

Natürliche Radioaktivität im Schweizer Trinkwasser

Heinz Surbeck, Nucfilm GmbH

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Zusammenfassung	1
2. Einleitung	2
3. Verwendete Daten	3
4. Rechtliche Grundlagen	4
5. Für die Ingestionsdosis relevante natürliche Radionuklide	5
6. Abgeleitete Referenzwerte	6
7. Kleine Geochemie der natürlichen Radionuklide	10
8. ^{222}Rn , U, ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb und ^{210}Po in Schweizer Trinkwässern	11
8.1 ^{222}Rn	11
8.2 U	12
8.3 ^{226}Ra	15
8.4 ^{228}Ra	17
8.5 ^{210}Pb und ^{210}Po	18
9. Zeitliche Variationen	18
10. Mineralwasser	20
11. Korrelationen zwischen den Konzentrationen natürlicher Radionuklide	22
12. Zusammenfassung der Resultate und Bewertung	23
12.1. Trinkwasser	23
12.1.1. Abschätzung der Ingestionsdosis	25
12.2 Mineralwasser	26
12.2.1. Abschätzung der Ingestionsdosis	26
13. Schlussfolgerungen und Empfehlungen	28
13.1 Trinkwasser	28
13.1.1 Ausscheidung der Gebiete	29
13.2 Mineralwasser	30
13.3 Kompetenzzentren	30
13.4 Messmethoden und Nachweisgrenzen	31
Literaturverzeichnis	

Abkürzungen

ACL	: AC-Labor Spiez
BAFU	: Bundesamt für Umwelt, Bern
BAG	: Bundesamt für Gesundheit, Bern
BLV	: Bundesamt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen, Bern
CHYN	: Centre d'Hydrogéologie et Géothermie de l'Université de Neuchâtel
EIR	: ehemaliges Eidg. Institut für Reaktorforschung, Würenlingen
LFR	: Labor Fribourg der SUER
KL-NN	: Kantonales Labor des Kantons NN
NAGRA	: Nationale Genossenschaft zur Lagerung radioaktiver Abfälle, Baden
PSI	: Paul-Scherrer-Institut, Villigen
SUER	: ehemalige Sektion Überwachung der Umweltradioaktivität des BAG
URA	: Sektion Umweltradioaktivität der Abteilung Strahlenschutz des BAG, Bern

1. Zusammenfassung

Deutlich erhöhte Werte für natürliche Radionuklide im Trinkwasser sind in der Schweiz selten. Es besteht kein dringender Handlungsbedarf, aber in einigen Gebieten wäre es sinnvoll, aufgrund geologischer Kriterien gezielt zusätzliche Messungen, insbesondere nuklidspezifische Analysen durchzuführen.

Die schweizweit 3 % der Proben, die über dem Richtwert für das ^{222}Rn und die 0.4 % die über dem Höchstwert für das Uran liegen sind nicht gleichmässig über die ganze Schweiz verteilt. Überschreitungen und deutlich erhöhte Werte wurden vorwiegend im Wallis, in der Surselva, den Bündner Südtälern, dem Tessin und in einem SW-NO verlaufenden Streifen im westlichen Mittelland gefunden. Auffällig ist auch eine Häufung erhöhter Radonwerte in einem Gebiet zwischen Aarau, Brugg und Laufenburg.

Beim ^{226}Ra und dem ^{228}Ra sind es ebenfalls vorwiegend diese Gebiete, in denen erhöhte Werte gefunden wurden. Auffällig sind auch erhöhte ^{226}Ra -Werte in den Kantonen JU, BS und BL. Für eine klare Aussage für den Rest der Schweiz gibt es aber zu wenige Messungen der beiden Nuklide. Beim ^{228}Ra fehlen insbesondere Messungen mit einer genügend tiefen Nachweisgrenze.

Die erhöhten Werte für die natürlichen Radionuklide in den erwähnten Gebieten lassen sich mit der lokalen Geologie weitgehend erklären. Es gibt auch eine deutliche Korrelation mit der terrestrischen Dosisleistung.

Es gibt keine Hinweise darauf, dass Altlasten aus der Uhrenindustrie für erhöhte ^{226}Ra Konzentrationen oder uranhaltige Phosphatdünger für erhöhte Urankonzentrationen im Trinkwasser verantwortlich sein könnten.

Es konnten nur sehr wenige Zeitreihen gefunden werden, die aber zeigen, dass die zeitlichen Variationen beträchtlich sind, bis zu einem Faktor 10. Hot-spots sollten daher über mindestens ein Jahr regelmässig beprobt werden, bevor irgendwelche Massnahmen ergriffen werden. Die Zeitreihen zeigen auch, dass die Proben direkt an den Quelfassungen genommen werden sollten. Bei Proben aus dem Trinkwassernetz ist häufig nicht klar woher das Wasser stammt.

Beim ^{210}Pb und ^{210}Po gibt es kaum Daten mit einer genügend tiefen Nachweisgrenze. Sporadisch und nicht reproduzierbar wurden Werte bis 20 mBq/l gemessen.

Schweizweit wird bei etwa 0.5 % der Proben die Richtdosis von 100 $\mu\text{Sv}/\text{Jahr}$ überschritten. Überschreitungen und deutlich erhöhte Werte beschränken sich auf die erwähnten Gebiete.

Bei den Proben, bei denen mehrere der Radionuklide gemessen wurden sind kaum Korrelationen zu erkennen, bestenfalls eine leicht positive Korrelation zwischen ^{222}Rn und Uran. Die aufgrund der Geochemie der natürlichen Radionuklide auch zu erwartende bestenfalls schwache Korrelation bedeutet, dass es nicht möglich ist, aus der Messung des ^{222}Rn oder des Urans auf die Aktivitätskonzentrationen von ^{226}Ra , ^{228}Ra zu schliessen.

Es gibt aber eine deutliche räumliche Korrelation. Gebiete mit hohen ^{222}Rn Konzentrationen weisen generell auch erhöhte Uran- und ^{226}Ra -Konzentrationen auf. Das bedeutet, dass es sinnvoll ist, Quellen innerhalb eines Radius von etwa 10 km um einen hot-spot genauer anzusehen. Hot-spot heisst hier 20 Bq/l für das ^{222}Rn , oder 10 $\mu\text{g/l}$ für das Uran, oder 20 mBq/l für das ^{226}Ra oder 10 mBq/l für das ^{228}Ra . Das entspricht etwa dem 90 %-Wert der Häufigkeitsverteilung.

Auch wenn die Datenlage für einige Gebiete der Schweiz (Kantone Bern, Zürich und Thurgau) unbefriedigend ist, machen flächendeckende zusätzliche Messungen wenig Sinn. Sowohl die Gebiete mit klarem Risiko für erhöhte Werte als auch die Gebiete mit schlechter Datenlage, aber potentielltem Risiko sind bekannt. Für diese Gebiete wird empfohlen, aufgrund geologischer Kriterien gezielt nach weiteren hot-spots zu suchen und die bekannten mit jährlichen Probenahmen weiter zu verfolgen.

Seit 2016 gelten für in Verkehr gebrachte Quellwässer die gleichen Anforderungen wie für Trinkwässer. Ob das generell für alle Flaschenwässer gilt ist nicht klar, aber die Mineralwässer im Handel sind ja auch Quellwässer. Mineralwässer wurden deshalb mit in diesen Bericht aufgenommen. Es wird empfohlen, dass alle Getränke die Anforderungen für Trinkwässer erfüllen müssen. Das würde auch den Vollzug wesentlich erleichtern.

Gemäss geltendem Recht wird bei der Bestimmung der Ingestionsdosis das ^{222}Rn nicht berücksichtigt. Es wird empfohlen das zu ändern, da die Jahresdosen insbesondere für Kinder nicht vernachlässigbar sind.

2. Einleitung

Radioaktivität im Trinkwasser in der Schweiz untersteht neuen gesetzlichen Regelungen. Allerdings ist nicht klar geregelt, in welchem Umfang Trinkwasser auf Radioaktivität untersucht werden muss. Der vorliegende Bericht stellt die vorhandenen Informationen zur Radioaktivität im Trinkwasser und besonders die geografische Verteilung von möglichen erhöhten Konzentrationen zusammen und gibt Empfehlungen zur Durchführung von Messungen/Messprogrammen.

Der Auftrag für diesen Bericht lautet, dass die vorhandenen Daten zur natürlichen Radioaktivität im Trinkwasser der Schweiz gesichtet und beurteilt werden. Der Zusammenhang mit geologischen regionalen Faktoren soll aufgezeigt werden. Aufgrund der daraus gewonnenen Erkenntnisse soll ein Vorschlag gemacht werden, ob (und wenn ja, welche) Regionen ausgeschieden werden können, in denen die Parameterwerte für natürliche Radioaktivität mit grosser Wahrscheinlichkeit eingehalten sind. Ebenso sollen jene Gebiete bezeichnet werden, in denen auf zusätzliche Messungen von Radioaktivitätsparametern im Trinkwasser nicht verzichtet werden kann.

3. Verwendete Daten

Daten bis und mit 2001 sind Resultate der Analysen der ehemaligen Sektion Überwachung der Radioaktivität (SUER) des BAG (heute Sektion URA des BAG), der ehemaligen Abteilung Lebensmittel des BAG (heute Teil des BLV), des Radionuklidlabors des EIR (heute PSI) und des AC-Labors Spiez. Die ältesten Daten stammen aus einer Dissertation von 1953 und wurden digitalisiert.

Der überwiegende Teil der Resultate wurde in den Jahresberichten der SUER publiziert, ein Teil der Analysen des EIR als Technischer Bericht der NAGRA (Baertschi und Keil 1992.)

Von 2002 bis 2008 wurden Wässer im Auftrag des BAG durch das Radionuklidlabor des CHYN auf den Gehalt an natürlichen Radionukliden untersucht, zum Teil im Rahmen von Diplomarbeiten und Dissertationen am CHYN.

2003 bis 2011 wurden in einer Studie der ehemaligen Abteilung Lebensmittel des BAG mehr als 3000 Trinkwasserproben aus der ganzen Schweiz durch die kantonalen Labors erhoben und mittels ICP-MS unter anderem auf Uran analysiert. Die Resultate wurden nur als Karte mit den Gemeindemittelwerten publiziert (Stalder et al. 2012, Haldimann 2012), aber die Rohdaten sind greifbar.

Für die Kantone Bern, Zürich und Thurgau, weisse Flecken in diesen Publikationen, stehen dank privaten Mitteilungen kleine Uran-Datensätze und Radonmessungen, aber vor allem eigene Messungen zur Verfügung. Für die ebenfalls weissen Flecken Basel-Stadt und Kanton Jura stellte das KL-BS 2019 Resultate nuklidspezifischer Messungen zur Verfügung.

Weitere Datensätze stammen aus der laufenden Dissertation von Anja Pregler, einigen BSc- und Semesterarbeiten an der ETH Zürich, der Sektion URA des BAG, einer Messkampagne des BAFU 2005 im Rahmen des NAQUA-Programms (Messungen durch das Radionuklidlabor des CHYN), dem Geologiebüro Christian Böhm und zahlreichen Messungen des Nucfilm-Labors.

1997 wurden im Kanton Freiburg 220 als Trinkwasser genutzte Grundwässer durch das KL-FR beprobt und das ²²²Rn im Labor der SUER gemessen. Leider sind die Rohdaten verschollen. Die Resultate liegen aber als Häufigkeitsverteilung und Karte vor (Walker 1998). Für diesen Bericht wurden diese Daten nicht benutzt, da der Kanton Freiburg dank eigenen Messungen sehr gut abgedeckt ist.

Die verwendeten Datensätze haben sehr unterschiedliche Qualität und sehr unterschiedliche Strukturen, je nach Fragestellung der ursprünglichen Arbeit. Die Ortsangaben enthalten auch oft nur Gemeinde und Flurnamen, keine Koordinaten. Das betrifft insbesondere einen grossen Teil der mehr als 3000 Uranwerte, die für die oben erwähnten Publikationen (Stalder et al. 2012, Haldimann 2012) benutzt wurden. Zumindest für die Werte oberhalb 2 µg/l (ca. 20 % der Proben) wurden die Koordinaten an Hand der Ortsangaben herausgesucht. Es wurde darauf verzichtet, alle Datensätze in einer einzigen Datenbank zusammen zu fassen. Der Aufwand wäre unverhältnismässig und würde für die Interpretation der Daten keine zusätzliche Information liefern. Die schlussendlich für diesen Bericht verwendeten

Daten und Auswertprogramme stehen dem BAG als Anhang zu diesem Bericht zur Verfügung.

4. Rechtliche Grundlagen

Die Anforderungen an Trinkwasser sind in der TBDV folgendermassen festgelegt :

Anhang 2 : Höchstwert für das Uran 30 $\mu\text{g/l}$

Anhang 3 : Richtwert für das Radon 100 Bq/l

Richtwert für die Gesamtdosis Ingestion (RD) 0.1 mSv/Jahr, unter Ausschluss von Tritium, Kalium-40, Radon und kurzlebige Zerfallsprodukte von Radon

Für in Verkehr gebrachtes Quellwasser gilt gemäss der "Verordnung des EDI über Getränke" (EDI 2016):

"Art. 13 Anforderungen

Quellwasser muss bei der Abgabe an Konsumentinnen und Konsumenten die für Trinkwasser geltenden physikalisch-chemischen Anforderungen gemäss den Anhängen 2 und 3 TBDV erfüllen."

Somit gelten für in Verkehr gebrachte Quellwässer die gleichen Anforderungen wie für das Trinkwasser. Ob das generell für alle Flaschenwässer gilt ist nicht ganz klar, aber die Mineralwässer im Handel sind ja auch Quellwässer.

Für das ^{222}Rn gibt es weder in der StSV noch in der ICRP-119 Dosiskoeffizienten für die Ingestion. Nach ICRP-1993 liegt er für Erwachsene bei 10^{-8} Sv/Bq und der Konsum bei 50 Litern pro Jahr. Für Kinder bei 2×10^{-8} Sv/Bq und der Konsum bei 75 Litern pro Jahr. Der Trinkwasserkonsum ist so tief angesetzt, weil es sich hier nur um Trinkwasser handelt, das praktisch direkt vom Zapfhahn der Wasserleitung getrunken wird, ohne daß das darin enthaltene Radon durch Kochen, Erwärmen, Rühren oder Schütteln zum Zweck der Herstellung von Getränken oder Speisen grösstenteils freigesetzt wird (SSK 1995).

Gemäss Anhang 3 der TBDV wird bei der Bestimmung des Richtwertes die Ingestion von ^{222}Rn nicht berücksichtigt. Das ist meiner Meinung nach nicht gerechtfertigt, da die mit den obigen Annahmen berechneten Jahresdosen nicht vernachlässigbar sind. Beim Richtwert für das ^{222}Rn von 100 Bq/l ergeben sich folgende Jahresdosen :

Erwachsene : 50 $\mu\text{Sv/Jahr}$, Kinder : 150 $\mu\text{Sv/Jahr}$

Radon im Trinkwasser kann ausserdem beim Duschen, Kochen oder Waschen zu leicht erhöhten Innenluft-Radonkonzentrationen führen. Allerdings liefern 100 Bq/l im Brauchwasser nur eine Erhöhung der Innenluft-Radonkonzentration in der Grössenordnung von 10 Bq/m³.

Radon in den in Verkehr gebrachten Quellwässern trägt allerdings nichts zur Innenluft-Radonkonzentration bei. Der Richtwert von 100 Bq/l hat aber durchaus seine Berechtigung.

Falls bei der Abfüllung die Radonkonzentration 100 Bq/l beträgt zerfällt das Radon während der Lagerung in der Flasche zu etwa 50 mBq/l ^{210}Pb . Falls das ^{210}Pb in Lösung bleibt ist das für die Ingestionsdosis nicht zu vernachlässigen.

Die Radonmessung ist aber nur sinnvoll, wenn die Proben direkt an den Fassungen erhoben werden.

5. Für die Ingestionsdosis relevante natürliche Radionuklide

Die Figur 1 zeigt die für die Dosis relevanten Radionuklide (in rot) aus den ^{238}U und ^{232}Th Zerfallsreihen. Da das $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ Aktivitätsverhältnis nur 0.046 beträgt werden die Radionuklide der ^{235}U Zerfallsreihe in diesem Bericht vernachlässigt.

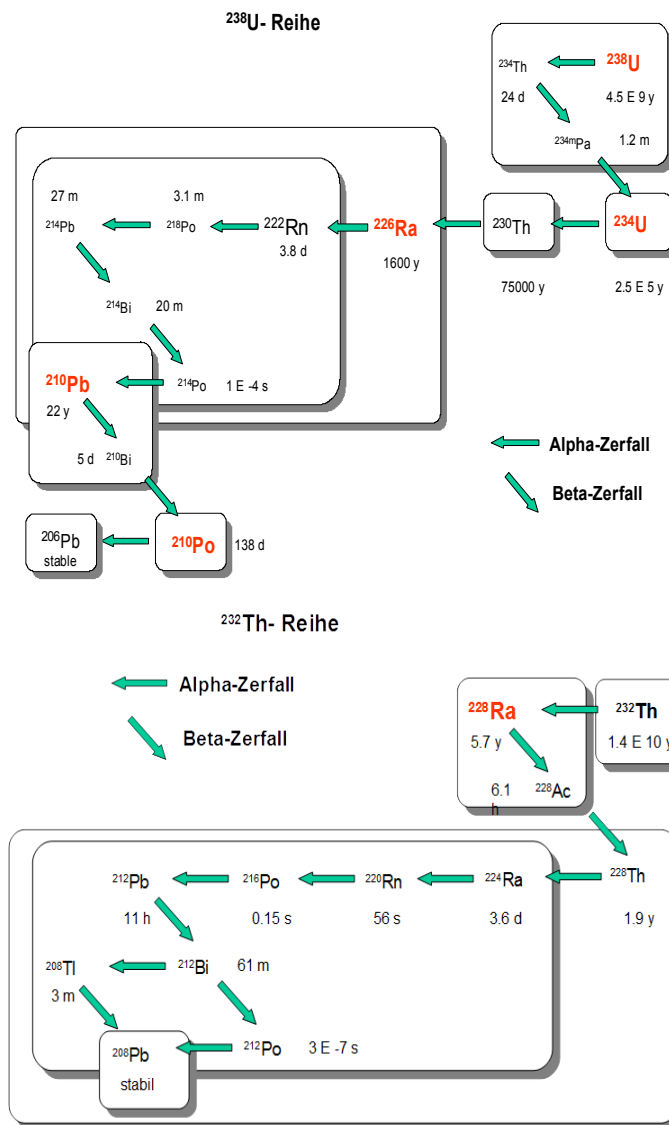


Fig. 1 : ^{238}U und ^{232}Th Zerfallsreihen mit den rot markierten für die gemäss Anhang 3 der TBDV für die Ingestionsdosis relevanten Radionukliden.

6. Abgeleitete Referenzwerte

Dosiskoeffizienten ($\mu\text{Sv/Bq}$)

	ICRP-119, Table F.1, adult	StSV, Anhang 3	StSV, Anhang 5, Erwachsene
^{234}U	0.049	0.049	0.049
^{238}U	0.045	0.044	0.045
^{226}Ra	0.28	0.28	0.28
^{228}Ra	0.69	0.67	-
^{210}Pb	0.69	0.68	0.69
^{210}Po	1.2	0.24	1.2

Die in ICRP 2012 aufgeführten und für den Anhang 5 der StSV benützten, zum Teil wesentlich höheren Werte für Kinder wurden aufgrund folgender Bemerkung der ICRP nicht berücksichtigt.

“ ICRP 2012, p.14

(4) Dose coefficients for intakes of radionuclides by 3-month-old infants, 1-, 5-, 10-, and 15-year-old children, and adults, as compiled in Publication 72 (ICRP, 1996a), are reproduced in Annexes F, G, and H of this report. Publication 72 dose coefficients were calculated using the Publication 66 (ICRP, 1994a) model of the human respiratory tract and the Publication 30 (ICRP, 1979) model of the gastrointestinal tract. The biokinetic models used to describe the distribution, retention, and excretion of radionuclides were developed to consider age dependence in the case of radioisotopes of the 31 elements for which dose coefficients were given in Publications 56, 67, 69, and 71 (ICRP, 1990, 1992, 1995a,b). Publication 72 also gave dose coefficients for radioisotopes of an additional 60 elements using biokinetic models developed for the Publication 30 series (ICRP, 1979, 1980, 1981, 1988) for workers. The dose coefficients for the radioisotopes of these additional elements take account of age-related changes in intestinal absorption (f_1 values), body and organ masses, and excretion rates from the urinary bladder, but not in the biokinetics of organ retention and excretion following absorption into blood. It was stated in Publication 72 that the use of adult biokinetic parameters in the calculation of dose coefficients for children will tend to overestimate doses because rates of elimination from tissues and excretion are generally greater at younger ages.”

Für das ^{210}Po wurde der Wert aus Anhang 5 der StSV benützt. Er stimmt mit dem Wert aus der ICRP-119 überein. Woher der Wert im Anhang 3 der StSV stammt ist nicht nachvollziehbar.

Unter Verwendung der ICRP 2012 Dosiskoeffizienten ergeben sich bei einem Konsum von 2 Litern/Tag = 730 Liter/Jahr folgende gerundete abgeleitete Referenz-Aktivitätskonzentrationen :

Nuklidkonzentrationen
[mBq/L] für 100 µSv/Jahr

²³⁴ U	3000
²³⁸ U	3000
²²⁶ Ra	500
²²⁸ Ra	200
²¹⁰ Pb	200
²¹⁰ Po	100

Diese Werte stimmen mit den in Euratom 2013 auf Seite 20 erwähnten “Abgeleitete Konzentrationen für Radionuklide im Wasser für den menschlichen Gebrauch” überein.

Die in der TBDV erwähnten 30 µg/l für das Uran entsprechen 372 mBq/l für das ²³⁸U. Falls das Uran nur chemisch bestimmt wird, z.B. mittels ICP-MS muss das ²³⁴U rechnerisch bestimmt werden. Dafür braucht es eine realistische Abschätzung des ²³⁴U/ ²³⁸U Aktivitätsverhältnisses (AR).

Bei BMUB 2017 wird auf Seite 17 erwähnt, dass Trinkwassermessungen in Deutschland AR-Werte bis zu 10 gezeigt haben.

Dass dies für Schweizer Trinkwasser völlig unrealistisch ist zeigen die Figuren 2 und 3 . Mit einem AR von 1.5 werden dosisrelevante Beiträge des ²³⁴U genügend abgedeckt, da hohe AR mit ausserdem sehr grossen Messunsicherheiten nur bei Proben mit kleinen ²³⁸U-Werten zu finden sind.

Die totale Ingestionsdosis RD ergibt sich nach folgender Formel aus den gemessenen Aktivitätskonzentrationen :

$$RD[\mu\text{Sv/J}] = (\sup{234}\text{U}[\text{mBq/l}] + \sup{238}\text{U}[\text{mBq/l}])/30 + \sup{226}\text{Ra}[\text{mBq/l}]/5 + \sup{228}\text{Ra}[\text{mBq/l}]/2 + \sup{210}\text{Pb}[\text{mBq/l}]/2 + \sup{210}\text{Po}[\text{mBq/l}]$$

Falls das Uran chemisch bestimmt wurde ergibt sich unter der Annahme eines AR von 1.5 die leicht gerundete Formel :

$$RD[\mu\text{Sv/J}] = U[\mu\text{g/l}] + \sup{226}\text{Ra}[\text{mBq/l}]/5 + \sup{228}\text{Ra}[\text{mBq/l}]/2 + \sup{210}\text{Pb}[\text{mBq/l}]/2 + \sup{210}\text{Po}[\text{mBq/l}]$$

Um den Anforderungen der TBDV zu genügen müssen alle drei folgenden Bedingungen erfüllt sein :

$$RD < 100 \mu\text{Sv/J} \text{ und Uran} < 30 \mu\text{g/l} \text{ und } \sup{222}\text{Rn} < 100 \text{ Bq/l}$$

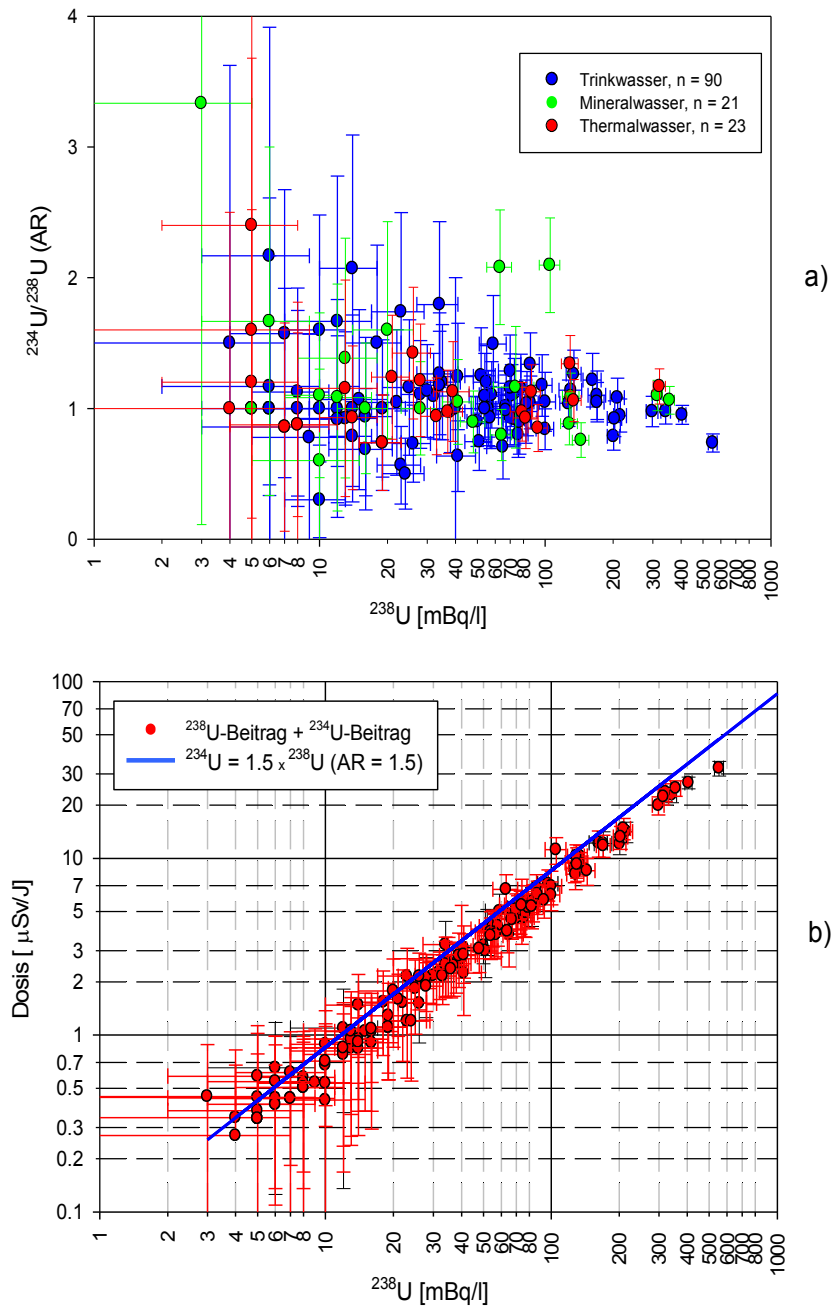
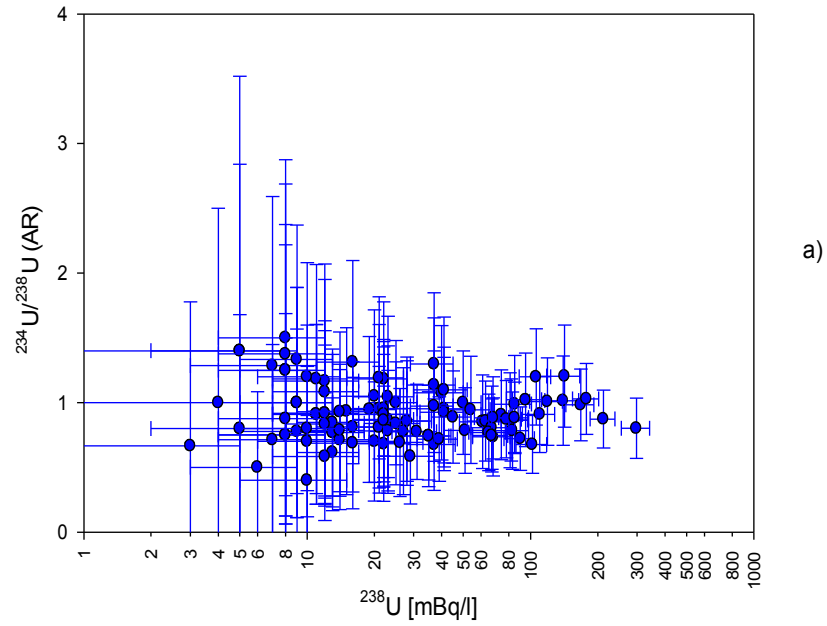
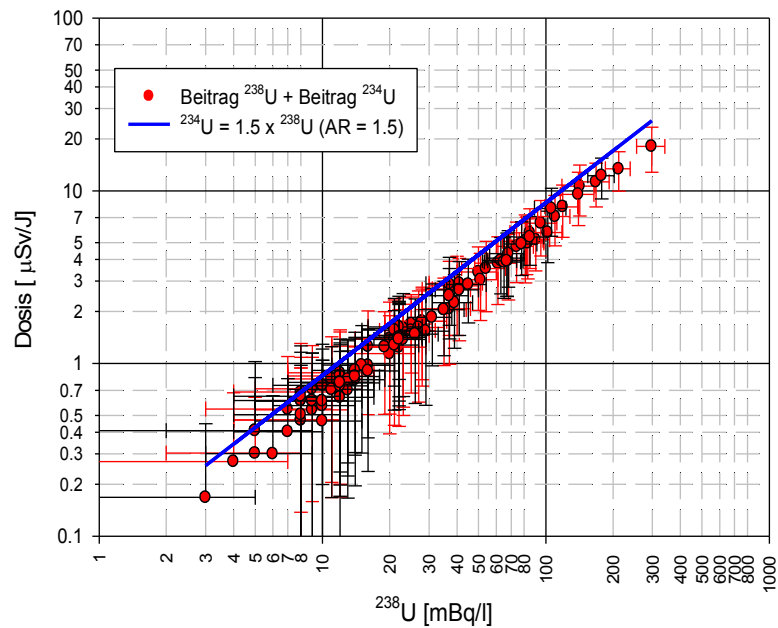


Fig. 2 : Uran in Trinkwasser- Mineralwasser- und Thermalwasserproben aus der ganzen Schweiz, ohne die Daten, die für die Figur 3 benützt wurden. a) $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ Aktivitätsverhältnisse (AR) vs. ^{238}U Aktivität. b) Ingestionsdosis: rote Punkte berechnet aus den gemessenen ^{238}U und ^{234}U Aktivitäten, blaue Linie berechnet aus der gemessenen ^{238}U Aktivität unter Annahme eines AR von 1.5 ($^{234}\text{U} = 1.5 \times ^{238}\text{U}$). Datensätze : Nucfilm 2008-2019, CHYN 2002-2008 und Aellen et al. 1990.



a)



b)

Fig. 3 : Uran in 106 Trinkwasserproben von Brunnen aus dem westlichen Schweizer Mittelland (Pregler et al. 2019). a) $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$ Aktivitätsverhältnisse (AR) vs. ^{238}U Aktivität. b) Ingestionsdosis: rote Punkte berechnet aus den gemessenen ^{238}U und ^{234}U Aktivitäten, blaue Linie berechnet aus der gemessenen ^{238}U Aktivität unter Annahme eines AR von 1.5 ($^{234}\text{U} = 1.5 \times ^{238}\text{U}$).

7. Kleine Geochemie der natürlichen Radionuklide

Uran ist in sauerstoffreichen Wässern als Uranyl-Ion (U(VI)O_2^{2+}) gut löslich. Besonders stabil sind dabei die neutralen oder negativ geladenen Uranyl-Karbonatkomplexe.

Radium ist dagegen unter reduzierenden Bedingungen gut löslich. Bei erhöhten Sauerstoffkonzentrationen bilden sich Fe- oder Mn-Oxyhydroxide, die das Radium sehr gut adsorbieren.

Das ^{222}Rn im Grundwasser ist nicht im Gleichgewicht mit dem gelösten ^{226}Ra . Die ^{222}Rn Konzentrationen sind meist einen Faktor 1000 höher als die ^{226}Ra -Konzentrationen. Das an der Oberfläche der Oxyhydroxide adsorbierte Radium ist die Quelle für lokal erhöhte Radonkonzentrationen.

Sauerstoffarme Grundwässer werden selten als Trinkwässer genutzt, da tiefe Sauerstoffkonzentrationen auf eine bakterielle Verunreinigung hinweisen.

In sauerstoffreichen Grundwässern dominiert die Uran-Aktivitätskonzentration klar gegenüber der ^{226}Ra Aktivitätskonzentration.

Als Mineralwasser in Verkehr gebrachte Quellwässer sind häufig sauerstoffarm, insbesondere wenn es sich um thermale oder subthermale Wässer handelt. Daher zeigen diese Wässer oft erhöhte ^{226}Ra -Werte.

^{228}Ra hat eine geologisch gesehen sehr kurze Halbwertszeit von nur 5 Jahren, sollte sich aber wie das ^{226}Ra verhalten, wurde aber in Schweizer Trinkwässern nur selten gefunden. Es gibt dazu ausser für den Kanton Graubünden nur wenige Messwerte mit einer genügend tiefen Nachweisgrenze.

^{210}Pb und ^{210}Po sollten eigentlich auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit in pH-neutralen oder leicht alkalischen Wässern nicht in gelöster Form auftauchen. Was der Grund für sporadisch erhöhte Werte ist bleibt unklar. Eine der Möglichkeiten wäre, dass diese Radionuklide an anorganische (Mn- oder Fe-Oxyhydroxide) oder organische Kolloide (extrazelluläres bakterielles Material) angelagert transportiert werden. Bei den Analysen wird normalerweise nicht zwischen gelöstem und kolloidalem Anteil unterschieden (Carvalho 2017).

8. ^{222}Rn , U, ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb und ^{210}Po in Schweizer Trinkwässern

Es wurden nur Wässer berücksichtigt, die entweder als Trinkwasser genutzt wurden, aktuell genutzt werden oder genutzt werden könnten, ohne die als Mineralwasser in Verkehr gebrachten Quellwässer. Diese werden in einem separaten Kapitel behandelt (Kap.10)

8.1 ^{222}Rn

Figur 4 zeigt die Häufigkeitsverteilung und Figur 5 die räumliche Verteilung für 1'454 Probenahmeorte.

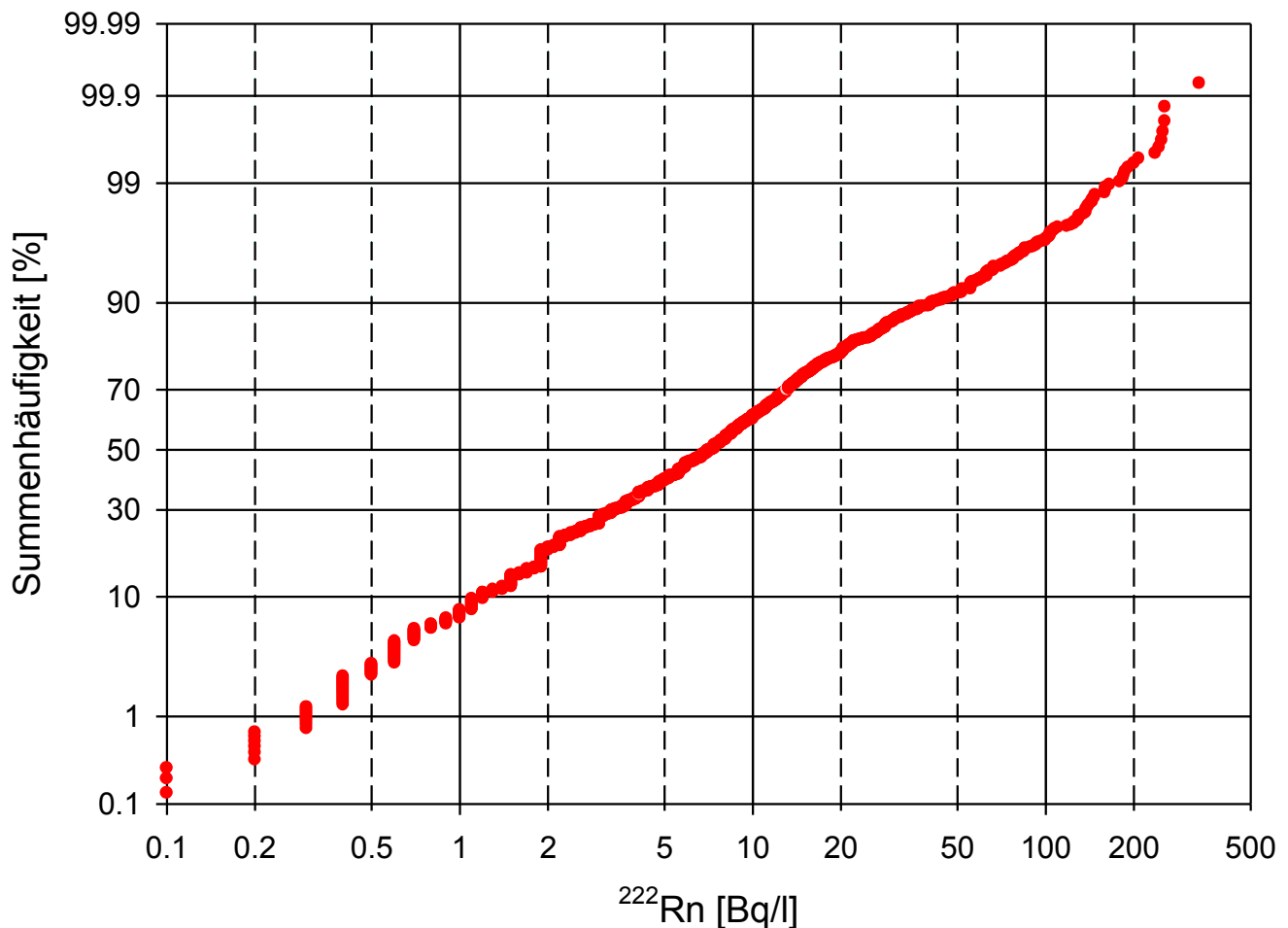


Fig. 4 : Häufigkeitsverteilung der Radonkonzentrationen in Schweizer Trinkwässern. n = 1'454.
Verwendete Daten : Payot 1953, Labor SUER 1983-2002, Deflorin 2004, KL-BS 2014-2018, Labor CHYN 2002-2008, Labor Nucfilm 2008-2019, Böhm 2019. 2-sigma Messunsicherheit ca. 20 %.

Der Median der Verteilung liegt bei 7 Bq/l. Ca. 9% der Werte liegen oberhalb 50 Bq/l und ca. 3 % oberhalb des Richtwertes von 100 Bq/l.

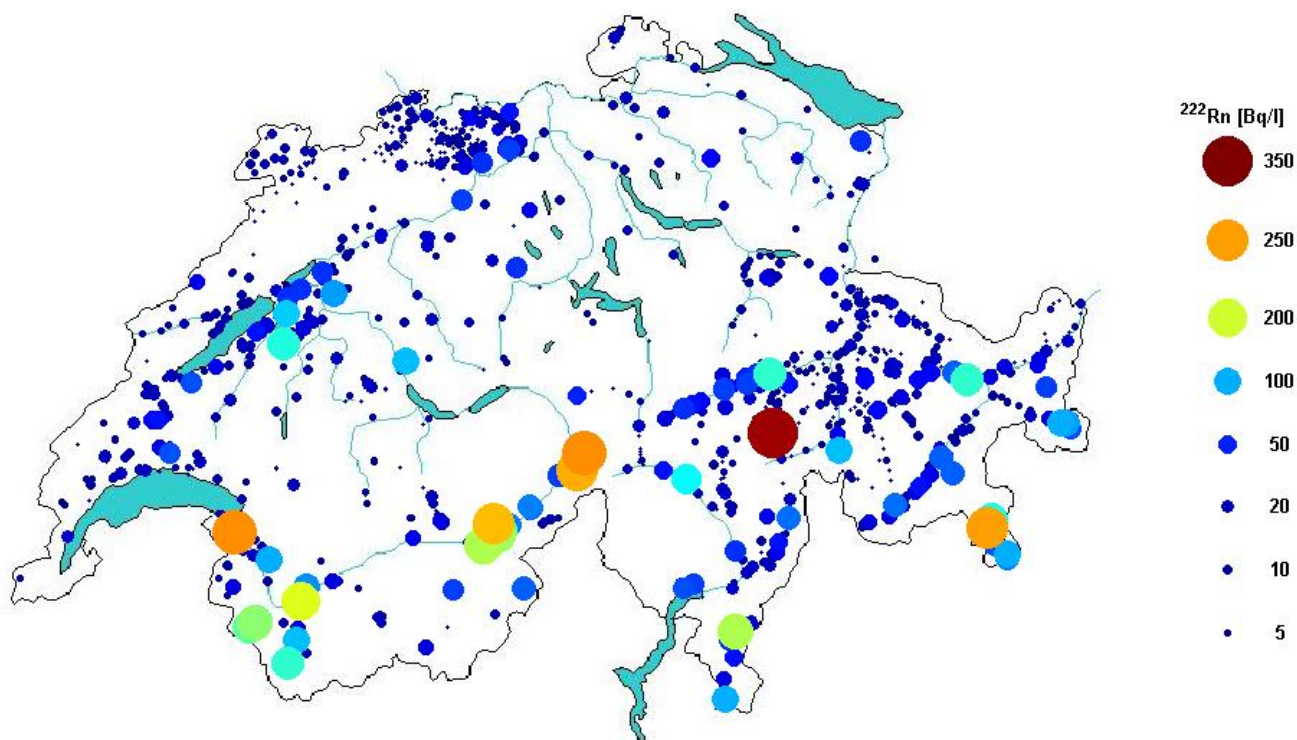


Fig. 5 : Räumliche Verteilung der Radonkonzentrationen in Schweizer Trinkwässern. n = 1'454. Gleicher Datensatz wie für Fig. 4

8.2 Uran

Figur 6 zeigt die Häufigkeitsverteilung und Figur 7 die räumliche Verteilung für 3'235 Probenahmeorte.

Für die meisten der Proben liegen keine nuklidspezifischen Messungen vor (nur ICP-MS). Für Proben, die mit Alphaspektrometrie gemessen wurden, wurde die ^{238}U -Aktivitätskonzentration mit dem Faktor 12.4 mBq / μg in die chemische Urankonzentration umgerechnet. In den Fällen, in denen die ^{238}U - und ^{234}U -Peaks nicht aufgelöst werden konnten, wurde angenommen, dass ^{238}U und ^{234}U im Gleichgewicht sind.

Der Median der Verteilung liegt bei 0.8 $\mu\text{g/l}$. Ca. 2 % der Werte liegen oberhalb 15 $\mu\text{g/l}$ und ca. 0.4% oberhalb des Höchstwertes von 30 $\mu\text{g/l}$.

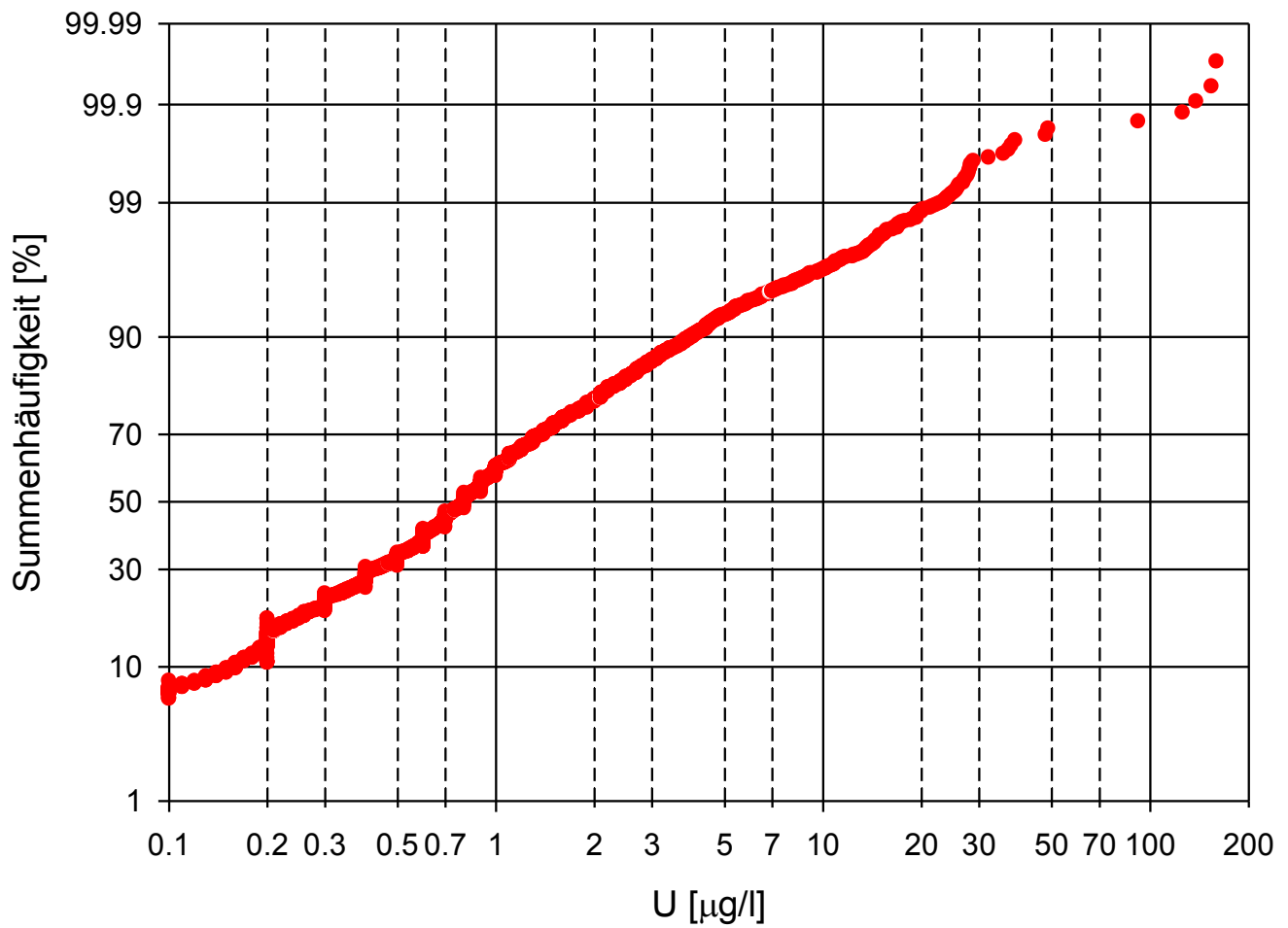


Fig. 6 : Häufigkeitsverteilung der Urankonzentrationen in Schweizer Trinkwässern. n = 3'235. Verwendete Daten : Labor SUER 1983-2002, Deflorin 2004, Labor CHYN 2002-2008, Labor Nucfilm 2008-2019, KL-BS 2014-2018, Stalder et al 2012. 2-sigma Messunsicherheit ca. 20 %.

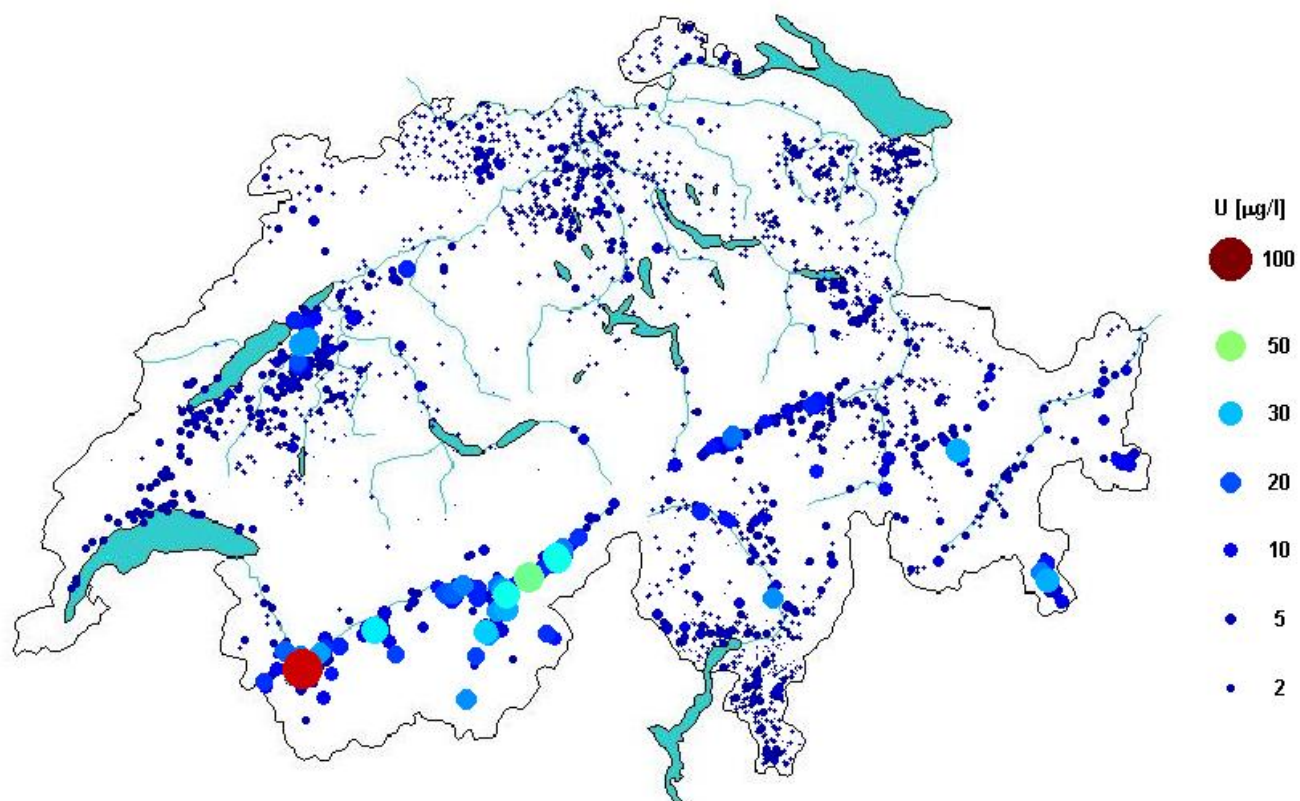


Fig. 7 : Räumliche Verteilung der Urankonzentrationen in Schweizer Trinkwässern. $n = 3'231$. Gleicher Datensatz wie für Fig. 6 ohne Source Charrat, 126 $\mu\text{g/l}$, Saxon Q28, 138 $\mu\text{g/l}$, Ancienne Source du Casino de Saxon, 154 $\mu\text{g/l}$ und eine Bohrung im Gebiet Emosson, 160 $\mu\text{g/l}$.

8.3 ^{226}Ra

Figur 8 zeigt die Häufigkeitsverteilung und Figur 9 die räumliche Verteilung für 811 Probenahmeorte.

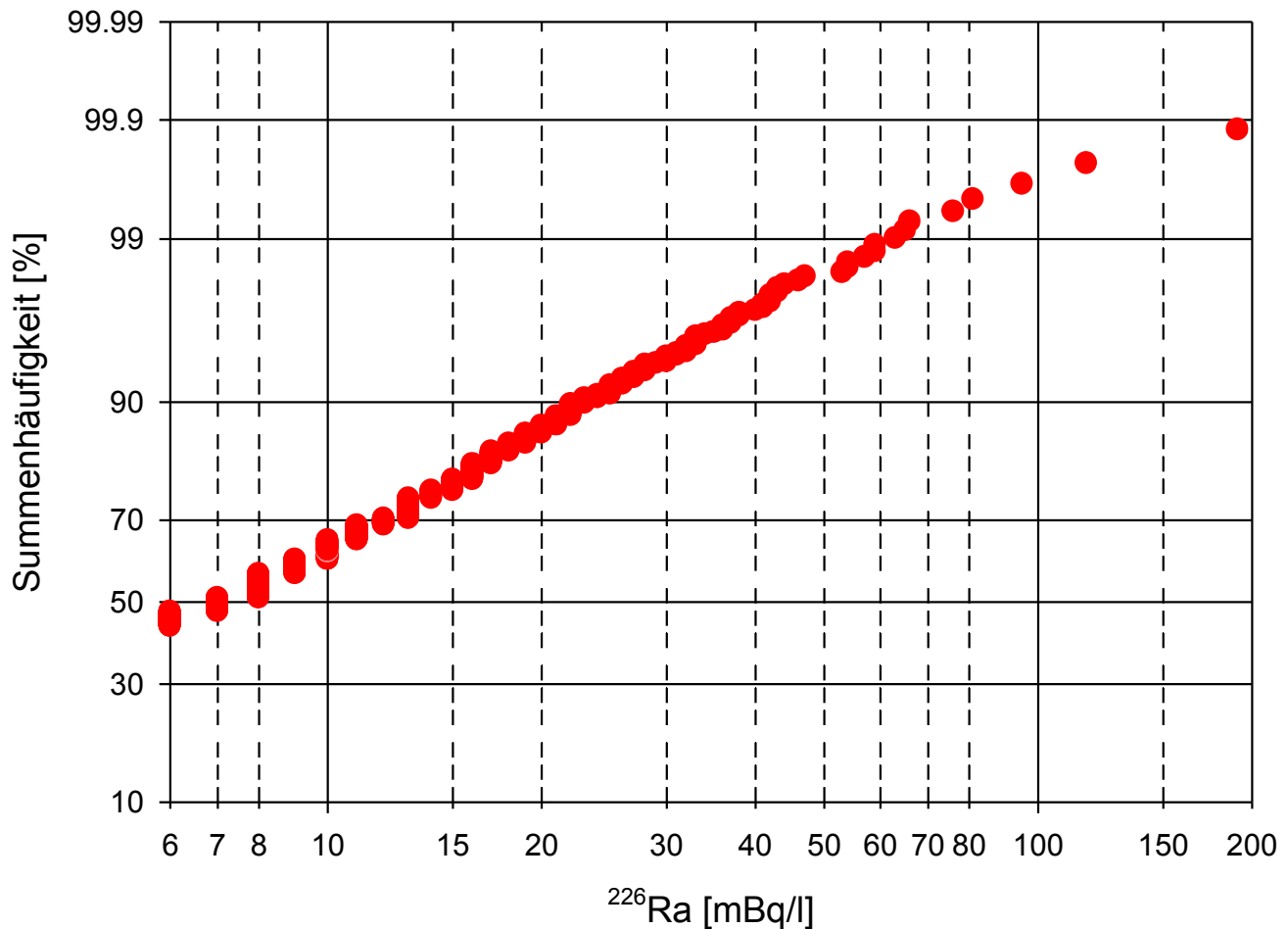


Fig. 8 : Häufigkeitsverteilung der ^{226}Ra -Konzentrationen in Schweizer Trinkwässern. n = 811. Verwendete Daten : Labor SUER 1983-2002, Deflorin 2004, Labor CHYN 2002-2008, KL-BS 2014-2018, Labor Nucfilm 2008-2019. 2-sigma Messunsicherheit ca. 30 %.

Der Median der Verteilung liegt bei 7 mBq/l. Ca. 2 % der Werte liegen oberhalb 50 mBq/l und zwei Werte oberhalb 100 mBq/l. Der abgeleitete Referenzwert von 500 mBq/l wird bei keiner der Proben erreicht.

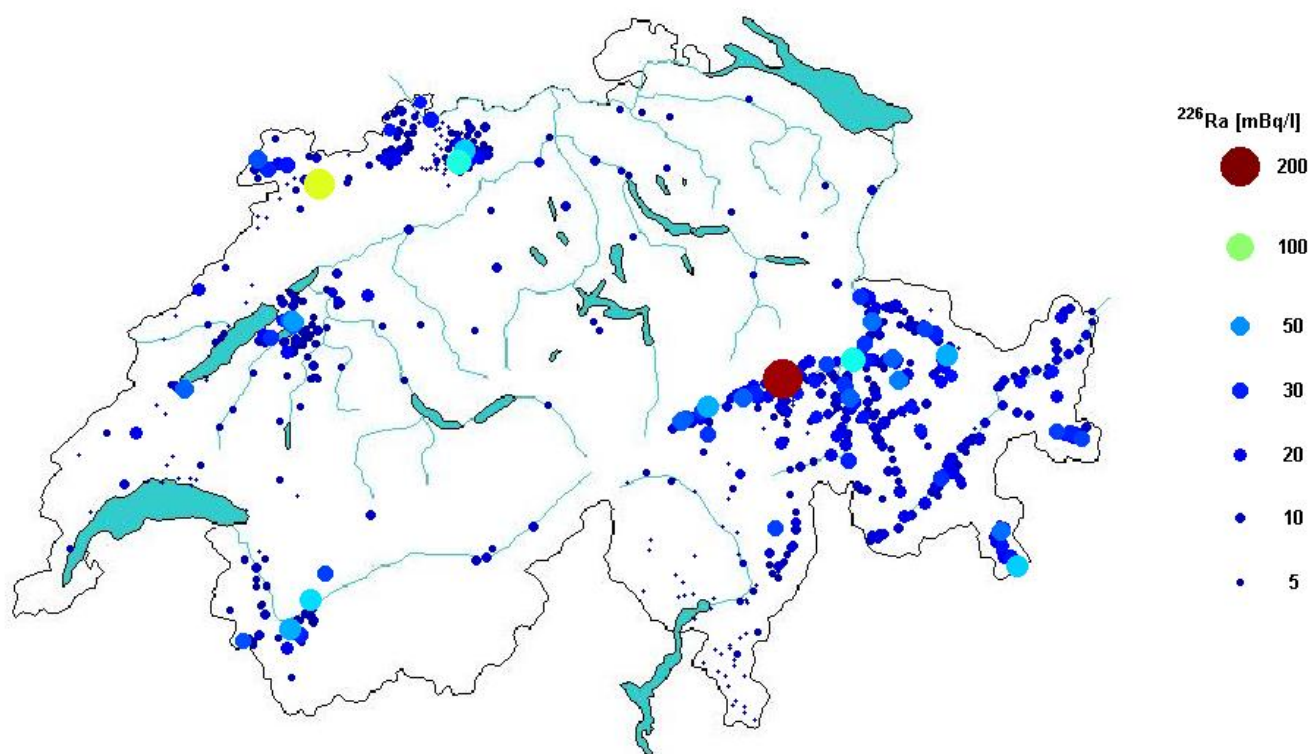


Fig. 9 : Räumliche Verteilung der ^{226}Ra -Konzentrationen in Schweizer Trinkwässern. n = 811. Gleicher Datensatz wie für Fig. 8.

8.4 ^{228}Ra

Figur 10 zeigt die Häufigkeitsverteilung und Figur 11 die räumliche Verteilung für 410 Probenahmeorte.

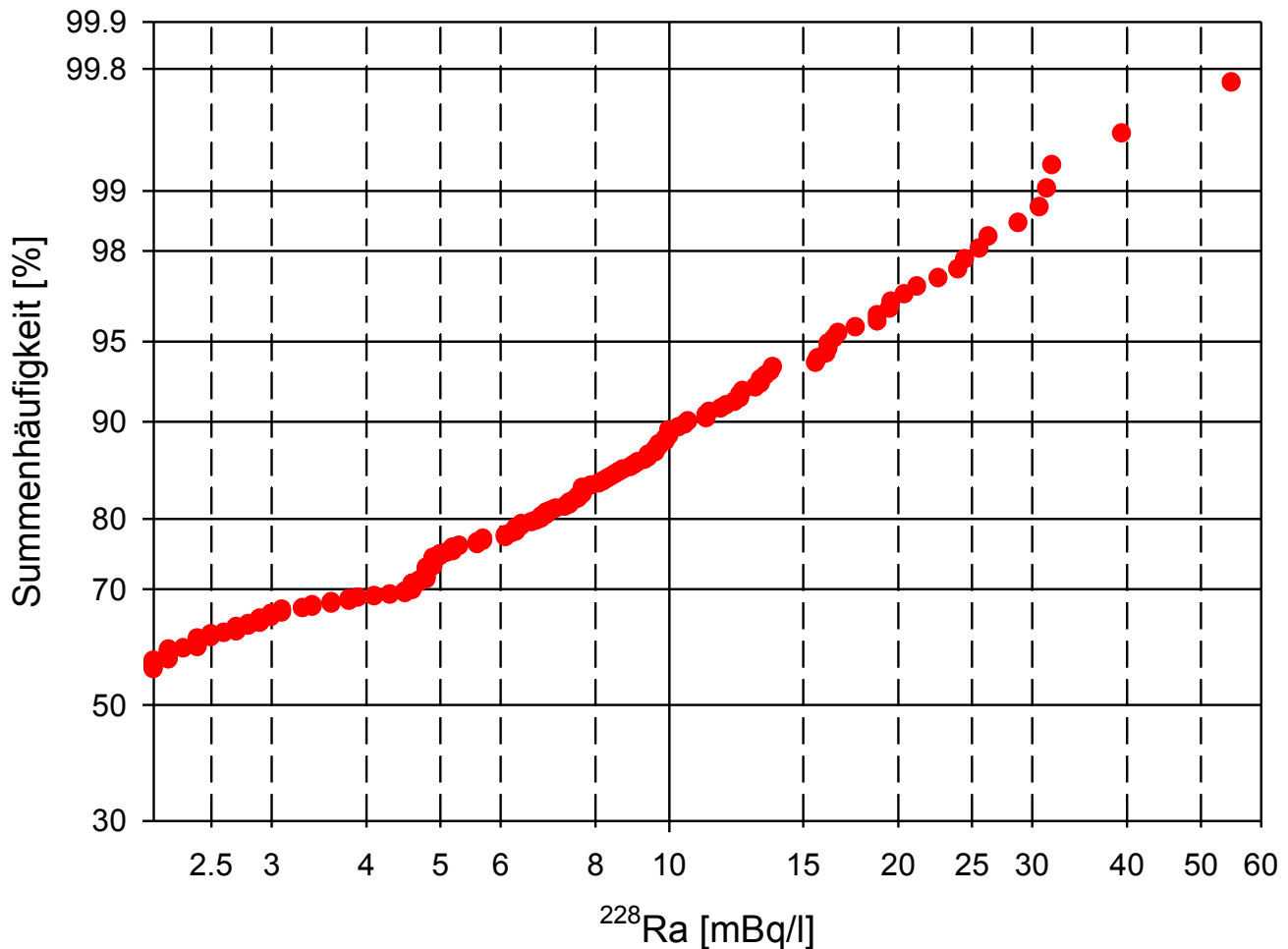


Fig. 10 : Häufigkeitsverteilung der ^{228}Ra -Konzentrationen in Schweizer Trinkwässern. n = 410.
Verwendete Daten : Deflorin 2004, Labor CHYN 2002-2008, NAQUA-Trend 2005, KL-BS 2014-2018. 2-sigma Messunsicherheit ca. 30 %.

Der Median der Verteilung liegt bei etwa 2 mBq/l. Ca. 4 % der Werte liegen oberhalb 20 mBq/l und ein Wert oberhalb 50 mBq/l. Der abgeleitete Referenzwert von 200 mBq/l wird bei keiner der Proben erreicht.

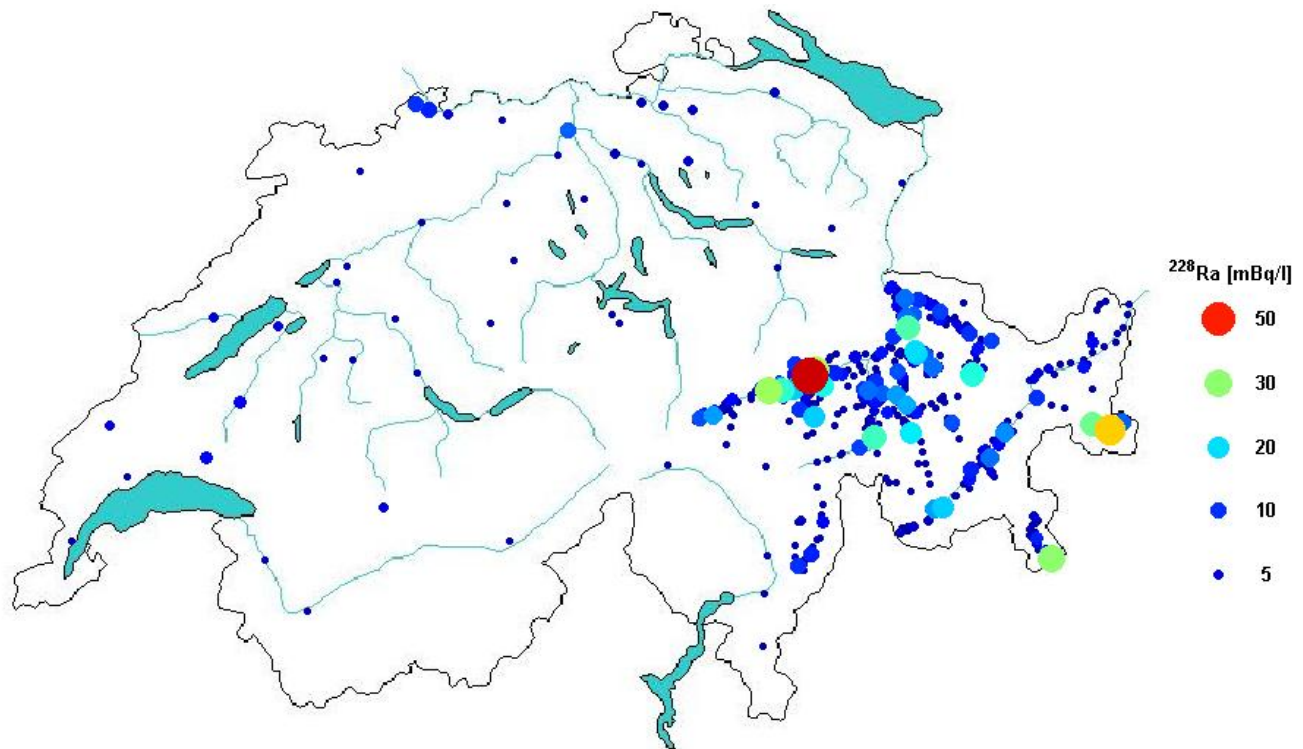


Fig. 11 : Räumliche Verteilung der ^{228}Ra -Konzentrationen in Schweizer Trinkwässern. $n = 410$. Gleicher Datensatz wie für Fig. 10 .

8.5 ^{210}Pb und ^{210}Po

Beim ^{210}Pb und ^{210}Po gibt es kaum Daten mit einer genügend tiefen Nachweisgrenze. Sporadisch und nicht reproduzierbar wurden Werte bis 20 mBq/l gemessen. ^{210}Pb und ^{210}Po sollten eigentlich auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit in pH-neutralen oder leicht alkalischen Wässern nicht in gelöster Form auftauchen. Was der Grund für sporadisch erhöhte Werte ist bleibt unklar. Eine der Möglichkeiten wäre, dass diese Radionuklide an anorganische (Mn- und Fe-Oxyhydride) oder organische Kolloide (extrazelluläres bakterielles Material) angelagert transportiert werden. Bei den Analysen wird aber nur selten zwischen gelöstem und kolloidalem Anteil unterschieden (Carvalho et al. 2017).

9. Zeitliche Variationen

Die bisher vorgestellten Daten sind Momentaufnahmen. Nur für wenige Trinkwässer gibt es Zeitreihen. Da die ^{222}Rn - und die Uran-Konzentration im Gegensatz zu den Konzentrationen der übrigen natürlichen Radionuklide meist über den Nachweisgrenzen liegen wurden einige der Zeitreihen für das ^{222}Rn vs. U ausgewählt. Die Figur 12 zeigt die zeitlichen Variationen für 3 Quelfassungen, 2 Brunnen mit eigenen Quellen und zwei mit Netzwasser gespeisenen Brunnen.

Die zeitlichen Variationen sind beträchtlich, bis zu einem Faktor 10. Hot-spots sollten daher über mindestens ein Jahr regelmässig beprobt werden, bevor irgendwelche Massnahmen ergriffen werden. Die "Ausreisser" beim Netzwasser von Brigerbad-Dorf sind typisch für Netzwasser, da bei lokalem Wassermangel Wasser aus einem anderen Netz zugemischt wird. Das zeigt klar, dass wenn immer möglich direkt an der Quelfassung und nicht im Netz beprobt werden sollte.

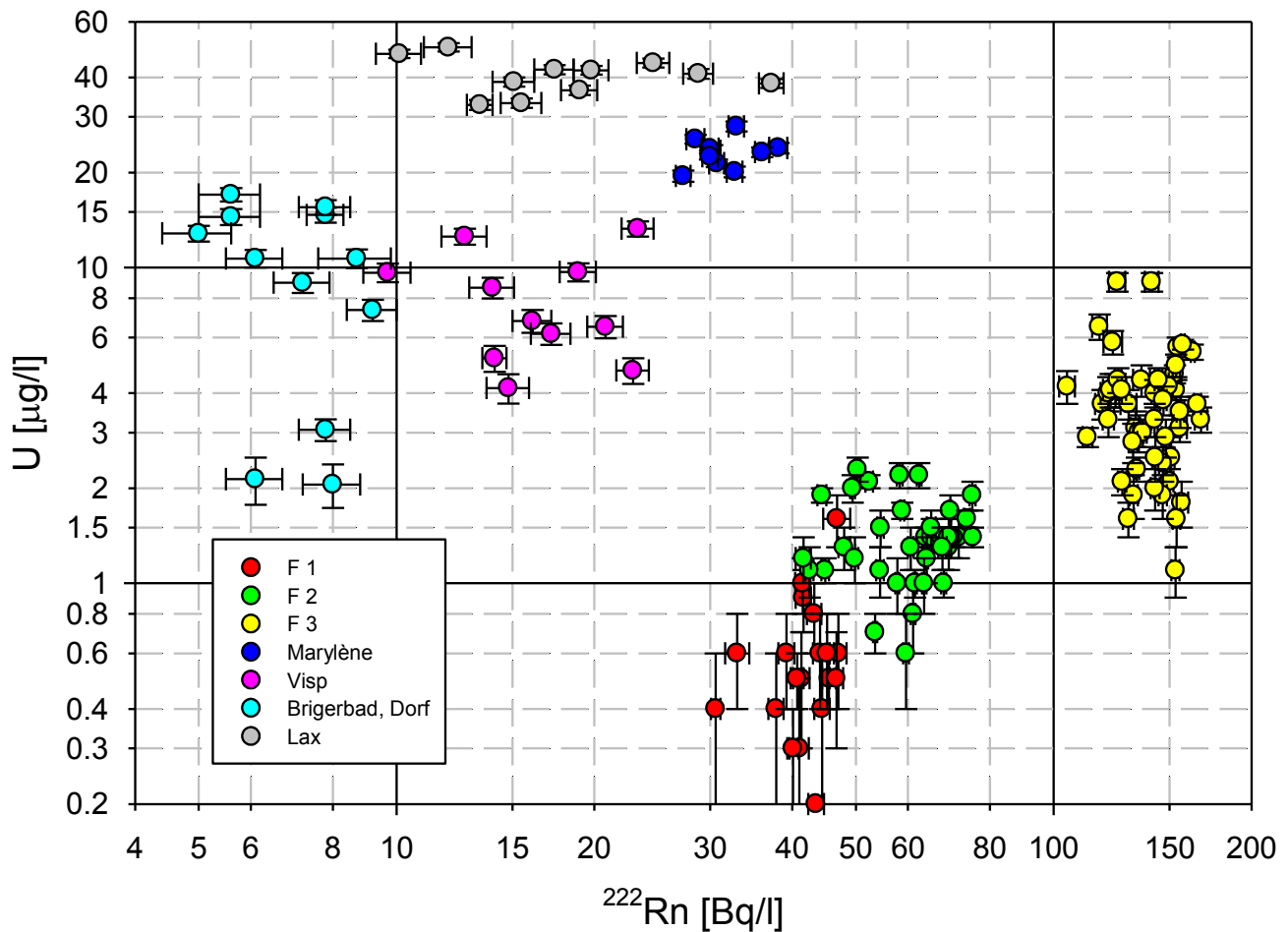


Fig. 12 : Zeitliche Variationen der Radon- und Uran-Werte für Wässer, die während mindestens einem Jahr mehrmals beprobt wurden. Quellen : F1, F2 und F3. Brunnen : Marylène und Lax. Netzwasser : Visp und Brigerbad Dorf. Zeitspanne : F1, F2 und F3, 12 Jahre, Marylène, 5 Jahre, Visp, Brigerbad Dorf, und Lax, 1 Jahr. Verwendte Daten : Labor Nucfilm 2006-2018. Die Fehlerbalken entsprechen 1-sigma Messunsicherheit.

10. Mineralwässer

Seit 2016 gelten für in Verkehr gebrachte Quellwässer die gleichen Anforderungen wie für Trinkwässer (Art. 13 der "Verordnung des EDI über Getränke", EDI 2016).

Ob das generell für alle Flaschenwässer gilt ist nicht ganz klar, aber die Mineralwässer im Handel sind ja auch Quellwässer.

Deshalb wurden verfügbare Daten zu Mineralwässern mit in diesen Bericht aufgenommen. Die Daten sind in Figur 13 zu sehen. Figur 13 a) zeigt die Resultate für die direkt an 42 Quellen im Kanton Graubünden genommenen Proben. Einige dieser Quellwässer sind als Flaschenwässer im Handel. Die meisten dieser Wässer werden nur für Bäder, aber auch für Trinkkuren genutzt.

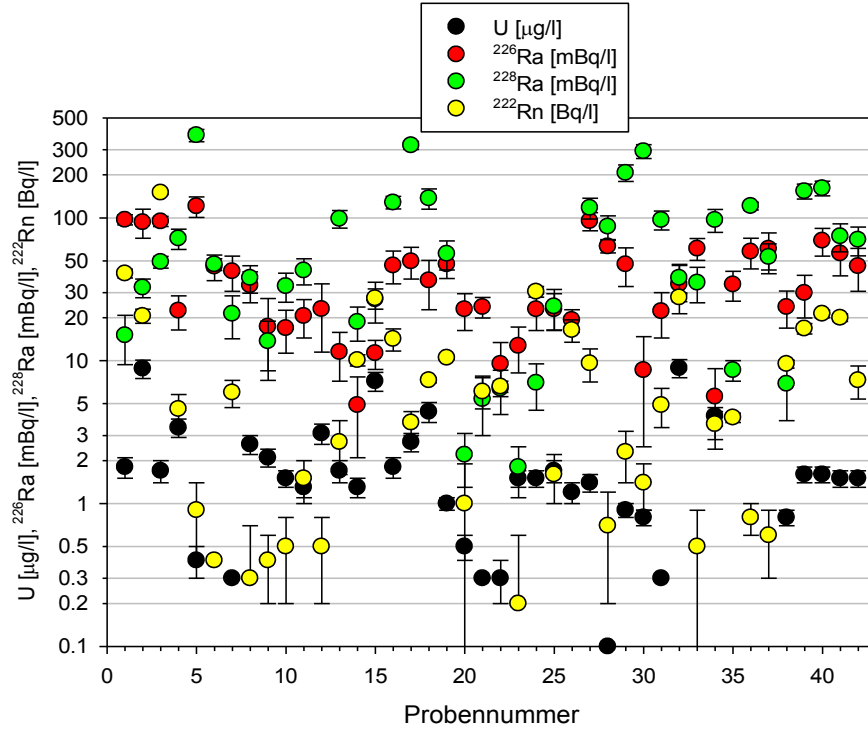
Figur 13 b) zeigt die Resultate der Analysen von Flaschenwässern die in der Zeit zwischen 1990 und 1995 in der Schweiz im Verkauf waren. Uran wurde alphaspektrometrisch bestimmt und für die Darstellung in Figur 13 b) in $\mu\text{g/l}$ umgerechnet.

Die Datensätze sind nicht direkt vergleichbar. Die Proben aus dem Kanton Graubünden wurden direkt an den Quellen genommen, daher sind auch Werte für das ^{222}Rn aufgeführt. Bei den Flaschenwässern wurde das ^{228}Ra nicht gemessen, dafür aber bei den meisten Proben ^{210}Pb und ^{210}Po .

Die meist sauerstoffarmen Mineralwässer weisen gegenüber den Trinkwässern deutlich höhere ^{226}Ra - und ^{228}Ra - Konzentrationen auf. Auf Grund der nur kleinen Anzahl Proben macht die Darstellung der Daten als Häufigkeitsverteilung wenig Sinn.

Figur 14 zeigt aktuelle Messungen des KL-BS für total 102 Mineral- und Tafelwässer.

a)



b)

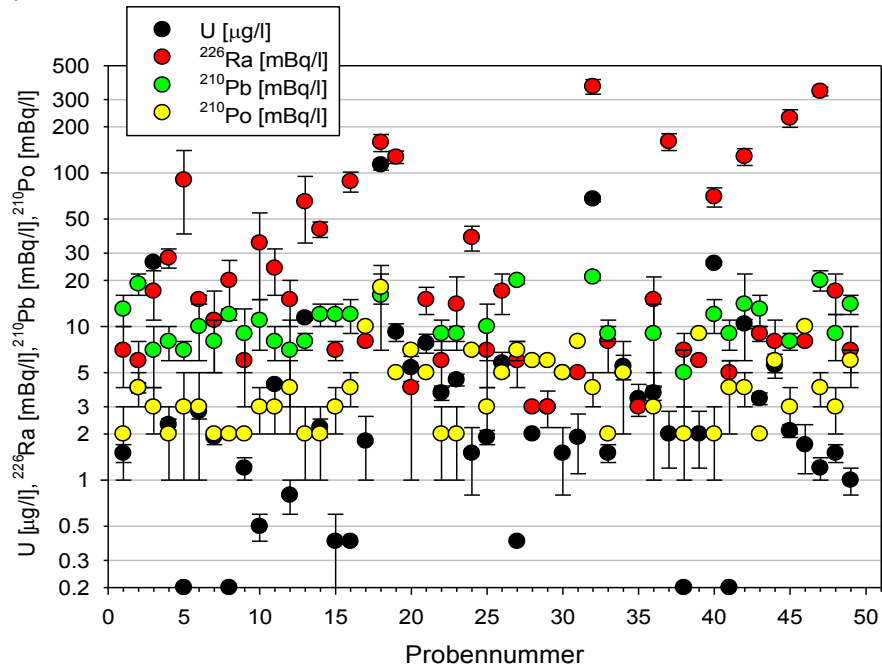


Fig. 13 : a) Mineralwasserquellen im Kanton Graubünden, b) Flaschenwässer im Verkauf in der Schweiz. Proben 1 bis 15 : Schweizer Mineralwässer. Proben 16 bis 49 : importierte Mineralwässer. Verwendte Daten : Aellen et al. LFR-ACL 1995. Die Fehlerbalken entsprechen 1-sigma Messunsicherheit.

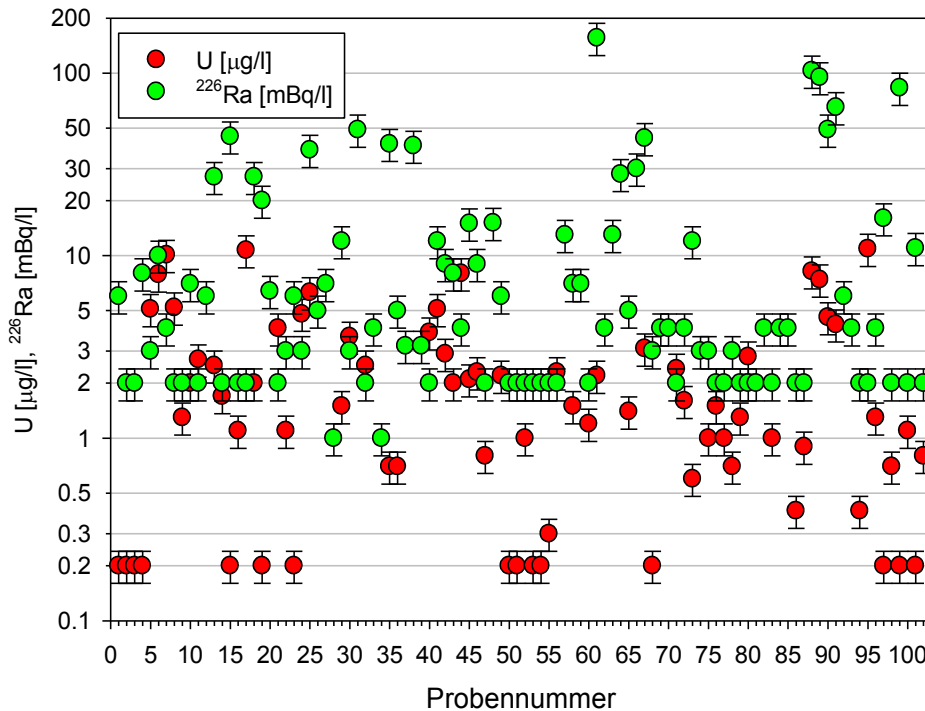


Fig. 14 : Mineralwässer und Tafelwässer im Verkauf in der Schweiz. Proben 1 bis 50 : Schweizer Produkte. Proben 51 bis 102 : importierte Produkte. Verwendte Daten : KL-BS. Die Fehlerbalken entsprechen 1-sigma Messunsicherheit.

11. Korrelationen zwischen den Konzentrationen natürlicher Radionuklide

Bei den Proben, bei denen mehrere der Radionuklide gemessen wurden sind kaum Korrelationen zu erkennen, bestenfalls eine leicht positive Korrelation zwischen ^{222}Rn und Uran. Die aufgrund der Geochemie der natürlichen Radionuklide auch zu erwartende bestenfalls schwache Korrelation bedeutet, dass es nicht möglich ist, aus der Messung des ^{222}Rn oder des Urans auf die Aktivitätskonzentrationen von ^{226}Ra , ^{228}Ra zu schliessen.

Es gibt aber eine deutliche räumliche Korrelation. Gebiete mit hohen ^{222}Rn Konzentrationen weisen generell auch erhöhte Uran- und ^{226}Ra -Konzentrationen auf. Das bedeutet, dass es sinnvoll ist, Quellen innerhalb eines Radius von etwa 10 km um einen hot-spot genauer anzusehen. Hot-spot heisst hier 20 Bq/l für das ^{222}Rn , oder 10 µg/l für das Uran, oder 20 mBq/l für das ^{226}Ra oder 10 mBq/l für das ^{228}Ra . Das entspricht etwa dem 90 %-Wert der Häufigkeitsverteilung.

12. Zusammenfassung der Resultate und Bewertung

12.1 Trinkwasser

^{222}Rn : Median : 7 Bq/l. Ca. 9 % der Werte liegen oberhalb 50 Bq/l und ca. 3 % oberhalb des Richtwertes von 100 Bq/l.

Uran : Median : 0.8 $\mu\text{g/l}$. Ca. 2 % der Werte liegen oberhalb 15 $\mu\text{g/l}$ und ca. 0.4 % oberhalb des Höchstwertes von 30 $\mu\text{g/l}$.

Die 3 % der Proben, die über dem Richtwert für das ^{222}Rn und die 0.4 % die über dem Höchstwert für das Uran liegen sind aber nicht gleichmässig über die ganze Schweiz verteilt (Figuren 5 und 7). Überschreitungen und deutlich erhöhte Werte sind vorwiegend im Wallis, in der Surselva, den Bündner Südtälern, dem Tessin und in einem SW-NO verlaufenden Streifen im westlichen Mittelland zu finden. Auffällig ist auch eine Häufung erhöhter Radonwerte in einem Gebiet zwischen Aarau, Brugg und Laufenburg.

Beim ^{226}Ra und dem ^{228}Ra sind es ebenfalls vorwiegend diese Gebiete, in denen erhöhte Werte gefunden wurden (Figuren 9 und 11). Auffällig sind erhöhte ^{226}Ra -Werte in den Kantonen JU, BS und BL. Für eine klare Aussage für den Rest der Schweiz gibt es aber viel zu wenige Messungen der beiden Nuklide, beim ^{228}Ra fehlen insbesondere Messungen mit einer genügend tiefen Nachweisgrenze.

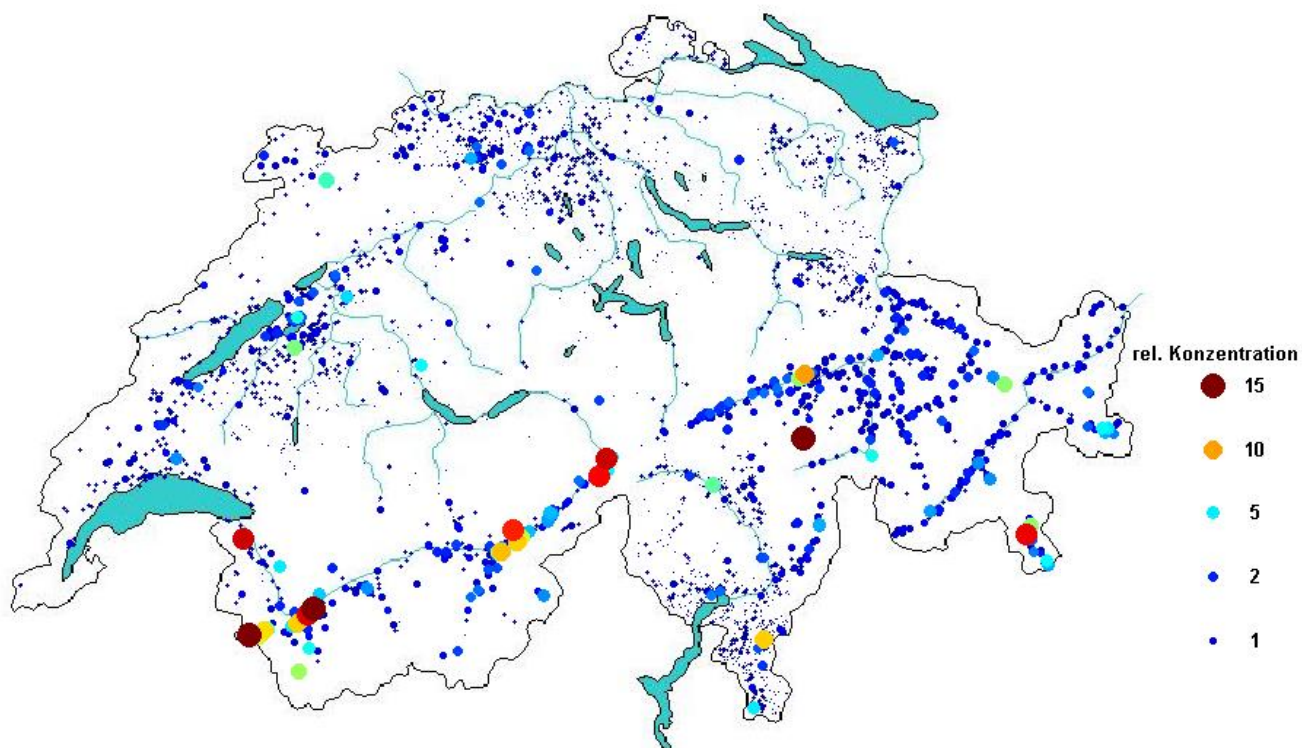
Wenn alle verfügbaren Daten über die Konzentrationen natürlicher Radionuklide im Grundwasser der Schweiz, nicht nur Daten für Trinkwässer genutzt werden ergibt sich ein ziemlich klares Bild der Herkunft erhöhter Konzentrationen natürlicher Radionuklide.

Die mit Abstand höchsten Konzentrationen sind in Gebieten zu finden, in denen die Wässer mit Sedimenten des Permokarbons, insbesondere dem Verrucano oder den stark metamorphen Randzonen der kristallinen Massive in Kontakt waren. Aufgrund der zahlreichen kleineren Uranvererzungen und uranhaltigen Kohlen, die in diesen Gebieten gefunden wurden (Labhart & Rybach 1974, Gilliéron 1988) ist das auch nicht weiter erstaunlich. Das betrifft das Wallis, die Surselva, die Bündner Südtäler und das Tessin.

Die meist sauerstoffarmen Wässer aus dem Dogger können deutlich erhöhte ^{226}Ra Konzentrationen aufweisen. Der als Stauer wirkende Dogger enthält fossiles organisches Material in dem Uran angelagert sein kann. Die anoxischen Verhältnisse begünstigen eine Mobilisierung des Tochterproduktes Radium (Gainon 2008). Das könnte der Grund für die erhöhten Werte in den Kantonen JU, BS und BL sein.

Es gibt keine Hinweise darauf, dass Altlasten aus der Uhrenindustrie für die erhöhten ^{226}Ra Konzentrationen im Trinkwasser in diesen Gebieten verantwortlich sein könnten.

a)



b)

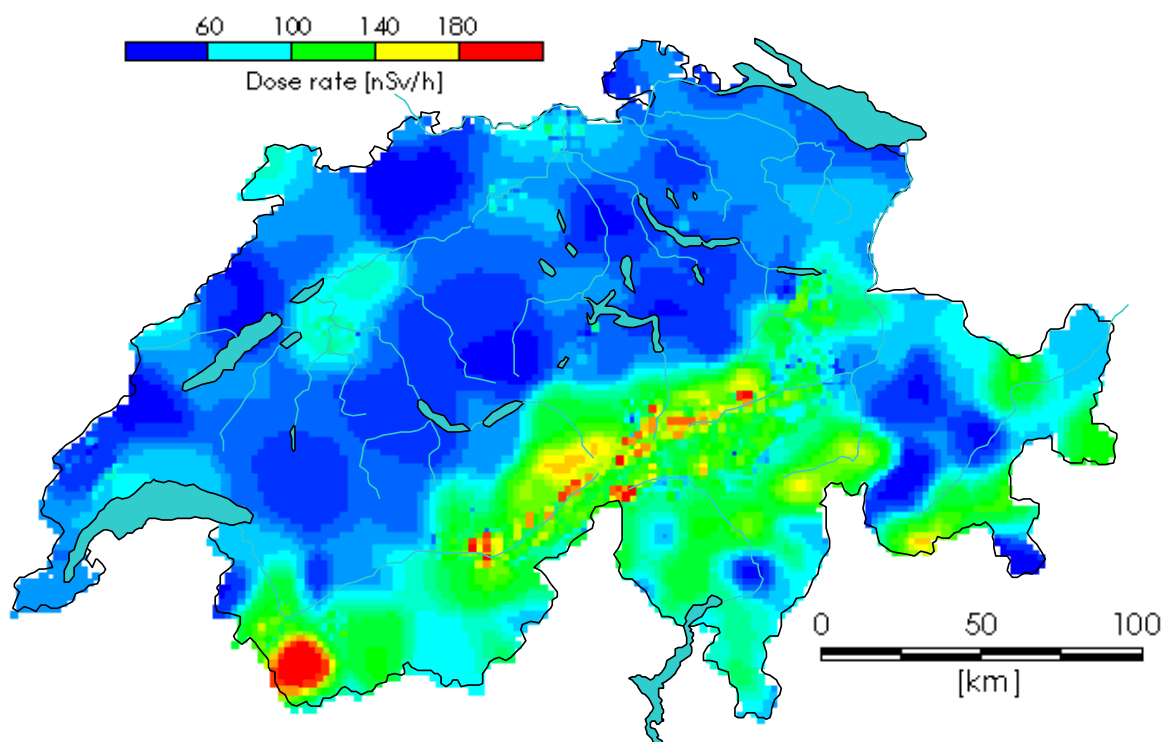


Fig. 15 : a) relative Konzentrationen für ^{222}Rn , U, ^{226}Ra und ^{228}Ra . b) Karte der terrestrischen Dosisleistung (Rybach et al. 1995), hinterlegt mit einer Gewässerkarte.

Wässer aus der Übergangszone zwischen der Unteren Süsswassermolasse (USM) und der Oberen Meeresmolasse (OMM) zeigen häufig erhöhte Uran- und Radonkonzentrationen (Schott & Wiegand 2003, Pregler et al. 2019). Uranhaltige Fossilien und Kohlen belegen eine deutliche Urananreicherung in dieser Übergangszone (Surbeck et al. 2018). Das ist in einem SW-NO verlaufenden Streifen im westlichen Mittelland zu finden.

Die Gebiete mit deutlich erhöhten ^{222}Rn -, U- oder ^{226}Ra -Werten zeigen meist auch deutlich erhöhte Werte bei der terrestrischen Dosisleistung (Fig. 15). Die relative Konzentration in Figur 15 a) wurde für jeden der 5'910 Messwerte folgendermassen berechnet : $^{222}\text{Rn}[\text{Bq/l}]/20$, $\text{U}[\mu\text{g/l}]/10$, $^{226}\text{Ra}[\text{mBq/l}]/20$ und $^{228}\text{Ra}[\text{mBq/l}]/10$. Das entspricht etwa einer Normierung mit dem 90 %-Wert der Häufigkeitsverteilung.

Bei Werten um 5 ist mit einzelnen Überschreitungen der Richtwerte zu rechnen. Bei Werten über 10 sind Überschreitungen sehr wahrscheinlich.

Seit einigen Jahren ist auch bekannt, dass erhöhte Uran-Konzentrationen in Wässern aus drainierten Mooregebieten im Mittelland zu finden sind (Minkowski et al. 2015, Pregler et al. 2019, Surbeck et al. 2018). Hier hat seit der letzten Eiszeit eine Anreicherung des Urans an absterbendem organischem Material statt gefunden. Durch die Drainagen im 19. und 20. Jahrhundert wurde Sauerstoff zugeführt und damit das Uran remobilisiert. Dazu gibt es aber erst für zwei Standorte Untersuchungen, beim Oberlauf des Lyssbaches bei Münchenbuchsee und im Gebiet zwischen dem Mt.Vully und dem Broyekanal.

Interessant sind auch die leicht erhöhten Uranwerte bei als Trinkwasser aufbereitetem Wasser aus dem Genfersee. Der Grund dafür ist, dass die Rhone erhebliche Mengen Uran, vor allem aus dem Unterwallis in den Genfersee transportiert (Dominik et al. 1986).

Gegenüber den geogenen Quellen sind in der Schweiz eventuelle Einträge ins Grundwasser durch uranhaltige Phosphatdünger vernachlässigbar (Surbeck 2014).

12.1.1 Abschätzung der Ingestionsdosis

Nuklid	Perzentile.....				
	50 (Median)	90	99	99.5	Maximum
U [$\mu\text{g/l}$]	0.8	4	23	28	159
→ $\mu\text{Sv/Jahr}$	0.8	4	23	28	159
^{226}Ra [mBq/l]	8	25	65	81	190
→ $\mu\text{Sv/Jahr}$	1.6	5	15	15	38
^{228}Ra [mBq/l]	2	12	32	40	55
→ $\mu\text{Sv/Jahr}$	1	6	16	20	28
^{210}Pb [mBq/l] *)					sporadisch bis 20
→ $\mu\text{Sv/Jahr}$					10

^{210}Po [mBq/l] *)						sporadisch bis 20
→ $\mu\text{Sv/Jahr}$						20
Summe [$\mu\text{Sv/Jahr}$]	3.4	15	54	63	227	(ohne ^{210}Pb , ^{210}Po)

*) Es gibt nur sehr wenige Messwerte mit genügend tiefer Nachweisgrenze.

Da nur für einen Teil der Proben sowohl U- als auch ^{226}Ra - und ^{228}Ra -Daten mit genügend tiefer Nachweisgrenze vorliegen ist die Summenbildung mit Vorsicht zu geniessen.

Für diesen Teil der Proben sind aber keine klaren Korrelationen zwischen U- ^{226}Ra - und ^{228}Ra -Werten gefunden worden. Daher überschätzen die Summen sehr wahrscheinlich die tatsächliche Ingestionsdosis.

Selbst mit dieser Überschätzung und mit der sicher pessimistischen Annahme, dass noch maximal 30 $\mu\text{Sv/Jahr}$ durch ^{210}Pb und ^{210}Po dazukommen, würde bei nur 0.5 % der Proben ihr Konsum zu einer Überschreitung der Richtdosis von 100 $\mu\text{Sv/Jahr}$ führen.

12.2 Mineralwasser

Quellwässer im Kanton Graubünden (Deflorin 2004):

^{222}Rn : der Wert für eine von 42 Proben liegt oberhalb des Richtwertes von 100 Bq/l.

Uran : die Werte für alle Proben liegen unterhalb 10 $\mu\text{g/l}$ (Höchstwert 30 $\mu\text{g/l}$).

^{226}Ra : die Werte liegen unterhalb 200 mBq/l (abgeleiteter Referenzwert 500 mBq/l).

^{228}Ra : bei 4 Proben liegt der Wert oberhalb des abgeleiteten Referenzwertes von 200 mBq/l.

Flaschenwässer :

ältere Proben (Aellen et al. LFR-ACL 1995) :

Uran : zwei von 49 Proben liegen oberhalb des Höchstwertes von 30 $\mu\text{g/l}$.

^{226}Ra : alle Werte liegen unterhalb des abgeleiteten Referenzwertes von 500 mBq/l.

neuere Proben (KL-BS) :

Uran : die Werte für alle 102 Proben liegen unterhalb 20 $\mu\text{g/l}$ (Höchstwert 30 $\mu\text{g/l}$).

^{226}Ra : alle Werte liegen unterhalb des abgeleiteten Referenzwertes von 200 mBq/l.

12.2.1 Abschätzung der Ingestionsdosis

Die Figuren 16 und 17 zeigen die aus den gemessenen Nuklidkonzentrationen berechnete Ingestionsdosis, Die Werte sind möglicherweise um 20 bis 30 $\mu\text{Sv/Jahr}$ zu tief, da nicht alle dosisrelevanten Nuklide gemessen wurden.

Werden diese 20 bis 30 $\mu\text{Sv/Jahr}$ dazu gezählt, liegt die Ingestionsdosis bei den Quellen im Kanton Graubünden bei 7 von 42 Proben über der Richtdosis von 100 $\mu\text{Sv/Jahr}$.

Bei den Flaschenwässern sind es 3 von 124.

Diese Abschätzung gilt aber nur unter der Annahme, dass jemand seinen Trinkwasserbedarf ausschliesslich mit Mineralwasser deckt.

Der durchschnittliche Konsum von Mineralwasser in der Schweiz lag 2018 bei etwas über 100 l/pro Kopf und Jahr, während die Abschätzung der Ingestionsdosis von einem Konsum von 730 l/pro Kopf und Jahr aus geht.

Falls bei der Berechnung der Ingestionsdosis berücksichtigt wird, dass der Konsum nur 100 l/pro Kopf und Jahr beträgt, würden die Ingestionsdosen für alle untersuchten Mineralwässer deutlich unter der Richtdosis von 100 $\mu\text{Sv}/\text{Jahr}$ liegen.

Ob der durchschnittlich viel kleinere Konsum auch bei beim Uran berücksichtigt werden muss ist nicht klar.

Es wird empfohlen, sowohl beim Uran als bei der Ingestionsdosis auf der sicheren Seite zu bleiben und anzunehmen, dass es einzelne Konsumenten gibt, die ihren Trinkwasserbedarf ausschliesslich mit Mineralwasser decken. Die Gleichbehandlung von Trinkwasser und Mineralwasser dürfte beim Art.13 der "Verordnung des EDI über Getränke" (EDI 2016) in diesem Sinn beabsichtigt gewesen sein. Die Gleichbehandlung erleichtert auch den Vollzug.

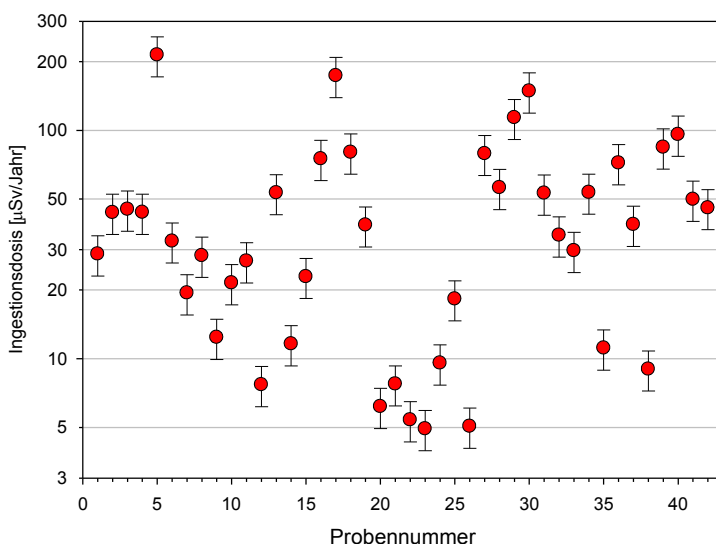


Fig. 16 : Ingestionsdosis für die 42 Mineralwasserquellen aus dem Kanton Graubünden.

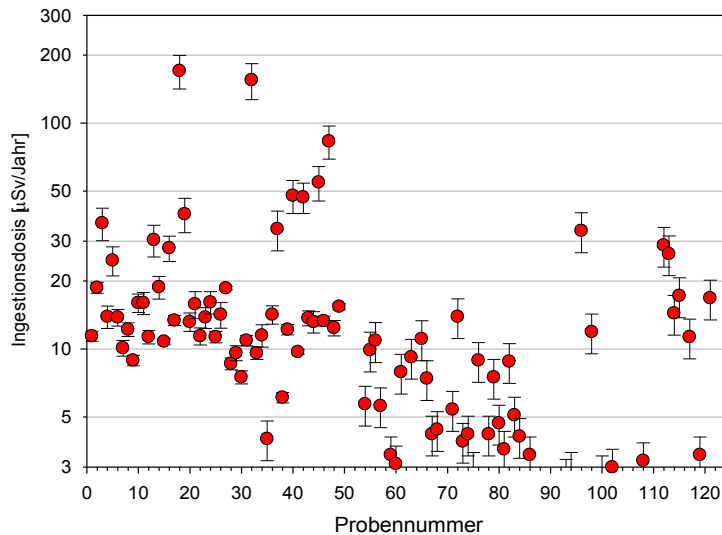


Fig. 17 : Ingestionsdosis für ^{124}I in der Schweiz erhältliche Flaschenwässer.

13. Schlussfolgerung und Empfehlungen

13.1 Trinkwasser

Erhöhte Werte für natürliche Radionuklide im Trinkwasser sind in der Schweiz selten und nur in wenigen Gebieten vorhanden.

Die schweizweit 3 % der Proben, die über dem Richtwert für das ^{222}Rn und die 0.4 % die über dem Höchstwert für das Uran liegen sind nicht gleichmässig über die ganze Schweiz verteilt. Überschreitungen und deutlich erhöhte Werte wurden vorwiegend im Wallis, in der Surselva, den Bündner Südtälern, dem Tessin und in einem SW-NO verlaufenden Streifen im westlichen Mittelland gefunden. Auffällig ist auch eine Häufung erhöhter Radonwerte in einem Gebiet zwischen Aarau, Brugg und Laufenburg.

Beim ^{226}Ra und dem ^{228}Ra sind es ebenfalls vorwiegend diese Gebiete, in denen erhöhte Werte gefunden wurden. Für eine klare Aussage für den Rest der Schweiz gibt es aber viel zu wenige Messungen der beiden Nuklide, beim ^{228}Ra fehlen insbesondere Messungen mit einer genügend tiefen Nachweisgrenze.

Die erhöhten Werte für die natürlichen Radionuklide in den erwähnten Gebieten lassen sich mit der lokalen Geologie weitgehend erklären.

Es gibt keine Hinweise darauf, dass Altlasten aus der Uhrenindustrie für erhöhte ^{226}Ra Konzentrationen oder uranhaltige Phosphatdünger für erhöhte Urankonzentrationen im Trinkwasser verantwortlich sein könnten.

Interessant sind auch die leicht erhöhten Uranwerte bei als Trinkwasser aufbereitetem Wasser aus dem Genfersee. Der Grund dafür ist, dass die Rhone erheblichen Mengen Uran, vor allem aus dem Unterwallis in den Genfersee transportiert.

Es konnten nur sehr wenige Zeitreihen gefunden werden, die aber zeigen, dass die zeitlichen Variationen beträchtlich sind, bis zu einem Faktor 10. Hot-spots sollten daher über mindestens ein Jahr regelmässig beprobt werden, bevor irgendwelche Massnahmen ergriffen werden. Die "Ausreisser" beim Netzwasser von Brigerbad-Dorf sind typisch für Netzwasser, da bei lokalem Wassermangel Wasser aus einem anderen Netz zugemischt wird. Das zeigt klar, dass wenn immer möglich direkt an der Quelfassung und nicht im Netz beprobt werden sollte.

Beim ^{210}Pb und ^{210}Po gibt es kaum Daten mit einer genügend tiefen Nachweisgrenze. Sporadisch und nicht reproduzierbar wurden Werte bis 20 mBq/l gemessen. ^{210}Pb und ^{210}Po sollten eigentlich auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit in pH-neutralen oder leicht alkalischen Wässern nicht in gelöster Form auftauchen. Was der Grund für sporadisch erhöhte Werte ist bleibt unklar. Eine der Möglichkeiten wäre, dass diese Radionuklide an anorganische (Mn- und Fe-Oxyhydride) oder organische Kolloide (extrazelluläres bakterielles Material) angelagert transportiert werden. Bei den Analysen wird aber nur selten zwischen gelöstem und kolloidalem Anteil unterschieden.

Schweizweit wird bei etwa 0.5 % der Proben die Richtdosis von 100 $\mu\text{Sv}/\text{Jahr}$ überschritten. Überschreitungen und deutlich erhöhte Werte beschränken sich auf die erwähnten Gebiete.

Bei den Proben, bei denen mehrere der Radionuklide gemessen wurden sind kaum Korrelationen zu erkennen, bestenfalls eine leicht positive Korrelation zwischen ^{222}Rn und Uran. Die aufgrund der Geochemie der natürlichen Radionuklide auch zu erwartende bestenfalls schwache Korrelation bedeutet, dass es nicht möglich ist, aus der Messung des ^{222}Rn oder des Urans auf die Aktivitätskonzentrationen von ^{226}Ra , ^{228}Ra zu schliessen.

Es gibt aber eine deutliche räumliche Korrelation. Gebiete mit hohen ^{222}Rn Konzentrationen weisen generell auch erhöhte Uran- und ^{226}Ra -Konzentrationen auf. Das bedeutet, dass es sinnvoll ist, Quellen innerhalb eines Radius von etwa 10 km um einen hot-spot genauer anzusehen. Hot-spot heisst hier 20 Bq/l für das ^{222}Rn , oder 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ für das Uran, oder 20 mBq/l für das ^{226}Ra oder 10 mBq/l für das ^{228}Ra . Das entspricht etwa dem 90 %-Wert der Häufigkeitsverteilung.

13.1.1 Ausscheidung der Gebiete

Auch wenn die Datenlage für einige Gebiete der Schweiz (Kantone Bern, Zürich und Thurgau) unbefriedigend ist, machen flächendeckende zusätzliche Messungen wenig Sinn. Die Gebiete mit klarem Risiko für erhöhte Werte sind bekannt :

VS, Surselva, Bündner Südtäler, TI, SW-NO verlaufender Streifen im westlichen Mittelland, nördlicher AG, BS, BL und JU (ohne Karstwasserquellen).

Gebiete mit aufgrund der Geologie potentielltem Risiko, aber schlechter Datenlage sind die westlichen und zentralen Voralpen, das westliche Berner Mittelland, der Berner Jura (ohne Karstwasserquellen), das Emmental, das Entlebuch und der Kanton Glarus.

Bei Karstwasserquellen und bei Trinkwasser, das aus Seewasser aufbereitet wird sind keine weiteren Messungen nötig.

Für die Gebiete mit klarem oder potentielltem Risiko wird empfohlen, aufgrund geologischer Kriterien gezielt nach weiteren hot-spots zu suchen.

Es wurden nur sehr wenige Trinkwässer gefunden, bei denen der Höchstwert für das Uran, eine der abgeleiteten Referenz-Aktivitätskonzentrationen oder sogar die Richtdosis überschritten wurden. Es wird empfohlen, diese Trinkwässer (Quellen oder Trinkwasserfassungen, nicht Netzwässer) mit jährlichen Probenahmen zu überwachen, aber nur wenn sie weiter als Trinkwasser genutzt werden.

Gemäss Anhang 3 der TBDV wird bei der Bestimmung des Richtwertes die Ingestion von ²²²Rn nicht berücksichtigt. Das ist meiner Meinung nach nicht gerechtfertigt, da die berechneten Jahresdosen (siehe Kap. 4) nicht vernachlässigbar sind. Es wird empfohlen, das ²²²Rn künftig bei der Bestimmung der Ingestionsdosis mit zu berücksichtigen.

13.2 Mineralwasser

Seit 2016 gelten für in Verkehr gebrachte Quellwässer die gleichen Anforderungen wie für Trinkwässer (Art. 13 der "Verordnung des EDI über Getränke", EDI 2016).

Ob das generell für alle Flaschenwässer gilt ist nicht ganz klar, aber die Mineralwässer im Handel sind ja auch Quellwässer.

Es wird empfohlen, sowohl beim Uran als bei der Ingestionsdosis auf der sicheren Seite zu bleiben und anzunehmen, dass es einzelne Konsumenten gibt, die ihren Trinkwasserbedarf ausschliesslich mit Mineralwasser decken.

Die Gleichbehandlung von Trinkwasser und Mineralwasser dürfte beim Art.13 der "Verordnung des EDI über Getränke" in diesem Sinn beabsichtigt gewesen sein. Die Gleichbehandlung erleichtert auch den Vollzug.

13.3 Kompetenzzentren

Von den Kantonalen Laboratorien sind die meisten in der Lage Uran im Wasser mittels ICP-MS zu messen. Nur wenige können ^{222}Rn im Wasser messen; an der im Juni 2019 durchgeführten Vergleichsmessung haben sich nur das KL-GR und das KL-BS beteiligt. Einzig das KL-BS ist in der Lage nuklidspezifische Messungen durchzuführen, in Zukunft auch mit einer genügend tiefen Nachweisgrenze für das ^{228}Ra .

Beim Bund ist die Situation nicht viel besser. Das BLV, das ACL und das PSI sind zwar instrumentell gut ausgerüstet, aber nur die Sektion URA des BAG verfügt sowohl über die für natürliche Radionuklide im Wasser nötige Infrastruktur als auch über das Fachwissen für die gezielte Probennahme (geologische Kenntnisse) und für die Interpretation der Messresultate.

Es wird daher empfohlen, dass das KL-BS als Kompetenzzentrum der Kantone vor allem nuklidspezifische Analysen der natürlichen Radionuklide im Wasser durchführt. Für das Uran (chemisch) eventuell zusammen mit dem BLV. Das URA des BAG sollte ergänzend zu den Routinemessungen des KL-BS gezielte Messkampagnen durchführen und neue Messmethoden entwickeln, insbesondere für die schwierig zu messenden Nuklide ^{228}Ra , ^{210}Pb und ^{210}Po . Sowohl das KL-BS als auch das URA verfügen über Fachkräfte mit einer Ausbildung in Geologie, die die Kantone bei der gezielten Probenahme unterstützen können.

Es wäre hilfreich gewesen, wenn sich die Kantonalen Laboratorien offener bei der Verwendung ihrer Daten für eine gesamtschweizerische Übersicht, wie diesen Bericht gezeigt hätten.

13.4 Messmethoden und Nachweisgrenzen

Es wird dringend davon abgeraten Total-Alpha/Total-Beta Messungen zu machen. Sie werden zwar in der EU-Trinkwasser-Richtlinie (Euratom 2013) empfohlen, sind aber seit mehr als 30 Jahren nicht mehr Stand der Technik. Sie berücksichtigen auch nicht, dass das ^{228}Ra zwar ein Betastrahler ist, aber seine Tochterprodukte dosisrelevante Alphastrahler sind.

Ein EU-Ringversuch hat auch gezeigt, dass Total-Alpha/Total-Beta Messungen äussert unzuverlässig sind. Die Resultate waren bis zu einem Faktor 1000 falsch (Jobbágy et al. 2014).

Da keine flächendeckenden zusätzlichen Messungen vorgeschlagen werden, ist es zumutbar, dass alle Analysen nach dem heutigen Stand der Technik durchgeführt werden.

Beim Uran liefert eine nuklidspezifische Messung (Alphaspektrometrie) wesentlich mehr Information als eine chemische Analyse, aber eine chemische Bestimmung mittels ICP-MS ist vertretbar, da der Höchstwert in der TBDVA als Elementkonzentration aufgeführt ist.

^{222}Rn ist relativ leicht mittels Liquid-Scintillation-Counting oder Ausgasen im geschlossenen Kreislauf und anschliessender Messung in der Gasphase zu bestimmen.

^{226}Ra und ^{210}Po sind mit genügend tiefer Nachweisgrenze mit Alphaspektrometrie messbar, ^{210}Pb mit low-level Gammaspektrometrie nach einer Anreicherung an einem Ionentauscher und ^{228}Ra entweder mit low-level Gammaspektrometrie nach der Anreicherung an einem Ionentauscher oder der Nachmessung der selektiv Radium adsorbierenden MnO_2 -Schicht nach einigen Monaten (Aufbau der alphastrahlenden Tochterprodukte, Eikenberg et al. 2001).

Die Nachweisgrenzen sollten so festgelegt werden, dass auch bei der gleichzeitigen Anwesenheit mehrerer Nuklide eine klare Aussage darüber möglich ist, ob der Richtwert für das ^{222}Rn , der Höchstwert für das Uran und die Richtdosis eingehalten werden.

Unter Berücksichtigung des Standes der Technik und um den Aufwand für die Analysen in einem vernünftigen Verhältnis zur möglichen Ingestionsdosis zu halten, werden folgende Nachweisgrenzen vorgeschlagen :

^{222}Rn : 5 Bq/l

Uran chemisch : 1 $\mu\text{g/l}$

Uran alphaspektrometrisch, unter der Annahme, dass das Aktivitätsverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nicht grösser als 1.5 ist:

$^{238}\text{U} + ^{234}\text{U}$: 60 mBq/l $\rightarrow$ 2 $\mu\text{Sv/Jahr}$

^{226}Ra : 30 mBq/l $\rightarrow$ 6 $\mu\text{Sv/Jahr}$

^{228}Ra : 30 mBq/l $\rightarrow$ 15 $\mu\text{Sv/Jahr}$

^{210}Pb : 30 mBq/l $\rightarrow$ 15 $\mu\text{Sv/Jahr}$

^{210}Po : 20 mBq/l $\rightarrow$ 20 $\mu\text{Sv/Jahr}$

Die Ingestionsdosis eines Trinkwassers, das alle diese Aktivitätskonzentrationen von ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb und ^{210}Po gleichzeitig aufweist liegt bei etwa 60 % der Richtdosis von 100 $\mu\text{Sv/Jahr}$.

Es ist aber nicht sinnvoll, bei Routinemessungen eine Bestimmung von ^{210}Pb und ^{210}Po zu verlangen. Die nur sporadisch auftretenden und nicht reproduzierbar erhöhten Werte rechtfertigen den erheblichen Mehraufwand nicht.

Verdankung

Der Autor möchte allen Datenlieferanten für die Zusammenarbeit und Philipp Steinmann ausserdem für die kritische Durchsicht des Berichtes und hilfreiche Verbesserungsvorschläge danken.

Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Gesundheit erstellt (Vertrag Nr. 434.0000-220/1-19.014849, Bestellnummer 0144002717). Für den Inhalt ist nur der Autor verantwortlich.

Literaturverzeichnis

T.C. Aellen, O. Umbricht, W. Goerlich (1993), The analysis of naturally-occurring radionuclides from uranium and thorium decay series in table mineral waters, Science of The Total Environment, Volumes 130–131, 25 March 1993, Pages 253-259

[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(93\)90079-L](https://doi.org/10.1016/0048-9697(93)90079-L)

Anonymisiert publiziert in "Radioaktivität der Umwelt in der Schweiz", Bericht für das Jahr 1991, Kap. B.3.5.A, Bundesamt für Gesundheit, 1992, Bern

BLV 2018. Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV).

<https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20143396/index.html>

BMUB 2017. „Leitfaden zur Untersuchung und Bewertung von radioaktiven Stoffen im Trinkwasser bei der Umsetzung der Trinkwasserverordnung“. Deutsches Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Bonn.

<https://www.bmu.de/download/leitfaden-zur-untersuchung-und-bewertung-von-radioaktiven-stoffen-im-trinkwasser-bei-der-umsetzung-d/>

Böhm 2019, private Mitteilung, Geologiebüro Christian Böhm, Chur

F. Carvalho, S. Fernandes, S. Fesenko, E. Holm, B. Howard, P. Martin, M. Phaneuf, D. Porcelli, G. Pröhl, J. Twining (2017), The environmental behaviour of polonium, Technical reports series No. 484, IAEA, Vienna, 2017

https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:49101132

Dominik, J., & Mangini, A. (1986). High natural content of uranium in the upper Rhone and Lake Geneva (Switzerland). Proc. 3. international symposium on interactions between sediments and water; Geneva (Switzerland); 28-31 Aug 1984, Springer-Verlag New York Inc, ISBN 0-387-96293-X

EDI 2016. Verordnung des EDI über Getränke

<https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20143400/index.html>

Eikenberg, Jost, Tricca, Aude, Vezzu, Guido, Bajo, Sixto, Ruethi, Max, Surbeck, Heinz. (2001). Determination of Ra-228, Ra-226 and Ra-224 in natural water via adsorption on MnO₂-coated discs. Journal of environmental radioactivity. 54. 109-31. 10.1016/S0265-931X(00)00170-3.

Euratom (2013) Richtlinie 2013/51/Euratom des Rates vom 22. Oktober 2013 zur Festlegung von Anforderungen an den Schutz der Gesundheit der Bevölkerung hinsichtlich radioaktiver Stoffe in Wasser für den menschlichen Gebrauch. Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L 296 vom 07.11.2013

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/de/TXT/?uri=CELEX%3A32013L0051>

Gilliéron, F. (1988): Zur Geologie der Uranmineralisationen in den Schweizer Alpen. Mit Karte 1:500'000 der Radioaktivitätsmessungen, radiometrischen Anomalien und Uranvorkommen der Schweizer Alpen von F. Gilliéron & T. P. Labhart. - Beitr. Geol. Schweiz, geotech. Ser. 77.

Haldimann, M. (2012), Vorkommen von Uran in Schweizer Trinkwasser, BAG-Bulletin 12/12, Bundesamt für Gesundheit CH-3003 Bern

ICRP-1993, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR): Sources and Effects of Ionizing Radiation. UNSCEAR 1993 Report to the General Assembly

ICRP, 2012. Compendium of Dose Coefficients based on ICRP Publication 60. ICRP Publication 119. Ann. ICRP 41(Suppl.).

JB CHYN 200X :

Tätigkeitsbericht des Radionuklidlabors des CHYN für das Jahr 200X zuhanden des Bundesamtes für Gesundheit über die gemäss Vertrag „Radionuklide im Wasser“ ausgeführten Arbeiten, Vertrag Nr. 01.001102 / 2.23.01.-221, Heinz Surbeck, CHYN

Jobbágy, V., Merešová, J., Wätjen, U., (2014). Critical remarks on gross alpha/beta activity analysis in drinking waters: conclusions from a European interlaboratory comparison. Appl. Radiat. Isot. 87, 429–434. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.11.073>

Labhart, T.P., Rybach, L. (1974): Granite und Uranvererzungen in der Schweizer Alpen. Geol. Rundschau 63, 135-147

LFR_ACL_1995. Messkampagne des LFR und dem ACL für importierte Mineralwasser (Schwerpunktaktion an der Grenze). Anonymisiert publiziert in “Radioaktivität der Umwelt in der Schweiz”, Bericht für das Jahr 1995, Kap. B.3.8.1, Bundesamt für Gesundheit, 1996, Bern

Claudia Minkowski, Rico Ryser (2015), Urananomalie im Lyssbach, Abschlussbericht, Amt für Wasser und Abfall AWA, Gewässer- und Bodenschutzlabor GBL, Bern.
www.nucfilm.ch/Abschlussbericht_Urananomalie_im_Lyssbach_def.doc.pdf

Payot, R., (1953), Distribution de la Radioactivité en Suisse, Thèse, Uni Neuchâtel 1953.
Publiziert als :
PAYOT, R. & A. JAQUEROD, Distribution de la radioactivité en Suisse, Mémoire de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève 42/3, 1953, 253-320.

Anja Pregler, Heinz Surbeck, Jost Eikenberga, Simon Werthmüller, Sönke Szidatd, Andreas Türlér (2019), Increased uranium concentrations in ground and surface waters of the Swiss Plateau: A result of uranium accumulation and leaching in the Molasse basin and (ancient) wetlands?
Journal of Environmental Radioactivity, Volumes 208–209, November 2019, article106026.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X19303583?via%3Dihub>

Ladislaus Rybach, Georg F. Schwarz, Fausto Medici(1995), Construction of radioelement and dose-rate baseline maps by combining ground and airborne radiometric data, Hauptabteilung für die Sicherheit der Kernanlagen, ETH, 1995
[http://www.gtr.ethz.ch/far/reports/Dose-Rate Baseline Map of Switzerland/gmap96.html](http://www.gtr.ethz.ch/far/reports/Dose-Rate%20Baseline%20Map%20of%20Switzerland/gmap96.html)

Schmidt, F. (2013),
Schwermetalle im Lyssbach – Herkunft und Bedeutung, Bachelorarbeit, ETH Zürich, Dept.

Erdwissenschaften

Schott, B. & Wiegand, J. (2003), Processes of radionuclide enrichment in sediments and ground waters of Mont Vully (Canton Fribourg, Switzerland, *Eclogae geol. Helv.* 96 (2003) 99-107

<http://retro.seals.ch/digbib/view?rid=egh-001:2003:96::732&id=hitlist>

SSK 1995, Bewertung der Strahlenexposition durch Radon im Trinkwasser, Stellungnahme der Strahlenschutzkommission, Verabschiedet in der 134. Sitzung am 7./8. Dezember 1995
Veröffentlicht in: Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission, Band 39

Stalder E, Blanc A, Haldimann M, Dudler V. (2012),
Occurrence of uranium in Swiss drinking water. *Chemosphere* 2012; 86: 672–9.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.022>

StSV, Strahlenschutz-Verordnung

<https://www.admin.ch/opc/de/classified-compilation/20163016/index.html>

Studer Anja (2008), Trace Elements in Miocene Subbituminous Coals from the Swiss Molasse Basin with Special Attention to Uranium and its Mode of Occurrence, Master Thesis, Dept. Earth Sciences, ETH-Zürich

Surbeck, H., (2000). Alpha spectrometry sample preparation using selectively adsorbing thin films. *Appl. Radiat. Isot.* 53, 97–100. [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(00\)00119-6](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(00)00119-6)

Surbeck, H., Deflorin, O., Kloss, O., (2006): Spatial and temporal variations in the uranium series background in Alpine groundwater, In : *Uranium in the Environment, Mining Impact and Consequences*, Merkel, B. & Hasche-Berger, A. (Eds.), Springer, Berlin, ISBN 3-540-28363-3, 831-839

Surbeck, H. (2014), Risikoabschätzung zum Eintrag von Uran aus Düngern ins Grundwasser der Schweiz, in : *Jahresbericht Umweltradioaktivität und Strahlendosen in der Schweiz 2013*, Kap. 4.7., S 82 – 90, Bundesamt für Gesundheit, Bern, 2014

Surbeck, H., Pregler, A., Steinmann, P., Wertmüller, S. (2018),
Uranium accumulation in Swiss Plateau mires, International Conference on Uranium Biogeochemistry, CSF-Monte Verita, Ascona, October 21-26, 2018

Link zu den Folien des Vortrags :

www.nucfilm.ch/Ascona_2018_final_V290918.pdf

Walker, H.-S., 1998, Radon-222 dans les eaux souterraines du canton de Fribourg, *Trav.chim.aliment.hyg* 89, 700-704, (1998).

Travaux CHYN 200X:

{

Deflorin Otmar (2004) *Natürliche Radionuklide in Grundwässern des Kantons Graubünden*, Diss. CHYN

Ducommun Romain (2003) Rejets industriels radioactifs comme source de contamination de l'eau souterraine : exemple de La Chaux-de-Fonds (NE, Suisse). Dipl. CHYN

Gainon François (2003) Etude hydrogéologique de la source radioactive de St-Placidus, Disentis, Canton des Grisons. Dipl. CHYN

Gainon François (2008) : Les isotopes radioactifs de la série de l'uranium-238 (^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{234}U et ^{238}U) dans les eaux thermales de Suisse : sites d'Yverdon-les-Bains, Moiry, Loèche-les-Bains, Saxon, Val d'Illiez, Bad Ragaz, Delémont, Lavey-les-Bains, Brigerbad et Combioula; Thèse CHYN

Granges Myriam (2009), Etude hydrogéologique du système hydrothermal de Saxon, Valais, Dipl. CHYN

Kloos Olivier (2004) Hydrochimie et hydrogéologie des sources thermales de Brigerbad (Valais). Dipl. CHYN

Lettry Yannick (2002) Ressources hydrothermale du bassin d'Aix-en-Provence : nouvelle prospection et application du Radon, du Radium et de l'Uranium à l'étude hydrogéologique. Dipl. CHYN

Mayoraz Joëlle (2004) Le CO_2 dans le sous-sol et dans les eaux de la région de Scuol-Tarasp (Grisons). Dipl. CHYN

Meilhac Caroline (2003) Hydrogeological and geochemical Investigation of the Akrotiri Aquifer, Cyprus. Dipl. CHYN

Milenkovic Ivann (2004) Carte hydrogéologique de bassin d'Aix-en-Provence : une aide à la gestion des ressources en eau thermique. Dipl. CHYN

Risse Vincent (2007), Pollution par une substance radioactive : exemple du tritium dans l'Allaine (Jura, Suiss), Dipl. CHYN

Savoy Ludovic (2002) Caractérisation du temps de transit et de stockage de l'eau dans la zone non saturée des systèmes karstiques. Utilisation des gaz du sol (Radon et CO_2) comme traceurs naturels. Dipl. CHYN

Savoy Ludovic (2007) : Use of natural and artificial reactive tracers to investigate the transfer of solutes in karst systems; PhD thesis CHYN

}