinen Brunnen Still aus Pilsting-Großköllnbach mit 3,74 $\mu\text{g/L}$ U gemessen wurde.

Die erhöhten U-Gehalte sind somit überwiegend an hydrogeologische Einheiten gebunden, die aus Gesteinen der Trias und hier vorwiegend von Buntsandstein und Keuper aufgebaut werden. Nur untergeordnet finden sich erhöhte Gehalte in Mineralwässern, die aus kristallinen Gesteinen des Nordschwarzwaldes und nordischen sowie alpinen Geschieben gefördert werden.

Für eine weitergehende geologische Beurteilung ist die hydrogeologische und hydrochemische Regionalanalyse zu grob. Darüber hinaus unterliegen die Mineralwässer primär dem Einfluss des endogenen geochemischen Feldes. Notwendig sind daher geologische und geochemische Einzelfallbetrachtungen der individuellen Wässer. In Kap. 4.2 werden die U-Gehalte der Mineralwässer daher im Kontext des jeweiligen endogenen hydrogeologischen und hydrochemischen Umfeldes betrachtet.

4.2 Vorkommen, räumliche Verteilung und Herkunft von Urangelhalten in deutschen Mineralwässern im geologischen Rahmen

4.2.1 Zugänglichkeit der geologischen Daten

Die Mineral- und Tafelwasser-Verordnung fordert im § 3 nicht nur eine umfangreiche Analytik (Anerkennungsanalyse), sondern implizit auch eine sorgfältige geologische Eignungsuntersuchung des Aquifers, um die gesetzlichen und untergesetzlichen Mineralwasserbedingungen zu garantieren, d.h. seine Herkunft aus einem vor anthropogenen Verunreinigungen geschützten Aquifer, seine „ursprüngliche Reinheit“ mit einem spezifischen Gehalt an Inhaltsstoffen und die chemische Konstanz (MTVO 2006).

In der Literatur ist nur schwer nachvollziehbar, inwiefern und in welcher inhaltlichen Präzision die Mineralwasserbetriebe und Zulassungsbehörden dieser Verpflichtung nachgekommen sind, denn geologische, hydrogeologische und geohydraulische Details der Brunnenbetriebe sowie der genannten Untersuchungen und Prüfungen sind in der Regel nicht publiziert und werden zumeist als Betriebsgeheimnisse behandelt. Die geologischen Landesdienste bzw. anderen für Mineralwassergenehmigungen zuständigen Behörden und Dienststellen sind zwar im Besitz von einschlägigen umfangreichen Datenbeständen für die Beurteilung von Mineralwässern, halten sie jedoch unter Verschluss, da Firmeninteressen durch öffentliche oder auch veröffentlichte wissenschaftliche Kenntnisnahme beeinträchtigt werden könnten.

Aufgrund dieser Restriktionen sind die für die nachfolgenden Einzelfallbetrachtungen zur Verfügung stehenden geologischen Informationen zwangsläufig und größtenteils auf die veröffentlichten Untersuchungen und Darstellungen beschränkt.

4.2.2 Zur Geologie der Mineralwasserbrunnen mit Urankonzentrationen > 2 µg/L

Die hydrogeologisch-hydrochemische Übersichtseinschätzung führte zur Feststellung einer bevorzugten Bindung erhöhter U-Konzentrationen in denjenigen Mineralwässern, die aus permotriassischen und kristallinen Aquiferen stammen. Insbesondere die dem Buntsandstein und dem Keuper entnommenen Wässer treten hier deutlich hervor, siehe Kap. 4.1 und Abb. 14 - 16.

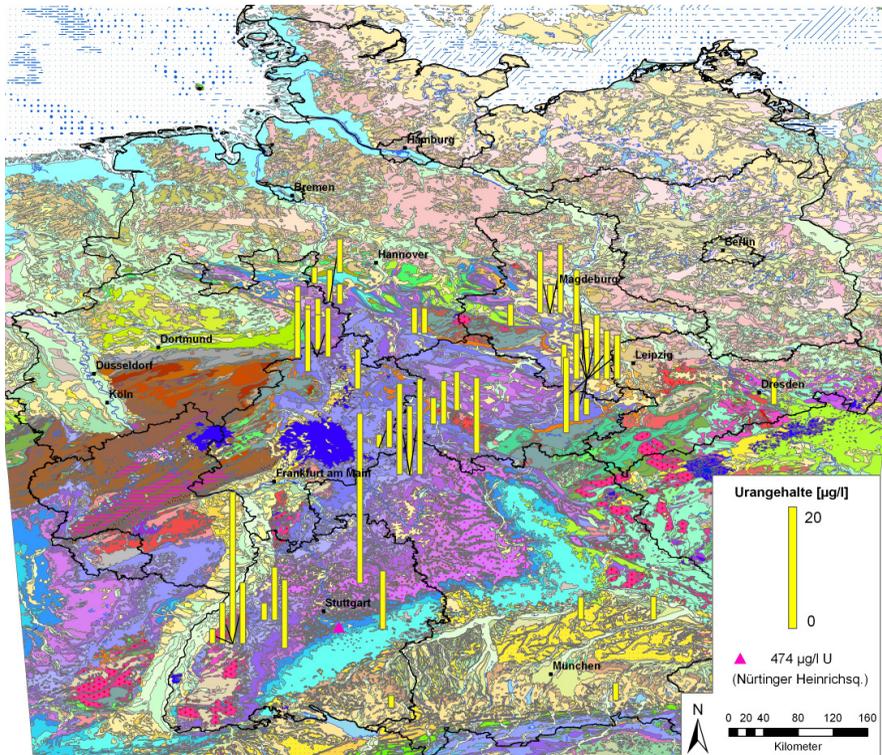


Abb. 14a: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über $2 \mu\text{g/L U}$ in der Geologischen Karte Deutschlands, Maßstab 1:1.000.000; Karte vereinfacht nach Toloczyki et al. (1993)

Aus den Abb. 14 - 16 ergibt sich die nachfolgend dargestellte regionalgeologische Verteilung und Zuordnung von Brunnenstandorten mit erhöhten U-Gehalten (von Nord nach Süd).

Die geologische Situation wird auf der Basis der vorliegenden – z.T. aus den o.g. Gründen lückenhaften – Datenlage beschrieben, wobei der Herkunft des U besondere Bedeutung zugemessen wurde.

Legende zu den geologischen Karten der Abb. 14a, 15 und 16



Abb. 14b: Legende zu den geologischen Karten der Abb. 14 - 16, Teil 1, vereinfacht nach Toloczyki et al. (1993)



Abb. 14c: Legende zu den geologischen Karten der Abb. 14 - 16, Teil 2, vereinfacht nach Toloczyki et al. (1993)

Extaler Mineralquell

Der Extaler Mineralquell in Rinteln-Exten, Niedersachsen, vgl. Abb. 15, wurde 1969 in der Ossennecke bei Rinteln-Exten erschlossen. Die sog. Waldquelle der Fa. Wesergold schüttet aus einer Fassung, die nur 3,5 m unter Flur liegt, ein Calciumsulfatwasser mit ca. 1540 mg/L Mineralgehalt in einer Temperatur von 13,1 °C, das aus dem hier anstehenden Dolomit des Steinmergelkeupers bzw. dem Gipskeuper (Mittlerer Keuper) stammt und als Mineral- bzw. Tafelwasser genutzt wird (Scherler 1991, NLF 2005, Stadt Rinteln 2008).

Als Quelle der mit 2,62 $\mu\text{g/L}$ U leicht erhöhten U-Gehalte in diesen Wässern kommen z.B. die U- und Th-haltigen Phosphorite im niedersächsischen Keuper in Frage (Benda 1962, Barthel 1977, El-Noor 1980).

Bad Pyrmont

Bad Pyrmont im niedersächsischen Weserbergland nahe der Landesgrenze zu Nordrhein-Westfalen, wo sich der Quellort Lügde befindet, vgl. Abb. 15, stellt einen klassischen Quellenstandort dar. Die hier entspringenden bzw. geförderten Mineralwässer treten im Bereich des Bad Pyrmonters Talkessels aus, der von der Emmer durchflossen wird. Dieses Fließgewässer hat sich in das hier durch die Piesburg-Pyrmonters Achse aufgewölbte Sedimentpaket von Buntsandstein und überlagerndem Muschelkalk eingetieft.

Während die das Bad umgebenden Bergkuppen aus Unterem Muschelkalk aufgebaut werden, wird der eigentliche Talkessel mit seinen Flanken größtenteils von Rötssedimenten des Oberen Buntsandsteins eingenommen. Nur im engeren Stadtgebiet und seiner Umgebung tritt der Mittlere Buntsandstein zu Tage, dem die Quellwässer entspringen.

Vorkommende Wässer sind Säuerlinge, Fe- und CO_2 -haltige Solen sowie Na-Ca- SO_4 -Cl-Wässer. Chloridhaltige Zuflüsse entstammen dem unterlagernden Zechstein. Einige Quellen entspringen tagesnah; die tiefste Brunnenbohrung erreicht 227 m Teufe. Das hier entspringende CO_2 wird einem magmatischen Tiefenherd zugeschrieben (Dienemann & Fricke 1961, Carlé 1975, Michel 1997, Scherler 1991, Grabert 1998). Die jüngste hydrogeologische Bearbeitung der Quellen im Bereich des Pyrmonters Gewölbes wurde von Rogge (2001) vorgenommen.

Der höchste nachgewiesene U-Gehalt in den Bad Pyrmonters Wässern von 5,44 $\mu\text{g/L}$ U stammt aus dem nach Scherler (1991) in ca. 70 m Teufe mit 11,4 °C entnommenen Na-Ca- SO_4 -Cl-Wasser der Mühlenbergquelle. Das Bad Pyrmonters Heilwasser enthält 5,16 $\mu\text{g/L}$ U und das Mineralwasser Mineau aus der Huddaeus-Quelle in Bad Pyrmont-Lügde 3,24 $\mu\text{g/L}$ U. Michel et al. (1998) machen zur Mühlenbergquelle folgende Angaben: 77 m unter GOK (Geländeoberkante), 1978, Mittlerer Buntsandstein, Na-Ca- SO_4 -Cl- HCO_3 -Wasser. Für die vier am Quellort Lügde abgefüllten Flaschenwässer Katharinenquelle sowie die Brunnen 1, 2 und 3 geben Michel et al. (1998) als Aquifer Oberen und Mittleren Buntsandstein an.

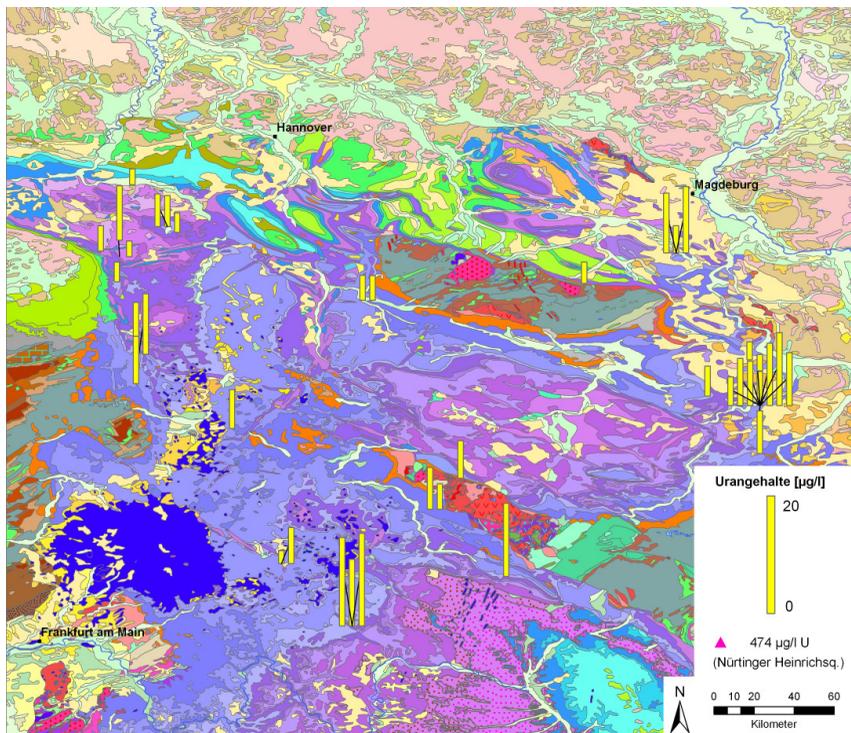


Abb. 15: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über $2 \mu\text{g/L}$ U in der Geologischen Karte Norddeutschlands, Maßstab 1:1.000.000, Karte vereinfacht nach Toloczyki et al. (1993)

Als U-Herkünfte kommen die seit Mempel (1960) bekannten U-Gehalte im Buntsandstein (Schwerpunkt Mittlerer Buntsandstein), die sich über den Raum Schleswig-Holstein - Südhannover - Marburg erstrecken, und die U-Anomalien der Grauen Hardegser Tone des Mittleren Buntsandsteins in Frage, die im Zuge des „Forschungsprogramms Uran/Thorium“ des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung 1957 - 1960 entdeckt wurden. Sie befinden sich mit Maximalkonzentrationen von 704 g/t U in den westlichen Beckenteilen des südniedersächsischen Buntsandsteinbeckens; das primäre geologische U-Liefergebiet ist aufgrund der sedimentologischen Untersuchungen im Südwesten zu suchen (Ludwig 1961, 1962). Die hier beschriebenen U-haltigen Mineral- und Tafelwasservorkommen entlang der

Weserachse befinden sich ebenfalls im westlichen Verbreitungsbereich des Mittleren Buntsandsteins etwa dort, wo nach Ludwig (1961, 1962) die höchsten U-Konzentrationen in den Grauen Hardegger Tonen auftreten. Diese Tone wurden in den Pyrmonter Brunnenbohrungen durchdrört und bei der Bohrlochgeophysik durch starke Gammastrahlungsanomalien nachgewiesen, vgl. Profilschnitte bei Rogge (2001).

Wenn auch die U-Anomalien der Grauen Hardegger Tone die wahrscheinlichste Ursache der erhöhten U-Gehalte in den Bad Pyrmonter Wässern sein dürften, so sei doch der Vollständigkeit halber erwähnt, dass auch der unterlagernde Kupferschiefer und die Rotliegendesedimente, die sich beide ebenfalls durch erhöhte Gammastrahlungswerte in den Bad Pyrmonter Brunnenbohrungen bemerkbar machen, zusätzliche lokale U-Lieferanten sein könnten (Barthel 1977, Rogge 2001).

Vinsebecker Säuerling

Der Vinsebecker Säuerling entspringt bei Steinheim-Vinsebeck, Nordrhein-Westfalen, im Übergangsbereich Teutoburger Wald - Eggegebirge, vgl. Abb. 15. Die hier im Vinsebecker Dom aufgeschlossene, horstartig emporgehobene und bruchtektonisch modifizierte triassische Schichtenfolge vom Buntsandstein über den Muschelkalk bis zum Keuper ist Teil der NNW-streichenden Osning-Achse. Die intensive Klüftung bietet Raum für den Aufstieg von Mineralwässern und begleitenden Gasen (Carlé 1975).

Nach Angaben des Brunnenbetriebes (Graf-Metternich-Quellen 2008) werden hier derzeit aus sechs Quellbohrungen Wässer aus geologisch unterschiedlichen Aquiferen mit entsprechend unterschiedlichem Chemismus gefördert. Zu folgenden Wässern liegen Angaben vor (nach Firmenangaben und Michel et al. 1998):

- Vinsebecker Säuerling: Aquifer Mittlerer Buntsandstein; bis über 2500 mg/kg CO₂; Ca-Mg-HCO₃-SO₄-Wasser
- Graf-Metternich-Quelle: Aquifer Oberer Buntsandstein; Gesamtlösungsinhalt über 3000 mg/kg; Ca-SO₄-HCO₃-Wasser
- Varus-Quelle: Aquifer Oberer Muschelkalk; Gesamtlösungsinhalt 649 mg/kg, mit 3,8 mg/kg niedriger Na-Gehalt, Nitrat und Nitrit unter der Nachweisgrenze; Ca-HCO₃-Wasser

- Delta-Quelle: Aquifer Mittlerer Muschelkalk, höhere Gesamtmineralisation als Varus-Quelle, ebenfalls Na-arm
- Graf Simeon-Quelle: Aquifer Unterer Muschelkalk und Oberer Buntsandstein, Ca-SO₄-HCO₃-Wasser.

Es handelt sich hier um einen eindrucksvollen Fall von kleinräumig differenziertem Grundwasserchemismus, der durch die Stratigraphie und die tektonisch bedingt schnell wechselnde Gesteinszusammensetzung gesteuert wird.

Der U-Gehalt von 2,6 µg/L U im Vinsebecker Säuerling entstammt somit wie im Falle der Bad Pyrmontener Wässer offensichtlich dem Mittleren Buntsandstein. Als plausibelste Quelle sind auch hier die erhöhten U-Gehalte des Mittleren Buntsandsteins und speziell der Grauen Hardeger Tone des Mittleren Buntsandsteins zu vermuten (Mempel 1960, Ludwig 1961, 1962), zumal die Quellbohrung offensichtlich vollständig im Mittleren Buntsandstein steht. Zusätzliche U-Gehalte aus dem unterlagernden Kupferschiefer und Rotliegenden könnten jedoch ebenfalls zusitzen.

Caspar-Heinrich-Quelle Bad Driburg

Das Quellengebiet im ostwestfälischen Bad Driburg, Nordrhein-Westfalen, befindet sich in einem Talkessel an den östlichen Vorläufern des Eggegebirges, vgl. Abb. 15. Die Quellen – auch die wegen ihrer U-Gehalte speziell zu betrachtende Caspar-Heinrich-Quelle – entspringen im Topbereich der hier NNW-streichenden Driburger Sattelachse. Während die Quellen zunächst nur dem Grundwasserkörper im Hangenden der wasserstauenden Röt-Tone des Oberen Buntsandsteins entsprangen, durchteuften spätere Bohrungen diesen Stauhorizont und erschlossen in ca. 70 m Teufe den Mittleren Buntsandstein, der auch hier einen hervorragenden Grundwasserleiter darstellt. Unter der abdichtenden Schicht des Hardegsen-Tons, der hier – wie im Falle der Bad Pyrmontener Quellen – durchteuft ist, wurde bei ca. 90 m eine Mofette erschlossen, die stündlich 3060 kg CO₂-Gas liefert. Die Herkunft des CO₂ wird den postvulkanischen Effekten des miozänen Vulkanismus in der Hessischen Senke zugeschrieben (Dienemann & Fricke 1961, Carlé 1975, Michel 1997, Grabert 1998). 1987 wurde eine neue Bohrung, die auf der Suche nach mineralisiertem Tiefenthalwasser abgeteuft wurde, fündig und erschloss eine in 898 m Teufe aus dem Zechsteinkalk schüttende Na-Ca-Cl-SO₄-

Therme von 28,7 °C, die 3300 mg/L CO₂ liefert. Sie ist die Grundlage der 1994 eröffneten Driburg-Therme (Michel 1997, Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen 2007).

Michel et al. (1998) machen folgende Angaben für beprobte Bad Driburger Mineralwässer:

- Caspar-Heinrich-Quelle 1: 12 m unter GOK, 1896, Oberer Buntsandstein, Ca-Mg-HCO₃-Wasser
- Caspar-Heinrich-Quelle 4: 16 m unter GOK, 1972, Oberer Buntsandstein, Ca-Mg-HCO₃-Wasser
- Badestedter Mineralquelle: 20 m unter GOK, 1977, Oberer Buntsandstein, Ca-Mg-HCO₃-Wasser
- Driburger Mineralquelle: 149 m unter GOK, 1989, Unterer Muschelkalk, Ca-Mg-SO₄-HCO₃-Wasser.

Der erhöhte U-Gehalt in der hier beprobten Marke Caspar-Heinrich-Quelle (3,31 µg/L U) entstammt nach der geologischen Situation offensichtlich primär dem Mittleren Buntsandstein als Hauptgrundwasserleiter. Als plausibelste Quelle sind auch hier die erhöhten U-Gehalte des Mittleren Buntsandsteins zu vermuten, ggf. ergänzt durch zusetzende Gehalte aus dem liegenden Kupferschiefer und Rotliegenden (Barthel 1977, Mempel 1960, Ludwig 1961, 1962).

Warburger Mineralwässer

Die Diemeltaler Quelle (5,93 µg/L U) und der Warburger Waldquell (2 µg/L U) werden von der Fa. Heil- und Mineralquellen Germete GmbH in Warburg-Germete, Nordrhein-Westfalen, gewonnen, vgl. Abb. 15. Das Schichtenpaket ist im Satteln der zu den Egge-Einheiten gehörenden Germeter Achse herausgehoben. Die Quellen treten im Kalterbachtal, einem Nebental des Diemeltals, zutage. Die Wässer sind als Na-Ca-Cl-SO₄-HCO₃-Säuerling anzusprechen; Na und Cl werden dem unterlagernden Zechstein, das CO₂ den postvulkanischen Effekten des miozänen Vulkanismus in der Hessischen Senke zugeschrieben (Dienemann & Fricke 1961, Carlé 1975, Heil- und Mineralquellen Germete 2008).

Michel et al. (1998) machen folgende Angaben zu aus Warburg-Germete stammenden Flaschenwässern:

- Antonius-Quelle: 10 m unter GOK, 1904, Mittlerer Buntsandstein, Ca-Na-Cl-SO₄-HCO₃-Wasser

- Diemeltaler Quelle: 121 m unter GOK, 1991, Unterer Muschelkalk, Ca-Mg-HCO₃-SO₄-Wasser
- Germeta-Quelle: 172 m unter GOK, 1995, Unterer Muschelkalk, Ca-Mg-SO₄-HCO₃-Wasser
- Warburger Waldquell: 242 m unter GOK, 1995, Unterer Muschelkalk und Oberer Buntsandstein, Ca-Mg-SO₄-HCO₃-Wasser.

Der erhöhte U-Gehalt in der Diemeltaler Quelle und dem Warburger Waldquell entstammt offensichtlich überwiegend den Gesteinen des Mittleren Buntsandsteins als hauptsächlichem Grundwasser-Förderhorizont; sie stehen vor Ort teilweise auch übertage an. Als eine plausible Quelle sind auch hier die Auswirkungen der erhöhten U-Gehalte des Buntsandsteins und speziell der Grauen Hardegger Tone des Mittleren Buntsandsteins in Betracht zu ziehen (Mempel 1960, Ludwig 1961, 1962). Weitere U-Kleinvorkommen – ebenso wenig bauwürdig wie im Falle des Hardegger Tone – wurden im Kupferschiefer und Unteren Buntsandstein der Korbacher Bucht und anderen Lokalitäten der Hessischen Senke sowie in der Solling-Folge des Mittleren Buntsandsteins festgestellt. Hier ist insbesondere das u.a. an Rinnen gebundene und mit Pflanzenresten sowie Cu-Mineralisationen vergesellschaftete U-Vorkommen im Oberen Buntsandstein von Wrexen nordwestlich von Warburg-Germete zu nennen (Meisl 1965b). Da die Germeter Mineralwässer mit ihren Na- und Cl-Gehalten einen klaren hydrogeochemischen Hinweis auf Einflüsse des unterlagernden Zechsteins aufweisen, sind zuzitende U-Migrationen auf diesem Wasserpfad aus Zechstein und Rotliegendem in die Mineralwässer ebenfalls denkbar.

Volkmarser Mineralwässer

Die beiden in Volkmarshen, Hessen, gewonnenen Wässer Burgquelle Classic (6,53 µg/L U) und Waldecker Mineralwasser (10,1 µg/L U) haben ihre Brunnen im Tal der Erpe nahe der Stadt Volkmarshen, vgl. Abb. 15. Sie entstammen einer tektonischen Störungszone innerhalb der Egge-Gräben, die im hier anstehenden Buntsandstein angelegt ist und Oberen gegen Mittleren Buntsandstein verwirft. Hydrochemisch sind die Mineralwässer als einfache Säuerlinge anzusprechen (Dienemann & Fricke 1961, Carlé 1975). Der Lieferaquifer dürfte auch hier der Mittlere Buntsandstein sein.

In der Literatur wurde der ungewöhnlich hohe Kupfergehalt der Volkmarser Wässer immer wieder diskutiert. Dienemann & Fricke (1961) nennen einen Gehalt von 126 µg/L Cu und

führen ihn genetisch auf den im Untergrund anstehenden Kupferschiefer zurück. Carlé (1975) schließt aus dem Chemismus der Wässer auf eine oberflächennahe Genese der Mineralwässer und vermutet, dass das CO₂ sich erst kurz vor dem Austritt der Wässer beimischt. Die von der BGR vorgenommenen Cu-Bestimmungen ergaben folgende Resultate: Burgquelle Classic: 74,1 µg/L Cu, Waldecker Mineralwasser: 77,23 µg/L Cu. Nachdem nunmehr der ebenfalls erhöhte U-Gehalt der Volkmarser Wässer bekannt ist, stützt dies die Kupferschiefer-These von Dienemann & Fricke (1961).

Bemerkenswert ist im Bereich des Blattes 4719 Korbach der Geologischen Karte von Hessen 1:25.000 der Nachweis von starken Gammastrahlungsanomalien in einer Bohrung bei Twiste südwestlich von Volkmarsen; sie treten in der Korbach-Folge des Unteren Buntsandsteins auf (Höltling et al. 1974). Die Intensität dieser Anomalien ist so stark, dass sie mit der Anwesenheit von ⁴⁰K allein nicht erklärt werden können (Kulick 1968 nach Höltling et al. 1974).

Neben dem Kupferschiefer und dem Rotliegenden als potenziellen U-Quellen der Volkmarser Mineralwässer kommen somit auch die beschriebenen radioaktiven Anomalien im Unteren und Mittleren Buntsandstein in Frage.

Fuldataler Mineralbrunnen

Der Fuldataler Mineralbrunnen mit einem Gehalt von 6,49 µg/L U wird am Südrand des Reinhardswaldes in Malsfeld-Beiseförth an der Fulda von der Wildsberg-Quelle GmbH gewonnen, vgl. Abb. 15. Carlé (1975) beschreibt die in Malsfeld austretenden Mineralwässer als Fe-haltigen Ca-Na-HCO₃-SO₄-Säuerling und die Wässer von Beiseförth als Fe-haltigen Ca-Mg-HCO₃-SO₄-Säuerling. Die Quellen wurden erst nach Carlés Beschreibung von 1975 zu einem leistungsfähigen Brunnenbetrieb ausgebaut.

Die Fulda ist hier tief in den Buntsandstein eingeschnitten; das gesamte Gemeindegebiet Fuldatal wird von mittel- bis grobkörnigen Sandsteinen des Mittleren Buntsandsteins, die einen sehr guten Grundwasserleiter darstellen, geprägt. Der auflagernde Obere Buntsandstein ist nur gering durchlässig. Im Bereich des Fuldatals steigen aus großer Tiefe aus den Gesteinen des Zechsteins chloridische Wässer auf. Sie sind an den Brunnen Ihringshausen am Lohberg wie auch in Wahnhausen feststellbar (ZRK 2007). Somit können auch in diesem Fall sowohl der geochemische Einfluss des Kupferschiefers als auch des Rotliegenden zu den erhöhten U-Gehalten geführt haben. Als potenzielle U-Quellen sind aber auch die bereits

genannten Anomalien im Unteren und Mittleren Buntsandstein zu nennen. Der Cu-Gehalt im Fuldataler Mineralbrunnen ist mit $1,29 \mu\text{g/L}$ gering, so dass der Buntsandstein mit den oben bereits diskutierten U-Mineralisationen die Quelle sein dürfte.

Katlenburger Mineralwässer

Über die von der Fa. W. Rien in Katlenburg-Lindau, Niedersachsen, gewonnenen Mineralwässer Katlenburger Burgbergquelle ($4,19 \mu\text{g/L U}$) und Katlenburger Mineralbrunnen ($4,12 \mu\text{g/L U}$) und ihre geologische Position, vgl. Abb. 15, finden sich in der Literatur kaum Angaben. Nach Scherler (1991) handelt es sich um in einem 69 m tiefen Bohrbrunnen in 35 - 67 m Teufe aus dem Mittleren und Unteren Buntsandstein gewonnene Na-Cl-SO₄-HCO₃-Wässer mit einem Gesamtmineralstoffgehalt von 1398 mg/L und einer Temperatur von 10,9 °C. Hinsichtlich der potenziellen U-Quellen kann auf das oben Gesagte verwiesen werden; nähere geochemische Daten für den Quellenbereich liegen nicht vor.

Die nahegelegene Grafenquelle ($0,86 \mu\text{g/L U}$) entspringt bereits – entsprechend ihrer Harzrandnähe – aus dem Zechstein; daher weist sie auch einen deutlich niedrigeren U-Gehalt auf.

Bad Suderode

Am Nordharzrand kommt es entlang der Harznordstörung, vgl. Abb. 15, zum Austritt einer Fülle von Wässern mit sehr unterschiedlichem Chemismus. Diese Differenzierung ist durch die Geodiversität der im Bereich der Nordharz-Aufrichtungszone auf engem Raum anstehenden Gesteine zu erklären (Dienemann & Fricke 1961, Carlé 1975). Von diesen Wässern hat nur der Bad Suderoder Mineralbrunnen mit $3,55 \mu\text{g/L U}$ eine über $2 \mu\text{g/L U}$ erhöhte Konzentration. Zwei weitere Analysewerte werden von Paech (2007) mit Gehalten von 3,6 und $3,8 \mu\text{g/L U}$ genannt.

Dieses Wasser wird am klassischen Heilwasserstandort Bad Suderode bei Gernrode südlich Quedlinburg, Sachsen-Anhalt, neben einigen hochmineralisierten Heilwässern vom Typ „Fluoridhaltige Na-Ca-Cl-Wässer“ gewonnen. Die Heilwässer werden im paläozoischen Grundgebirge des Harzes in den hier anstehenden unterkarbonischen Wissenbacher Tonschiefern mit eingelagerten Kulmgrauwacken gewonnen. Die schon länger bekannte leicht erhöhte Radioaktivität und der ebenfalls erhöhte Fluoridgehalt werden als Einfluss des Grundgebirges und der unmittelbaren Nähe der Granite des Ramberg-Plutons interpretiert, während die Na-

und Cl-Einflüsse offensichtlich zechsteinbürtig sind. Insofern mischen sich hier aus dem Grundgebirge stammende hydrochemische Einflüsse mit einer aus der Harznordrandstörung stammenden Zechstein-Komponente (Dienemann & Fricke 1961, Carlé 1975, Kater et al. 2003, GLA Sachsen-Anhalt 1998). Die vom Ramberg-Pluton ausgehenden Anomalien waren der Grund dafür, dass die SAG/SDAG Wismut im anschließenden Subhercyn langjährige, jedoch letztlich erfolglose U-Prospektionsarbeiten betrieb (Runge & Wolf 2006).

Die mit 12,7 µg/L nachgewiesenen Kupfergehalte des Bad Suderoder Mineralwassers sind ebenfalls ein klarer Hinweis auf die aus dem Kupferschiefer des Zechsteins stammenden hydrochemischen Einflüsse. Insofern sind neben dem Granit des nahen Ramberg-Plutons auch der Kupferschiefer bzw. das Rotliegende und ggf. auch der hier in der Nordharz-Aufrichtungszone anstehende Buntsandstein die Ursachen der erhöhten U-Gehalte des Mineralwassers. Es dürfte genau die Kombination dieser nur hier am Ramberg-Pluton nahe der tektonischen Strukturen des Nordharzrandes vorliegenden drei geochemischen Einflüsse sein, welche die erhöhten U-Gehalte im Bad Suderoder Mineralwasser bedingt.

Hecklingen-Gaensefurth bei Stassfurt

Die Gewinnungsbrunnen der drei Mineralwässer Gaensefurther Schlossquelle, Steinborn-Quelle und Steinfels-Quelle befinden sich in Hecklingen-Gaensefurth nordwestlich von Stassfurt am östlichen Rand der Subhercynen Kreidemulde in Sachsen-Anhalt, vgl. Abb. 15. Die Gaensefurther Schlossquelle weist einen Gehalt von 4,55 µg/L U auf, die Steinborn-Quelle 1 µg/L U und die Steinfels-Quelle 11,1 µg/L U auf. Weitere Analysewerte von Mineralwässern dieses Standortes nennt Paech (2007): Gaensefurther Schlossquelle 4,5, 4,7 und 5 µg/L U; Anhaltiner Bergquelle 1,2 µg/L U; Steinborn-Quelle 1 µg/L U; Laurentius-Quelle (Handelsmarke Merkur) 2,5 µg/L U; Steinfels-Quelle 11,1 µg/L U (seit dem 28.6.2006 Nutzung nur als Brauchwasser); Anhaltiner Felsenquelle (Handelsmarke Bonatur) 0,6 µg/L U und St. Bonifatius-Quelle (Handelsmarke Waldquelle) 10 µg/L U.

Die beiden ca. 50 m tiefen Bohrbrunnen der Gaensefurther Schlossquelle sind im Unteren Muschelkalk ausgebaut und liefern Wässer vom Typ Ca-Mg-SO₄-Cl-HCO₃ mit einer Gesamtmineralisation von deutlich über 1200 mg/L – damit ist die Gaensefurther Schlossquelle von allen Mineralwassermarken (Versandwässer) in Sachsen-Anhalt diejenige mit dem höchsten Lösungsinhalt (Kater et al. 2003).

Die jüngste zusammenfassende geologische Darstellung des nordöstlichen Subhercyns stammt von Patzelt (2003). Die von der SAG/SDAG Wismut in der mesozoischen Schichtenfolge dieses Gebietes durchgeführten weiträumigen U-Prospektionsarbeiten erfassten auch das Gebiet Hecklingen-Gaensefurth. Durchgeführt wurden zunächst in den 1950er Jahren übertägige Emanations- und Gammastrahlungsmessungen, radiohydrochemische Grundwasseruntersuchungen und aeroradiometrische Befliegungen. In einer zweiten Prospektionskampagne, deren Auslöser die Entdeckung der U-Lagerstätte Königstein im sächsischen Elbtalgraben im Jahr 1963 war, wurde aufgrund des Charakters der Königstein-U-Vorkommen als kreidezeitlicher Sandstein-Typ das Prospektionsziel erneut auf das Subhercyn und seine Kreidesedimente fokussiert. Durchgeführt wurden ab 1964 u.a. Schürf- und Bohrarbeiten, man fand jedoch keine nennenswerten U-Konzentrationen. Dennoch wurden die Arbeiten 1972/73 fortgesetzt und das gesamte Gebiet nochmals intensiv geologisch bemustert. In den Schluff- und Tonsteinlagen der Kreidesedimente des Neokom, Coniac und Santon fanden sich leicht erhöhte Gehalte von im Maximalbereich 13 - 27 g/t U. Auch befanden sich in einigen Bohrungen in Schichten der Detfurth-, Hardegsen- und Solling-Folge des Mittleren Buntsandsteins U-Anreicherungen bis 0,026 % und maximal 0,15 % U. Die Grundwasseruntersuchungen wiesen im Bereich der Schönebecker Triasplatte örtlich erhöhte Gehalte bis maximal 84,8 µg/L U nach. 1974 wurden 14 weitere Bohrungen im Heidelbergsandstein zwischen Quedlinburg und Thale abgeteuft. Es bestand die Hypothese, dass das südlich angrenzende Ramberg-Granitmassiv eine mögliche U-Quelle darstellen könnte, die auf dem Wasserpfad U-Konzentrationen nach Norden hätte liefern können. Die Wismut-Geologen fanden jedoch keine nennenswerten Anomalien und kamen zu dem Schluss, dass offenbar keine hydrogeologische Verbindung zwischen dem Harzpaläozoikum und der Subhercynen Kreidemulde besteht, die als Migrationspassage hätte wirken können (Runge & Wolf 2006).

Durch die Lage des Brunnengebietes an der Südwestflanke des bruchschollentektonisch und zusätzlich bergbaulich intensiv beanspruchten Stassfurter Sattels bestehen hier im mesozoischen Stockwerk der Subhercynen Mulde zahlreiche primäre und darüber hinaus durch Bergschäden nachträglich anthropogen verursachte Wasserwegsamkeiten (vgl. Jordan & Weder 1995). Nach Birke (2008) ist die Zechstein-Komponente relevant. Als potenzielle U-Quellen der Gaensefurther Mineralwässer kommen somit über diese Wasserwegsamkeiten geliefertes U aus den benachbarten Zechstein-, Buntsandstein- und Kreidesedimenten in Frage, aber auch über die landwirtschaftliche Düngung in das Gelände eingetragenes U, denn das Gebiet liegt im Bereich der Magdeburger Börde, die hier im Oberflächenwasser Gehalte von

ca. 3 $\mu\text{g/L U}$ aufweist (Birke et al. 2006). Zu vermuten ist eine Kombinationswirkung aller genannten Einträge. Genaueres kann erst festgestellt werden, wenn hydrogeologische Detailuntersuchungen im Bereich der Gaensefurther Brunnen vorgenommen wurden.

Saale-Unstrut-Triasland

Aus der Mineralwasserprovinz Saale-Unstrut-Triasland, vgl. Abb. 15, stammen der Glockenquell aus Laucha (5 $\mu\text{g/L U}$) und folgende Wässer mit dem gemeinsamen Abfüllort Leissling zwischen Naumburg (Saale) und Weißenfels in Sachsen-Anhalt: Die Sparsamen (5,69 $\mu\text{g/L U}$), der Leisslinger Mineralbrunnen (7,86 $\mu\text{g/L U}$), die Saskia-Quelle Leissling (12,2 $\mu\text{g/L U}$, Wiederholungsmessung nach Juli 2007, nachdem die Mineralwassergewinnung umgestellt wurde: 2,71 $\mu\text{g/L U}$), die Saskia-Quelle Naturis (13,5 $\mu\text{g/L U}$), der Schillerbrunnen (3 $\mu\text{g/L U}$), das Wasser Tau Frisch (8,8 $\mu\text{g/L U}$) und die Veritas-Quelle (4,8 $\mu\text{g/L U}$).

Weitere U-Gehalte von in Leißling abgefüllten Mineralwässern gibt Paech (2007) wie folgt an: Saskia 10,6, 10,9, 11,6 und 11,8 $\mu\text{g/L U}$; Leißlinger Mineralbrunnen 4,8, 4,9, 5,6, 8,6 und 9,6 $\mu\text{g/L U}$; Veritas-Quelle 4,8 $\mu\text{g/L U}$. Mit dem Hinweis „keine Abfüllung als Mineralwasser“ führt Paech (1977) zusätzlich folgenden Wässer auf: Frauenholzener Mineralbrunnen (Handelsmarke Spar-Mineralwasser) 6 und 7 $\mu\text{g/L U}$; Felsensteiner Mineralbrunnen 10,4 $\mu\text{g/L U}$.

Die genannten Brunnen sind an die Triassedimente der Naumburger Mulde gebunden. Carlé (1975) nennt den Standort Leissling nicht und führt die bei Naumburg im Fortstreichen der Kyffhäuser-Störung gelegene 657 m tiefe Bohrung Dechantsgrund an, die unter dem Quartär Mittleren Buntsandstein, Unteren Buntsandstein und Zechstein antraf. Bei 198 m trat Sole mit 90 g/kg Cl im Buntsandstein aus (Ilse-Quelle), bei 496 m Sole mit 240 g/kg Cl im Zechstein aus (Markgrafen-Quelle).

Die wichtigsten Grundwasser-Speichergesteine werden in der Naumburger Mulde durch den Mittleren Buntsandstein gebildet, der am nordöstlichen Muldenrand in der Region Leissling-Weißenfels ohne weitere triassische Überdeckung ansteht. Während der durch die Hardegsen-Folge gebildete obere Aquifer hier nur noch eine geringe Restwasserführung aufweist, sind die beiden unteren Grundwasserstockwerke voll für die Mineralwassergewinnung nutzbar und bilden die Grundlage für den Betrieb der Leisslinger Mineralbrunnen GmbH (Kater et al. 2003).

Die aus dem Leisslinger Mineralbrunnen hervorgegangene Holding Mitteldeutsche Erfrischungsgetränke GmbH & Co. KG zählt heute mit ihren Standorten zu den größten deutschen Getränkeherstellern; aufgrund dieses hohen Distributionseffektes ist den hohen U-Gehalten dieser Mineralwässer besondere Beachtung zu schenken. Hinter dem summarischen Markennamen „Saskia-Quelle“ verbergen sich aber nicht nur in Leisslingen aus dem Buntsandstein gewonnene Wässer, sondern auch solche vom Standort Jessen. Die Förderbrunnen in Jessen, auch Himmelsberger Mineralbrunnen genannt, stehen im Tertiär des Lausitzer Urstromtales südlich des Niederen Fläming bzw. in der Talaue der Schwarzen Elster (Kater et al. 2003). Die hier gewonnen Mineralwässer haben sämtlich Gehalte $< 2 \mu\text{g/L U}$ (diese Untersuchung und Paech 2007). Über den Glockenquell aus Laucha liegen keine geologischen Informationen vor, aber die Situation dürfte derjenigen der Leisslinger Wässer aus der Trias sehr ähneln.

Regionale geochemische Untersuchungsergebnisse auf U sind durch die Offenlegung und auszugsweise Publikation der Akten der Wismut-Prospektion bekannt geworden, die sich auch mit diesem Gebiet befasst hat. Im Zuge der intensiven Untersuchung der U-Vererzungen des Hornburger Sattels, eines nach Südosten vorspringenden paläozoischen Sporns des Harzes (Permokarbon mit Zechstein-Hülle), fanden sich in der Hornburger Sandsteinbank (Oberes Rotliegendes) erhöhte U-Gehalte. Die geologisch nachweisbaren U-Vorräte umfassten immerhin eine Menge von ca. 400 t mit einem mittleren U-Gehalt des Erzes von 0,024 % U (Stedingk 2002, Stedingk et al. 2003, Runge & Wolf 2006). Zwar kam eine bergbauliche Gewinnung zu DDR-Zeiten nicht in Betracht, aber in-situ-Laugung wurde erwogen. Interessanterweise ist diese vererzte Sandsteinbank mit ihren U-Mineralisation flächenhaft weit verbreitet, umfasst noch eine weite Fläche des nordöstlichen Saaletroges und hebt sich im geologischen Profil des Saaletroges mit einem stark überhöhten Untergrundgehalt an U hervor. Weit abseits der Hornburger Anomalien wurden für diesen Horizont im nordwestlichen Teil des Hornburger Sattels im Mittel noch 17,1 g/t U und in der überprüften Bohrung Querfurt 1 noch 10,7 g/t U festgestellt (Runge & Wolf 2006).

Die Bohrung Querfurt 1 befindet sich nordwestlich von Laucha und Leißling. Die Oberfläche des varistisch deformierten Grundgebirges fällt vom Harz über Querfurt in den Saale-Trog kontinuierlich ab (Jordan & Weder 1995, Rappsilber 2003), so dass ein Grundwasser-

transportweg für das U gegeben ist, wenn die genannten U-Mineralisationen nicht sogar noch unter dem Saale-Unstrut-Triasland verbreitet sind, wovon ggf. auszugehen ist.

Roman (2004) fand in Tonsteinen der Detfurth-Formation bei Leißling eine stark erhöhte Gammastrahlung. Nachfolgende gesteinschemische Untersuchungen mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie konnten jedoch kein U nachweisen.

Als potenzielle U-Quellen der Leisslinger Mineralwässer kommen somit mindestens drei Herkünfte in Frage: Die Mineralisationen der Hornburger Sandsteinbank, die in der germanischen Trias weit verbreiteten U-Anreicherungen im Mittleren Buntsandstein sowie auch – doch wahrscheinlich in diesem Fall sehr untergeordnet – landwirtschaftlich über die Düngung in das Gelände eingetragene U-Gehalte, denn auch das Saale-Unstrut-Triasland liegt im Bereich der mitteldeutschen Oberflächenwasser-U-Anomalie mit Gehalten um 3 µg/L U (Birke et al. 2006). Genauere Aussagen können erst getroffen werden, wenn hydrogeologische Detailuntersuchungen im Bereich der Brunnen vorgenommen wurden bzw. vorhandene Daten veröffentlicht werden.

Schlossquelle Friedrichroda

Die Schlossquelle Friedrichroda aus dem Reinhardsbrunnen in Friedrichroda, Thüringen (6,3 µg/L U) befindet sich im Paläozoikum des Thüringer Waldes, vgl. Abb. 15, und wird erst seit 1997 genutzt. 1999 wurde eine weitere Quelle, der Felsbrunn, neu erschlossen (Hassia Mineralquellen 2008).

Nach Seidel (2003) können die im Bereich Friedrichroda/ Reinhardsbrunn erschlossenen Wässer hydrochemisch wie folgt beschrieben werden:

- Bohrung MR 1/1995: Ca-Mg-SO₄-Wasser, fluoridhaltig
- Bohrung FR 1/1996 („Schlosspark-Quelle“): Ca-Mg-SO₄-Cl-Wasser, fluoridhaltig
- Bohrung FR 2/1996 („Schloss-Quelle“): Ca-Mg-SO₄-Cl-Wasser, fluoridhaltig (1996), und Ca-Mg-Na-SO₄-Cl-Wasser, fluoridhaltig (1998).

Weiterhin nennt Seidel (2003) die Salzquelle Reinhardsbrunn, die ein Ca-Na-Cl-SO₄-Wasser liefert.

Die Mineralwasserbrunnen sitzen im Bereich der Nordrand-Störungszone des Thüringer Waldes, die hier Unteren Buntsandstein im Norden (Thüringer Becken) gegen das Paläo-

zoikum des Thüringer Waldes im Süden versetzt. In einem schmalen Streifen streichen entlang dieser Störungszone Gesteine des Zechsteins aus. Zur Geologie der vergleichsweise jungen Brunnenanlagen liegen bisher keine veröffentlichten Detailangaben vor.

In der Region Friedrichroda wurden, wie im gesamten Thüringer Wald, von der SAG/SDAG Wismut intensive Explorationsarbeiten auf U durchgeführt. Durch diese mit Unterbrechungen zwei Jahrzehnte dauernden Sucharbeiten, die flächendeckend und wiederholt mit sich ergänzenden und überlagernden Suchmethoden durchgeführt wurden, wurden zahlreiche Radioaktivitätsanomalien entdeckt, aber keine abbauwürdigen Vorkommen. Insgesamt können die radioaktiven Anomalien des Thüringer Waldes und dessen nordwestlicher Randbereiche unter geologischen Aspekten nach Runge & Wolf (2006) wie folgt zugeordnet werden: Grundgebirgsstockwerk: Granite; Rotliegendformation: Vulkanite, Störungen in Vulkaniten und Schwarze Tonsteine; Zechsteinformation: Kupferschiefer; Holozän: Schwarze Tone. Treskatis & Hartsch (1996) stellten aufgrund von isotopehydrologischen Untersuchungen und Tracerversuchen fest, dass am Nordrand des Thüringer Waldes Grundwasser aus dem Porengrundwasserleiter des Unteren Buntsandsteins in den verkarsteten Plattendolomit des Zechsteins übertritt.

Es ist aufgrund dieser Datenlage anzunehmen, dass die U-Gehalte im Mineralwasser Schlossquelle Friedrichroda auf Sedimente des Perms im Bereich des Nordrandes des Thüringer Waldes zurückzuführen sind (Rotliegendes oder Kupferschiefer).

Südwestthüringisches Triasgebiet

Das Südwestthüringische Triasgebiet, auch Thüringisch-Fränkisches Becken, das den Südwesten Thüringens zwischen dem Thüringer Wald und der Landesgrenze zu Hessen und Bayern umfasst, gehört strukturgeologisch bereits zur Süddeutschen Scholle und wird im Nordosten durch die Randstörung des Thüringer Waldes tektonisch begrenzt, vgl. Abb. 15. Der stratigraphische Aufbau stellt sich über dem Grundgebirge wie folgt dar: Keuper 390 - 520 m, Muschelkalk 180 - 270 m, Buntsandstein 550 - 700 m, Zechstein 90 - 430 m. Der Buntsandstein, im gesamten Gebiet verbreitet und über große Flächen anstehend, umfasst eine mehrere 100 m mächtige Folge von Sandsteinen mit geringmächtigen Tonsteinlagen im unteren und mittleren Teil, während der obere Teil eine Tonstein-Schluffstein-Folge mit Dolomit-, Mergel-, Sandstein- und Anhydritlagen darstellt (nach Runge & Wolf 2006).

In diesem Gebiet werden folgende Mineralwässer mit Gehalten $> 2 \mu\text{g/L U}$ gewonnen: Hessberger Mineralbrunnen aus Hessberg ($12,2 \mu\text{g/L U}$), Rennsteig-Sprudel aus Schmalkalden-Haindorf ($7 \mu\text{g/L U}$) und Thüringer Waldquell aus Schmalkalden-Aue ($4,26 \mu\text{g/L U}$). Alle Brunnenstandorte befinden sich in Thüringen.

Schmalkalden befindet sich am Südende der nördlichsten Fieder des südthüringischen Störungsfeldes, das auch den Thüringer Wald nach Süden begrenzt. An der NNW-streichenden, zur Hessleser Störungszone der Thüringerwald-Südrandstörung gehörigen Solbad-Verwerfung wird Plattendolomit des Zechstein 3 emporgehoben. Die hier vorkommenden Cl-Gehalte sind durch das Zechsteinsalinär geprägt. Das CO_2 entstammt Tiefenherden, denen auch die Aufheizung der Wässer zuzuschreiben ist (Carlé 1975). Nach Jordan & Weder (1995) treten im Gespüß von Schmalkalden Mischwässer aus versunkenem Oberflächenwasser der Schmalkalde sowie Buntsandstein- und Plattendolomitwasser mit Süßwassercharakter aus. Die aus dem Buntsandstein austretende Lauraquelle von Schmalkalden liefert ein Na-Ca-Cl-Wasser (Seidel 2003).

Die Literaturangaben beziehen sich weitgehend auf die Erschließungssituation vor der Wende; zur Geologie der vergleichsweise jungen Brunnenanlagen in Schmalkalden liegen bisher keine veröffentlichten Detailangaben vor. Der Rennsteigbrunnen wurde nach Unternehmensangaben erst 1992 erschlossen (Thüringer Waldquell Mineralbrunnen 2008).

Der Hessberger Mineralbrunnen bei Hessberg hat einen von Einflüssen des Zechsteins offensichtlich unabhängigen Aquifer. Die Anlage steht im Buntsandstein nahe der Schichtgrenze zum Muschelkalk; der „Brunnen Röt“ liefert ein Ca-SO_4 -Wasser (Seidel 2003).

Auch im Südwestthüringischen Triasgebiet wurden von SAG/SDAG Wismut intensive U-Explorationsarbeiten durchgeführt. Die U-Funde in den Buntsandsteinschichten von Schleusingen und Herges im Jahre 1959 bildeten den Ausgangspunkt für diese jahrzehntelangen Sucharbeiten, es wurden aber keine abbauwürdige U-Anreicherungen gefunden, auch nicht im speziell untersuchten Raum Schmalkalden, wo 1982 drei Suchbohrungen niedergebracht wurden. Doch für die Herkunft der U-Gehalte in den Schmalkaldener Mineralwässern erbrachte die Wismut unfreiwillig wichtige Belege. Die Bohrung 6403/81 erschloss eine maximale Radioaktivität von $45 \mu\text{R/h}$ entsprechend $116,1 \times 10^{-10} \text{ C/kg h}$ im Zechsteindolomit. In der Bohrung 6407/81 führten mehrere gespannte Grundwasserleiter zum artesischen Überlauf.

Bei 53 m im tieferen Buntsandstein waren es 40 L/min, bei 70 m in einer Störungszone Buntsandstein/Plattendolomit 120 L/min und in 73 m Tiefe im Plattendolomit 250 L/min (nach Runge & Wolf 2006).

Man kann daher davon ausgehen, dass die U-Gehalte in den Mineralwässern Rennsteig-Sprudel aus Schmalkalden-Haindorf und Thüringer Waldquell aus Schmalkalden-Aue aus den permischen Sedimenten stammen, möglicherweise dem Rotliegenden oder dem Kupferschiefer. Im Falle des Hessberger Mineralbrunnens dürften die weit verbreiteten U-Anreicherungen im Buntsandstein die Ursache der U-Gehalte sein.

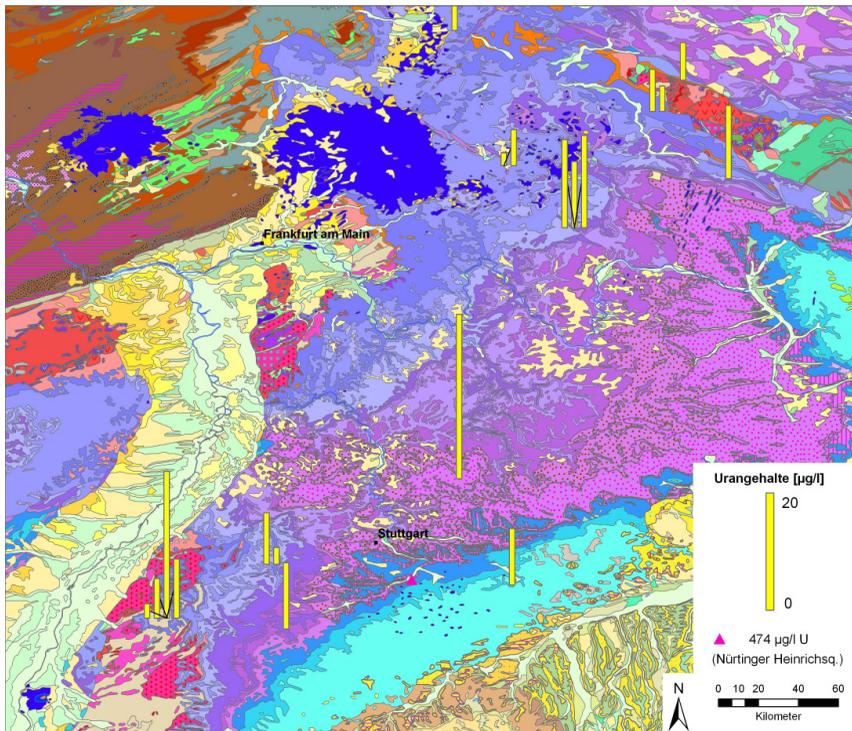


Abb. 16: Übersicht der Mineralwässer mit Analyseergebnissen von über 2 µg/L U in der Geologischen Karte Süddeutschlands, Maßstab 1:1.000.000, Karte vereinfacht nach Toloczyki et al. (1993)

Hessisches Rhönvorland

Die hier befindlichen Mineralwasserbrunnen Fortuna-Quelle (6 µg/L U), Förstina Sprudel (2,17 µg/L U) und Lüttertaler (1,96 µg/L U), alle bei Eichenzell-Lütter gewonnen, vgl. Abb. 16, sind dem hessischen Rhönvorland zuzuordnen, das mit seinen langgestreckten, flachen Bergücken, die nur selten mehr als 500 m Höhe erreichen, im wesentlichen aus Gesteinen des Buntsandsteins (vorwiegend rote Sand-, Schluff- und Tonsteine) aufgebaut wird. Die jüngere Trias, meist Gesteine des Muschelkalks, seltener auch des Keupers, ist nur in tektonischen Gräben, z.B. dem Fuldaer Graben, erhalten geblieben. Tertiäre Vulkanite kommen im Rhönvorland nur ganz vereinzelt vor (Carlé 1975, HLUG 2006).

Die Mineralwässer Fortuna-Quelle, Förstina Sprudel und Lüttertaler entstammen dem Unteren und Mittleren Buntsandstein und werden in Quellbohrungen, die in einer typischen Grabensituation mit Sedimenten von Röt, Muschelkalk und Keuper stehen, bei Lütter gewonnen (Förstina-Sprudel Mineral- und Heilquelle 2008). Die U-Quellen der Mineralwässer dürften daher auch in diesem Fall mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit die bekannten U-Anreicherungen im Mittleren Buntsandstein sein. Regionale grundwasserchemische Untersuchungen auf U sind nicht publiziert bzw. nicht bekannt. Allinger et al. (2007) berichteten über eine landesweite Bestandaufnahme von Radionukliden in hessischen Trinkwässern; es wurden aber keine ortsspezifischen und damit regional interpretierbaren Daten veröffentlicht.

Süddeutsches Schichtstufen- und Bruchschollenland

Das Süddeutsche Schichtstufen- und Bruchschollenland umfasst Teile Baden-Württembergs und Bayerns und besteht aus weitflächig ausstreichenden sedimentären mesozoischen Gesteinseinheiten, die das durchgehend anhaltende und wechselnde Sedimentationsgeschehen (Beckenrand, -zentrum) des Germanischen Beckens im Mesozoikum in diesem Raum widerspiegeln, vgl. Abb. 16. Es handelt sich vorwiegend um Kluft- bzw. Kluft-Poren- und Kluft-Karst-Grundwasserleiter der Trias (Buntsandstein, Muschelkalk und Keuper) von mäßiger bis teilweise sehr hoher Ergiebigkeit.

Bad Kissingen

In Bad Kissingen in Unterfranken, Bayern, treten innerhalb des Stadtgebiets drei mit jeweils über 10 µg/L U befrachtete Heilwässer aus: das Maxbrunnen-Heilwasser (11,1 µg/L U), das Rakoczy-Heilwasser (14,7 µg/L U) und das Pandur-Heilwasser (15,5 µg/L U). Insgesamt

verfügt das bayerische Staatsbad Bad Kissingen über sieben verschiedene natürliche Heilquellen. Für Trinkkuren werden die Heilquellen Rakoczy, Pandur, Luitpoldsprudel (alt) und Maxbrunnen sowie das Kissinger Bitterwasser angewandt. Vorwiegend für Wannebäder werden die Quellen Schönbornsprudel, Luitpoldsprudel (neu) und Runder Brunnen genutzt (Bayerisches Staatsbad Bad Kissingen 2008).

Die Radioaktivität der Wässer ist seit langem bekannt (z.B. Strunz 1962). Das Rakoczy- und das Pandur-Heilwasser sind nach Carlé (1975) als Fe-haltige Na-Cl-Säuerlinge anzusprechen, das Maxbrunnen-Heilwasser als Na-Cl-Säuerling. Die Kissinger Heilwässer entspringen im Bereich der Kissingen - Haßfurter Störungszone, die sich am Rand des Rhön-Schildes parallel zur Fränkischen Linie in NW-SE-Richtung durch die hier anstehenden Triasschichten zieht (Carlé 1975, Geyer 2002). Diese Bruchzone ist im Bereich der Stadt Bad Kissingen bis 5 km breit. Die Bad Kissinger Brunnenbohrungen haben unter dem Muschelkalk und dem Hauptgrundwasserleiter des Buntsandsteins in der Regel den Zechstein, das Rotliegende und z.T. auch den liegenden Granit angetroffen (Carlé 1975). Georgotas (1972) stellte im Rahmen seiner hydrogeologischen und hydrogeochemischen Untersuchungen im Raum Bad Kissingen fest, dass die hier entspringenden Wässer Zuflüsse aus dem Buntsandstein (mangels abdichtender Trennschichten Mischwässer aller Buntsandstein-Folgen) sowie dem Muschelkalk erhalten, die sich in den Brunnen mischen. Der Mineralstoffgehalt der Wässer stammt nach Georgotas (1972) aus dem Zechstein und wird durch die Wirkung des postvulkanischen CO₂ an die Oberfläche gebracht. Bärle & Udluft (1994) teilen diese hydrogenetische Einschätzung.

Mainhardt-Baad

Die Römerquelle in Mainhardt-Baad, Baden-Württemberg, spendet nach Carlé (1975) aus den Unteren Bunten Mergeln, heute Steigerwald-Formation, des Mittleren Keuper ein Ca-SO₄-Mineralwasser. Die Quelle fördert artesisch aufsteigendes Wasser mit ca. 4 L/sec und einem Mineralgehalt von ca. 2300 mg/L CaSO₄. Im Mittelalter bildete sich um die Quelle ein überregional besuchtes Wildbad. Heute wird das Heilwasser im Mineralfreibad Mainhardt genutzt (Regierungspräsidium Freiburg 2008). Das Mineralwasserprodukt Purio Aqua Römer Mainhardt ist mit 27,4 µg/L U stark befrachtet.

Bad Teinach-Zavelstein

Das Quellengebiet von Bad Teinach-Zavelstein, Baden-Württemberg, befindet sich im Buntsandstein, der hier das nordöstliche Schwarzwaldkristallin überlagert. Die untersuchten Bad

Teinacher Marken wiesen folgende Gehalte auf: Hirschquelle Heilwasser 8,58 $\mu\text{g/L}$ U, Teinacher 2,81 $\mu\text{g/L}$ U. Dieses Quellengebiet wurde intensiv geologisch bearbeitet, siehe z.B. Carlé (1975, 1982b) und Geyer & Gwinner (1991). Es ist gezeichnet durch eine intensive Tektonik. Der Fluss Teinach ist hier beim gleichnamigen Heilbad an der Ostflanke des Schwarzwaldschildes 200 m tief in den überlagernden Unteren Buntsandstein eingeschnitten, der eine Mächtigkeit von 30 - 60 m hat. Darunter folgt Rotliegendes, unterlagert von tiefgründig verwitterten Glimmergneisen. Insgesamt wurden hier auf vier Kilometer Tallänge Mineral-Säuerlinge festgestellt. Die Herkunft der Mineralwässer ist auf dem Schwarzwaldschild zu suchen, von wo die Wässer zufließen und sich mit aus der Tiefe aufsteigenden CO_2 -Wässern mischen; ein Tiefenherd liefert mehr als 1 t CO_2/Tag . Die Verwitterungseffekte der durchflossenen Gneise und Sande des Rotliegendes und des Buntsandsteins spiegeln sich in den Wässern in Form der Na- und Ca-Gehalte geochemisch wider. Die geothermische Tiefenstufe ist mit ca. 40 m°C sehr hoch. In ca. 1000 m Teufe wurde in einer jüngeren Tiefenbohrung Thermalwasser nachgewiesen. Gewonnen werden Na-Ca- HCO_3 -Wässer, Ca-Na- HCO_3 -Säuerlinge und ein Na- HCO_3 - SO_4 -Thermalwasser von 27 $^\circ\text{C}$ (Carlé 1975, 1982b). Entsprechend dieser geologischen Situation sind die U-Gehalte in den Wässern kaum annähernd präzise zuzuordnen – sie dürften zu Teilen aus allen durchflossenen potentiellen Liefergesteinen stammen, d.h. den unterlagernden Glimmergneisen, dem Rotliegendes und auch dem Buntsandstein. Regionale grundwasserchemische Untersuchungen auf U, die bei der Interpretation hilfreich sein könnten, sind nicht publiziert bzw. nicht bekannt.

Haigerloch-Bad Imnau

Im Raum Haigerloch-Bad Imnau, Baden-Württemberg, werden aus dem Mittleren Muschelkalk, z.T. auch dem unterlagernden Unteren Muschelkalk, seit langem verschieden zusammengesetzte Säuerlinge gewonnen, die ihr CO_2 aus einem Tiefenherd beziehen (Carlé 1975). Heute sind hier die Imnauer Fürstenquellen ansässig; deren Mineralwässer sind mit bis 2,18 $\mu\text{g/L}$ U befrachtet (foodwatch 2007). Die Herkunft ist unklar und sicherlich nicht den Gesteinen des Muschelkalks zuzuordnen. Das hochbefruchtete Produkt Aqua Fun Naturelle aus der Elfenquelle in Haigerloch-Bad Imnau (11,1 $\mu\text{g/L}$ U) wurde nach Herstellerangaben vom Markt genommen (Öko-Test Verlag 2008).

Nürtingen

Die extrem hoch mit U befrachtete Nürtinger Heinrichsquelle (474 $\mu\text{g/L}$ U) ist zeitlich ebenfalls vom Markt genommen. Ihr Na- SO_4 - HCO_3 -Mineralwasser wurde im Stuben-

sandstein des Mittleren Keupers aus einer 80 m tiefen Bohrung gewonnen. Das Nürtinger Heilwasser wurde 1949 als Heilquelle anerkannt und war seinerzeit das erste Mineralwasser aus dem schwäbischen Stubensandstein (Frank 1952). Dieses und einige ähnliche benachbarte Wässer entstanden durch Mobilisation von Porensalzen in den Lieferaquiferen. Das CO_2 entstammt dem Tiefenherd des Uracher Vulkangebietes; ursprünglich war die Nürtinger Heinrichsquelle ein Sauerling. Die lokal erhöhte Temperatur der Wässer findet eine ähnliche Erklärung (Frank 1952, Carlé 1975). Die Nürtinger Heinrichsquelle lieferte mit $474 \mu\text{g/L}$ U den höchsten gemessenen U-Gehalt im zur Verfügung stehenden Datensatz der deutschen Wässer.

Bad Überkingen

Die Mineral- und Thermalwässer von Bad Überkingen, Baden-Württemberg, wurden geologisch und hydrogeologisch intensiv bearbeitet (Carlé 1975, 1982a, Schlöser 1994).

1968/69 wurde in diesem alten Quellengebiet eine neue Tiefbohrung bis in eine Endteufe von 1020 m niedergebracht. Sie erschloss stockwerkartig sechs verschiedene Wassertypen, die horizontalisiert aus der erbohrten Schichtfolge vom Buntsandstein über Muschelkalk und Keuper (Stubensandstein) bis Lias und Dogger entnommen werden können:

- Buntsandstein: Na-Mg-Ca- SO_4 -Thermalwässer
- Oberer Muschelkalk: Na-Ca- SO_4 -Thermalwässer
- Stubensandstein: Na- SO_4 - HCO_3 -Thermalwässer
- Lias: Na-Cl- SO_4 - HCO_3 -Thermalwässer
- Unterer Donzdorfer Sandstein: Na- HCO_3 -Sauerling
- Oberer Donzdorfer Sandstein und Personaten-Sandstein: Na-Ca- HCO_3 -Sauerling.

Im Bereich der Quellen ist eine intensive Störungstektonik zu beobachten; sie hat die Lieferbahnen für die Thermalwässer und das aufsteigende CO_2 gebildet, das als vulkanogen anzusehen ist. Auf magmatische Tiefenherde deutet auch die geringe geothermische Tiefenstufe von $22 \text{ m}^\circ\text{C}$ hin (Carlé 1975, Michel 1997). Trotz der intensiven geologischen Bearbeitung und zahlreicher neuer Bohrungen seit 1977 betont Carlé (1982a) die komplexe, unübersichtliche Hydraulik der z.T. nicht voneinander getrennten Grundwasserstockwerke. Entsprechend schwer ist der im Überkinger Mineralwasser gemessene Wert von $9,45 \mu\text{g/L}$ U zu interpretieren. Die wahrscheinlichste U-Herkunft hat Carlé (1982a) allerdings bereits beschrieben, ohne jedoch den Bezug zu einer U-Befruchtung des gewonnenen Mineralwassers

direkt herzustellen. Carlé beschreibt unter der Überschrift „*Mögliches Uran-Vorkommen*“ im Ergebnis von Gammastrahlungsmessungen in der Bohrung 71 (Josef-Therme) zwei im untersten Stubensandstein auftretende „*außerordentlich kräftige Strahlungsmaxima*“, ohne allerdings den genauen Messwert zu nennen, und verweist auf die in diesen Schichten auftretenden U-Vorkommen von Nordost-Württemberg als wahrscheinliche Strahlungsquelle.

Zur U-Herkunft im Süddeutschen Schichtstufen- und Bruchschollenland

Die Herkunft der U-Gehalte in den untersuchten Mineralwässern des Süddeutschen Schichtstufen- und Bruchschollenlandes ist aufgrund der komplexen geologischen Zusammensetzung des Schichtenpaketes ebenfalls differenziert. In Bad Kissingen ist ein Einfluss des in der Teufe erbohrten Granits nicht auszuschließen, ebenso wenig U-Herkünfte aus den dort erbohrten Rotliegend- und Zechsteinschichten. U-Anreicherungen im Buntsandstein sind in Bad Kissingen und Überkingen als mögliche Herkünfte zu nennen.

Die Mineralwasserentnahme in Haigerloch-Bad Innu erfolgt aus dem Muschelkalk. Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass das U in diesem Fall aus den Kalken stammt – die Herkünfte dürften eher im liegenden Buntsandstein oder im hangenden Keuper zu suchen sein. Die bekannten U-Anreicherungen im Mittleren Keuper (Stubensandstein) sind potenzielle U-Quellen der Wässer aus der Römerquelle in Mainhardt-Baad, in der Nürtinger Heinrichsquelle und aus Bad Überkingen. In Bad Überkingen sind auch Einflüsse aus den jurassischen Schichten möglich, jedoch eher unwahrscheinlich. Weiterhin zu erwähnen ist die Tatsache, dass große Teile des Süddeutschen Schichtstufen- und Bruchschollenlandes sich im Bereich der süddeutschen Oberflächenwasser-U-Anomalien mit Gehalten um 3 µg/L U befinden (Birke et al. 2006). Genauere genetische Aussagen können erst getroffen werden, wenn hydrogeologische Detailuntersuchungen im Bereich der Brunnen vorgenommen wurden bzw. diese veröffentlicht werden.

Nordschwarzwald-Kristallin

In der Nordschwarzwaldregion befindet sich das Quellengebiet von Bad Peterstal-Griesbach, Baden-Württemberg, das im Bereich des Flusses Rench liegt, vgl. Abb. 16. Die hiesigen Wässer entstammen den in diesem Gebiet anstehenden Paragneisen des Schwarzwaldkristallins, die früher als „Rench-Gneise“ bezeichnet wurden. Ihre Edukte sind präkambrisch abgelagerte Sedimente, die im Kambrium und Ordoviz eine zweifache Anatexis und Metamorphose durchlaufen haben (Henningsen & Katzung 2006). Folgende mit über 2 µg/L U

befruchtete Mineralwässer stammen aus diesem Gebiet: Alwa Bonalwa-Quelle (24,5 µg/L U), Peterstaler (9,87 µg/L U), Schwarzwald-Sprudel (6,61 µg/L U) und Schwarzwald-Sprudel Exklusiv (2,39 µg/L U). Nach Angaben der Peterstaler Mineralquellen besteht die Quellung des Produktes „Peterstaler“ mit der U-Fracht von 9,87 µg/L U nicht mehr (Peterstaler Mineralquellen 2008).

Alle Wässer stammen aus der nach dem gleichnamigen Fluss benannten „Rench-Mineralwasserprovinz“ (Geyer & Gwinner 1991). Carlé (1975) beschreibt, dass die hiesigen Säuerlinge auf fast zwei Kilometer Tallänge auftreten und, durch CO₂-Bläschen sichtbar, auch im Vorfluter Rench austreten. Sie steigen auf Spalten in den hier anstehenden, z.T. stark zersetzten Rench-Gneisen des Zentralschwarzwälder Gneisgebietes empor. Carlé (1975) gibt die Analyse der Doktorhaus-Quelle wieder mit dem Ergebnis, dass es sich hierbei um ein Wasser vom Typ Fe-haltiger Ca-Na-HCO₃-SO₄-Säuerling handelt. Möller et al. (1997) untersuchten die Aquifergesteine von Bad Peterstal-Griesbach u.a. auf U und fanden in den hiesigen Gneisen, die teilweise mit kleinen Granitgängen durchzogen sind, in vier Gesteinsproben Gehalte zwischen 1,24 und 7,97 mg/g U. Die von Möller et al. (1997) untersuchten Selten-Erd-Elementmuster der Mineralwässer waren nicht identisch mit denen der untersuchten Aquifergesteine und deren experimentell hergestellten Laugungslösungen. Auch die Laugungslösungen der zutage anstehenden Granite und Gneise zeigten keine Beziehung zu den Mineralwässern der Region. Insofern sind zuzitende Wässer aus anderen Formationen ebenfalls als U-Quelle in Erwägung zu ziehen.

Gössel-Brunnen in Burkhardswalde

Das 1999 untersuchte Margonwasser aus dem Gössel-Brunnen in Burkhardswalde bei Pirna, Sachsen, vgl. Abb. 16, mit seinem Gehalt von 4,40 µg/L U (Marke Margon Still), der in der Dimension durch Zänker et al. (2006) sowie Bernhard & Geipel (2007) bestätigt wurde, wird nicht mehr gefördert.

Die Geologie wird von Storch et al. (2000) grob dargestellt. Die Quellenbohrung steht in Schiefen des Elbtalgrabens, einer alten und tiefreichenden tektonischen Struktur, die sich von Meißen über Dresden und Pirna über die Sächsische Schweiz bis nach Tschechien erstreckt und darüber hinaus in eine lineamentäre Struktur eingebunden ist, die in NW-SE-Richtung durch Mitteleuropa verläuft. Im Elbtalgraben wurde von der SAG/SDAG Wismut eine intensive U-Exploration durchgeführt (Runge & Wolf 2006). Hier stehen U-höfliche Kreidesedimente des Cenoman und Turon an. Von besonderem Prospektionsinteresse war die sog.

Pirnaer Paläodepression im Grundgebirge mit dem sie überdeckenden Kreidestockwerk. Im südöstlichen Teil der Kreidemonoklinale sind im Raum Pirna - Königstein, wo 1963 eine der größten U-Lagerstätten der DDR entdeckt wurde, insgesamt fünf horizontal übereinander liegende Grundwasserleiter zu differenzieren (Runge & Wolf 2006). Aus diesen Aquiferen könnte die Zufuhr der U-Gehalte in das Margonwasser des Gösselbrunnens erfolgt sein, wobei unklar ist, welche Rolle die nur wenige Kilometer grundwasserstromaufwärts gelegene U-Lagerstätte Königstein und die ebenfalls von der SAG/SDAG Wismut gefundene Kleinlagerstätte Pirna bei der U-Befruchtung des Gösselbrunnens und der späteren Betriebsaufgabe ggf. gespielt haben.

Alpenvorland

Bereits Fauth et al. (1985) und ergänzend Birke et al. (2006) stellten fest, dass die Moränengebiete im subalpinen Bereich, hier insbesondere lössvermischte Tertiärsedimente des Unterbayerischen Hügellandes, der Schwäbisch-Bayerischen Altmoränengebiete der Isar-Inn-Schotterplatten sowie der Donau-Iller-Lech-Platten, mit ca. 1 - 3 µg/L erhöhte U-Gehalte aufweisen. Wagner et al. (2003) wiesen in den Grundwasserleitern der fluvioglazialen Quartärschotter des Alpenvorlands und der Molasse U-Gehalte im Grundwasser nach, die deutlich über dem Durchschnitt aller Proben liegen.

In diesen bekannten Rahmen sind die vier Mineralwässer dieser hydrogeologischen Region zu stellen, die Gehalte > 2 µg/L U aufweisen, vgl. Abb. 16: Abenstaler Quelle aus dem gleichnamigen Brunnen in Elsendorf-Hornegg, Bayern 3,65 µg/L U; Krumbach Naturell in Kießlegg, Baden-Württemberg 2,04 µg/L U; Lidwinen Brunnen Still in Pilsting-Großköllnbach, Bayern 3,74 µg/L U; St. Leonhards Mondquelle in Stephanskirchen/Simssee, Bayern 2,87 µg/L U.

4.3 Ergänzende Untersuchung von Leitungswässern

Die nach der in Kap. 2 beschriebenen Methodik beprobten Leitungswässer umfassen die U-Gehalte in Trinkwässern, zu denen 43 % der deutschen Bevölkerung Zugang haben. Die Leitungswasser-Analysewerte sind im Anhang dargestellt. Der Medianwert lag zwar signifikant über der Nachweisgrenze der ICP-QMS, betrug aber lediglich 0,14 µg/l U; insgesamt lagen 95 % der Proben unter 1,7 µg/l U. Der Maximalwert lag bei 8,54 µg/L U.

Die höchsten Gehalte dieser Übersichtsprobenahme mit Gehalten ≥ 2 µg/L U fanden sich in Leitungswässern folgender Städte bzw. Gemeinden (absteigend sortiert): Kulmbach (8,54

µg/L U), Gunzenhausen (8,46 µg/L U), Darmstadt (5,81 µg/L U), Jena (5,69 µg/L U), Grünstadt (4,21 µg/L U), Kassel (4,15 µg/L U), Baruth (3,05 µg/L U), Döbeln (2,85 µg/L U), Dachau (2,72 µg/L U), Frankfurt a.M. (2,3 µg/L U; höchster von 3 Werten), Pforzheim (2,09 µg/L U), Straubing (2,04 µg/L U) und Naumburg (Saale) (2 µg/L U).

Unter Berücksichtigung der oben vorgenommenen geologischen Analyse der Mineralwasserbrunnen kann für die hydrogeologischen Herkünfte dieser Wässer nachfolgende Einschätzung gegeben werden.

Kulmbach, Bayern (8,54 µg/L U): Die Stadt befindet sich in der hydrogeologischen Einheit des Oberpfälzer - Fränkischen Bruchschollenlandes. Nach Angaben der Stadtwerke Kulmbach stammt das Trinkwasser der Stadt aus sieben Brunnen im Weißmaintal östlich der Stadt sowie aus der Wasserversorgungsanlage Perlenbachtal bei Markschorgast. Die U-Gehalte kommen nach Informationen der Stadtwerke aus den 180 m tiefen Brunnen im Weißmaintal, die aus dem Buntsandstein fördern. Überregional bekannt geworden sind auch die hohen U-Gehalte im Trinkwasser von Burgkunstadt nordwestlich von Kulmbach sowie weiterer Gemeinden dieser hydrogeologischen Einheit. Burgkunstadt minimiert den U-Gehalt im Trinkwasser mit einer neuen Wasseraufbereitungsanlage auf der Basis von Austauschharzen (LfU Bayern 2006). Dill (1988) hatte aus dem Keuper der Region Kulmbach - Bayreuth den U-führenden Bursandstein beschrieben, der hier u.a. Uraninit und Coffinit führt und in einzelnen Partien bis zu 9 mg/kg U und 27 mg/kg Th aufweist. Die U-Herkunft des Trinkwassers von Kulmbach kann also sowohl dem Aquifer des Buntstandsteins als auch den durchteuften Bursandsteinen des Mittleren Keupers zugeordnet werden.

Gunzenhausen, Bayern (8,46 µg/L U): Die Gemeinde Gunzenhausen liegt im Fränkischen Seeland am Altmühlsee. Aus hydrogeologischer Sicht befindet sie sich im Grundwasserkörper Altmühl - Paar (LfU Bayern 2008). Schon Berger et al. (1970) beschrieben das Vorkommen von U-haltigen Arkosen aus dem Gebiet des Geologischen Messtischblattes Gunzenhausen. Der prioritäre Grundwasserleiter dieser Region ist der Sandsteinkeuper, in dem wegen seines überwiegend silikatischen Gesteinschemismus normal erdalkalische, hydrogenkarbonatische Wässer vorherrschen. Im überdeckten Sandsteinkeuper sind die Wässer sauerstoffarm sowie reduzierend und enthalten oft geogene Problemstoffe wie Fe, Mn, As und U (LfU Bayern 2008).

Darmstadt, Hessen (5,81 µg/L U): Bereits Burba et al. (1978) fanden im Leitungswasser von Darmstadt 5 µg/L U. Hessenwasser, ein Tochterunternehmen der HSE, fördert das Trinkwasser, das auch Darmstadt versorgt, aus bis zu 100 m tiefen Brunnen im Hessischen Ried und aus Quellen im Odenwald und versorgt über das Wassernetz der HSE rund 270.000 Einwohner im Rhein-Main-Neckar-Raum einschließlich der Stadt Darmstadt. Das U in diesen Trinkwässern dürfte aus dem Odenwaldkristallin stammen. Bekannt sind dort die U-Erzmineralisationen bei Nieder-Ramstadt, Mackenheim und Schriesheim mit Pechblende und Coffinit als U-Trägermineralen (Barthel 1977, Levin 1975, Meisl 1974, 1975).

Jena, Thüringen (5,69 µg/L U): Die Stadt befindet sich größtenteils in der Saaleaue und steht auf Buntsandstein, nur die Höhenrücken über der Stadt werden bereits aus dem überlagernden Muschelkalk gebildet (z.B. Seidel 2003). Nach Angaben der Stadtwerke Jena stammt das Trinkwasser der Stadt vorwiegend aus weichem Grundwasser, das in Tiefbrunnen im Süden Jenas gefördert wird, die im Mittleren Buntsandstein stehen. Nur ein kleiner Teil der Stadt wird mit Oberflächenwasser aus der Ohra-Talsperre im Thüringer Wald beliefert. Die U-Quelle befindet sich daher mit relativer Sicherheit im Mittleren Buntsandstein.

Grünstadt, Rheinland-Pfalz (4,21 µg/L U): Das LUA Rheinland-Pfalz gibt mit 4,3 µg/L U einen ähnlichen Wert an wie den von FAL-PB gemessenen; er wurde vom Gesundheitsamt Neustadt am 23.5.2007 im Wasserwerk Grünstadt der Stadtwerke Grünstadt GmbH festgestellt (LUA Rheinland-Pfalz 2008). Grünstadt liegt im Landkreis Bad Dürkheim und befindet sich am Nordostrand des Pfälzer Waldes, der vorwiegend aus Gesteinen der Unteren Trias (Buntsandstein) aufgebaut ist. Die Stadtwerke Grünstadt gewinnen ihr Trinkwasser aus dem Buntsandstein des Pfälzer Waldes (Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz 2005).

Kassel, Hessen (4,15 µg/L U): Die Solling-Folge des Mittleren Buntsandsteins stellt den wichtigsten für die Trinkwassergewinnung genutzten Aquifer im Raum Kassel wie auch in großen Teilen Nordhessens dar. Die durchschnittliche Grundwasserergiebigkeit ist als hoch einzustufen und liegt bei bis zu 50 L/sec (Hessisches Landesamt für Bodenforschung 1991, nach ZRK 2007). Die U-Quelle befindet sich daher auch in diesem Fall mit relativer Sicherheit im Mittleren Buntsandstein.

Baruth bei Bautzen, Sachsen (3,05 µg/L U): Das fragliche Gebiet wird vorwiegend von den Gesteinen des Lausitzer Granodiorit-Komplexes unterlagert, die örtlich von tertiären Vulkaniten durchschlagen werden (Gabriel 2003, SLUG Sachsen 2005, Goth & Suhr 2007). In den Granodioriten treten örtlich kleinere radioaktive Anomalien auf, die Anlass für Prospektionsarbeiten der SAG/SDAG Wismut gaben (Runge & Wolf 2006). Hier dürfte die Ursache der U-Gehalte im Baruther Leitungswasser zu suchen sein.

Döbeln an der Freiberger Mulde zwischen Leipzig und Dresden, Sachsen (2,85 µg/L U): Die hiesigen erhöhten U-Gehalte im Trinkwasser sind schon länger bekannt (Lange 2006). Sie haben ihre Ursache in den im Oberlauf der Freiberger Mulde befindlichen U-Mineralisationen des Erzgebirges bzw. in deren Abbautätigkeit im Freiberger Revier. Die Grubenwässer dieser Bergwerke, deren Flutung z.T. schon lange zurückliegt, gelangen in den Vorfluter Freiberger Mulde und damit auch in die entlang dieses Flusses gewonnenen Trinkwässer (Martin et al. 1994, Kraft 2007).

Dachau, Bayern (2,72 µg/L U): Die Stadt Dachau befindet sich im nördlichen Bereich der Münchener Schotterebene im zentralen Bereich des deutschen Alpenvorlandes. Die Stadtwerke Dachau gewinnen das Trinkwasser der Stadt aus Brunnen in Feldgeding westlich von Dachau. Die Wassergewinnungsanlage befindet sich im Grenzbereich von südlich gelegenen fluvioglazialen Schottern zu den nördlich anschließenden Sedimenten des Tertiären Hügellandes (Wagner et al. 2003). Die U-Gehalte dürften aus den hier anstehenden Quartärschottern mit vorwiegend karbonatischer Zusammensetzung stammen, die nach Wagner et al. (2003) U-Gehalte mit einem Median von 1,345 µg/L U aufweisen; nachgewiesen wurden aber auch Maximalwerte von über 70 µg/L U.

Frankfurt a.M., Hessen (2,3 µg/L U; höchster von 3 Werten): Die hier gemessenen U-Gehalte sind angesichts des sehr großen Versorgungsgebietes der Hessenwasser GmbH, die den Großraum Frankfurt a.M. mit Trinkwasser beliefert, ohne weitere Detailangaben nicht interpretierbar.

Pforzheim, Baden-Württemberg (2,09 µg/L U): Ein Teil des Pforzheimer Trinkwassers kommt aus eigenen Brunnen oder Quellen der Stadtwerke Pforzheim, so z. B. aus den Enzaunen oder dem Grösseltal. Den Rest des Trinkwassers beziehen die Stadtwerke Pforzheim von der Bodenseewasserversorgung (Stadtwerke Pforzheim 2008). Nördlich der die Stadt

durchfließenden Enz steht Muschelkalk an, südlich dominiert der Buntsandstein (Geyer & Gwinner 1991). Die städtischen Schachtbrunnen stehen in der Enzaue zwischen Pforzheim und Niefern. Auf tonigen Schichten des Mittleren Buntsandsteins staut sich dort das Grundwasser, welches von Süden aus starken Zustrom erhält. Das Wasser im Buntsandstein-Kluftgrundwasserleiter unterliegt einer geringen Filter- und Reinigungswirkung. Gleiches gilt für die Karst-Grundwässer im Muschelkalkgebiet. Die Schachtbrunnen in der Enzaue wurden 1984 durch das Trinkwasserschutzgebiet Nr. 31 der Stadt Pforzheim, Zweckverband Eutingen, Gemeinde Niefern-Öschelbronn, unter Schutz gestellt. Die Zone II des Gebietes reicht von der Enz bis zum Gewerbegebiet Altgefäll und ist überwiegend forstwirtschaftlich, im Bereich des Hofgutes Buckenberg auch landwirtschaftlich genutzt (Umweltministerium Baden-Württemberg 1995). Als U-Quelle sind daher Gesteine des Buntsandsteins anzunehmen.

Straubing, Bayern (2,04 µg/L U): Das Straubinger Trinkwasser wird aus in Quartär- und Tertiärsedimenten stehenden Brunnen gewonnen und als Mischwasser in das Netz geliefert. In Kiessanden und quartären Hochterrassenschottern fließt ein Grundwasserstrom von Süden nach Norden zur Donau hin. Die Grundwasserneubildung erfolgt aus versickernden Niederschlägen im Tertiärhügelland und in den quartären Schottern südlich von Straubing. Derzeit erschließen 26 Brunnen diesen quartären Aquifer. Sie sind 13 - 18 m tief und fördern jeweils 5 - 25 L/sec. Das Grundwasservorkommen im Tertiär weist ein Alter von über 30.000 Jahren auf. Drei Tiefbrunnen fördern ein reduziertes, sauerstoffarmes Grundwasser aus bis zu 160 m Tiefe (Stadtwerke Straubing 2008). Da bekannt ist, dass die in Bayern zur Trinkwassergewinnung genutzten karbonatischen Quartärschotter und speziell die tertiären Vollschotter Südbayerns erhöhte natürliche U-Gehalte aufweisen (Wagner et al. 2003, Friedmann 2004, LfU Bayern 2007), fügen sich die Straubinger Werte harmonisch in dieses hydrochemische Bild ein, wobei nur durch differenzierte Einzelbrunnenbeprobung geklärt werden kann, aus welchem Aquifer die U-Gehalte letztlich kommen.

Naumburg (Saale), Sachsen-Anhalt (2 µg/L U): Das Gebiet wird von Buntsandsteinen unterlagert, die zum Trias-Sedimentkomplex der Naumburger Mulde gehören. Auch die hier gewonnenen Mineralwässer weisen erhöhte U-Gehalte auf, siehe Kap. 4.2.2. Die U-Herkünfte sind offensichtlich denen der Mineralwässer vergleichbar.

5 Beziehungen zwischen dem Urangehalt und der Radioaktivität von Mineralwässern

5.1 Nutzung von radioaktiven Thermal- und Mineralwässern

Radioaktive Wässer werden seit langem als Heilwässer genutzt. Bekannt ist das britische Bath mit seinen schon zur Römerzeit beschriebenen radioaktiven Thermalquellen – ohne dass man seinerzeit von dieser speziellen Eigenschaft des Wassers wusste. 1789 beschrieb Martin Heinrich Klaproth das Element U und erst über 100 Jahre später wurde die Radioaktivität verstanden. Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckte man die Heilkraft von Rn-haltigen Wässern und 1906 wurde das erste Radiumbad der Welt in Sankt Joachimsthal (heute Jáchymov, Tschechien) eröffnet. Die 1911/12 erschlossene Bad Brambacher Wettingquelle im heutigen Sachsen war seinerzeit mit einem Rn-Gehalt von 30,6 kBq/l die stärkste oberirdische Rn-haltige Quelle Europas (nach Stumm 2002).

U im Mineralwasser und die Radioaktivität dieser Wässer haben ihren gemeinsamen Ursprung in den Anreicherungen bzw. Lagerstätten von natürlichen Radionukliden und deren radioaktiven Zerfallsprodukten im geologischen Untergrund, insbesondere ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{87}Rb u.a.

Nach Matthes (1994) sind aus geologischer Sicht die ^{238}U -Familie und das ^{40}K die wichtigsten Strahlenquellen im Untergrund. In einigen Fällen ist dieser Zusammenhang schon früh erkannt worden, doch oft ergab erst die bergbauliche bzw. geologische Forschung einen Hinweis auf die Herkunft der Radionuklide und Radioaktivität im Wasser. In Bath sind es die U- und Th-Gehalte der unterlagernden devonischen Oldred-Sandsteine (Michel 1997). Die St. Joachimsthaler Wässer durchfließen mit Uranpechblende mineralisierte Störungen, die im Eibenstock-Granit aufsitzen (Carlé 1975) und in Baden-Baden sind es U-haltige Opalsinter, welche die Aufstiegsklüfte des Wassers auskleiden (Carlé 1975, LaMoreaux & Tanner 2001).

Heilwässer sind zwar in Bezug auf die Menge ihres Konsums und auch in juristischer Hinsicht ein Sonderfall, doch gehören sie aus hydro- und balneogeologischer Sicht letztlich ebenfalls zur großen Gruppe der Mineralwässer (Carlé 1975, Michel 1997, van der Aa 2003). Sie unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der Qualität und Quantität ihrer Mineralisation von „normalen“ Mineralwässern, die es in diesem Sinne aus hydrogeologischer Sicht ohnehin nicht gibt. Aus diesem Grund wurden auch Heilwässer in die vorliegende Untersuchung einbezogen.

Heilwässer müssen einen Gehalt an festen Mineralstoffen von mindestens 1000 mg/kg haben; für die zulässige Radioaktivität in Heilwässern gilt in der Ausführung des Arzneimittelgesetzes (AMG 2007) die „Verordnung über radioaktive oder mit ionisierenden Strahlen behandelte Arzneimittel in der Fassung der Bekanntmachung vom 19. Januar 2007 (BGBl. I S. 48)“, die in § 2, der die Verkehrsfähigkeit radioaktiver Arzneimittel regelt, besagt, dass Heilwässer in Verkehr gebracht werden dürfen, die *„aus natürlichen Quellen sind, deren Konzentration an radioaktiven Stoffen natürlichen Ursprungs aus der Uran-, Thorium- oder Actiniumreihe nicht erhöht worden ist.“* Eine Apothekenpflicht besteht für Heilwässer nicht.

5.2 Uran, Radium, Thorium und Gesamtlösungsinhalt in Bezug zur Radioaktivität von Mineralwässern

Sparovek et al. (2001) untersuchten 12 mitteleuropäische Mineralwasserproben auf den Zusammenhang von U- und Ra-Gehalt sowie Radioaktivität. Die U-Gehalte reichten von der Nachweisgrenze (15 ng/L U) bis zu 8,6 µg/L U entsprechend 218 mBq/L. Im Mittel, bei allerdings großer Bandbreite von 0 - 86 %, trug der U-Gehalt in etwa gleichem Umfang zur Radioaktivität (U + ²²⁶Ra) der untersuchten Mineralwässer bei, wobei ²²²Ra nicht betrachtet wurde. Es konnte keine signifikante Korrelation zwischen den Gehalten an ²²⁶Ra und U nachgewiesen werden. Im Ergebnis einer multiplen Regressionsanalyse erklärten von den mineralischen Bestandteilen Ca, Mg, K, Na, Cl, HCO₃ und SO₄ die Gehalte an Cl und K bereits 86 - 98 % der Variabilität der Radioaktivität (U + ²²⁶Ra) der Wässer. Das Doppelte der Cl-Gehalte in mg/L entsprach näherungsweise der Radioaktivität der untersuchten Mineralwässer in mBq/l. Sparovek et al. (2001) vermuten eine ursächliche Rolle des K-reichen U-Minerals Carnotit (K₂[UO₂VO₄]₂ · 3 H₂O) im geologischen Untergrund als Ursache für diesen Zusammenhang, doch es dürfte ggf. auch eine andere Kausalität geben. Es ist anzunehmen, dass sich K und Cl im Mineralwasser im Lösungsgleichgewicht befinden und dass das natürliche Radionuklid ⁴⁰K, neben dem ²³⁸U die wichtigste Strahlenquelle im Grundwasser (Michel 1997), der ausschlaggebende Faktor des o.g. Zusammenhanges ist.

Mit den im Rahmen vorliegender Untersuchung zur Verfügung stehenden Daten wurde eine Korrelationsrechnung der Parameter U, ²²⁶Ra, TDS, Dosisleistung und Th durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 dargestellt.

Tab. 11: Korrelation von U, ²²⁶Ra, Gesamtlösungsinhalt (TDS), Dosisleistung und Th (fett: $p < 0,05$; --: keine Daten)

Parameter	Statistik	U in µg/l	²²⁶ Ra in mBq/l	Gesamt- lösungs- inhalt mg/l	Dosis- leistung	Th in µg/l
U in µg/L	r	1	0,155	0,102	0,459	0,003
	Signifikanz	--	0,005	0,537	0,008	0,960
	n	341	326	39	32	253
²²⁶ Ra in mBq/L	r		1	0,37	0,954	0,056
	Signifikanz		--	0,031	0,000	0,371
	n		339	34	18	253
Gesamt- lösungsinhalt in mg/L	r			1	0,727	--
	Signifikanz			--	0,000	--
	n			55	31	--

Im Ergebnis dieser Korrelationsrechnung ist festzuhalten, dass alle Elemente und Messparameter positiv korreliert sind. Sehr hoch korreliert sind ²²⁶Ra und Dosisleistung ($r = 0,954$); hoch korreliert sind Dosisleistung und Gesamtlösungsinhalt ($r = 0,727$).

Obwohl Ra ein Tochterprodukt der ²³⁸U-Zerfallsreihe ist (Abb. 3a), korrelierten diese beiden Elemente in Grund- und Mineralwässern generell nicht (Gans et al. 1987, Banks et al. 1995, Rusconi et al. 2004). Das geochemische Verhalten des U als Schwermetall mit seinen verschiedenen Wertigkeiten und der Fähigkeit zur Komplexbildung unter nahezu allen Milieubedingungen und dadurch bedingter extremer Variabilität ist grundsätzlich verschieden vom Verhalten des sehr schwer wasserlöslichen, in diesem Milieu zweiwertigen Erdalkalimetalls Ra, das sich eher wie seine chemischen Verwandten Ba, Ca und Sr verhält und nur unter reduzierenden Bedingungen und in Anwesenheit chloridischer Wässer in Lösung geht. So berichtet denn Michel (1997) auch von untersuchten Grundwässern, in denen Ra mit Ca und Li korreliert. In zahlreichen Solen finden sich erhöhte Gehalte von Ra, so z.B. in Niedersachsen, Thüringen, in der Heidelberger Thermalsole u.a. (Michel 1997). Th wiederum

tritt vierwertig auf und ist, obwohl mit einer höheren Clarke-Zahl als U versehen, extrem unlöslich. Es findet sich in Grund- und Mineralwässern fast immer in geringeren Konzentrationen als U. Auch zwischen gelöstem U und Rn gibt es ausweislich verschiedener Studien im Grundwasser nur eine schwache Korrelation (Smedley et al. 2006).

Nachfolgend werden die Ra-Konzentrationen in ihrer Beziehung zur Dosisleistung in deutschen Mineralwässern untersucht. Grundlage waren die veröffentlichten Messwerte des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS 2002). Die Ergebnisse sind in Abb. 17 dargestellt.

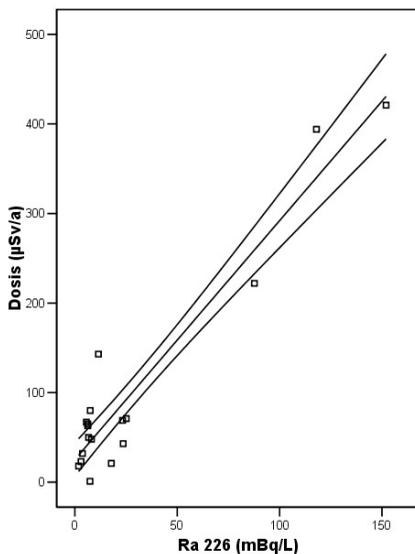


Abb. 17: Beziehung zwischen ^{226}Ra (mBq/l) und Dosisleistung ($\mu\text{Sv/a}$), Regressionsgerade und 95 %-Konfidenzintervall. Regressionsgleichung, in Klammern untere/obere Grenze des 95 %-Konfidenzintervalls: $y = 2,67 (2,23/3,11) \cdot \text{Ra} + 25,4 (2,7/48)$, $R^2 = 91,1 \%$, $n = 17$.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Ra-Gehalt die Gesamtdosisleistung entscheidend prägt; beide Parameter sind sehr hoch linear korreliert ($r^2 = 0,911$). Das BfS (2006) stellte fest, dass in Mineralwässern vorwiegend ^{228}Ra , untergeordnet auch ^{226}Ra , aufgrund ihrer hohen Radiotoxizität dosisbestimmend sind. Zu beachten ist, dass ^{226}Ra , ein Alpha-Emitter, und ^{228}Ra , ein Beta-Emitter, kaum korreliert sind und in ihrem geochemischen Verhalten ebenfalls sehr unterschiedlich auftreten und wirken (Zapeczka & Szabo 1986). Andere natürliche Nuklide wie ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{210}Po , ^{210}Pb und ^{227}Ac spielen eine insgesamt geringere Rolle

(BfS 2006). Dies spiegelt sich denn auch in der nur schwach ausgeprägten Korrelation zwischen U-Gehalt und Dosisleistung (Tab. 11) wider.

5.3 Beziehungen zwischen Gesamtlösungsinhalt und Radioaktivität

Sanchez et al. (1999) und Rusconi et al. (2004) beschrieben einen direkten Zusammenhang zwischen Dosisleistung und Gesamtlösungsinhalt von Mineralwässern. Dieser wurde auch bei der Auswertung des Datenmaterials des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS 2002) nachgewiesen. Auf der Basis der vom BfS (2002) und Rusconi et al. (2004) veröffentlichten Werte stellt sich das rechnerische Verhältnis wie in Abb. 18 wiedergegeben dar.

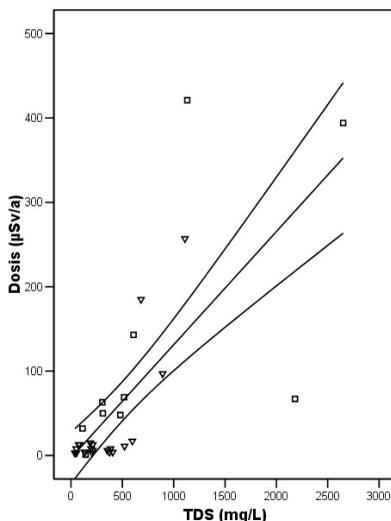


Abb. 18: Beziehung zwischen Gesamtlösungsinhalt (mg/L) und Dosisleistung ($\mu\text{Sv/a}$), Regressionsgerade und 95 %-Konfidenzintervall. Quellen: BfS (2002), ∇ Rusconi et al. (2004). Regressionsgleichung, in Klammern untere/obere Grenze des 95 %-Konfidenzintervalls: $y = 3,94 (2,53/5,36) \cdot \text{TDS} + 244 (67,6/421)$, $R^2 = 52,9 \%$, $n = 30$.

Der Gesamtlösungsinhalt und die Dosisleistung befinden sich mit $r^2 = 0,529$ in einem mittleren Korrelationsverhältnis.

Bezieht man in die Korrelationsrechnung nur die ^{226}Ra -Werte ein (Daten von Baradacs et al. 2001, BfS 2002, Joksic et al. 2006 und Sanchez et al. 1999), ergibt sich folgendes Bild (Abb. 19).

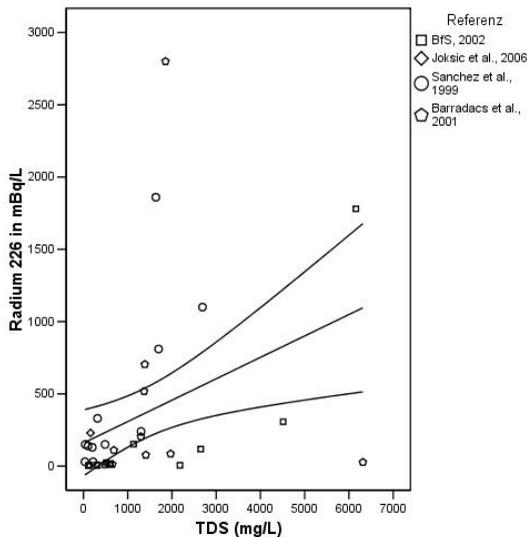


Abb. 19: Beziehung zwischen Gesamtlösungsinhalt (mg/L) und ^{226}Ra (mBq/L), Regressionsgerade und 95 %-Konfidenzintervall. Regressionsgleichung, in Klammern untere/obere Grenze des 95 %-Konfidenzintervalls: $y = 0,922 (0,087/1,76) \cdot \text{TDS} + 1008 (408/1608)$, $R^2 = 13,7\%$, $n = 33$.

Gesamtlösungsinhalt und ^{226}Ra befinden sich mit $R^2 = 13,7\%$ zwar in signifikanter, aber nur schwacher Beziehung zueinander.

Dieses Ergebnis stimmt mit dem Schluss von Banks et al. (1995) überein, dass die Gesamtmineralisation des Wassers durch eine Vielzahl an geogenen Faktoren bestimmt wird, die unmittelbar mit dem Aquifer, der Hydrodynamik, dem Fließweg der Wässer, Ionenaustauschprozessen, den pH- und Redoxverhältnissen im Bereich der Fließwege sowie ggf. auftretenden Lösungsmischungen u.a. Umständen zusammenhängen.

Sparovek et al. (2001) zitieren Yoshida et al. (1994) mit einer Untersuchung, nach der sich U-haltige Lösungen aus dem tieferen geologischen Untergrund während der Fließpassage anreichern bzw. fraktionieren. Es handelt sich in dem beschriebenen Fall um Tono, die größte japanische U-Lagerstätte, die sich in tertiären Sandsteinen befindet, welche über einem

kretazischen Granit positioniert sind. Aufgrund der hier ausgeprägten reduzierenden Bedingungen sind im Verlauf der bisherigen geologischen Geschichte nur wenige natürliche U-Emissionen von dieser von Yoshida et al. (1994) bearbeiteten Lagerstätte ausgegangen.

In zahlreichen Fällen ist es jedoch genau umgekehrt: Lösungsfähige Wässer durchlaufen einen U-haltigen geologischen Körper oder kommen mit Gangerzmineralisationen in Kontakt, wie z.B. in den oben beschriebenen Fällen von Sankt Joachimsthal/Jáchymov und Baden-Baden (Carlé 1975) oder Bad Brambach (Stumm 2002).

6 Diskussion

Ziel vorliegender Arbeit war es, als interdisziplinäre Studie auf der Basis der seit dem Jahr 2000 aufgebauten Mineralwasser-Datenbank des seinerzeitigen Instituts für Pflanzenernährung und Bodenkunde der ehem. Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL-PB), heute Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius Kühn-Instituts, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen (JKI-PB) in Braunschweig, anhand der Analysedaten von 1068 Wasserproben die U-Befruchtung deutscher Mineralwässer erstmals bundesweit zu dokumentieren, ihr Verhältnis zu anderen ebenfalls in Lösung vorliegenden Elementen zu untersuchen sowie die geogenen und möglicherweise anthropogenen Einflussgrößen auf die U-Konzentration aus geowissenschaftlicher und hydrochemischer Sicht herauszuarbeiten. Darüber hinaus war ein Abgleich mit den Daten von knapp 500 Leitungswasserproben vorzunehmen, die im Jahr 2006 in einer ebenfalls bundesweiten Übersichtsprobenahmeaktion gewonnen worden waren.

Ziel dieser Arbeit war es, mittels einer durchzuführenden bundesweiten regionalgeologischen Übersichtsbetrachtung Schwerpunkte der U-Herkunft in den analysierten Wässern hinsichtlich der konkreten Herkunft aus den Aquiferen zu identifizieren und zu klären, ob geogene oder anthropogene oberflächengeochemische Einflüsse auf die Urangelhalte einwirken könnten. Im Rahmen einer solchen differenzierten Betrachtung könnte es mit nachfolgend gezielt einzusetzenden balneogeologischen Steuerungsmethoden möglich sein, U-Stoffflüsse in die Mineralwässer zu verringern und auf diese Weise einen Beitrag zur Minimierung der U-Gehalte des Nahrungsmittels Mineralwasser zu leisten. Konkrete Beispiele der letzten Jahre wie die U-Befruchtung der Nürtinger Heinrichsquelle, des Mineralwassers Aqua Fun Naturelle aus der Elfenquelle in Haigerloch-Bad Innau und des Produktes „Peterstaler“ der Peterstaler Mineralquellen im Schwarzwald, die nach Messung ungewöhnlicher hoher U-Gehalte vom Markt genommen wurden bzw. deren Quellnutzungen aufgegeben wurden, haben gezeigt, dass es einen bundesweiten Bedarf nach einer solchen hydrogenetischen Übersichtsuntersuchung gibt.

6.1 Zusammenhänge zwischen Urangelhalt und anderen Lösungsinhalten von Mineralwässern im Vergleich zu ausgewählten Leitungswässern

Wenn es auch schwach ausgeprägte Korrelationen des U mit z.B. Fe, As, B, Be, Ca, Cl, Dy, Er, F, Ho, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, S, Se, Ta, Ti, V, W, Y und Zn sowie TDS gibt, siehe Kap. 3, so ist dennoch zu beachten, dass solche einfachen Korrelationen allein nicht notwendigerweise eine direkte Abhängigkeit zum U-Gehalt widerspiegeln, da sich in dieser Rechnung

ggf. auch geochemische Scheinkorrelationen verbergen könnten. Die Ergebnisse sind daher zurückhaltend zu interpretieren.

So zeigt denn auch eine weitgehend biasfreie Analyse der Beziehungen zwischen den Elementen mit Hilfe der Hauptkomponenten- und Regressionsanalysen (Kap. 3), dass es keine deutlich ausgeprägten Zusammenhänge zwischen dem Element U und anderen Lösungsinhalten von Mineralwässern gibt. Nach solchen Zusammenhängen wurde häufig gesucht und es gab zahlreiche Untersuchungen, die einen Zusammenhang zwischen dem Auftreten von U und anderen Elementen bzw. Messparametern nachzuweisen versuchten. Banks et al. (1995, nach Albu et al. 1997) fanden in Grundwässern der U- und Th-reichen Iddefjord-Granite in Südnorwegen eine signifikante Korrelation zwischen gelöstem Rn und F; gleichzeitig war aber die Korrelation zwischen U, Th und Rn ausgesprochen schwach. Ein Beispiel aus dem Grundwassermonitoring war die Beobachtung aus Baden-Württemberg, dass örtlich höhere Strontiumgehalte von mehr als 1 mg/L höhere U-Befunde im Grundwasser begleiteten (LUBW 2006). Smedley et al. (2006) beschrieben für britische Grundwässer eine positive Korrelation der U-Gehalte mit dem pH-Wert.

Die vorliegende Studie kann solche systematischen Zusammenhänge nicht bestätigen. Vielmehr untermauert der Vergleich der mittleren Gehalte und Variationskoeffizienten der untersuchten Mineral- und Leitungswässer die bekannte geochemische Variabilität des U, die u.a. durch die Tatsache bedingt ist, dass dieses Metall die Fähigkeit besitzt, in einem engen Bereich je nach den vorherrschenden Eh-pH-Bedingungen sehr schnell seine Wertigkeit und damit seine Löslichkeit zu ändern, sowie durch die Neigung zur Bildung von Komplexionen, die ebenfalls in engen Bereichen zwischen löslich und unlöslich wechseln können. Das Element ist somit in der Lage, innerhalb eines engen Raumes gelöst und wieder gefällt zu werden, kann aber auch über weite Distanzen in andere geochemische Milieus bzw. Mineralwässer migrieren (z.B. Maucher 1962, Merkel 2002, Merkel et al. 2002).

Die untersuchten Mineralwässer wiesen im Vergleich zu den in die Studie einbezogenen Leitungswässern aus dem öffentlichen Netz eine wesentlich höhere Gesamtmineralisation auf. Das entspricht ihrem Charakter als durch in der Regel lange Verweildauern im geologischen Untergrund aufmineralisierte Tiefengrundwässer. Deutlich ausgeprägte Ausnahmen bilden die drei Elemente Cu, Pb und Zn. Beim Cu wird der Mittelwert von 3,45 µg/L Cu in den Mineralwässern durch den Mittelwert von 102 µg/L Cu in den Leitungswässern aus dem öffentlichen Netz wesentlich überschritten; ähnlich sieht es bei Pb mit 0,066 µg/L in

Mineralwässern zu 1,29 µg/L in Leitungswässern und bei Zn mit 6,90 µg/L Zn in Mineralwässern zu 151 µg/L Zn in Leitungswässern aus. Bei diesen drei Schwermetallen liegen anthropogene Kontaminationseffekte in den Trinkwassergewinnungsgebieten oder beim Transport des Wassers zum Verbraucher nahe. Im Falle des Cu dürfte der bekannte Effekt der Belastung durch Kupferleitungen die Ursache sein, vgl. z.B. Höll (2002), aber auch der Einsatz kupferhaltiger Dünge- und Pflanzenschutzmittel in Landwirtschaft und Gartenbau stellt eine mögliche Eintragsquelle dar. Die Kontamination vieler Leitungsnetze durch noch nicht ersetzte Bleirohre in alten Installationen dürfte die Ursache der in Leitungswässern gegenüber Mineralwässern höheren Pb-Gehalte sein (Höll 2002). Ähnlich verhält es sich offensichtlich beim Zn – früher wurden bei Wasserrohrinstallationen oft verzinkte Rohre eingesetzt, die noch heute ihre Spuren im Leitungswasser hinterlassen (Höll 2002, DVGW 2008, UBA 2008).

Der Variationskoeffizient für U ist in den Leitungswässern mit 208 % niedriger als bei den Mineralwässern. Die höhere Schwankungsbreite von U bei Mineralwässern steht offenbar in Zusammenhang mit deren Herkunft aus einem natürlichen Aquifer, in dem das Wasser eine z.T. lange Aufenthaltsdauer hatte. Beim Leitungswasser sind es wahrscheinlich die Methoden der Wasseraufbereitung wie z.B. Langsamsandfiltration u.a. Techniken, die dem Wasser Schwermetalle entziehen und dadurch die Schwankungsbreite der U-Gehalte reduzieren.

Genetische Schlüsse auf die Herkunft der Wässer bezüglich der U-Quellen sind auf Basis von Korrelationen mit den Gehalten an anderen Elementen nur schwer zu ziehen, da sie nicht unbedingt kausale Ursachen widerspiegeln. Das nachfolgende Beispiel soll dies verdeutlichen. Deutlich ausgeprägt ist die Korrelation mit den beiden wie U ebenfalls ubiquitären Elementen Fe ($r = 0,516$) und Mn ($r = 0,491$), siehe Tab. 4, obwohl sich das Mobilitätsverhalten dieser Elemente genau entgegengesetzt zum U verhält – löslich in der reduzierten Form, nahezu unlöslich im oxidierten Zustand. Doch gerade dadurch kommt es zur Interaktion. Stumm (2002) beschreibt für die Wetтинquelle in Bad Brambach einen solchen Fall der gegenseitigen Beeinflussung der Gehalte von U, Ra und Rn im Quellwasser. Durch die Lösung von Fe-haltigen Mineralen wie Biotit ist unter reduzierenden Bedingungen Fe^{2+} in Lösung und mobil. Gelangen gelöstes Fe und Ra während des Wasseraufstiegs in den Bereich des oxidierenden Milieus, fällt das Element Fe relativ schnell in dreiwertigen Fe-Oxiden sowie -hydroxiden aus. Dabei wird Radium durch Adsorption an Fe-Oxiden, Tonmineralen und organischen Substanzen mit ausgefällt und immobilisiert. Durch die bevorzugte

Ausfällung des Radiums mit den Fe-Oxiden und -hydroxiden kommt es zu einer Konzentration von Ra in den Bereichen der Ausfällung.

Die Tatsache, dass das U mit den Faktoren ^{226}Ra , Gesamtlösungsinhalt, Dosisleistung und Th in den untersuchten Mineralwässern nur wenig korreliert (Tab. 11), entspricht den bisherigen Untersuchungen und Literaturangaben (Gans et al. 1987, Banks et al. 1995, Rusconi et al. 2004). Es ist nicht das U mit seiner vergleichsweise geringen Radiotoxizität, das erheblich zur Radioaktivität der Wässer beiträgt, sondern ^{226}Ra , die Dosisleistung und der Gesamtlösungsinhalt. Nicht untersucht wurde im Rahmen dieser Studie das ^{228}Ra , das noch stärker dosisbestimmend in den Mineralwässern wirkt als das ^{226}Ra (BfS 2006).

6.2 Vorkommen von Uran in deutschen Mineralwässern im internationalen Vergleich

Die untersuchten deutschen Mineralwässer heben sich mit ihrem in dieser Untersuchung festgestellten arithmetischen Mittelwert von $3,08 \mu\text{g/L U}$ ($n = 307$) von dem Mittelwert der internationalen Mineralwasserpoptulation ($2,59 \mu\text{g/L U}$ bei $n = 1068$) ab. Rechnerisch ist allerdings zu beachten, dass auch die Varianz beim deutschen Datensatz mit 734% deutlich höher liegt als beim internationalen Datensatz, wo er 278% beträgt. Die Varianz bei den untersuchten Leitungswässern liegt mit $0,8 \%$ sehr niedrig, was offensichtlich mit der Aufbereitungstechnik zu tun hat, die praktisch alle Leitungswässer vor Abgabe an das öffentliche Netz durchlaufen.

Die hohe Varianz des U im Datensatz der deutschen Mineralwässer (Tab. 2 und 3) ist rechnerisch zu einem erheblichen Teil durch den extrem hohen U-Gehalt des Heilwassers aus der Nürtinger Heinrichsquelle von $474 \mu\text{g/L U}$ bedingt. Es handelt sich um den höchsten bisher bekannt gewordenen U-Gehalt in einem deutschen Mineralwasser. Gerade weil dieser Gehalt so extrem hoch ist und den Mittelwert des deutschen Mineralwasser-Datensatzes stark mitbestimmt, muss er besonders kritisch hinterfragt und abgesichert werden. Der Wert wurde erstmals 2005 vom Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg gemessen und bekannt gemacht (LGRB 2008). Aufgrund der Höhe des Wertes wurden mehrere Kontrollmessungen seitens der Stadtwerke Nürtingen und des Landesamtes für Geologie, Rohstoffe und Bergbau durchgeführt, welche aber die Dimension des ursprünglichen Messwertes bestätigten (mdl. Mitt. LGRB). Bernhard & Geipel (2007) publizierten als weiteren Messwert $467 \mu\text{g/L U}$ und stellten fest, dass 60% des U als Ca-Uranylkarbonat und

40 % als Uranylkarbonat vorlagen. Der Messwert von 474 $\mu\text{g/L}$ U ist somit mehrfach bestätigt worden und konnte im Datensatz verbleiben.

Auch im internationalen Rahmen stellt dieser Messwert für Mineralwässer einen Extremwert dar. Grundwässer können jedoch durchaus höhere U-Gehalte haben: Norwegen bis über 2000 $\mu\text{g/L}$ U (NGU 2005) und Finnland 14.870 $\mu\text{g/L}$ U (Asikainen & Kahlos 1979).

Im statistischen Durchschnitt weist der in vorliegender Untersuchung verwendete deutsche U-Datensatz mit einem Mittelwert von 3,08 $\mu\text{g/L}$ U einen deutlich über dem Mittel des internationalen Mineralwasserdatensatzes von 2,59 $\mu\text{g/L}$ U liegenden Gehalt auf. Diese Tatsache dürfte geologische Ursachen haben, denn sowohl die deutsche Mineralwassergewinnung als auch diejenige in Norditalien (Rusconi et al. 2004) nutzen die teilweise uranführenden Schichten der germanischen bzw. lombardischen Trias als Aquifer.

Es gibt zwar eine Fülle von Einzelstudien, aber bisher keine systematische internationale Bestandsaufnahme des U-Gehaltes von Mineralwässern, ganz abgesehen von der entsprechenden geologischen Zuordnung des U zu Quellaquiferen, sodass eine internationale Einordnung der in den deutschen Mineralwässern festgestellten U-Gehalte schwierig ist. Es ist jedoch aufgrund der erhobenen Daten vorliegender Untersuchung evident, dass die U-Maxima deutscher Mineralwässer auf die hierzulande starke Nutzung von U-führenden Sandsteinen als Aquifer zurückzuführen sind, vgl. Kap. 4 und 6.3.

6.3 Geogene Herkunft und Urangehalt von deutschen Mineralwässern

Die geologische Einschätzung führt zur Feststellung einer bevorzugten Bindung erhöhter U-Konzentrationen in denjenigen Mineralwässern, die aus triassischen Aquiferen stammen. Die deutschen U-haltigen Mineralwässer mit Gehalten $> 2 \mu\text{g/L}$ U befinden sich fast vollständig innerhalb bzw. an unmittelbaren Verbreitungsrand der permotriassischen Sedimentkomplexe Hessens, Niedersachsens und Sachsen-Anhalts sowie der Südwestdeutschen Schichtstufenlandschaft. Die wichtigsten Lieferquifere sind hier der Buntsandstein und der Keuper, nur untergeordnet die Kristallingebiete und andere Gesteine.

Die Urankonzentrationen der untersuchten Mineralwässer sind zu folgenden regionalen Brunnenclustern mit erhöhten U-Gehalten zu aggregieren (von Nord nach Süd):

- Fulda - Oberweser
- Südwestharzvorland
- Nordostharzvorland (östliches Subhercyn)
- Saaletrog
- Thüringer Wald und Vorländer
- Rhön
- Bad Kissingen
- Süddeutscher Keuper
- Nordschwarzwald.

Eine stratigraphische Zuordnung der Wässer führt zu der in Tab. 12 dargestellten Verteilung auf die geologischen Perioden und Epochen bzw. dort, wo es im Detail untersucht und bekannt war, auf definierte stratigraphische Gesteinskomplexe.

Quartäre Schotter der Alpenvorlandes

Die hiesigen erhöhten U-Gehalte waren durchaus zu erwarten. In Bayern fanden Wagner et al. (2003) in den flachen Grundwässern der fluvioglazialen Quartärschotter des Alpenvorlands und der Molasse erhöhte U-Gehalte; relativ hohe U-Konzentrationen traten insbesondere in den quartären Schottern mit überwiegend karbonatischer Zusammensetzung auf; der Maximalwert lag bei 74,7 µg/L U. In Baden-Württemberg ergibt sich ein ähnliches Bild (LfU Baden-Württemberg 2001, LUBW 2006).

Keuper

Das Vorkommen von Uranmineralisationen im germanischen Keuper ist seit langem bekannt (Mempel 1960, Maucher 1962, Barthel 1977, Dill 1988, Runge & Wolf 2006). Mempel (1960) fand bei der Untersuchung von U-Vanadium-Kernen mit Entfärbungshöfen in einem Kern aus dem Mittleren Keuper von Salzuflen 290 mg/kg U. Die niedersächsischen Phosphoritlagen des Keuper weisen einen erhöhten U-Gehalt auf (Benda 1962, Barthel 1977, El-Noor 1980). Die westdeutsche U-Prospektion widmete sich schwerpunktmäßig dem fränkischen Burgsandstein des Mittleren Keuper zwischen Coburg und Nürnberg (Knetsch et al. 1960, Abele et al. 1962, Gudden 1976, Barthel 1977, Dill 1988) und dem schwäbischen Kiesel sandstein und Unteren Stubensandstein des Mittleren Keupers (Barthel 1977, Wollenberg 1979, Carlé 1982a).

Tab. 12: Vereinfachte stratigraphische Zuordnung der primären geogenen U-Herkünfte der deutschen Mineralwässer mit $> 2 \mu\text{g/L U}$

Wahrscheinliche primäre geogene U-Herkünfte in Mineralwässern $> 2 \mu\text{g/L U}$			
Höchstes Alter (Mio. Jahre)	Periode	Epoche bzw. U-relevante Gesteine	Mineralwasser-Brunnenstandorte
1,8	Quartär	Holozäne Schotter Pleistozäne Schotter	Alpenvorland
65	Tertiär	Tertiäre Schotter	Alpenvorland
142	Kreide		
200	Jura		
251	Trias	Keuper (Norddeutschland: Steinmergel- bzw. Gipskeuper; Süddeutschland: Buntsandstein bzw. Stubensandstein)	Bad Überkingen, Extal, Mainhardt-Baad, Nürtingen
		Muschelkalk	Haigerloch-Bad Imnau (unklare Hydrogenese)
		Buntsandstein (vorwiegend Mittlerer Buntsandstein, z.T. Oberer Buntsandstein)	Bad Driburg, Bad Pyrmont, Fulda, Hecklingen-Gaensefurth, Katlenburg, Hessberg, Hessische Rhön, Saale-Unstrut (Leisslingen), Steinheim-Vinsebeck, Volkmarzen, Warburg
296	Perm	Zechstein Rotliegendes	Bad Kissingen, Bad Suderode, Friedrichroda, Hecklingen-Gaensefurth, Saale-Unstrut (Leisslingen), Schmalkalden
358	Karbon	Oberkarbon (Ramberg-Granit) Unterkarbon	Bad Suderode
418	Devon		
545	Altpaläozoikum (Kambrium, Ordoviz, Silur)		
> 545	Präkambrium	Paragneise des Rensch-Gebietes, Edukte präkambrisch, kambrische und ordovizische Anatexis	Bad Peterstal-Griesbach

So nimmt es nicht Wunder, dass dort, wo Mineralwasservorkommen aus U-haltigen Keupersedimenten entspringen (Extal) oder aber die entsprechenden Erschließungsbohrungen den U-höffigen Keuper durchteufen (Bad Überkingen, Mainhardt-Baad, Nürtingen), auch entsprechende U-Gehalte in den Mineralwässern nachgewiesen werden können. Carlé (1982a) hatte bereits vor 26 Jahren auf das U-Vorkommen in einer der Mineralwasserbohrungen von Bad Überkingen hingewiesen. Es kann von hier aus nicht beurteilt werden, welche Konsequenzen der Brunnenbetrieb aus dieser deutlichen Feststellung seinerzeit gezogen hat.

Muschelkalk

Die Innauer Fürstenquellen in Haigerloch-Bad Imnau fördern aus dem Mittleren Muschelkalk, z.T. auch dem Unteren Muschelkalk, Säuerlinge mit erhöhten U-Gehalten von bis zu 2,18 $\mu\text{g/L}$ U (foodwatch 2007). Das Mineralwasser Aqua Fun Naturelle aus der hiesigen Elfenquelle wies 11,1 $\mu\text{g/L}$ U auf und wird nach Herstellerangaben nicht mehr vertrieben. Es ist aus geochemischen Gründen praktisch ausgeschlossen, dass die U-Gehalte aus dem Muschelkalk stammen. Mit an Sicherheit grenzender geologischer Wahrscheinlichkeit ist davon auszugehen, dass die U-Gehalte dem Muschelkalk aus einer anderen Formation zuzuschreiben sind.

Buntsandstein

Spätestens seit Mempel (1960) sind die erhöhten U-Gehalte im Buntsandstein bekannt. Mempel fand bei der Untersuchung von U-Vanadium-Kernen mit Entfärbungshöfen in den Kernen des Mittleren Buntsandsteins von Helgoland bis max. 3700 mg/kg U, in entsprechenden Kernen von Wrexen bei Warburg bis max. 3800 mg/kg U. Unweit dieser Lokalität befindet sich der Quellenstandort der Fa. Heil- und Mineralquellen Germete GmbH in Warburg-Germete mit den Wässern Diemeltaler Quelle (5,93 $\mu\text{g/L}$ U) und Warburger Waldquell (2 $\mu\text{g/L}$ U). Carlé hatte bereits 1975 darauf hingewiesen, dass die U-Gehalte im Mineralwasser von Höxter (radonhaltiger Sol-Säuerling) offenbar einer U-Mineralseife des Buntsandsteins entstammen (Carlé 1975). Weitere Hinweise auf U-Funde im Buntsandstein stammten z.B. von Ludwig (1961, 1962). Barthel (1977) fasste die bis damals bekannten Funde für Westdeutschland zusammen, Runge & Wolf (2006) diejenigen für die ehemalige DDR. Walther (1982) gibt einen Gesamtüberblick der triassischen Erzmineralisationen.

In Niedersachsen stellten Paul & Klarr (1987) fest, dass die markantesten Ausschläge der natürlichen Gammastrahlung in den Roten Tonsteinschichten der Solling-Formation der

Bohrung Remlingen 5 in der Asse-Salzstruktur bei Braunschweig durch einen U-Gehalt von bis zu 14 mg/kg verursacht wurden. Im tiefen Mittleren und Oberen Buntsandstein des nordöstlichen Polens wurden hohe U-Konzentrationen festgestellt, die nahezu Lagerstättencharakter aufweisen (Szewczyk 1987). Diese weite Verbreitung der U-Gehalte des Buntsandsteins im germanischen Triasbecken ist die Grundlage für die erhöhten U-Konzentrationen in den Mineralwässern, die aus den ergiebigen Buntsandstein-Aquifern fördern.

Perm

Obwohl sich in den Sedimenten des Rotliegenden eine Reihe von U-Vorkommen befinden (Mempel 1960, Barthel 1977, Runge & Wolf 2006) und trotz des mit durchschnittlich 39 mg/kg U relativ hohen U-Gehaltes des Kupferschiefers (Dahlkamp 1993) gibt es nur wenige Mineralwässer, die eine mehr oder weniger deutliche Beeinflussung durch diese Sedimente zeigen. Hierzu gehören die Heilwässer von Bad Kissingen sowie die Mineralwässer von Bad Suderode, Friedrichroda, Hecklingen-Gaensefurth, Schmalkalden und des Saale-Unstrut-Gebietes (Leisslingen). Da es hydrogeologisch wahrscheinlich gemacht werden konnte, dass im letzteren Fall ein Zusammenhang zwischen der U-Mineralisation des Rotliegenden und dem Aquifer einiger Leisslinger Brunnen bestehen könnte (siehe Kap. 4), ist dieser potentielle Zusammenhang noch näher zu untersuchen.

Karbon (Ramberg-Granit)

Nach Runge & Wolf (2006) war es eine Arbeitshypothese der seinerzeitigen Wismut-Geologen, dass vom Ramberg-Granit ausgehende U-Gehalte über die Grundwasserpassage in anreichernde Sedimente des Subhercyns hätten gelangt und angereichert sein können. Diese Hypothese wurde aufwendig falsifiziert – es gibt keine effektive hydrogeologische Passage durch die Nordharz-Aufrichtungszone. Doch ist genau dieser Grundwassertransport, der sich an der Barriere des Nordharzrandes staut, offenbar eine wesentliche Ursache für den erhöhten U-Gehalt des Bad Suderoder Mineralwassers.

Weitere deutsche Granite spiegeln sich nicht deutlich erkennbar in U-Gehalten von Mineralwässern wider, wenn man von den Granitschottern der hydrogeologischen Region 1 absieht.

Präkambrium

Die Paragneise des Rench-Gebietes, deren Edukte präkambrischen Alters sind und die später eine zweifache kambrische und ordovizische Anatexis und Metamorphose durchliefen (Henningsen & Katzung 2006), sind der Aquifer der bis max. 24,5 µg/L U aufweisenden

Mineralwässer von Bad Peterstal-Griesbach. Die Gneise sind teilweise mit anatektischen Granitgängchen durchsetzt. Kein anderer Gneis in Deutschland beeinflusst in vergleichbarer Weise den U-Gehalt von Mineralwässern so stark wie die Paragneise der Rench-Mineralwasserprovinz. Es ist daher entweder davon auszugehen, dass das Gestein tektonisch so intensiv zerrüttet und fraktioniert ist, dass es der Laugung und U-Lösung durch die CO₂-reichen Mineralwässer mit ihrer starken Lösungskraft nur wenig Widerstand entgegensetzt, oder es gibt Zuflüsse aus anderen Formationen.

Fazit

Als primäre Quelle des U in den untersuchten Mineral- und auch Leitungswässern aus der Bundesrepublik Deutschland können die Kristallingebiete angesehen werden, die heute teilweise an der Oberfläche liegen (Rheinisches Schiefergebirge, Harz, Thüringer Wald, Odenwald, Spessart, Schwarzwald, Fichtelgebirge, Bayerischer Wald, Erzgebirge, Lausitz, Vogtland). Als kristallines Liefergebiet für die Rotsedimente fungierte, zeitlich vorwiegend im Perm und in der Trias, auch die Mitteldeutsche Hauptschwelle. Das heutige Verbreitungsgebiet von Perm- und Triassedimenten fällt durch seine primären U-Gehalte auf. Durch die Abtragung in den Kristallingebieten der Liefergebiete und Ablagerung innerhalb von abflusslosen, ariden Becken gelangte das U einerseits im Detritus der Liefergebiete direkt bis ins Ablagerungsgebiet, andererseits war es unter diesen Redox-Bedingungen chemisch transportabel, konnte in gelöster Form transportiert werden und in den Fe-Oxidbildungen eingefangen und festgelegt werden.

Das Auftreten von U in Mineralwässern setzt jedoch zwei weitere wesentliche Bedingungen voraus. Die U-Speichergesteine, aus denen die Mineralwässer stammen, müssen als Aquifer wirksam sein und die Verweildauer innerhalb der U-haltigen Formation muss eine für Laugungsprozesse ausreichende zeitliche Länge haben.

Im kristallinen Grundgebirge als Kluftwasserleiter ist nur mit kurzen Verweildauern bzw. Laugungsdauern und hohen Fließgeschwindigkeiten zu rechnen. Nur in einem Fall stammen daher nennenswerte U-Gehalte in Mineralwässern aus dem Kristallin (Schwarzwald). Die permotriassischen Sedimentgesteine stellen dagegen gute Poren- und Kluftwasserleiter dar.

Das primär vorliegende U aus den alten, salinar geprägten Porenwässern kann durch Kompaktion und Diagenese ausgetrieben werden. Die später auftretende Grundwasserzirkulation

lation in den Porenwasserleitern von Trias und Perm kann das U in Bewegung setzen und abtransportieren.

In tektonisch aufgelockerten Strukturzonen sowohl des kristallinen als auch des permotriassischen Untergrundes sind hydraulische Wegsamkeiten vorhanden, auf denen Wässer zirkulieren können. Aufgelockerte Zonen in Störungsbereichen stellen Klufkörper bis hin zur Mylonitisierung dar. Erst durch die Tektonisierung werden diese geologischen Körper für Wässer laugbar, so dass U-Gehalte aufgeschlossen und abtransportiert werden können.

Die Frage der U-Herkunft, ob aus alten Porenwässern oder aus der Laugung durch die Grundwasserzirkulation, ist möglicherweise nur durch Altersbestimmungen der heute auftretenden Wässer zu klären.

6.4 Zur Frage möglicher anthropogener Herkünfte von Uran in Mineral- und Leitungswässern

Zu den seit langem bekannten geogenen U-Quellen treten in der jüngeren wissenschaftlichen Diskussion neben dem militärisch induzierten U-Input in die Ökosysteme auch weitere technogene U-Quellen in den Fokus des Interesses. Wichtige rezente, flächenhaft wirkende anthropogene U-Quellen sind die nassen Depositionen und das flächenhafte Ausbringen von uranhaltigen mineralischen Phosphatdüngern.

Nasse Depositionen

Frimmel (1999) beziffert für die Region Arktis und Nordeuropa die mittlere U-Konzentration in nassen Depositionen auf $< 0,01 \mu\text{g/L}$ U. Als wesentliche Quelle des U nennt Frimmel die Verbrennung fossiler Energieträger wie Kohle und Öl. Im Durchschnitt enthält deutsche Steinkohle ca. 4 g/t U. Bei einer jährlichen verwertbaren Förderung von 150 Mio. t/a, wie es im Spitzenjahr 1956 der Fall war, hatte dies zur Folge, dass in diesem Jahr allein ca. 600 t U bergbautechnisch an die Erdoberfläche gelangten. In Deutschland wurden die höchsten Aktivitäten in einigen Steinkohlearten des Freitaler Bergbaureviere südlich von Dresden gemessen. Während des Bildungsprozesses haben diese Kohlen Schwermetalle aufgenommen, darunter auch hohe U-Anteile. Einige dieser Kohletypen wurden nach dem 2. Weltkrieg von der SDAG Wismut sogar zur Urangewinnung gefördert (Wismut GmbH 2000, BMU 2007). Auch in Braunkohlen finden sich örtlich U-Anreicherungen (Meisl 1965a,c).

Zu den klassischen nassen Depositionen, wozu auch der radioaktive Fallout der Nuklearwaffenversuche zu rechnen ist, kommt seit einigen Jahrzehnten regional begrenzt zusätzlich der militärisch induzierte Eintrag von abgereichertem U (depleted uranium, DU) hinzu. DU ist das Restprodukt bei der Extraktion des spaltbaren Isotops ^{235}U aus Natururan für die Herstellung von Kernbrennstoff oder Nuklearwaffen und besteht primär aus dem Isotop ^{238}U . Da es für DU keine ökonomisch sinnvolle Weiterverwertungsmöglichkeit gibt, liegen weltweit über 1,1 Mio. t DU auf Halde bei einem jährlichen Zuwachs von ca. 46.000 t. DU wird zunehmend militärisch eingesetzt, denn es besitzt für die Herstellung von panzerbrechenden Geschossen Vorteile gegenüber herkömmlichen Materialien. Mit einem spezifischen Gewicht von 19 kg/L ist DU 70 % schwerer als Blei und aufgrund der geschilderten Situation leicht verfügbar. Darüber hinaus ist es pyrophor, verbrennt bei mechanischer Einwirkung und erhöht dadurch die zerstörende Wirkung der Munition. Durch den massenhaften Einsatz in den Kriegen der vergangenen ca. 15 Jahre wurden über 1,5 Mio. DU-Geschosse entsprechend einer Masse von über 400.000 kg DU verschossen. Die Sekundäreffekte belasten auf diese Weise die Umweltmedien auf dem direkten Eintragungsweg in den Boden und über atmosphärischen Ferntransport (BfS 2001, WHO 2001, Long 2002, Brand & Schnug 2005). Baumann et al. (2006) konnten experimentell zeigen, dass sich metallisches U aus DU-Geschossen auf landwirtschaftlich genutzten Böden an seiner Oberfläche in das Uran-Sekundärmineral Metaautunit, d.h. Calciumuranylphosphat, umwandeln kann, das über Lösungsprozesse in Pflanzen oder in das Grundwasser und damit in die Nahrungskette gelangen kann.

Mineralische Phosphordüngung

Neben den nassen Depositionen ist die flächenhaft relevanteste technologische U-Quelle mittlerweile das Ausbringen von U-haltigen mineralischen Phosphatdüngern. Seit den 1950er Jahren hat der Umfang der landwirtschaftlichen Düngung kontinuierlich zugenommen (Mulligan et al. 2006) und damit auch die Mengen an U, die durch menschliche Aktivitäten in die Umwelt und in die Nahrungskette gelangen (Kratz & Schnug 2006).

Schon Fauth et al. (1985) stellten fest, dass es für erhöhte Urangelhalte in Oberflächenwässern eine Korrelation mit Phosphatdüngung gab. Birke et al. (2006) bestätigten diesen Zusammenhang und untermauerten ihn für weitere Flächen, siehe Kap. 4.

In Deutschland wurde dieses Thema in den letzten Jahren zu einem Forschungsschwerpunkt des Instituts für Pflanzenernährung und Bodenkunde der ehem. FAL, heute JKI, Braunschweig (FAL 2004, Kratz & Schnug 2006, Schnug et al. 1996, Sparovek et al. 2001, Schnug

et al. 2002, 2005, 2006, Rivas 2005, FAL 2007a, De Kok & Schnug 2008). Wegen der hohen Affinität von U zu P ist der ursprünglich im Rohphosphat enthaltene U-Gehalt von 13 - 75 mg/kg bei der Aufarbeitung zu Super- oder Triple-Superphosphat auf 85 - 191 mg/kg erhöht. Zwei-Nährstoff-Dünger (NP und PK) enthalten 89 - 96 mg/kg U, NPK-Dünger noch 14 mg/kg U. Klärschlämme bringen es auf 4 - 32 mg/kg U. Düngemittel ohne P-Komponente (N-, K-, N-K-, Mg-, S- und Kalkdünger) haben Gehalte von unter 1 mg/kg U. Wirtschaftsdünger wie Gülle und Mist sind trotz ihres signifikanten P-Gehaltes ebenfalls nur gering mit U belastet, z.T. weit unter 2 mg/kg U. Eine übliche P-Düngung in Höhe von 22 kg/ha P mit mineralischen P-Düngemitteln führt den Ackerflächen einen jährlichen U-Eintrag von 10 - 22 g/ha zu. Dem stehen jährliche Austräge (Entzüge Ernteprodukte, Erosion, Auswaschung) von kaum mehr als 1 g/ha U entgegen (Kratz 2004, Kratz & Schnug 2006). Auf diese Weise kommt es zur Anreicherung von U in Böden und bei Runoff auch in Fließgewässersedimenten.

Reimann et al. (2003) stellten im Rahmen der geochemischen Bestandsaufnahme der Ackerböden des baltischen Raums für die in Norddeutschland und Polen gelegenen Oberböden fest, dass es hier eine leichte U-Anreicherung zu geben scheint, deren Ursache im U-Input durch Phosphordünger gesucht werden könnte.

Jacques et al. (2005) quantifizierten die U-Immissionen in die Ökosysteme infolge langjähriger Düngung auf der Basis einer 30-Jahresreihe von Klimadaten am Beispiel eines Untersuchungsraumes in Nordbelgien und verglichen sie mit den kalkulierten Radionuklidimmissionen in der Folge eines geplanten Oberflächenlagers für schwachradioaktiven Abfall für einen Betrachtungszeitraum von 200 Jahren. Die Vergleichsberechnung zeigte, dass der Eintrag von U und anderen Radionukliden in die Böden aufgrund der langfristigen Phosphordüngung wesentlich höher ausfiel als der potentiell von dem geplanten Zwischenlager herführende Eintrag.

Die Oberflächenwässer in Deutschland werden ausweislich der geochemischen Landesaufnahme örtlich z.T. bereits deutlich durch anthropogene U-Immissionen beeinflusst, wobei sich insbesondere die jahrzehntelange intensive Phosphatdüngung deutlich auswirkt (Fauth et al. 1985, Birke et al. 2006).

Auch in Grundwässern werden mittlerweile U-Gehalte gemessen, die offensichtlich auf dem Weg über die anthropogenen Immissionen in die Untergrundpassage gelangten. Schäf et al. (2007) untersuchten im Rahmen einer Studie zur Erfassung der U-Befrachtung des Trinkwassers im Großraum Mannheim-Heidelberg 322 Wasserproben auf den Gehalt an Schwermetallen und Anionen. Der U-Gehalt in den untersuchten Proben lag bei $1,6 \pm 2,8 \mu\text{g/L}$. Die Höchstkonzentration im Trinkwasser des Untersuchungsgebietes lag in einem privaten Brunnen bei $19,5 \mu\text{g/L}$. Die statistische Untersuchung des Datensatzes zeigte nach Schäf et al. (2007) signifikante Korrelationen der U-Konzentration mit den Parametern Nitrat, Sulfat, Leitfähigkeit, K und Cl, wobei die Korrelation mit dem Parameter Nitrat am stärksten ausgeprägt war. Diese Feststellung lässt nach Schäf et al. (2007) die Schlussfolgerung zu, dass bei erhöhten Nitratkonzentrationen im Trinkwasser auch die U-Konzentration erhöht sein kann. Diese Synergie werten die Autoren als Indiz dafür, dass ein Teil des U im Trinkwasser aus Düngemitteln stammt, da Nitrat hierfür als Tracerelement zu werten sei.

Diese Hypothese wird durch die Ergebnisse vorliegender Arbeit gestützt, wenn als Tracer das Element B herangezogen wird. B wird wie U in großen Mengen mit mineralischen P-Düngern ausgebracht und ist wie U im Boden leicht mobil. FAL (2007b) fanden Gehalte von 800 mg/g B in weicherdigen Rohphosphaten, $400 \mu\text{g/L}$ B in teilaufgeschlossenen Rohphosphaten und $200 - 300 \text{ mg/kg}$ B in Superphosphaten, NP-, PK- und NPK-Düngern. Die Hypothese, dass U in deutschen Leitungswässern bereits teilweise aus der Düngung mit mineralischem P-Dünger stammt, wird gestützt durch das Ergebnis, dass in einer multiplen Regressionsanalyse mit 15 Elementen ein Fünftel der durch die Regression erklärten Varianz der U-Gehalte im Leitungswasser dem Element B zuzuordnen sind (Tab. 10), bei den Mineralwässern sind es dagegen nur 3 %. Die gleiche Tendenz zeigen die Elemente K und Mg.

6.5 Gesundheitliche Aspekte erhöhter Urangelhalte im Mineralwasser

Uran ist kein essenzielles Element, sondern wirkt chemotoxisch, radiotoxisch und karzinogen. Während die Radiotoxizität von Uran auf Grund der extrem großen Halbwertszeit vergleichsweise gering ist, ist die chemische Toxizität von Uran wie die vieler anderer Schwermetalle und Metalloide sehr hoch (Siehl 1996, Stabin 2007). In seiner chemotoxischen Wirkung steht U zwischen As und Sb (Busby & Schnug 2008).

U wird unvermeidbar mit fester und flüssiger Nahrung aufgenommen, reichert sich bevorzugt in Nieren, Leber und Knochen an und kann dort u.a. Krebserkrankungen auslösen (Siehl 1996). Mit fester Nahrung nimmt der Mensch täglich 2 - 4 µg U auf (Schnug et al. 2005). Die Höhe der U-Aufnahme insgesamt wird jedoch wesentlich durch die U-Konzentrationen des konsumierten Trinkwassers bestimmt (Schnug et al. 2005).

Zamora et al. (1998) stellten fest, dass bei U-Aufnahmen im Bereich von 0,004 - 9 µg/kg Körpergewicht über den Trinkwasserspfad die Nierenfunktion nachweisbar und signifikant beeinflusst wird. Weitere Studien belegten, dass es durch die Einnahme von Trinkwasser mit nur leicht erhöhten U-Gehalten nachweislich zu einem Auftreten von Nierenkrebs kommen kann (Kurttio et al. 2002, Kurttio et al. 2006 a,b). Die Toxizität des U scheint dabei aber von seiner Bindungsform abhängig zu sein (Bernhard & Geipel 2007).

Die Weltgesundheitsorganisation empfiehlt für Trinkwasser einen Grenzwert von 15 µg/L U. Dieser Wert lag zunächst bei 2 µg/L U, stand später aufgrund eines Berechnungsfehlers auch mit 9 µg/L U in der Liste der WHO und wurde dann, auch aufgrund ökonomischer Überlegungen, auf 15 µg/L U hochgesetzt (WHO 2004a,b, 2006). Im Gegensatz dazu ist die US Environmental Protection Agency (EPA) zur Zeit der Meinung, dass erst oberhalb eines Grenzwertes von 30 µg/L U (bis 1990: 20 µg/L U) Probleme bestehen (EPA 2000). Die bayerischen Wasserbehörden diskutierten nach Merkel (2002) und Merkel et al. (2002) einen Empfehlungswert von 5 µg/L U.

Das Umweltbundesamt empfahl 2005 als lebenslang gesundheitlich duldbare Höchstkonzentration für U im Trinkwasser einen „gesundheitlichen Leitwert“ von 10 µg/L U. Als Maßnahmewert im Sinne der Trinkwasserverordnung von 2001 werden höchstens 20 µg/L U für eine Belastungsdauer von bis zu zehn Jahren genannt (Dieter 2000, Konietzka et al. 2005). 2005 forderte das Bundesinstitut für Risikobewertung, dass in Mineralwässern für Säuglingsnahrung *"kein Uran nachweisbar sein"* sollte. Das wäre faktisch einer Höchstmengeempfehlung von 0,2 µg/L U, der seinerzeit vom BfR genannten anzunehmenden Bestimmungsgrenze, gleichgekommen (BfR 2005).

Anfang 2006 korrigierte das BfR seine Höchstmengeempfehlung um das Zehnfache nach oben, da nun "offene Bewertungsfragen abgeklärt" seien: *"Danach steht das nierentoxische Potenzial und damit die ‚chemische Giftigkeit‘ von Uran ... bei der gesundheitlichen Bewertung von Mineralwässern im Vordergrund. Die ‚radioaktive Giftigkeit‘ kann dagegen*

vernachlässigt werden, weil die aufgenommenen Mengen im Vergleich zur natürlichen Strahlenbelastung äußerst gering sind." (BfR 2006).

Die Verbraucherschutzorganisation foodwatch ließ 2006 weitere Mineralwasserproben auf U untersuchen (foodwatch 2006, ergänzt in foodwatch 2007). Der Spitzenwert wurde 2006 im Mineralwasser Saskia Quelle Naturis mit 17 µg/L U nachgewiesen. Die Organisation forderte, U-Grenzwerte für Mineralwasser wie folgt gesetzlich festzulegen: Grenzwert (Verkehrsfähigkeit): 10 µg/L U, Grenzwert für Säuglinge: 2 µg/L U.

Aus Vorsorgegesichtspunkten wurde 2006 nach langer Debatte ein Höchstwert für U von 2 µg/L für solche Mineralwässer festgelegt, die den Werbehinweis „*Geeignet für die Zubereitung von Säuglingsnahrung*“ nutzen. Die entsprechende Änderung der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung trat am 12. Dezember 2006 in Kraft (MTVO 2006). Dem Aspekt der Chemotoxizität von U wird somit bei der Bewertung von Mineralwässern erstmals Rechnung getragen. Zum Problem der Grenzwertfindung für kritische U-Gehalte in Trink- und Mineralwässern und der einschlägigen Diskussion sei an dieser Stelle auf Lindemann (2004, 2005a,b, 2008a,b) und Schnug et al. (2005) verwiesen.

6.6 Schlussfolgerungen

Fortsetzung der geowissenschaftlichen Analyse

In den alten Kristallinkomplexen mit den hier anstehenden Plutoniten und Magmatiten finden sich generell die vergleichsweise höchsten U-Gehalte der Gesteinspalette und hier haben auch die Bachsedimente entsprechend erhöhte U-Konzentrationen (Fauth et al. 1985, Birke et al. 2006). Die U-Gehalte befinden sich in den Kristallinkomplexen jedoch generell in fester Gitterbindung. Daher fungierten diese kristallinen Blöcke, die das Germanische Becken im Laufe seiner geologischen Geschichte mehr oder weniger dauerhaft umgaben, als U-Liefergebiete, die über die Grundwasser- und Oberflächenwasserpassage ihren U-Runoff im Verlaufe von Perm, Trias, Jura und Kreide in das zentral im Fokus dieser kristallinen Mittelgebirge liegende Sedimentbecken lieferten, wo sich diese U-Gehalte bei geeigneten Redox-Verhältnissen absetzten und anreicherten. So entstanden mit einem Schwerpunkt in den Sandsteinen des Rotliegenden, Buntsandsteins und Keupers supergene Anreicherungen im Vorfeld der genannten Kristallinkomplexe nach dem aus der U-Geologie bekannten Sandstein-Typus (z.B. Maucher 1962, Dahlkamp 1993). Die Mineralwasserschließung fördert diese U-Gehalte zu einem kleinen Anteil wieder an die Oberfläche und führt sie letztlich erneut den Oberflächengewässern zu.

Zu klären ist die Frage der U-Herkunft in den Mineralwässern. Quellen könnten alte Porenwässer, die Laugung durch Grundwasserzirkulation oder eine Kombination dieser Prozesse sein. Zielführend dürften systematische Altersbestimmungen der heute auftretenden Wässer sein.

Im Zuge der vorliegenden Untersuchung blieben aufgrund der z.T. lückenhaften Unterlagen zu einzelnen Brunnen viele weitere Fragen offen, so zur Hydrogeologie der Brunnengruppen und von Einzelbrunnen sowie zur Hydrogenese bzw. Hydrochemie der untersuchten Mineral- und Tafelwässer. Hier müssen weitere Untersuchungen ansetzen. Offensichtlich sind zahlreiche Daten zwar erhoben worden, aber liegen für die Forschung unzugänglich bei den Firmen sowie den zuständigen Behörden und Dienststellen vor. Anfragen zu kritischen Punkten der Wasserqualität und -gefährdung werden in der Regel abgewehrt – seitens der Behörden aus Datenschutzgründen, seitens der Firmen wohl in der Annahme, eine offene Diskussion kritischer Punkte könnte sich image- und umsatzschädigend auswirken. Das ist nicht nur aus geowissenschaftlicher Sicht bedauerlich, sondern auch vor dem Hintergrund der Verbraucherinteressen (Fröhle 2004). Bereits im Deutschen Bäderbuch (Himstedt et al. 1907) schlugen sich diese Schwierigkeiten nieder – einzelne Brunnenbetriebe waren schon damals nicht bereit, Daten zur Verfügung zu stellen. Welche ggf. optimierte Informationslage sich aus dem neuen Gesetz zur Verbesserung der gesundheitsbezogenen Verbraucherinformation (VIG 2007), dessen wesentliche Teile erst am 1.5.2008 in Kraft traten, ergeben wird, kann noch nicht eingeschätzt werden.

Vorliegende Studie kann nur eine geochemische Momentaufnahme sein – weitere Untersuchungen zu diesen Fragen sind dringend notwendig.

Anthropogene Uranherkünfte in Grund- und Mineralwässern

Für Mineralwässer gab es bisher keine klaren Indizien, dass sich anthropogene U-Immissionen in den gemessenen Frachten dieses Metalls wiederfinden. Ein solcher Effekt war jedoch nach Birke et al. (2006) durchaus zu besorgen.

Im Zuge der vergleichenden multiplen Regressionsanalyse von Elementen in den Wässern, die in vorliegender Untersuchung ausgewertet wurden (siehe Kap. 2), konnte ein auffälliger Unterschied zwischen Mineral- und Leitungswässern bei den Konzentrationen der Elemente B und Mo festgestellt werden. Während in Mineralwässern Mo einen hohen Beitrag zur Erklärung der U-Gehalte liefert, ist es in Leitungswässern das Element B. Mo ist ein bekannter Begleiter des U in Sandsteinlagerstätten, sodass diese Beobachtung geochemisch verständlich ist. B wird in Oberflächen- und Grundwässern als Indikator für anthropogene

Beeinflussungen gewertet und auch entsprechend praktisch verwendet, da dieses Element in vielen technischen Prozessen eingesetzt wird und nicht abbaubar ist. Ein bekanntes Nutzungsbeispiel ist die Verwendung als Bleichmittel in Waschmitteln (Kerndorff et al. 1993, Michel 1997, UBA 2003). Der hohe Beitrag von B zum Erklärungswert der multiplen Regressionsfunktion für Prognosen der U-Gehalte in Leitungswässern könnte somit u.U. auch ein Indiz für eine punktuelle anthropogene Beeinflussung der U-Gehalte sein. In diesem Fall kommen hierfür jedoch eher flächenhaft ausgebrachte P-haltige Mineraldünger in Betracht, die sowohl hohe U- als auch hohe B-Gehalte aufweisen. Nach FAL (2007b) enthalten Rohphosphate zwischen 200 - 1000 mg/kg B, Superphosphate, NP-, PK- und NPK-Dünger durchschnittlich 211, 197, 308 bzw. 265 mg/kg B. Beide Elemente sind zudem in Böden leicht beweglich. U verhält sich hinsichtlich seiner Mobilität in Böden völlig konträr zu anderen umweltrelevanten Schwermetallen wie z.B. Cd und Zn. Diese werden vice versa in Böden bei höherem Redox-Potential und höherem pH-Wert immobilisiert, während U unter diesen Bedingungen mobil ist. Dieser offenen Frage muss durch weitere Untersuchungen nachgegangen werden.

Obwohl sich in den im Rahmen vorliegender Studie untersuchten Mineralwässern anthropogen über mineralische Phosphatdünger eingebrachte U-Gehalte bisher nicht eindeutig widerspiegeln, dürfte es aus hydrogeologischer Sicht nur eine Frage der Zeit sein, bis der Grundwasserkreislauf für diesen Eintrag geschlossen ist, wie die Untersuchungen von Schäf et al. (2007) und der vorliegenden Arbeit an Leitungswässern erkennen lassen.

Von einzelnen Mineralwasserbrunnen, deren Aquifer durch landwirtschaftliche Nutzflächen beeinflusst werden kann, ist bekannt, dass sich aufgrund des Mineralwasserbooms der vergangenen Jahrzehnte die Absenkungstrichter der Förderbrunnen ausgeweitet haben und daher auch die Wahrscheinlichkeit des Eintrags unerwünschter Fremdstoffe größer geworden ist (Walcher 2008). Auch zu diesen Fragen besteht ein großer Forschungsbedarf.

Belastete Grundwasserbrunnenfilter

Die aus Mecklenburg-Vorpommern, aber auch aus anderen Bundesländern beschriebenen radioaktiven Grundwasserbrunnenfilter könnten ggf. bei systematischer Untersuchung Indizien für die Frage der Geogenität versus Anthropogenität bei erhöhten U-Frachten im Grundwasser liefern. Baumann & Puchert (2007) stellten bei Routinemessungen in älteren Brunnen, die zumeist nicht tiefer als 100 m waren, im Bereich der Brunnenfilter Verockerungen fest, die zum Teil Gamma-Aktivitäten von mehr als 500 API aufwiesen. Dieses Phänomen ist den Autoren zufolge auch aus Nordrhein-Westfalen, Niedersachsen, Schleswig-Holstein, Sachsen, Berlin und Brandenburg bekannt. Baumann & Puchert (2007) diskutieren

als Ursache geogene Ursachen, aber auch den Einfluss von Düngemitteln, älteren Rieselfeldern, industriellen Altlasten oder von durch die Brunnenbetriebstechnik bedingten Faktoren. Eine systematische bundesweite Bestandaufnahme dieses Phänomens könnte wertvolle Hinweise auf die Quellen der U-Frachten liefern.

Brunnentechnische Uranminimierung

Dort wo sich ungewöhnlich hohe U-Gehalte in Mineralwässern fanden und diese Werte öffentlich diskutiert wurden, haben Brunnenbetriebe reagiert und z.T. Wässer ganz vom Markt genommen oder die Produktion so umgestellt, dass die U-Gehalte in den Verkaufsprodukten deutlich minimiert wurden. Neben den schon genannten Fällen sei hier der Fall Leisslingen aus der Brunnengruppe Saale-Unstrut ausgeführt. Die Saskia-Quelle Leissling wies zunächst 12,2 µg/L U auf; eine Nachmessung im Juli 2007 ergab 2,71 µg/L U, siehe Kap. 4. Der Brunnenbetrieb hat nach eigenen Angaben den U-Gehalt der Saskia-Mineralwässer vom Quellort Leissling durch veränderte Brunnenschaltung gesenkt (Schreiben der MEG vom 7.12.2007 an foodwatch; foodwatch 2008).

Unbekannt ist, ob es ähnliche Minimierungsbemühungen auch gab, wenn die entsprechenden U-Gehalte nicht publiziert wurden. Hierzu fehlen jegliche Angaben in der Literatur – weitere Untersuchungen sind notwendig.

Auch bei Leitungswässern hat der Druck der Öffentlichkeit in den letzten Jahren Wirkung gezeigt – es gibt wirksame Extraktionsmethoden und mittlerweile ist eine erste großtechnische Anlage zur U-Entfernung aus Trinkwasser in Deutschland in Betrieb (Morteani 2007, NGWA 2007, Hagen 2008).

Zur Frage der „Verunreinigungen“ der MTVO

Nach der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung muss natürliches Mineralwasser seinen Ursprung in unterirdischen, vor „Verunreinigungen“ geschützten Wasservorkommen besitzen (MTVO 2006). Diese Definition ist aus umweltmedizinischer Sicht überholt und stammt aus einer Zeit, als man sämtliche Inhaltsstoffe des natürlichen Mineralwassers und auch die natürliche Umweltradioaktivität als „per se gesund“ ansah. Die gültige Trinkwasserverordnung geht konsequenterweise einen Schritt weiter und definiert, dass im Wasser nichts enthalten sein darf, das ein gesundheitliches Risiko beinhaltet (TVO 2006). Ein sachlich-wissenschaftlicher Diskurs über diese Frage ist schwierig, weil er zwangsläufig das in Jahrtausenden entwickelte kulturelle Tabu des „reinen Mineralwassers“ in Frage stellen müsste. Das ist jedoch nunmehr notwendig, weil in vielen Haushalten mittlerweile Mineralwässer die

Leitungswässer als Trinkwässer bereits mehr oder weniger vollständig ersetzen. Daher müsste der gesundheitliche Anspruch der Abwesenheit von gesundheitlichen Risiken auch für Mineralwässer gelten. Die o.g. Beispiele von U-Minimierungsbemühungen einzelner Brunnenbetriebe sind ein klares Indiz dafür, dass es eine Notwendigkeit für eine solche gesetzgeberische Initiative gibt.

Verbraucherinformation

Bereits Schnug et al. (2005) betonten, dass Herkunft und U-Gehalt von Trinkwässern eindeutig definiert sind und durch gezielte Wahl das individuelle Risiko im Hinblick auf gesundheitliche Schäden durch U wirkungsvoll zu minimieren ist. Voraussetzung hierfür sei jedoch eine obligatorische Informations- und Kennzeichnungspflicht der U-Gehalte, und zwar für kommunale Wasserversorger ebenso wie für die Hersteller von Flaschen- und Mineralwässern.

2006 wurde aus Vorsorgegründen ein Höchstwert für U von 2 µg/l für Mineralwässer festgelegt, die den Werbehinweis „*Geeignet für die Zubereitung von Säuglingsnahrung*“ nutzen (MTVO 2006). Damit war erstmals in Deutschland für das toxische Element U für eine bestimmte Applikation ein klar definierter Höchstwert festgeschrieben worden. Dieser Wert wird von zahlreichen Mineralwässern überschritten, welche Tatsache jedoch vom Verbraucher nur durch die Nicht-Deklaration, d.h. nur durch das Nicht-Erscheinen einer Information, erkannt werden kann. U-Gehalte werden von Mineralwasser-Brunnenbetrieben kaum oder sogar prinzipiell überhaupt nicht bekannt gegeben. Diese Informationspraxis ist für den Verbraucher unbefriedigend und nicht transparent. In vielen Fällen ist das Wissen eines thematisch erfahrenen Geowissenschaftlers oder Hydrogeochemikers nötig, um zu erschließen, in welchen Mineralwässern erhöhte U-Gehalte existieren könnten. Die Praxis unterstreicht die Notwendigkeit, die Gehalte an U und ²²⁶Ra in die Verbraucherinformationen auf Mineralwasserflaschen aufzunehmen.

7 Zusammenfassung

Uran (U) ist ein natürliches, aber chemo- und radiotoxisches Element. Die Höhe der Belastung des Menschen mit U bestimmt vorwiegend dessen Aufnahme über das Trinkwasser. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von U in deutschen Mineral¹- und Leitungswässern zu leisten. Dazu wurden am seinerzeitigen Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der ehemaligen Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL-PB), heute Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius-Kühn-Instituts, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen (JKI-PB) in Braunschweig, U und Gehalte an weiteren 65 chemischen Elementen sowie die Radioaktivität in 307 Mineralwasser-Marken und 476 Leitungswasserproben deutscher Herkunft ausgewertet. Die Mineralwasserproben stammen aus dem Zeitraum 2000 - 2007, die Leitungswasserproben aus dem Jahr 2006. Die Arbeit erbrachte die folgenden wesentlichen Ergebnisse.

Der mittlere U-Gehalt der Mineralwässer betrug 3,08 µg/L U, derjenige der Leitungswässer 0,43 µg/L U. Der Median lag in beiden Gruppen bei 0,13 µg/L U. In beiden Gruppen wiesen 82 % der Proben Gehalte < 2 µg/L U auf. Die niedrigsten U-Gehalte (unterhalb der Nachweisgrenze der ICP-QMS von 0,015 µg/L U) fanden sich in Brunnen in quartären Porengrundwasserleitern. Bei den Mineralwässern wiesen die höchsten U-Gehalte das Heilwasser der Nürtinger Heinrichsquelle in Nürtingen, Baden-Württemberg (474 µg/L U), das Wasser Purio Aqua Römer Mainhard der Römerquelle in Mainhardt-Baad, Baden-Württemberg (27,4 µg/L U) und das Wasser der Alwa Bonalwa-Quelle in Bad Peterstal-Griesbach, Baden-Württemberg (24,5 µg/L U) auf. Der höchste in Leitungswasser gemessene U-Gehalt fand sich in Gunzenhausen und Kulmbach mit 8,5 µg/L U, gefolgt von Darmstadt und Jena mit 5,8 µg/L U.

Im Vergleich der Gehalte von 66 Elementen sowie HCO₃ und Dosisleistung der untersuchten Mineral- und Leitungswässer wurde der jeweils mit Abstand höchste Variationskoeffizient für U festgestellt: 820 % für Mineral- sowie 208 % für Leitungswässer.

In den untersuchten Mineralwässern korrelierten folgende 30 von insgesamt 65 chemischen Elementen schwach aber signifikant ($p < 0,05$) mit U: As, B, Be, Ca, Ce, Cl, Cu, Dy, Er, F, Fe, Ge, Gd, Ho, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Mo, Nb, S, Se, Ta, Ti, V, W, Y und Zn sowie die

¹ Der Begriff „Mineralwasser“ umfasst im Kontext dieser Arbeit natürliche Heil-, Mineral- und Tafelwässer.

Dosisleistung und der Gesamtlösungsinhalt. Auch mit der Konzentration an ^{226}Ra und Th korreliert U in den Mineralwässern nur schwach.

In den Leitungswässern waren es die Elemente B, Ca, Ce, Co, Cu, K, Mg, Mn, Mo, S und Sr, die wiederum nur schwach, aber signifikant ($p < 0,05$) mit U korrelierten.

Hauptkomponenten- und multiple Regressionsanalysen erbrachten im Ergebnis, dass der U-Gehalt der Mineral- und Leitungswässer nur in bedingtem Zusammenhang mit dem Gehalt an anderen chemischen Elementen steht.

Die U-Gehalte der untersuchten deutschen Mineralwässer mit $> 2 \mu\text{g/L}$ U können folgenden regionalen Brunnenclustern zugeordnet werden (von Nord nach Süd): Fulda - Oberweser, Südwestharzvorland, Nordostharzvorland (östliches Subhercyn), Saale-Unstrut, Thüringer Wald und Vorländer, Rhön, Bad Kissingen, Süddeutscher Keuper und Nordschwarzwald.

Im Rahmen einer bundesweiten regionalgeologischen und hydrogenetischen Übersichtsbeachtung konnten sämtliche Mineral- und Leitungswässer mit Gehalten von $> 2 \mu\text{g/L}$ U überwiegend geogenen Ursachen zugeordnet werden. Die Mineralwässer mit Gehalten $> 2 \mu\text{g/L}$ U befinden sich fast vollständig innerhalb bzw. am unmittelbaren Verbreitungsrand der permotriassischen Sedimentkomplexe Hessens, Niedersachsens und Sachsen-Anhalts sowie der Südwestdeutschen Schichtstufenlandschaft.

Die wichtigsten Lieferaquifere sind Gesteine des Buntsandsteins und Keupers, nur untergeordnet permische und Kristallin-Aquifere:

- Keuper: Norddeutschland: Steinmergel- bzw. Gipskeuper (Extal); Süddeutschland: Buntsandstein bzw. Stubensandstein (Bad Überkingen, Mainhardt-Baad und Nürtlingen)
- Buntsandstein, primär Mittlerer Buntsandstein, z.T. Oberer Buntsandstein (Bad Driburg, Bad Pyrmont, Fuldata, Hecklingen-Gaensefurth, Katlenburg, Hessberg, Hessische Rhön, Saale-Unstrut/Leisslingen, Steinheim-Vinsebeck, Volkmarsen und Warburg)
- Perm (Bad Kissingen, Friedrichroda, Hecklingen-Gaensefurth, Saale-Unstrut/Leisslingen und Schmalkalden)
- Paragneise des Rench-Gebietes, Schwarzwald (Bad Peterstal-Griesbach).

Anthropogene U-Immissionen sind in den untersuchten Mineralwässern bisher ohne Bedeutung. Für die untersuchten Leitungswässer sind sie jedoch bereits ein möglicher Belastungsfaktor, der prioritär über mineralische Phosphatdünger und die Grundwasserpassage in das Trinkwasser gelangen kann. Ein Indiz für die Stimmigkeit dieser Hypothese liefert in der vorliegenden Arbeit der mit 19 % hohe Beitrag der Bor (B)-Gehalte in einer multiplen Regressionsrechnung von 15 Elementen in Leitungswässern auf den U-Gehalt, denn in der Landwirtschaft eingesetzte mineralische Phosphordünger tragen neben U auch B in signifikanten Mengen in Ökosysteme ein und B weist wie U eine hohe Mobilität im Boden auf. Ein ähnliches Verhalten zeigen in der multiplen Regressionsrechnung K und Mg.

Weil Mineralwässer nicht juvenilen, sondern größtenteils meteorischen Ursprungs sind, ist es aus hydrogeologischer Sicht nur eine Frage der Zeit, bis der Grundwasserkreislauf für diesen Immissionsfaktor geschlossen ist. Dieser Frage wird künftig verstärkte Aufmerksamkeit geschenkt werden müssen. Vorliegende Studie ist als eine geochemische Momentaufnahme zu sehen, die weitere und vertiefende Untersuchungen, insbesondere zur anthropogenen U-Belastung von Wässern, postuliert.

Summary

A contribution to occurrence and origin of uranium in German mineral and tap waters

Uranium (U) is a natural, but chemo- and radiotoxic heavy metal. The exposure of humans to U is mainly determined through uptake by drinking waters. The objective of the research work presented here was to contribute to the knowledge of U in German mineral² and tap waters. U and the content of 65 other chemical elements, radioactivity in 307 mineral water brands and 476 tap water samples of German origin were evaluated at the former Institute of Plant Nutrition and Soil Science (FAL-PB), recently the Institute for Crop and Soil Science of the Julius Kühn Institute, Federal Research Institute for Cultivated Plants (JKI-PB) in Braunschweig. The mineral water brands were collected between 2000 and 2007, the tap waters were sampled in 2006. The research work yielded the following main results.

² In the context of this research work the term „mineral water“ comprises natural spa, mineral and table waters.

The mean U content in mineral waters was 3.08 µg/L U, in tap waters 0.43 µg/L U. The median was 0.13 µg/L U in both groups. 82 % of the samples had U concentrations < 2 µg/L U in both groups. The lower U concentrations (below the lower limit of detection of ICP-QMS: 0.015 µg/L U) were found in wells of quarternary pore groundwaters. The highest U concentrations showed up in the spa water of the Nürtinger Heinrichsquelle in Nürtingen, Baden-Württemberg (474 µg/L U), the mineral water Purio Aqua Römer Mainhard of the Römerquelle in Mainhardt-Baad, Baden-Württemberg (27.4 µg/L U) and the mineral water of Alwa Bonalwa-Quelle in Bad Peterstal-Griesbach, Baden-Württemberg (24.5 µg/L U). The tap waters with the highest U concentrations derived from Gunzenhausen and Kulmbach with 8.5 µg/L U, followed by Darmstadt and Jena with 5.8 µg/L U.

Comparing the analytical values of 66 elements as well as HCO₃ and dose rate of the mineral, spa and tap waters analysed, the by far highest variation coefficient value of all parameters tested in mineral and spa waters U had with 820 %. In the tap waters this value was 208 % for U.

In the mineral waters tested, the following 30 out of a total of 65 chemical elements correlated weakly but significant (< 0.05) with U: As, B, Be, Ca, Ce, Cl, Cu, Dy, Er, F, Fe, Ge, Gd, Ho, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Mo, Nb, S, Se, Ta, Ti, V, W, Y and Zn as well as dose rate and total dissolved matter. In addition, the concentrations of ²²⁶Ra and Th and the parameters total dissolved matter and dose rate showed only weak correlations with U.

In the tap waters the elements B, Ca, Ce, Co, Cu, K, Mg, Mn, Mo, S and Sr correlated weakly but significant (p < 0,05) with U. Principal component analysis and multiple regression analysis confirmed that the U content in mineral and tap waters was only conditionally related to the concentrations of other chemical elements.

The U concentrations of the German mineral waters tested with > 2 µg/L U can be classified in the following regional water groupings with higher U contents (from north to south): Fulda - Oberweser, Southwestern Harz foreland, Northeastern Harz foreland (eastern Subherc्यान Basin), Saale-Unstrut, Thüringer Wald and Forelands, Rhön, Bad Kissingen, Southern German Keuper area and Northern Black Forest.

Within the framework of a country-wide overall regional geological survey, all mineral and tap waters with a content of $> 2 \mu\text{g/L}$ U could be explained genetically with high probability by geogenetic factors.

The German mineral waters containing U in concentrations $> 2 \mu\text{g/L}$ U are nearly completely related to the permotriassic sediment complexes of Hessonia, Lower Saxony, Saxony-Anhalt and Southwestern Germany.

Most important U source rocks are Buntsandstein and Keuper strata, only secondarily crystalline and Permian aquifers:

- Keuper: Northern Germany: Steinmergel or Gypsum Keuper (Extal); Southern Germany: Burgsandstein or Stubensandstein (Bad Überkingen, Mainhardt-Baad and Nürtingen)
- Buntsandstein, primarily Middle Buntsandstein, partially Upper Buntsandstein (Bad Driburg, Bad Pyrmont, Fuldata, Hecklingen-Gaensefurth, Katlenburg, Hessberg, Hessische Rhön, Saale-Unstrut/Leisslingen, Steinheim-Vinsebeck, Volkmarsen and Warburg)
- Perm (Bad Kissingen, Friedrichroda, Hecklingen-Gaensefurth, Saale-Unstrut/Leisslingen and Schmalkalden)
- Paragneisses of the Rensch area, Black Forest (Bad Peterstal-Griesbach).

Until now anthropogenic loads are not significant for the U concentrations in mineral waters. The results of this research work indicate however, that especially U from mineral phosphorous fertilisers may be already a threat for the quality of tap waters. This hypothesis is corroborated by the high weight (19 %) of boron (B) in a multiple regression of concentrations of 15 chemical elements in tap waters on the U concentration. Like U, B is applied in agriculture in significant amounts with mineral phosphorus fertilisers and like U, B has a high mobility in the soil matrix. The elements K and Mg show a similar behaviour in the multiple regression.

Because mineral waters are not of juvenile but largely of meteoric origins, from a hydrogeologic view, it will be only a question of time until the surface/groundwater circle is closed for these anthropogenic pollutions. This question will demand increased attention and research in the future.

8 Literatur

Abele G, Berger, K, Salger, M (1962) Die Uranvorkommen im Burgsandstein Mittel-frankens. *Geologica Bavarica* 49

Albu M, Banks D, Nash H (1997) Mineral and thermal groundwater resources. Chapman and Hall, London

Allinger T, Ehret V, Hingmann H (2007) Einfluss natürlicher Radionuklide im Trinkwasser auf die Ingestionsdosis – Untersuchungen in Hessen. In: HLUG - Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2007) Jahresbericht 2006. Wiesbaden

AMG (2007) Arzneimittelgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 12. Dezember 2005 (BGBl. I, S. 3394), zuletzt geänd. durch Artikel 9 Abs. 1 des Gesetzes v. 23. November 2007 (BGBl. I, S. 2631)

Andrews J N, Kay, R L F (1983) The U contents and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of dissolved uranium in groundwaters from some Triassic sandstones in England. *Chem Geol Iso Geo Sect* 1: 101 - 117

Asikainen M, Kahlos H (1979) Anomalously high concentrations of uranium, radium and radon in water from drilled wells in the Helsinki region. *Geochim Cosmochim Acta* 43(10): 1681 - 1686

Banks D, Roeyset O, Strand T, Skarphagen H (1995) Radioelement (U, Th, Rn) concentrations in Norwegian bedrock groundwaters. *Environ Geology* 25: 165 - 180

Baradács E, Hunyadi I, Deszö Z, Csige L, Szerbin P (2001) ^{226}Ra in geothermal and bottled mineral waters of Hungary. *Radiation Measurements* 34: 385 - 390

Barisic D, Lulic S, Miletic P (1992) Radium and uranium in phosphate fertilizers and their impact on the radioactivity of waters. *Water Research* 26: 607 - 611

Bärle F, Udluft P (1994) Die Heilquellen im Raum Bad Kissingen (Exkursion A am 5. April 1994). *Jber Mitt oberrhein geol Ver N F* 76: 41 - 51

Barthel F (1977) Uran-Prospektion in der Bundesrepublik Deutschland. *Naturwissenschaften* 64: 499 - 506

Baumann N, Arnold T, Geipel G, Trueman E R, Black S, Read D (2006) Detection of U(VI) on the surface of altered depleted uranium by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS) *Sci Total Environ* 366 (2-3): 905 - 909

Baumann K, Puchert W (2007) Radioaktivität in Brunnen und im Förderwasser – ein Phänomen? *bbr* 6/2007: 48 - 52

Bayerisches Staatsbad Bad Kissingen (2008) Webauftritt <http://www.badkissingen.de> (12.5.2008)

Benda L (1962) Über die Anreicherung von Uran und Thorium in Phosphoriten und Bonebeds des nördlichen Harzvorlandes. *Geol Jb* 80: 313 - 348

Berger K, Bader K, Diez, T, Hörauf, H, Kern, H, Mitterer, A (1970) Geologische Karte von Bayern 1:25.000, Erläuterungen zum Blatt Nr. X6830 Gunzenhausen, München

Bernhard G (2004) Natürliche Hintergrundwerte des Urans. Vortrag Uran – Umwelt – Unbehagen: Uran-Statusseminar 14. Oktober 2004, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig

Bernhard G, Geipel G (2007) Bestimmung der Bindungsform des Urans in Mineralwässern. Vom Wasser 105 (3): 7 - 10

BfR - Bundesinstitut für Risikobewertung (2005) Uran in Mineralwasser: Bei Erwachsenen geringe Mengen tolerierbar, Wasser für Säuglingsnahrung sollte uranfrei sein. Stellungnahme Nr. 024/2005 des BfR v. 13. Mai 2005.

<http://www.bfr.bund.de/cms5w/sixcms/detail.php/6488> (1.2.2008)

http://www.bfr.bund.de/cm/208/uran_in_mineralwasser.pdf (1.2.2008)

BfR - Bundesinstitut für Risikobewertung (2006) BfR korrigiert Höchstmengeempfehlung für Uran in Wässern zur Zubereitung von Säuglingsnahrung. Gemeinsame Stellungnahme Nr. 014/2006 des BfS und des BfR v. 16. Januar 2006

BfR - Bundesinstitut für Risikobewertung (2007) BfR empfiehlt die Ableitung eines europäischen Höchstwertes für Uran in Trink- und Mineralwässern. Stellungnahme Nr. 020/2007 v. 5. April 2007

BfS - Bundesamt für Strahlenschutz (2001) Bewertung der gesundheitlichen Risiken durch uranhaltige Munition. Umweltmedizinischer Informationsdienst 2/2001: 21 - 25

BfS - Bundesamt für Strahlenschutz (2002) Erläuterungen zu den Ergebnistabellen der BfS-Studie „Natürliche Radionuklide in Mineralwässern“.

<http://www.bfs.de/bfs/presse/pr02/ergebnisstab.pdf> (1.2.2008)

BfS - Bundesamt für Strahlenschutz (2006) Natürliche Radionuklide in Mineralwässern.

<http://www.bfs.de/ion/nahrungsmittel/mineralwasser.html> (1.2.2008)

Birke M (2005) Pers. Mitt. an FAL-PB

Birke M et al. (2006) Geochemischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland. Vorabinformationen Uran in <http://www.bgr.de> (18.2.2008)

Birke M (2008) Pers. Mitt. an Autor

Birke M, Rauch U (2007) Uranium in stream water of the Federal Republic of Germany. In: FAL (2007) International Symposium Protecting Water Bodies from Negative Impacts of Agriculture – Loads and Fate of Fertiliser derived from Uranium, June 4 - 6, 2007, Braunschweig. http://www.baltic21.org/?meetings.table.agriculture_seminar_3 (1.2.2008)

BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Hrsg. (1998 - 2003) Hydrologischer Atlas von Deutschland (HAD). Lieferungen 1 - 3. Bonn.

<http://had.bafg.de:8080/> (1.2.2008)

BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2007) Erfassung und radiologische Bewertung von Hinterlassenschaften mit NORM-Materialien aus früheren Tätigkeiten und Arbeiten einschließlich der modellhaften Untersuchungen branchentypischer Rückstände (Teil 3a). Reihe Umweltpolitik BMU - 2007 - 695, Bonn

Bomben A M, Equillor H E, Oliveira A A (1996) ^{226}Ra and Natural Uranium in Argentinian Bottled Mineral Waters. *Radiat Prot Dosim* 67(3): 221 - 224

Bonotto D M (1993) Enhancement of uranium 234 in springwaters of Águas da Prata, São Paulo, Brazil. *Water Resour Res* 29(7): 2041 - 2048

Botezatu E, Iacob O, Elisei G, Capitanu O (2005) Exposure of the population through mineral water consumption. In: *Natural radiation environment (NRE-VII)*, Ed McLaughlin J P, Simopoulos S E, Steinhausler F (2005): 1099 - 1107, Elsevier

Boyle R W (1982) Geochemical prospecting for thorium and uranium deposits. *Develop Econ Geol* 16, Elsevier, Amsterdam

Braeuning E (1979) Statistische Auswertung von Haupt- und Spurenelementen in Mineral- und Thermalwasseranalysen der Bundesrepublik Deutschland. Diss. Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen

Brand R A, Schnug E (2005) Depleted Uranium: a New Environmental Radiotoxicological Pollutant. *FAL Agric Res* 55(4): 211 - 218

Busby C, Schnug E (2008) Advanced biochemical and biophysical aspects of uranium contamination. In: De Kok L J, Schnug E (2008) *Loads and fate of fertilizer derived uranium*. Backhuys, Leiden, The Netherlands, in Druck

Burachovič S (2002) Gedanken über das Heilquellenwunder. <http://www-user.tu-chemnitz.de/~fna/11burachovic1.pdf> (1.2.2008)

Burba P, Gleitsmann B, Lieser K H (1978) Abtrennung und Röntgenfluoreszenzanalyse von gelöstem Uran aus natürlichem Wasser mittels chelatbildender Celluloseaustauscher (am Beispiel natürlicher Wasserproben). *Fresenius' J Analytical Chemistry* 289(1): 28 - 34

BVL - Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2007) Listen der in der Bundesrepublik Deutschland amtlich anerkannten natürlichen Mineralwässer. Stand 15.9.2007. <http://www.bvl.bund.de> (13.1.2008)

Carlé W (1975) Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. Geologie, Chemismus, Genese. Bücher der Zeitschrift Naturwissenschaftliche Rundschau. 2 Bd. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart

Carlé W (1982a) Geologie und Hydrogeologie der Mineral- und Thermalwässer von Bad Überkingen, Landkreis Göppingen, Baden-Württemberg (II). *Geol Jb* 31: 3 - 72

Carlé W (1982b) Vorkommen und Genese der Mineral-Säuerlinge und des Thermalwassers von Bad Teinach, Stadt Bad Teinach-Zavelstein, Landkreis Calw, Baden-Württemberg. *Geol Jb* 31: 73 - 225

Çevik U, Damla N, Karahan G, Çelebi N, Kobyas A I (2006) Natural radioactivity in tap waters of Eastern Black Sea Region of Turkey. *Radiat Prot Dosim* 118 (1): 88 - 92

Conceicao F T, Bonotto D M (2000) Anthropogenic influences on the uranium concentration in waters of the Corumbatai river basin (SP), Brazil. *Revista Brasileira Geosciencias* 30 (3): 555 - 557

Conceicao F T, Bonotto D M (2003) Use of U-isotope disequilibrium to evaluate the weathering rate and fertilizer-derived uranium in Sao Paulo state. *Brazil Environ Geol* 44: 408 - 418

Cressie N A C (1993) *Statistics for spatial data*. Wiley & Sons, New York

Dadfarina S, McLeod C W (1994) On-line trace enrichment and determination of uranium in waters by flow-injection inductively-coupled plasma-mass spectrometry. *Appl Spectrosc* 48: 1331 - 1336

Dahlkamp F J (1993) *Uranium Ore Deposits*. Springer, Berlin

De Camargo I M C, Mazzilli B (1996) Determination of uranium and thorium isotopes in mineral spring waters. *J Radioanalyt Nucl Chem* 212: 251 - 258

De Kok L J, Schnug E (2008) Loads and fate of fertilizer derived uranium. Backhuys, Leiden, The Netherlands, in Druck

Dersee T (2008) Uran im Leitungswasser deutscher Städte und Uran im Mineralwasser – Messwerte und Karte. http://www.strahlentelex.de/uran_im_wasser.htm (25.1.2008)

Delkeskamp R (1908) Fortschritte auf dem Gebiete der Erforschung der Mineralquellen. Geologie und Genesis. Chemie und Physik. Systematik. Erschließung und Fassung. Quellenschutz. Physiologische Wirkung. Kur- und Badewesen. *Z prakt Geol* 16: 401 - 443

Desideri D, Meli M A, Feduzi L, Roselli C, Rongoni A, Saetta D (2007) ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{210}Po concentrations of bottled mineral waters in Italy and their dose contribution. *J Environ Radioactivity* 94: 86 - 97

Deutsche Heilbrunnen (2008) Webauftritt <http://www.heilwasser.com> (1.6.2008)

Deutscher Heilbäderverband e.V., Deutscher Tourismusverband e.V. (2005) Begriffsbestimmungen – Qualitätsstandards für die Prädikatisierung von Kurorten, Erholungsorte und Heilbrunnen, 12. Aufl., Bonn

Dieter H H (2000) Toxikologische Bewertung von Radium bzw. Uran in Trink- und Mineralwasser. Umweltmedizinischer Informationsdienst (BfS, BGVV, RKI, UBA) 2/2000: 19. <http://www.umweltbundesamt.de/umid/archiv/umid0200.pdf> (1.2.2008)

Dienemann W, Fricke K (1961) Mineral- und Heilwässer, Peloide und Heilbäder in Niedersachsen und seinen Randgebieten. Veröff Niedersächs Inst Landeskunde Univ Göttingen A I Bd. 5, Abt. 5. Buchdruckerei und graphische Werkstätten Gebr. Wurm, Göttingen

Dill H (1988) Fluvial facies patterns and chemical sediments. Their control on U, Ba, and base metal concentration in the "Burgsandstein" (Upper Triassic Keuper, SE Germany). *Geol Rundschau* 77(2): 371 - 388

DVGW - Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V. (2008) Webauftritt <http://www.dvgw.de> (1.4.2008)

Eisenbach U (2004) Mineralwasser - Vom Ursprung rein bis heute. Kultur- und Wirtschaftsgeschichte der deutschen Mineralbrunnen. Verband Deutscher Mineralbrunnen e.V., Bonn

El-Himri M, Pastor A, de la Guardia M (2000) Determination of uranium in tap water by ICP-MS. *Fresenius J Anal Chem* 367: 151 - 156

El-Noor W A (1980) Radiogeologie und Geochemie mesozoischer, uran- und thoriumhaltiger Phosphorite in Niedersachsen. *Clausthaler Geowiss Diss* 6: 1- 229

EPA (2000) U.S. EPA standard for uranium in drinking water 65 FR 76707, December 7, 2000

ESRI (2005) ArcGIS Desktop v9.1. Environmental Systems Research Institute, Redlands, CA, USA

FAL - Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (2004) Uran – Umwelt – Unbehagen: Uran-Statusseminar 14. Oktober 2004, Braunschweig. <http://www.fal.de> (13.1.2008)

FAL - Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (2007a) International Symposium Protecting Water Bodies from Negative Impacts of Agriculture – Loads and Fate of Fertiliser derived from Uranium, June 4 - 6, 2007, Braunschweig. http://www.baltic21.org/?meetings.table.agriculture_seminar_3 (1.2.2008)

FAL - Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (2007b) Unveröffentlichte Daten des Institutes FAL-PB, die im Rahmen folgenden Projektes ermittelt wurden: Kördel W, Herrchen M, Müller J, Kratz S, Fleckenstein J, Schnug E, Saring Dr, Thoma J, Haaman H, Reinhold J (2007) Begrenzung von Schadstoffeinträgen bei Bewirtschaftungsmaßnahmen in der Landwirtschaft bei Düngung und Abfallverwertung. Forschungsbericht 202 33 305 und 202 74 271, UBA-FB 001017. UBA-Texte 30/07, Berlin

Fauth H, Hindel R, Siewers U, Zinner J (1985) Geochemischer Atlas Bundesanstalt Bundesrepublik Deutschland. Verteilung in Wässern und Bachsedimenten. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Komm. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart

Fields M W, Yan T, Rhee S K, Carroll S L, Jardine P M, Watson D B, Criddle C S, Zhou J (2005) Impacts on microbial communities and cultivable isolates from groundwater contaminated with high levels of nitric acid-uranium waste. *FEMS Microbiol Ecology* 53 (3): 417 – 428

Food Standards Agency (2004) Food Survey Information Sheet 67/04 September 2004. Analysis of the natural radioactivity content of bottled waters. <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/fsis6704.pdf> (1.2.2008)

Food Standards Agency (2007) Food Standards Agency Survey - Analysis of the Natural Radioactivity Content of Bottled Waters. J Radiol Prot 27: 100 - 102

foodwatch (2006) Uran aus der Flasche. Ein Hintergrundpapier von foodwatch über das Vorkommen von Uran im Mineralwasser. Stand: Juli 2006. <http://www.foodwatch.de> (1.2.2008)

foodwatch (2007) Übersicht: Uran in Mineralwasser (Stand Dezember 2007). <http://www.foodwatch.de> (10.2.2008)

foodwatch (2008) Webauftritt <http://www.foodwatch.de> (1.6.2008)

Förstina-Sprudel Mineral- und Heilquelle (2008) Webauftritt <http://www.foerstina.de> (10.2.2008)

Frank M (1952) Die Nürtinger Heinrichsquelle – ein neues Heilwasser aus dem Stubensandstein Württembergs. Geol Jahrb 66: 141 - 149

Friedmann L (2004) Vorkommen von Uran im Grundwasser in Bayern. Vortrag Fachgespräch „Uran im Roh- und Trinkwasser“, Berlin 15. Juni 2004

Frimmel F H, Ed. (1999) Wasser und Gewässer. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg

Fridink O, Fischer E (1984) Uran und Thorium in einigen Mineralwässern in der Bundesrepublik Deutschland. Z Lebensmittelunters Forsch 179 (4): 330 - 332

Fritz P (1987) Schadstoffhydrogeologie – ein multidisziplinäres Arbeitsgebiet der GSF. Jahresbericht 1987 des Institutes für Hydrogeologie der GSF Neuherberg: 24 - 30

Frohle R (2004) Regionale Qualitätskennzeichen von Mineralwässern – Zusammenhänge von Qualität und Herkunft bei Mineralwasser. Dipl.-Arb. Universität Augsburg

Fuge R (2007) nach: The bottle boom – Why buy bottled water. <http://www.second-opinions.co.uk/bottle2.html> (10.2.2008)

Gabriel G (2003) Die gravimetrische Anomalie Baruth (Sachsen) – Aussagen über die Struktur eines verdeckten Maars. Z Angew Geol 1/2003: 18 - 25

Gaensslen H, Schubö W (1976) Einfache und komplexe statistische Analysen. Reinhardt, München

Gans I (1985) Natural radionuclides in mineral waters. Science Total Environ 45: 93 - 99

Gans I, Fusban H U, Wollenhaupt H, Kiefer J, Glöbel B, Berlich J, Porstendorfer J (1987) Radium 226 und andere natürliche Radionuklide im Trinkwasser und in Getränken in der Bundesrepublik Deutschland. WaBoLu-Hefte 4/1987

Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen (2007) GeoLog 2007. 50 Jahre Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen. Krefeld

George L D (1994) Uses of springwater. *Environ Geology* 24(2): 125 - 132

Georgotas N (1972) Hydrogeologische und hydrogeochemische Untersuchungen im Bad Kissingener Raum unter besonderer Berücksichtigung der dortigen Heil- und Mineralquellen. Diss. Technische Univ. München

Geyer G (2002) Geologie von Unterfranken und angrenzenden Regionen. Fränkische Landschaft 2, Klett-Perthes, Gotha

Geyer O F, Gwinner M P (1991) Geologie von Baden-Württemberg. 4. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart

GLA Sachsen-Anhalt - Geologisches Landesamt Sachsen-Anhalt (1998) Geologische Karte Harz 1 : 100.000 mit Erläuterungen. Halle

Goth K, Suhr P (2007) Baruths heiße Vergangenheit. Vulkane in der Lausitz. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden

Grabert H (1998) Abriß der Geologie von Nordrhein-Westfalen. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart

Graf-Metternich-Quellen (2008) Webauftritt <http://www.graf-metternich-quellen.de> (10.2.2008)

Großmann K, Arnold T, Krawczyk-Bärsch, E, Diessner S, Wobus A, Bernhard G, Krawietz R (2007) Identification of fluorescent U(V) and U(VI) Microparticles in a multispecies biofilm by Confocal Laser Scanning Microscopy and Fluorescence Spectroscopy. *Environmental Science & Technology* 41(18): 6498 - 6504

Gudden H (1976) Uran in Bayern. *Bergbau* 9/1976: 361 - 366

Hagen K (2008) Erste großtechnische Anlage zur Uranentfernung aus Trinkwasser in Deutschland. *bbr* 4/2008: 56 - 59

Hamamo H, Landsberger S, Harbottle G, Panno S (1995) Studies of radioactivity and heavy metals in phosphate fertilizer. *J Radioanalyt Nuclear Chemistry* 194 (2): 331 - 336

Harassowitz H (1931) Die geologisch-chemische Auswertung von Mineralwasser-Analysen. *Z Dt Geol Ges* 83: 669

Hassia Mineralquellen (2008) Webauftritt <http://www.hassia.com> (10.2.2008)

Heil- und Mineralquellen Germete (2008) Webauftritt <http://www.germete-gmbh.de> (1.6.2008)

Henningsen D, Katzung G (2006) Einführung in die Geologie Deutschlands. 7. Aufl., Elsevier-Spektrum, Heidelberg

Hiltmann W, Kantor W (2002) Geogene Grundwasserbeschaffenheit. In: BMU (Hrsg.): Hydrologischer Atlas von Deutschland (HAD), 2. Lfg., Tafel 5.2, Bonn

Himstedt F et al. (1907) Deutsches Bäderbuch, bearbeitet unter Mitwirkung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes. Verlag von J.J. Weber, Leipzig

HLUG - Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2006) Umweltatlas Hessen. <http://atlas.umwelt.hessen.de/atlas/index-ie.html> (1.2.2008)

Höll K (2002) Wasser, Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung. 8. Aufl., Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin

Höltling B (1966) Die Mineralquellen von Bad Wildungen und Kleinern (Landkreis Waldeck, Hessen). Abh hess L-Amt Bodenforsch 53: 1 - 59

Höltling B, Coldewey W (2005) Hydrogeologie - Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. 6. Aufl., Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg

Höltling B, Kulick J, Rambow D (1974) Stratigraphische und hydrogeologische Ergebnisse von Brunnenbohrungen in Schichtfolgen des Unteren Buntsandsteins und Zechsteins im Nordteil des Kreises Waldeck/Hessen. Notizbl hess L-Amt Bodenforsch 102: 229 - 269

Hydroisotop (2007) Radioaktivität in Trink-, Mineral- und Heilwässern. <http://www.hydroisotop.de> (10.2.2008)

IDM Informationszentrale Deutsches Mineralwasser (2008) Webauftritt <http://www.mineralwasser.com> (1.6.2008)

Jacques D, Simunek J, Mallants D, Van Genuchten M.T (2005) Long-term uranium migration in agricultural field soils following mineral P fertilization. Environmental Remediation Conference Proceedings. In: 10th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, Sept. 4 - 8, 2005. Amer Soc Mechanical Engineers

Joksic J D, Radenkovic M B, Miljanic S S (2006) Natural radioactivity of some spring and bottled mineral waters from several central Balkan sites, as a way of their characterization. J Serb Chem Soc 72: 621 - 628

Jordan H, Weder H J, Hrsg. (1995) Hydrogeologie. Grundlagen und Methoden, regionale Hydrogeologie: Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg und Berlin, Sachsen-Anhalt, Sachsen, Thüringen. 2. Aufl., Enke, Stuttgart

Kater R, Koch T, Mai C, Fischer I (2003) Sachsen-Anhalts Bäder und Quellen. Eine Übersicht über historische und aktuelle Nutzungen der Heil- und Mineralwässer des Landes. Mitt Geol Sachsen-Anhalt Beih. 6, Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt, Halle

Keilhack K (1912) Lehrbuch der Grundwasser- und Quellkunde. Für Geologen, Hydrologen, Bohrunternehmer, Brunnenbauer, Bergleute, Bauingenieure und Hygieniker. Borotraeger, Berlin

Kemski & Partner (2004) Die Radonkarte Deutschlands. Kurzinformation zu Radon in der Boden- und Raumluft. 8 S. mit Übersichtskarte zur Radioaktivitätskonzentration in der Bodenluft. http://www.kemski-bonn.de/downloads/Erl_Radonkarte2004.pdf (20.2.2008)

Kerndorff H, Schleyer R, Dieter H H (1993) Bewertung der Grundwassergefährdung von Altablagerungen. Standardisierte Methoden und Maßstäbe. WaBoLu-Hefte 1/1993: 1 - 145

Kirchheimer F (1963) Das Uran und seine Geschichte. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart

Knetsch G, Degens E, Welte D, Reuter H (1960) Untersuchungen und Schlüsse zur Verteilung von Strahlungsträgern in Sedimenten Frankens. Glückauf 96(3): 172 - 182

Kobal I, Kriston J, Ancik M, Jerancic S, Skofljanec M (1979) Radioactivity of Thermal and Mineral Springs in Slovenia. Health Phys 37: 239 - 242

Konietzka R, Dieter H H, Voss, J U (2005) Vorschlag für einen gesundheitlichen Leitwert für Uran in Trinkwasser. Umweltmedizin Forschung Praxis 10: 133 – 143
<http://www.scientificjournals.com/sj/ufp/Abstract/ArtikelId/7335> (10.2.2008)

Konsumenteninfo AG (2007) Uran im Mineralwasser. In: Uran im Trinkwasser: Die Ortschaften. <http://www.gesundheitstipp.ch> (10.2.2008)

Kraft C (2007) Schwermetallbelastung und Elementspeziation in Sedimenten der Mulde und Elbe unter besonderer Berücksichtigung von Arsen und Blei. Diss. Technische Univ. Carolo-Wilhelmina Braunschweig

Kratz S (2004) Uran in Düngemitteln. Vortrag Uran – Umwelt – Unbehagen: Uran-Statusseminar 14. Oktober 2004, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig

Kratz S, Knappe F, Schnug E (2008) Uranium balances in agroecosystems. In: De Kok L J, Schnug E (2008) Loads and fate of fertilizer derived uranium. Backhuys, Leiden, The Netherlands, in Druck

Kratz S, Schnug E (2006) Rock phosphates and P fertilizers as sources of U contamination in agricultural soils. In: Merkel B J, Hasche-Berger A, Hrsg.: Uranium in the Environment. Springer, Berlin, S. 57 - 68

Kurttio P, Auvinen A, Salonen L, Saha H, Pekkanen J, Mäkeläinen I, Väisänen S B, Penttilä I M, Komulainen H (2002) Renal effects of uranium in drinking water. Environ Health Perspect 110 (4): 337 - 342

Kurttio P, Harmoinen A, Saha H, Auvinen A, Karpas Z, Salonen L, Komulainen H (2006a) Kidney toxicity of ingested uranium from drinking water. Amer J Kidney Diseases 47 (6): 972 - 982

Kurttio P, Salonen L, Ilus T, Pekkanen J, Pukkala E, Auvinen A (2006b) Well water radioactivity and risk of cancers of the urinary organs. Environ Research 102: 333 - 338

Labidi S, Dochraoui M, Mahjoubi H, Lemaitre N, Ben Salah R, Mtimet S (2002) Natural Radioactive Nuclides in Some Tunisian Thermo-Mineral Springs. J Environ Radio 62: 87 - 96

LaMoreaux P E, Tanner, J T, Eds (2001) Springs and Bottled Waters of the World. Springer, Berlin

Lamas M, Fleckenstein J, Schrötter S, Sparovek R, Schnug E (2002) Determination of uranium by means of ICP-QMS. *Commun Soil Sci Plant Anal* 33: 3469 - 3479

Lange F (2006) Bergbaubedingte Beeinflussung von Uran im (Trink-)Wasserkreislauf am Beispiel der Bergbauregion Ronneberg. *Strahlentelex ElektrosmogReport* 20 (458-459): 1 - 5. <http://www.strahlentelex.de> (10.2.2008)

Langguth H R, Voigt R (2004) *Hydrogeologische Methoden*. 2. Aufl., Springer, Berlin

Lersch M (1870) *Hydro-Chemie oder Handbuch der Chemie der natürlichen Wässer, nach den neuesten Resultaten der Wissenschaft*. Verlag A. Henry, Bonn

Levin P (1975) Über eine gangförmige Vererzung bei Schriesheim im südwestlichen Odenwald. *Aufschluß Sonderbd* 27: 255 - 262

LfU Baden-Württemberg - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (2001) *Atlas des Grundwasserzustandes in Baden-Württemberg*. CD-ROM, Karlsruhe

LfU Bayern - Bayerisches Landesamt für Umwelt (2006) Stadt will Uran aus dem Trinkwasser entfernen. *Pressemitt. Nr. 83/ 2006 v. 27. November 2006*

LfU Bayern - Bayerisches Landesamt für Umwelt (2007) *Chemikalien in der Umwelt – Medium Wasser*. Fachtagung 3.5.2007, Augsburg

LfU Bayern - Bayerisches Landesamt für Umwelt (2008) Anhang zum „Bericht zur Bestandsaufnahme für das deutsche Donaugebiet“. <http://www.wasserrahmenrichtlinie.bayern.de> (19.3.2008)

LGRB - Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg (2008) *Geotouristische Objekte: Nürtingen, Heinrichsquelle, TK 25 7321, ID 10099*. <http://www.lgrb.uni-freiburg.de>

Lindemann I (2004) Die Schwermetallbelastung durch Uran wurde bisher unterschätzt. *Strahlentelex ElektrosmogReport* 18 (430-431): 3 - 5. <http://www.strahlentelex.de> (10.2.2008)

Lindemann I (2005a) Die unterschätzte Gefahr. *Öko-Test* 6: 24 - 27. <http://www.oekotest.de> (10.2.2008)

Lindemann I (2005b) Schwer zu schlucken – keine Entwarnung für Uran in Trinkwässern. *Strahlentelex ElektrosmogReport* 19 (440-441): 1 - 4. <http://www.strahlentelex.de> (10.2.2008)

Lindemann I (2008a) Deutscher Uran-Grenzwert in Aussicht, europäischer Grenzwert in der Diskussion. *Strahlentelex ElektrosmogReport* 22 (504-505): 8 - 11. <http://www.strahlentelex.de> (20.5.2008)

Lindemann I (2008b) Radioaktives und giftiges Uran im Trinkwasser. *Strahlentelex ElektrosmogReport* 22 (512-513): 3 - 7. <http://www.strahlentelex.de> (20.5.2008)

Long M E (2002) Half life: the lethal legacy of America's nuclear waste. *National Geographic*, 1 - 33

LUA Rheinland-Pfalz - Landesuntersuchungsamt Rheinland-Pfalz (2008) Uran in Trinkwasser.

http://www.lua.rlp.de/Lexikon/U/ doc/Uran-in-Trinkwasser_Ergebnisse_13_03_08.pdf

LUA Sachsen-Anhalt - Landesveterinär- und Lebensmitteluntersuchungsamt Sachsen-Anhalt (2000) Schwerpunktuntersuchung – Uran in Mineralwasser. Schreiben an das Ministerium für Raumordnung, Landwirtschaft und Umwelt des Landes Sachsen-Anhalt v. 7. August 2000

LUBW - Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (2006) Grundwasser-Überwachungsprogramm - Ergebnisse der Beprobung 2005. Grundwasserschutz 30, Karlsruhe. <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de>

Luckey T D (1991) Radiation hormesis. CRC Press, Boca Raton

Ludwig G (1961) Zur Genese der Uran-haltigen Grauen Hardegsener Tone im Mittleren Buntsandstein des Werra-Leine-Gebietes. Geol Jb 78: 135 - 138

Ludwig G (1962) Beziehungen zwischen Metallgehalten und Paläogeographie des Grauen Hardegsen-Tones (Mittlerer Buntsandstein) im niedersächsischen Bergland. Geol Jb 79: 537 - 550

Mangini A, Sonntag C, Bertsch G, Müller E (1979) Evidence for a higher natural uranium content in world rivers. Nature 278: 337 - 339

Martin M, Beuge P, Kluge A, Hoppe T (1994) Grubenwässer des Erzgebirges – Quellen von Schwermetallen für die Elbe. Spektrum der Wissenschaft 5/1994: 102 - 107

Matschullat J, Niehoff N, Pörtge K H (1991) Zur Element-Dispersion an Flusssedimenten der Oker (Niedersachsen); röntgenfluoreszenz-spektrometrische Untersuchungen. Z dt geol Ges 142: 339 - 349

Matthess G (1994) Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 2, 3. Aufl., Gebrüder Borntraeger, Berlin

Maucher A (1962) Die Lagerstätten des Urans. Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig

McNulty M (1991) The radium waters of Bath. In: Kellaway G A (Ed) Hot Springs of Bath, Bath City Council

Meisl S (1965a) Die Uran-Anreicherungen in den tertiären Braunkohlen Nordhessens, zugleich ein Beitrag zur geochemisch-lagerstättenkundlichen Bedeutung des radioaktiven Ungleichgewichtes. Notizbl hess L-Amt Bodenforsch 93: 229 - 265

Meisl S (1965b) Meta-Zeunerit in uranföhrenden vererzten Pflanzenresten im Oberen Buntsandstein bei Wrexen/Waldeck (Nordhessen). Notizbl hess L-Amt Bodenforsch 93: 266 - 280

Meisl S (1965c) Eine uranföhrende sulfidische Erzparagenese im tertiären Braunkohlen-Quarzit von Dillich/Hessische Senke. Notizbl hess L-Amt Bodenforsch 93: 281 - 291

- Meisl S (1974) Neues Pechblende-Vorkommen in Mackenheim/Odenwald. Notizbl hess L-Amt Bodenforsch 102: 225 - 228
- Meisl S (1975) Uranmineralisationen und begleitende Erzparagenesen im Odenwald. Aufschluß Sonderbd 27: 245 - 248
- Mempel G (1960) Neue Funde von Uran-Vanadium-Kernen mit Entfärbungshöfen. Geol Rdsch 49(1): 263 - 276
- Merkel B J (2002) Uran in Trinkwasser. Internetbeitrag Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiburg. http://www.geo.tu-freiburg.de/merkel/uran_index.htm (10.2.2008)
- Merkel B J, Hasche-Berger A, Eds (2006) Uranium in the Environment. Mining Impact and Consequences. Springer, Berlin
- Merkel B J, Planer-Friedrich B (2002) Grundwasserchemie. Praxisorientierter Leitfaden zur numerischen Modellierung von Beschaffenheit, Kontamination und Sanierung aquatischer Systeme. Springer, Berlin
- Merkel B J, Planer-Friedrich B, Wolkersdorfer C, Eds (2002) Uranium in the Aquatic Environment. Springer, Berlin
- Michel G (1973) Moderne Methoden in der Balneo-Geologie. Z angew Bäder Klimaheilkde 20: 342 - 357
- Michel G (1997) Mineral- und Thermalwässer - Allgemeine Balneologie. Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 7, Gebrüder Borntraeger, Berlin
- Michel G, Adams U, Schollmayer G (1998) Mineral- und Heilwässervorkommen in Nordrhein-Westfalen und angrenzenden Gebieten. Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld
- Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz (2005) Wasserversorgungsplan Teilgebiet 6 Donnersbergkreis (Ostteil), Kreisfreie Stadt Frankenthal, Kreisfreie Stadt Ludwigshafen am Rhein, Landkreis Bad Dürkheim, Rhein-Pfalz Kreis. Mainz
- Misund A, Frengstad B, Siewers U, Reimann C (1999) Variation of 66 elements in European bottled mineral waters. Sci Total Environ 243/244: 21 - 41
- Miura T, Morimoto T, Hayano K, Kishimoto T (2000) Determination of uranium in water samples by ICP-AES with chelating resin disk pre-concentration. Bunseki Kagaku 49: 245 - 249
- Möller P, Stober I, Dulski P (1997) Seltenerdelement-, Yttrium-Gehalte und Bleisotope in Thermal- und Mineralwässern des Schwarzwaldes. Grundwasser 2 (3): 118 - 132
- Morteani G, Sachs H, Eichinger L, Preinfalk C (2007) Uran und Radon in Trink- und Mineralwasser. Radiotoxizität, Chemotoxizität und Verfahren zur deren Entfernung. GWF Wasser Abwasser 148 (3): 207 - 212

MTVO (2006) Mineral- und Tafelwasser-Verordnung vom 1. August 1984, BGBl. I S. 1036, zuletzt geändert durch die Vierte Verordnung zur Änderung der Mineral- und Tafelwasser-Verordnung v. 1. Dezember 2006, BGBl. 2006, Teil I Nr. 56, S. 2762 - 2763, ausgegeb. Bonn 11. Dezember 2006. <http://www.bundesgesetzblatt.de> (1.2.2008)

Mulligan D, Bouraoui F, Grizzetti B, Aloe A, Dusart J (2006) An Atlas of Pan-European Data for Investigating the Fate of Agrochemicals in Terrestrial Ecosystems. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Rural, Water and Ecosystem Resources Unit, Luxembourg.
http://ies.jrc.cec.eu.int/fileadmin/Documentation/Highlight/FATE_Atlas_compressed.pdf (10.2.2008)

Nadji M (1972) KARADJIs „Erschließung verborgener Gewässer“. Ein Lehrbuch der Geowissenschaften aus dem 11. Jahrhundert. Z dt Geol Ges 123: 1 - 13

Nedelkova M, Merroun M L, Rossberg A, Hennig C, Selenska-Pobell S (2007) *Microbacterium* isolates from the vicinity of a radioactive waste depository and their interactions with uranium. FEMS Microbiol Ecology 59 (3): 694 - 705

Neto A N, Mazzilli B (1998) Evaluation of ^{210}Po and ^{210}Pb in Some Mineral Spring Waters in Brazil. J Environ Radioactivity 41(1): 11 - 18

Neyses-Eiden M (2004) Der Trierer "Römersprudel": von der Quelfassung der Bronzezeit zur römischen Brunnenstube. Funde und Ausgrabungen im Bezirk Trier 36: 7 - 14

NGU - Norges Geologiske Undersøkelse (2005) Uranium in drinking-water? NGU-Focus 6/2005, Trondheim. <http://www.ngu.no> (10.2.2008)

NGWA - National Ground Water Association (2007) Proceedings 2007 NGWA Naturally Occuring Contaminants Conference: Arsenic, Radium, Radon, and Uranium. <http://www.ngwa.org> (10.2.2008)

NLfB - Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung (2005) EG-WRRRL, Bericht 2005, Flussgebiet Weser, Grundwasser, Stand 15.07.2004, Anhang 2, Beschreibung der hydrogeologischen Teilräume im Koordinierungsraum Weser-Fluss.
http://cdl.niedersachsen.de/blob/images/C38302602_L20.pdf

Noubactep C, Sonnefeld J, Sauter M (2005) Laboruntersuchungen zur Freisetzung von U_{nat} aus einem Gestein unter oxischen naturnahen Bedingungen. Grundwasser 1/2005: 35 - 42

Nozaki T, Ichikawa M, Sasuga T, Inarida M (1970) Neutron activation analysis of uranium in human bone, drinking water and daily diet. J Radioanalyt Nuclear Chem 6(1): 33 - 40

Obrikat D (2003) Bestimmung natürlicher Radionuklide in Mineralwässern. In: Bundesamt für Strahlenschutz, Jahresbericht 2002: 12 - 13, Salzgitter

Obrikat D, Beyermann M, Bünger T, Viertel H (2003) Natürliche Radionuklide in Mineralwässern in Deutschland. 12. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, Bonn

Obrikat D, Beyermann M, Bünger T, Viertel H (2004) Natural radionuclides in mineral water in Germany. Kerntechnik 69

Öko-Test Verlag (2008) Webauftritt <http://www.oekotest.de> (1.6.2008)

Ort E (2004) Imageanalyse von Wellnessmineralwässern am Beispiel von Markus Body & Soul, Nestlé Wellness, Rauch Nativa Active, Römerquelle Emotion, Vöslauer Balance. Dipl.-Arb. Univ. Wien

Paech H (2007) Natürliche Uran-Gehalte in amtlichen anerkannten natürlichen Mineralwässern aus Sachsen-Anhalt (Übersicht nach Abfüllorten und Mineralisation), Stand 29.11.2006. Zusammenstellung des Ministeriums für Gesundheit und Soziales Sachsen-Anhalt, Anlage zu E-Mail-Mitteilung v. 1.2.2007 an I. Lindemann, Butzbach-Münster

Patzelt G (2003) Nördliches Harzvorland (Subherzyn), östlicher Teil. Slg Geol Führer 96, Gebrüder Borntraeger, Berlin

Paul M (2005) Matrixtolerante ICP-MS: Wunschenken? GIT Labor-Fachz 7/2005: 2 - 3

Paul J, Klarr K (1987) Feinstratigraphie und Facies des Unteren und Mittleren Buntsandsteins in der Bohrung Remlingen 5. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung München, Bericht 8/87, TL 7/87: 1-117, München

Pellerin P, Gahinet M E, Moroni J P, Remy M L (1980) Quelques observations a propos de la radioactivité naturelle de l'alimentation en France. In: Seminar on the Radiological Burden of Man from Natural Radioactivity in the Countries of the European Communities, Paris 4 - 6 December 1979, Commission of the European Communities, Luxembourg 1980, Proceedings: 331 - 348

Peterstaler Mineralquellen (2008) Schriftl. Mitt. v. 22. Februar 2008 an Thomas Dersee, Herausgeber des Strahlentelex mit Elektrosmogreport, Berlin

Pfleiderer B (1998) Vom guten Wasser. Eine kulturvergleichende Betrachtung. In: Böhme H, Hrsg.: Kulturgeschichte des Wassers, S. 263 - 278, Suhrkamp, Frankfurt.
http://www.beatrix-pfleiderer.de/Vom_guten_Wasser.pdf (18.5.2008)

Pinneker E V (1992) Das Wasser in der Litho- und Asthenosphäre. Wechselwirkung und Geschichte. Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 6, Gebrüder Borntraeger, Berlin

Plant J A, Reeder S, Salminen R, Smith D B, Tarvainen T, De Vivo B, Petterson M G (2003) The distribution of uranium over Europe: geological and environmental significance. Appl Earth Sci Trans Inst Min Metall B 112: B221 - B238

Puchert W (2007) Uran-Untersuchungsergebnisse. In: Grundwasser als Trinkwasser. Vortrag Infotag Grundwasser, Landesamt für Gesundheit und Soziales Mecklenburg-Vorpommern.
http://www.lung.mv-regierung.de/dateien/grundwassertag_puchert.pdf (11.10.2007)

Radeva G, Selenska-Pobell S (2005) Bacterial diversity in water samples from uranium wastes as demonstrated by 16S rDNA and RISA retrievals. Canad J Microbiol 51 (11): 910 - 923

Rapsilber I (2003) Struktur und Entwicklung des nördlichen Saale-Beckens (Sachsen-Anhalt): Geophysik und Geologie. Diss. Math.-Naturwiss.-Techn. Fakultät Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg, Halle

Regierungspräsidium Freiburg (2008) Geotop-Kataster Baden-Württemberg, ID 9596 TK25 6923 Mainhardt, Römerquelle.

http://www.lgrb.uni-freiburg.de/lgrb/Service/geotourismus_uebersicht (11.10.2007)

Reimann C, Siewers U, Tarvainen T, Bityukova L, Eriksson J, Gilucis A, Gregorauskiene V, Lukashev V K, Matinian N N, Pasieczna A (2003) Agricultural Soils in Northern Europe: A Geochemical Atlas. Geol Jb Sonderh SD 5: 1 - 279, 1 CD-ROM

Remy M L, Pellerin P (1968) Natural Radioactivity of 250 French Mineral Water Springs. Bull Inst Nat Sante Rech Med 23: 23 - 61

Richts A, Vierhuff H (2002) Hydrogeologische Regionen. In: BMU (Hrsg.) Hydrologischer Atlas von Deutschland (HAD), 2. Lfg., Tafel 5.1, Bonn

Rivas M (2005) Interactions between soil uranium contamination and fertilization with N, P and S on the uranium content and uptake of corn, sunflower and beans, and soil microbiological parameters. FAL Agric Res Spec Iss 287: 1 - 152

Rogasik J, Kratz S, Schnug E (2008) U in soils of German long-term fertiliser trials. In: De Kok L J, Schnug E (2008) Loads and fate of fertilizer derived uranium. Backhuys, Leiden, The Netherlands, in Druck

Rogge A (2001) Geologie und Hydrogeologie im Raum Bad Pyrmont unter besonderer Berücksichtigung des Quellensystems. Geol Beitr Hannover 3: 1 - 73

Rohr C (2007) Webauftritt <http://www.zuerchermineral.ch> (10.2.2008)

Roman A (2004) Sequenzstratigraphie und Fazies des Unteren und Mittleren Buntsandsteins im östlichen Teil des Germanischen Beckens (Deutschland, Polen). Diss. Math.-Naturwiss.-Techn. Fak. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg

Rösler H J, Lange H (1972) Geochemical Tables. Edition Leipzig

Runge W, Wolf F (2006) Chronik der Wismut. CD, Wismut GmbH, Chemnitz

Rusconi R, Forte M, Abbate G, Gallini R, Sgorbati G (2004) Natural radioactivity in bottled mineral waters: A survey in Northern Italy. J Radioanalyt Nuclear Chem 260(2): 421 - 427. http://www.arpalombardia.it/new/live/download/articoli/4cd/agenti_fisici/ARPAMi_AF_I.07.pdf (geringfügig verändert gegenüber dem Original, 27.1.2008)

Salminen R (Chief Editor), Batista M J, Bidovec M, Demetriades A, De Vivo B, De Vos W, Duris M, Gilucis A, Gregorauskiene V, Halamic J, Heitzmann P, Lima A, Jordan G, Klaver G, Klein P, Lis J, Locutura J, Marsina K, Mazreku A, O'Connor P J, Olsson S Å, Ottesen R T, Petersell V, Plant J A, Reeder S, Salpeteur I, Sandström H, Siewers U, Steenfelt A, Tarvainen T (2005) Geochemical Atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps. Espoo: Geological Survey of Finland, <http://www.gtk.fi/publi/foregsatlas> (10.2.2008)

- Sanchez A M, Montero M P R, Escobar V G, Vargas M J (1999) Radioactivity in bottled mineral waters. *Appl Radiat Isot* 50: 1049 - 1055
- Schäf M, Daumann L, Erdinger L (2007) Uran in Trinkwasserproben im Rhein-Neckar Gebiet. *Umweltmed Forsch Prax* 12 (5): 315
- Scherler P C (1991) Mineralwässer in Niedersachsen. *Nds Akad Geowiss Veröff* 7: 44 - 55, Hannover
- Schlöser H (1994) Lösungsgleichgewichte im Mineralwasser des überdeckten Muschelkalks in Mittel-Württemberg. *Tüb Geowiss Arb C* 20: 1 - 76
- Schnug E (1985) Multivariate statistische Verfahren als Hilfsmittel zur Auswertung mehrfaktorieller Düngungsversuche am Beispiel der Faktorenanalyse. *VDLUFA-Schriften*. 16, Kongressbd 1985: 615 - 624
- Schnug E, Birke M, Costa N, Knolle F, Panten K, Lilienthal H, Haneklaus S (2008) Uranium in German tap and bottled waters. In: De Kok L J, Schnug E (2008) *Loads and fate of fertilizer derived uranium*. Backhuys, Leiden, The Netherlands, in Druck
- Schnug E, Haneklaus S, Schnier C, Scholten L C (1996) Issues of natural radioactivity in phosphates. *Comm Soil Sci Plant Anal* 27: 829 - 841
- Schnug E, Kratz S, Rogasik J, Haneklaus S (2006) Rationale for protecting soils against uranium accumulation. 14th World Fertilizer Congress, 22-27 January 2006, Chiang Mai, Thailand
- Schnug E, Lindemann I (2006) Verringerung der Strahlenbelastung durch bewusstes Konsumverhalten bei Trinkwässern. *Strahlentelex ElektrosmogReport* 20 (476-477): 4 - 5. http://www.strahlentelex.de/Stx_06_476_S04-05.pdf
- Schnug E, Sparovek R, Lamas M, Kratz S, Fleckenstein J, Schroetter S (2002) Uranium Contamination. In: Lal R (Ed) *Encyclopedia of Soil Science*. Marcel Dekker, New York
- Schnug E, Steckel H, Haneklaus S (2005) Contribution of uranium in drinking waters to the daily uranium intake of humans - a case study from Northern Germany. *FAL Agric Res* 55(4): 227 - 236
- Seeber O, Anke M, Jaritz M, Holzinger S, Leiterer M, Franke, K (1997) *Der Urangelhalt deutscher Mineral- und Heilwässer. Mengen- und Spurenelemente*. 17. Arbeitstag., Friedrich-Schiller-Univ. Jena
- Seidel G (2003) *Geologie von Thüringen*. 2. Aufl., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- Siehl A, Hrsg. (1996) *Umweltradioaktivität*. Ernst & Sohn, Berlin
- Skwarzec B, Struminska D I, Borylo A (2003) Radionuclides of ^{210}Po , ^{234}U and ^{238}U in drinking bottled mineral water in Poland. *J Radioanalyt Nucl Chem* 256: 361 - 364

SLUG Sachsen - Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2005) Die Forschungsbohrungen Baruth und weitere Beiträge zur Regionalen Geologie von Sachsen. Geoprofil 12: 1 - 140. <http://www.umwelt.sachsen.de/lfug> (8.5.2008)

Smedley P L, Smith B, Abesser C, Lapworth D (2006) Uranium occurrence and behaviour in British groundwater. British Geological Survey Commissioned Report CR/06/050N

Sparovek R B M, Fleckenstein J, Schnug E (2001) Issues of Uranium and Radioactivity in Natural Mineral Waters. FAL Agric Res 51(4): 149 - 157

Stabin M G (2007) Radiation Protection and Dosimetry. An Introduction to Health Physics. Springer

Stadt Rinteln (2008) Webauftritt <http://www.rinteln.de> (20.4.2008)

Stadtwerke Pforzheim (2008) Webauftritt <http://www.stadtwerke-pforzheim.de> (1.6.2008)

Stadtwerke Straubing (2008) Webauftritt <http://www.stadtwerke-straubing.de/wasser/quali.cfm> (12.5.2008)

Stedingk K (2002) Potenziale der Erze und Spate in Sachsen-Anhalt.- in: Rohstoffbericht 2002 - Verbreitung, Gewinnung und Sicherung mineralischer Rohstoffe in Sachsen-Anhalt.- Mitt Geologie Sachsen-Anhalt, Beih 5: 75 - 132, Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt, Halle (Saale)

Stedingk K, Rentzsch J, Hartmann O, Knitzschke G, Koglin N, Präger R, Rappsilber I, Schenke G (2003) Übersichtskarte Tiefliegende Rohstoffe und Energierohstoffe in Sachsen-Anhalt 1 : 400 000, Blatt II: Potenziale der Erze und Spate, Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt, KTR 400, Bl. II, 1. Aufl., Halle (Saale)

Stiftung Warentest (2005) Nicht viel drin. test 6/2005: 16 - 21 und 100

Storch K v, Jordan H P, Glässer W, Abraham T, Grimm R, Müller B (2000) Mineral- und Thermalwässer in Sachsen. Geoprofil 9: 1 - 263

Strunz H (1962) Die Uranfunde in Bayern von 1804 - 1962. Naturwissenschaftlicher Verein zu Regensburg, Regensburg

Stumm A (2002) Genese und Entwicklung der Mineralwässer in Bad Brambach. Diss. Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau TU Bergakademie Freiberg

Suess E (1902) Über heiße Quellen. Verhandl Ges deutsch Naturforsch Ärzte 71: 133 - 151

Surbeck, H, Deflorin O, Kloos O (2006) Spatial and temporal variations in the uranium series background in Alpine groundwater. In: Merkel B J, Hasche-Berger A, Eds (2006) Uranium in the Environment. Mining Impact and Consequences. Springer, Berlin

Swedish Nuclear Power Inspectorate, Swedish Radiation Protection Authority (2005) Concentrations of Uranium, Thorium and Potassium in Sweden. SSI Rapport 4/2005 = SKI Report 10/2005

- Szewczyk J (1987) *Możliwość geofizycznego prognozowania stref mineralizacji uranowej w utworach triasu na obszarze syneklizy perybałtyckiej*. Prz Geol 35 (7): 394 - 402
- Taylor H E (2001) *Inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Academic Press, London
- Thüringer Waldquell Mineralbrunnen (2008) Webauftritt <http://www.twq.de>
- Toloczyki M et al. (1993) *Geologische Karte der Bundesrepublik Deutschland 1:1.000.000. BGR (Hrsg.), Hannover*. <http://www.geoshop-hannover.de> (10.2.2008)
- Treskatis C, Hartsch K (1996) *Isotopenhydrologische Untersuchungen und Tracerversuche im Zechsteinkarst am Nordrand des Thüringer Waldes*. Grundwasser 2/1996: 69 - 78
- TVO (2006) *Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001*. BGBl. I S. 959, geändert durch Artikel 363 d. Verordnung v. 31. Oktober 2006, BGBl. I S. 2407
- UBA - Umweltbundesamt (2003) *Geo-referenzierte Expositionsabschätzung von Stoffen in Flüssen*. UBA-Fachgespräch v. 12. Juni 2002 in Berlin. UBA-Texte 52/03, Berlin
- UBA - Umweltbundesamt (2008) *Kinder-Umwelt-Survey 2003/06 Trinkwasser - Elementgehalte im häuslichen Trinkwasser aus Haushalten mit Kindern in Deutschland*. WaBoLu-Hefte 04/08, Forschungsbericht 202 62 219, UBA-FB 001026, Dessau-Roßlau. <http://www.uba.de/survey> (19.3.2008)
- Umweltministerium Baden-Württemberg (1995) *Bodenzustandsbericht Pforzheim 1995 - Schadstoffgehalte der Böden*. <http://xfaweb.baden-wuerttemberg.de/bofaweb/berichte/lfus03/lfus030018.html> (10.2.2008)
- UNEP – United Nations Environmental Programme (2001) *Depleted uranium in Kosovo - post conflict environmental assessment*. United Nations Environmental Programme, Nairobi, Kenya
- Utermann J, Fuchs M (2007) *Uranium contents in German soils*. In: FAL (2007) *International Symposium Protecting Water Bodies from Negative Impacts of Agriculture – Loads and Fate of Fertiliser derived from Uranium*, June 4 - 6, 2007, Braunschweig. http://www.baltic21.org/?meetings.table.agriculture_seminar_3 (1.2.2008)
- Van der Aa N G F M (2003) *Classification of mineral water types and comparison with drinking water standards*. Environmental Geology 44: 554 - 563
- Van Schmus W R (1995) *Natural Radioactivity of the Crust and Mantle*. In: *Global Earth Physics. A Handbook of Physical Constants*, American Geophysical Union
- VDM - Verband Deutscher Mineralbrunnen (2008) Webauftritt <http://www.mineralwasser.com> (13.1.2008)
- Venables W N, Riply B D (1999) *Modern applied statistics with S-PLUS*. Springer, Berlin
- VIG (2007) *Gesetz zur Verbesserung der gesundheitsbezogenen Verbraucherinformation (Verbraucherinformationsgesetz) v. 5. November 2007*. BGBl. I S. 2558. <http://www.bundesgesetzblatt.de> (1.5.2008)

VKI - Verein für Konsumenteninformation (2007) Uran in Babywässern. Testtabelle: Urangelalt in Mineralwässern für Babys 4/2007. <http://www.konsument.at> (10.2.2008)

Voigt H J (1990) Hydrogeochemie. Springer, Berlin

Wagner B, Töpfer C, Lischeid G, Scholz M, Klinger R, Klaas P (2003) Hydrogeochemische Hintergrundwerte der Grundwässer Bayerns. GLA-Fachber 21 <http://www.lfu.bayern.de/geologie/daten/hydrogeochemie/index.htm> (20.3.2008)

Walcher E (2008) Pers. Mitt. an Autor

Walther H W (1982) Zur Bildung von Erz- und Minerallagerstätten in der Trias von Mitteleuropa. Geol Rdsch 71(3): 835 - 855

Webster R, Oliver M A (1990) Statistical methods in soil and land resource survey. Oxford University Press, Oxford

Wedepohl K H (1995) The composition of the continental crust. Geochim Cosmochim Acta 59: 1217 - 1239

WHO - World Health Organization (1996) Guidelines for Drinking-water Quality. Second Edition, Vol 2, Health criteria and other supporting information, Geneva

WHO - World Health Organization (2001) Depleted Uranium. Sources, Exposure and Health Effects, WHO/SDE/PHE/01.1. Department of Protection of the Human Environment, Geneva http://www.who.int/ionizing_radiation/pub_meet/ir_pub/en/ (10.2.2008)

WHO - World Health Organization (2004a) Guidelines for Drinking-water Quality. Third Edition, Vol 1 Recommendations, Geneva <http://libdoc.who.int/publications/2004/9241546387.pdf> (10.5.2008)

WHO - World Health Organization (2004b) Uranium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/uranium.pdf (10.5.2008)

WHO - World Health Organization (2006) Guidelines for Drinking-water Quality. First Addendum to Third Edition, Vol 1 Recommendations, Geneva http://libdoc.who.int/publications/2006/9241546964_eng.pdf (10.5.2008)

Wismut GmbH (2000) Internationale Konferenz Wismut 2000 – Bergbausanierung. Schlema, 11. - 14. Juli 2000. Tagungsband und Exkursionsführer. Chemnitz

Wolkersdorfer C (1995) Hydrogeochemische Verhältnisse im Flutungswasser eines Uranbergwerks – Die Lagerstätte Niederschlema/Alberoda. Diss. Technische Univ. Clausthal. <http://www.wolkersdorfer.info/publication/pdf/DissWolkersdorfer.pdf> (15.5.2008)

Wollenberg P (1979) Uranvererzungen im Unteren Stubensandstein (Oberer Mittelkeuper) von Nordost-Württemberg. Jh Geol Landesamt Baden-Württ 21: 77 - 87

Yoshida H, Kodama K, Ota K (1994) Role of microscopic flow-paths on nuclide migration in sedimentary rocks - a case study from the Tono uranium deposit, Central Japan. *Radiochim Acta* 66-7: 505 - 511

Zänker H, Richter W, Opel K, Bernhard G (2006) Search for colloid-borne uranium in mineral waters. Forschungszentrum Rossendorf, Annual Report 2005 Institute for Radiochemistry, Wiss.-Techn. Berichte FZR-443, S. 56

Zamora M L, Tracy B L, Zielinski J M, Meyerhof D P, Moss M A (1998) Chronic ingestion of Uranium in Drinking Water: A Study of Kidney Bioeffects in Humans. *Toxicological Sciences* 43: 68 - 77

Zielinski R A, Asher-Bolinder S, Meier A L, Johnson C A, Szabo B J (1997) Natural or fertilizer derived uranium in irrigation drainage: a case study in southeastern Colorado, U.S.A. *Appl Geochem* 12 (1): 9 - 21

Zielinski R A, Simmons K R, Orem W H (2000) Use of ^{234}U and ^{238}U isotopes to identify fertilizer derived uranium in the Florida Everglades. *Appl Geochem* 15: 369 - 383

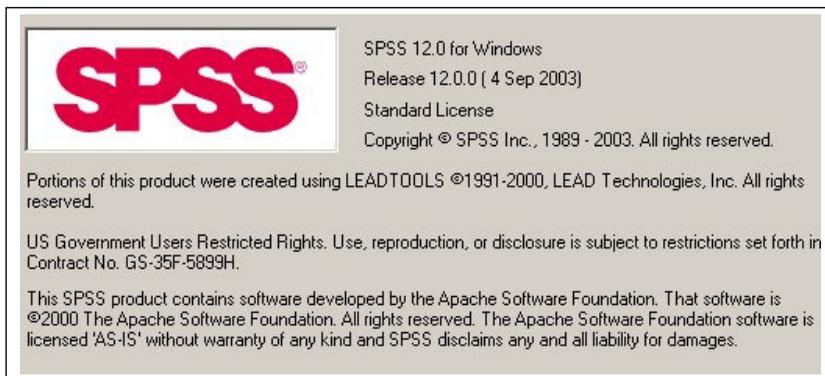
ZRK - Zweckverband Raum Kassel (2007) *Landschaftsplan*. Kassel

Zötl J, Goldbrunner J E (1993) *Die Mineral- und Heilwässer Österreichs*. Springer-Verlag, Wien

9 Anhang

9.1 Originaldaten

Des großen Umfangs wegen sind dieser Arbeit die grundlegenden Originaldaten in elektronischer Form als SPSS-Dateien beigegeben. Die Daten der Mineralwässer sind der Datei MinWa_Knolle.sav, die der Leitungswässer der Datei LeiWa_Knolle.sav zu entnehmen und mit dem Programm:



einsehbar. Die grundlegenden Strukturen beider Dateien sind den Tab. A1 und A2 zu entnehmen.

9.2 Haftungsausschluss

Die in der Arbeit „Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uran in deutschen Mineral- und Leitungswässern“ verwendeten Analysedaten sind Eigentum des Institutes für Pflanzenernährung und Bodenkunde der seinerzeitigen FAL, heute JKI, nachfolgend „Institut“ genannt. Alle durchgeführten Analysen wurden mit größter Sorgfalt unter Beachtung der Regeln "Guter Laborpraxis" (GLP) erstellt, weiterverarbeitet und interpretiert. Es besteht keinerlei Gewähr für die Daten und Haftungsansprüche, welche sich auf Schäden materieller oder ideeller Art beziehen, die durch die Nutzung oder Nichtnutzung der Daten bzw. durch die Nutzung fehlerhafter und unvollständiger Informationen verursacht wurden, sofern seitens des Instituts bzw. des Autors kein nachweislich vorsätzliches oder grob fahrlässiges Verschulden vorliegt. Das Institut und der Autor haben keine Verantwortlichkeit für aus den Daten gezogenen Schlüsse bzw. Herstellerinteressen.

Tab. A 1: Deskriptive Statistiken der Mineralwasserdatei „MinWa_Knolle.sav“

	N	Minimum	Maximum
Country Code	1067	3	116
Latitude	668	34,670000	64,958890
Longitude	668	123,230000	177,95890
Geoaccur	665	1,0000	3,0000
Total dissolved solids	312	14,00	37400,00
HCO ₃ ⁻	432	1,0000	4471,0000
Ag µg/L	163	0,0000	7,1600
Al mg/L	120	0,0000	45,0000
As µg/L	550	0,0000	179,5613
B µg/L	375	0,0000	19671,3719
Ba µg/L	180	1,0000	2000,0000
Be µg/L	164	0,0000	10,1000
Bi µg/L	160	0,0000	0,0240
Br µg/L	164	0,0000	8890,0000
Ca mg/L	650	0,1078	692,0000
Cd µg/L	249	0,0000	1,1571
Ce µg/L	241	0,0000	7,1196
Cl mg/L	535	0,0000	4368,0000
Co µg/L	131	0,0000	6,6000
Cr µg/L	261	0,0000	19,2248
Cs µg/L	164	0,0010	43,0000
Cu µg/L	375	0,0000	402,7509
F µg/L	110	0,0300	8,0000
Fe µg/L	378	0,0000	43093,5275
Ga µg/L	161	0,0000	0,0380
Ge µg/L	161	0,0000	20,2000
Hf µg/L	161	0,0000	0,2000
Hg µg/L	169	0,0000	0,5000
I µg/L	161	0,0000	3200,0000
In µg/L	160	0,0000	0,0200
K mg/L	791	0,0000	480,0000
La µg/L	240	0,0000	12,2287
Li µg/L	260	0,0000	27500,0000
Mg mg/L	648	0,0000	2930,0000
Mn µg/L	447	0,0000	4826,5092
Mo µg/L	384	0,0000	84,2439
Na mg/L	827	0,0000	4500,0000
Ni µg/L	459	0,0000	73,5425
Nb µg/L	161	0,0000	0,6000
P µg/L	251	0,1190	1008,9053
Pb µg/L	112	0,0000	10,0000
Rb µg/L	165	0,3500	147,5000
S mg/L	590	0,0099	7316,1000
Sb µg/L	166	0,0010	1,0600
Sc µg/L	161	0,3000	8,8533
Se µg/L	174	0,0000	49,3000

Tab. A 1 (Fortsetzung): Deskriptive Statistiken der Mineralwasserdatei „MinWa_Knolle.sav“

	N	Minimum	Maximum
Si mg/L	108	0,0387	47,5320
Sn µg/L	173	0,0000	0,6300
Sr µg/L	259	0,0000	15800,0000
Ta µg/L	161	0,0000	0,4300
Te µg/L	161	0,0000	1,3600
Th µg/L	161	0,0010	2,0600
Ti µg/L	358	0,0000	9,9600
Tl µg/L	248	0,0001	0,9375
U µg/L (validated)	1067	0,0000	474,0000
Dosis µSv a ⁻¹	197	0,0000	6539,00
V µg/L	176	0,0000	31,0000
W µg/L	161	0,0000	15,6000
Y µg/L	161	0,0020	2,3300
Zn µg/L	374	0,0000	721,6538
Zr µg/L	161	0,0020	32,5000
Pr µg/L	160	0,0000	0,2900
Nd µg/L	241	0,0000	5,8245
Sm µg/L	159	0,0000	0,1800
Eu µg/L	237	0,0000	0,1200
Gd µg/L	160	0,0000	0,2600
Tb µg/L	160	0,0000	0,0360
Dy µg/L	160	0,0000	0,2100
Ho µg/L	160	0,0000	0,0530
Er µg/L	160	0,0000	0,1700
Tm µg/L	160	0,0000	0,0230
Yb µg/L	160	0,0000	0,1650
Lu µg/L	159	0,0000	0,0395
Geologie original	292	24	999
Geologie summary			
F. codiert	292	1	30
Hydrogeolog. Region	292	1	5
Hydrogeolog. Unterregion	292	11	54
Geogencode	292	2	35
Härtecode	292	1	9

Tab. A 2: Deskriptive Statistiken der Leitungswasserdatei „LeiWa_Knolle.sav“

	N	Minimum	Maximum
Labornummer	476	44	38000
Postleitzahl	476	1099	99974
Einwohnerzahl	475	120	582764
As µg/L	458	0,01	250,76
B µg/L	458	0,00	1658,00
Ca mg/L	458	9,00	185,50
Cd µg/L	458	0,00	1,79
Ce µg/L	458	0,00	0,94
Cl mg/L	449	19,00	1560,00
Co µg/L	458	0,00	2,86
Cu µg/L	458	0,45	2826,00
Fe µg/L	458	0,00	2137,00
K mg/L	458	0,33	280,00
La µg/L	458	0,00	0,56
Li µg/L	458	0,03	6856,58
Mg mg/L	458	0,68	72,55
Mn µg/L	458	0,01	446,30
Mo µg/L	458	0,00	3,36
Na mg/L	458	0,00	865,00
Nd µg/L	458	0,01	0,39
Ni µg/L	458	0,02	67,57
Pb µg/L	458	0,00	199,00
S mg/L	458	0,11	147,54
Sr µg/L	458	12,42	3124,84
U µg/L	476	0,00	8,54
Zn µg/L	458	2,11	4300,00
Valid N (listwise)	448		

Lebenslauf Dipl.-Geol. Friedhart Knolle

Ich, Friedhart Wilhelm Günter Hans Knolle, wurde als Sohn des Justizbeamten Friedel Knolle und seiner Frau Helga, geb. Wittig, am 22.9.1955 in Goslar geboren.

1962 - 1966: Besuch der Georgenbergschule Goslar als Grundschule

1966 - 1974: Besuch des Ratsgymnasiums Goslar mit Abschluss Abitur

1974 - 1975: Grundwehrdienst bei der Bundeswehr in Goslar und Visselhövede

Wintersemester 1975/76 - Wintersemester 1981/82: Studium der Geologie an der Technischen Universität Clausthal wie folgt:

- Vorexamen mit Datum vom 11.10.1977
- Sommersemester 1979: Auslandspraktikum bei der Urangesellschaft Canada Ltd. im Yukon-Territorium (Kanada); Uranprospektion und geländemäßige Durchführung der Diplomkartierung
- Abschluss aller Pflichtveranstaltungen mit dem Wintersemester 1979/80
- 1980 - 1981: Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für angewandte Geologie der Westfälischen Berggewerkschaftskasse (Bochum) im Rahmen eines hydrogeologischen Forschungsvorhabens zur Abfassung der Diplomarbeit.

Das Studium wurde mit Datum vom 13.11.1981 mit der Note "Sehr gut" abgeschlossen.

Thema der Diplomkartierung: Geologische Reconnaissancekartierung der Claimgruppe Abba (NTS 105C Teslin, Englishman's Range, Yukon Territory) der Urangesellschaft Canada Ltd.

Thema der Diplomarbeit: Hydrogeologische und hydrochemische Verhältnisse im Bereich der Bergehalde Norddeutschland (TK25:4505 Moers, Niederrhein).

1.8.1983: Anstellung bei der Preussag AG Metall als technischer Sachbearbeiter

1.4.1985 - 31.3.1987: Geologe F+E bei der Preussag AG Metall im außertariflichen Angestelltenverhältnis

1.4.1987 - 30.4.1990: Schriftleiter/Editor im Verlag Trans Tech Publications (Clausthal-Zellerfeld) für deutsch- und englischsprachige Fachzeitschriften

1.5.1990 - 14.3.1992: Arbeit im BUND-Verbändeprojekt „Öffentlichkeitsarbeit für die Nationalparke Hochharz und Harz“.

15.3.1992 bis heute: Angestellter im Dienst des Landes Niedersachsen wie folgt:

- ab 15.3.1992 als Pressesprecher der Nationalpark-Planungsgruppe des Niedersächsischen Umweltministeriums mit Dienstsitz in Sankt Andreasberg
- nach Gründung des Nationalparks Harz ab 1.5.1994 Dezernent für Öffentlichkeitsarbeit, Bildung und Erholung in der Nationalparkverwaltung Harz mit Dienstsitz in Sankt Andreasberg-Oderhaus
- seit der Nationalparkfusion 2006 Dienstsitz in der Nationalparkzentrale in Wernigerode als Pressesprecher und Beauftragter für Marketing, Regionalentwicklung und Geopark Harz als vollbeschäftigter Angestellter in unbefristeter Anstellung.

Zahlreiche Veröffentlichungen zu geowissenschaftlichen und auf die Region Harz bezogenen interdisziplinären Themen.

Seit 1982 mit Birgitta Knolle, geb. Laueremann, verheiratet; zwei Töchter.