

DEKONTAMINATION EHEMALS FLUORBELASTETER WALDSTANDORTE IM WALLIS*

von Christian Rickli¹, Rainer Schulin², Werner Attinger² und Hannes Flühler²

RÉSUMÉ

Décontamination des sites forestiers touchés par le fluor en Valais

Le but de ce travail a été d'étudier dans la région de Chippis et en des points situés à distances croissantes de la fonderie d'aluminium la décontamination des sols en fluor sept ans après la pose à l'usine de nouveaux filtres d'épuration. Des échantillons de sols forestiers ont été prélevés aux mêmes emplacements qu'en 1981 dans le but de mettre en évidence un éventuel lessivage du fluor. Des aiguilles de pins prélevées aux mêmes endroits ont été analysées.

Nous n'avons pas mis en évidence des différences significatives entre les concentrations en fluor mesurées dans la partie fine des sols en 1988 et celles mesurées avant la mise en place des filtres. En 1979 on trouvait moins de fluor dans la couche supérieure du sol (5 cm) que dans les couches inférieures, preuve d'un transport du fluor à travers la couche d'humus jusque dans l'horizon minéral. En 1988, les teneurs correspondantes ne présentaient pas de différence significative. La concentration en fluor dans l'horizon inférieur est restée approximativement la même, tandis qu'à la surface, elle a augmenté pour atteindre celle mesurée en profondeur.

Les recherches intensives entreprises au «Creux de Chippis» montrent qu'il y eut un lessivage du fluor dans les couches superficielles entre 1981 et 1984, mais, de 1984 à 1988, nous avons constaté un nouvel enrichissement dans ces mêmes couches superficielles. Par contre, la séparation entre le sol contaminé et le sol non contaminé est demeurée inchangée à environ 150 cm de profondeur. On n'a pas pu mettre en évidence une décontamination ni en fonction de la distance du point d'émission, ni lors des recherches plus poussées au «Creux de Chippis».

Les analyses de fluor dans les aiguilles de pins furent poursuivies pour déterminer la charge actuelle en fluorure provenant de l'atmosphère. Selon les analyses de 1987/1988, les teneurs en fluor dans les environs de l'usine étaient encore nettement supé-

*Diese Arbeit ist Teil der Diplomarbeit von Ch. Rickli, ausgeführt am Fachbereich Bodenphysik, Institut für Wald- und Holzforschung, ETH-Zürich, 1988.

¹Fachbereich Forstliches Ingenieurwesen, Institut für Wald- und Holzforschung, ETH-Zentrum - 8092 Zürich.

²Fachbereich Bodenphysik, Institut für Wald- und Holzforschung, ETH-Zentrum - 8092 Zürich.

rieures à celles mesurées dans des régions à l'abri des émissions. Ces concentrations n'étaient cependant qu'environ un tiers de celles de la période 1977/1978. Les analyses du fluor contenu dans les poussières déposées sur les aiguilles de pin ont montré qu'en 1987, au «Creux de Chippis», la part du fluor atmosphérique par rapport au fluor total était d'environ 11%. Ceci démontre que le processus de dépôt de fluor est toujours important. On peut admettre que la contamination des aiguilles et les teneurs en fluor de l'horizon superficiel au sol peuvent être attribuées à cet apport atmosphérique. La question reste toujours ouverte de savoir si une teneur élevée de fluor soluble dans le sol conduit à une absorption plus élevée du fluor par les racines.

Pour interpréter le comportement stationnaire du fluor dans les zones étudiées, deux phénomènes doivent être considérés: Les échanges d'eau et le comportement chimique du fluor dans le sol. Une étude réalisée avec des traceurs (bromures et chlorures) a montré un très fort ralentissement de la pénétration de l'eau vers 150 cm; après leur application en 1982, les traceurs ont atteint rapidement la profondeur de 100 à 150 cm pour ne progresser que de 10 à 30 cm par année depuis lors. Cette infiltration faible de l'eau limite fortement le transport du fluor en profondeur. A ce phénomène s'ajoute la richesse en gypse des sols et donc la présence importante de calcium. Ce calcium forme avec le fluor un fluorure de calcium très peu soluble, ce qui freine considérablement le lessivage du fluor.

Sur le site du «Creux de Chippis» on doit donc s'attendre à un déplacement très lent de la limite entre le sol contaminé et le sol non contaminé. Les résultats des analyses du fluor sur le site du «Creux de Chippis» et sur d'autres sites plus éloignés du point d'émission ne laissent pas escompter une décontamination significative du fluor des couches superficielles. En outre les analyses d'aiguilles de pin prouvent qu'un dépôt de fluor a toujours lieu. On doit donc admettre qu'une décontamination notable de la zone des racines ne doit pas être attendue pour la prochaine décennie. Sur la base de nos recherches, on peut estimer que la période de décontamination va exiger un temps qui sera un multiple de celui de la phase de contamination qui a duré 70 ans.

EINLEITUNG

Die Lebensgrundlagen von Pflanzen und Tieren werden seit Jahrzehnten durch immer mehr Schadstoffe verschiedenster Art beeinträchtigt. Die langjährige Belastung der Vegetation mit Fluor aus den Aluminiumwerken des Kantons Wallis stellt ein Beispiel hierfür dar. In den Jahren 1907 und 1908 wurden im Kanton Wallis die beiden Aluminiumhütten Martigny und Chippis in Betrieb genommen. 1962 nahm das Werk in Steg die Produktion auf. Bereits kurze Zeit nach der Produktionsaufnahme der Fabriken Martigny und Chippis wurden erste Schäden an den umliegenden landwirtschaftlichen Kulturen und am Wald festgestellt. Dies gab im Laufe der Jahre Anlass zu verschiedenen Gutachten und Untersuchungen über den Einfluss von Fluor auf Pflanzen (FLÜHLER *et al.*, 1981). Die Diskussion über die Fluorschäden nahm in der Öffentlichkeit immer breiteren Raum ein, bis in den 70-er Jahren vom «Walliser Fluorkrieg» die Rede war.

Der besorgniserregende Zustand der Föhrenwälder im Rhonetal veranlasste die Eidgenössische Anstalt für das forstliche Versuchswesen (EAFV), Birmensdorf, im Oktober 1976 in Zusammenarbeit mit dem kantonalen Forstdienst eine umfassende Untersuchung zu diesem Thema in Angriff zu nehmen. Dabei wurden unter anderem Ausmass und Verteilung der Kontamination des Bodens mit Fluor untersucht (POLOMSKI *et al.*, 1981). Nachdem der Kanton Wallis im Herbst 1979 neue Grenzwerte für Fluoremissionen (1,5 kg F/t Al) festgelegt hatte, wurden im Aluminiumwerk Chippis 1981 wirkungsvollere Filteranlagen in Betrieb genommen. Die Deposition von Fluor verringerte sich daraufhin erheblich. In den folgenden Jahren war eine deutliche Verbesserung der Vitalität vieler zuvor geschwächter Föhrenbestockungen zu beobachten. Übrig blieb die Frage nach dem Verhalten der im Boden während Jahrzehnten angereicherten Fluormenge.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde - sieben Jahre nach dem Einbau der neuen Filteranlagen - der Stand der Dekontamination untersucht. Durch den Vergleich mit Ergebnissen früherer Untersuchungen sollte insbesondere abgeklärt werden, ob eine Auswaschung von Fluor in Waldböden in verschiedener Entfernung zur Aluminiumhütte nachweisbar ist. Hierzu wurden im Frühjahr 1988 an mehreren Standorten, die bereits anlässlich der Untersuchungen von POLOMSKI *et al.* (1981) beprobt worden waren, Bodenproben zur Bestimmung des Gehaltes an wasserlöslichen Fluor- Verbindungen entnommen. An den gleichen Standorten wurden zudem Nadelproben von Waldföhren genommen.

Herkunft und Ausmass der Fluoremissionen im Untersuchungsgebiet

Quelle der Walliser Fluoremissionen ist die Aluminiumverhüttung. Aluminium wird durch Elektrolyse aus geschmolzener Tonerde (Al_2O_3) gewonnen. Um den hohen Schmelzpunkt (reines Al_2O_3 : 2050 °C) zu senken, wird der Tonerde ein Gemisch von Salzen zugegeben, das sich vorwiegend aus Fluoridverbindungen zusammensetzt, in der Hauptsache Kryolith (Na_3AlF_6) und etwas Aluminiumfluorid (AlF_3). Dadurch kann die Betriebstemperatur für die Schmelzflusselektrolyse auf 950-980 °C herabgesetzt werden. Bei der Elektrolyse wird der Sauerstoff der Tonerde mit dem Kohlenstoff der Anode zu CO und CO_2 umgesetzt. Diese Ofenabgase reichern sich bei dem Durchgang durch die Schmelze mit $NaAlF_4$ an, das sich beim Abkühlen unter Bildung von staub- und gasförmigen Fluoriden zersetzt (Schweizerische Aluminium AG Chippis/Zürich, 1977).

Die Hallenabluft, die durch Filteranlagen nicht vollständig von fluorhaltigen Gasen und Staubteilchen befreit werden kann, macht den grössten

Anteil der Emission aus. Man kann drei mögliche Formen von Fluoremissionen unterscheiden: (1) gasförmige Fluoride; (2) staubförmige Fluoride; (3) gasförmige Fluoride, welche an Staubteilchen adsorbiert sind. In der Nähe einer Aluminiumfabrik in den USA wurden 13% freie, gasförmige Fluoride, 64% staubförmige Fluoride und 23% gasförmige, an Staub gebundene Fluoride gemessen (Israel, 1974). Die Anreicherung von Fluor im Boden erfolgt vor allem durch Trockendeposition, Auswaschung aus der Atmosphäre und durch Zersetzung von F-kontaminiertem Pflanzenmaterial in der Streuschicht (POLOMSKI *et al.*, 1982).

Das Ausmass der kumulierten Fluor-Emission seit der Produktionsaufnahme der Walliser Aluminiumhütten kann nicht mehr genau ermittelt werden. Schätzungsweise wurden im Zeitraum von 1908 bis 1981 etwa 5.5 kg F pro Tonne produziertes Aluminium ermittelt, was eine totale Flächenbelastung in dem durch meteorologische Abgrenzung in Frage kommenden Raum von ca. 420 kg F/ha ergibt (POLOMSKI *et al.*, 1981; FERLIN *et al.*, 1982). Nach 1981 ging der Ausstoss infolge der neuen, effizienteren Filteranlagen deutlich zurück. 1983 ermittelten FLÜHLER *et al.* (1985) für die laufende Deposition einen Wert von 0.2 g F pro m² und Jahr, was ungefähr 2% des Betrages von 12 g F pro m² und Jahr vor dem Filtereinbau entspricht.

UNTERSUCHUNGSSTANDORTE UND -METHODEN

An insgesamt sechs Standorten im Raum Sierre/Leuk wurden in unterschiedlichen Entfernungen (zwischen 0.5 und 8.8 km) zum Aluminiumwerk Chippis Boden- und Nadelproben entnommen (Tabelle 1). Das Klima dieses Raumes zeichnet sich durch kontinentalen Charakter aus. Das von der nahegelegenen Wetterstation Sion gemessene langjährige Niederschlagsmittel beträgt 575 mm pro Jahr. Die Temperatur liegt im Jahresmittel bei 8.5 °C; das Monatsmittel beträgt im Januar 1.6 °C und im Juli 18.1 °C. Der Standort «Satellitenbodenstation» liegt auf einer Höhe von 960 müM.; die übrigen Standorte befinden sich in der Ebene des Rhonetales auf 550 bis 600 müM. Bei den untersuchten Böden handelt es sich vor allem um Rendzinen und Kalkbraunerden. Sie befinden sich unter ehemals bewaldeten, heute zum Teil waldfreien oder verbuschten Flächen.

Standort	Koordination	Distanz	Bodentyp (Humusform)
1) Chippis-Hang	608 800/125 900	0,5 km	Kalkbraunerde (Moder)
2) Creux de Chippis	609 400/126 300	1,2 km	Mischgessteins- rohboden (Mull)
3) TCS-Camping	609 200/127 000	1,6 km	Rendzina (Moder)
4) Pfyngut	613 000/127 800	5,1 km	Kalkbraunerde (Mull)
5) Rottensand	613 700/129 100	6,1 km	Auenboden (Mull)
6) Satelliten- bodenstation	615 800/129 800	8,8 km	Rendzina ([Mull]- Moder)

Tabelle 1. Übersichtstabelle der Probenentnahmeorte: Koordinaten aus der Landeskarte 1:25.000 (Blatt 1287 Sierre), Distanz zum Aluminiumwerk Chippis, Bodentyp und Humusform.

Am Standort «Creux de Chippis» wurden in drei Wiederholungen mit einem horizontalen Abstand von je ca. 4 m bis in 5 m Tiefe alle 10 cm eine Bodenprobe entnommen. An den übrigen 5 Standorten wurden an je zwei wenige Meter auseinanderliegenden Stellen eine Bodenprobe aus einer Tiefe von 0-10 cm und eine Bodenprobe aus einer Tiefe von 10-30 cm entnommen. Die Bestimmung des wasserlöslichen Fluorgehaltes der Bodenproben erfolgte an der Feinerde-Fraktion mit einem Korndurchmesser < 1 mm. Zur Beschreibung einer anthropogenen Anreicherung eignet sich der wasserlösliche Fluoranteil im Boden besser als der Gesamtfluorgehalt, da letzterer in erster Linie durch den natürlichen Fluorgehalt der Mineralien bestimmt wird (POLOMSKI *et al.*, 1981).

Auf allen Untersuchungsflächen wurden in der unmittelbaren Umgebung der Bodenprofile zusätzlich Nadeln von Waldföhren (Nadeljahrgang 1987) geerntet und auf ihren Totalgehalt an Fluor analysiert. Die Fluorgehalte der Nadelproben von Standort «Chippis-Hang» stammen von den dort 1983 gepflanzten Föhrenklonen (Th, Keller, EAFV, unveröffentlichte Daten). Alle hier zitierten Fluoranalysen wurden an der EAFV nach der von Kronberger und Halbwachs beschriebenen Methode mit einer ionenspezifischen Orionelektrode nach Veraschung im Schönigerkolben (KRONBERGER und HALBWACHS, 1974, zit. nach FLUHLER *et al.*, 1981) durchgeführt.

RESULTATE

Bodenproben in unterschiedlicher Entfernung zur Emissionsquelle

In der Abbildung 1 sind die Ergebnisse der Untersuchungen aus dem Jahre 1979 (POLOMSKI *et al.*, 1981) den 1988 ermittelten Werten gegenübergestellt. In Abbildung 1a ist der Durchschnitt der Fluorgehalte in den Bodentiefen 0 - 5 cm und 10 - 30 cm dargestellt. Die Ergebnisse von 1988 zeigen eine ebenso deutliche Abhängigkeit des Fluorgehaltes in der Feinerde des Oberbodens

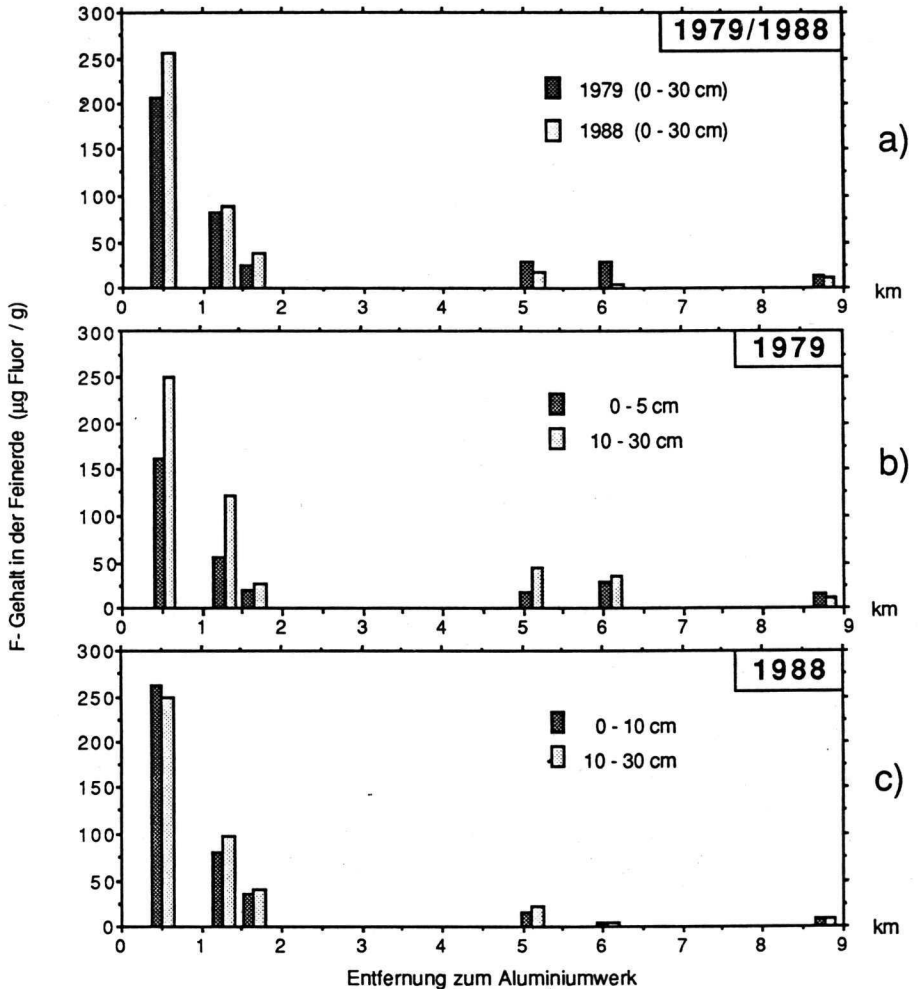


Abbildung 1. Fluorgehalte in der Feinerde in Abhängigkeit von der Entfernung zur Aluminiumhütte (Entwicklung 1979/1988; verschiedene Entnahmetiefen)

(0—30) von der Entfernung zur Aluminiumhütte, wie dies bereits 1979 festgestellt worden war. Der wasserlösliche Fluoranteil sinkt 1988 mit zunehmender Distanz (0,5 - 8,8 km) um das etwa 30-fache. Bis zu einer Entfernung von 2 km von der Emissionsquelle liegen die Werte von 1988 etwas über den Ergebnissen aus dem Jahre 1979, mit grösserer Entfernung jedoch leicht darunter. Die Zunahme des Fluorgehaltes der werknahen Standorte ist hauptsächlich auf eine Zunahme des Fluorgehaltes in der obersten Bodenschicht (0 - 10 cm) zurückzuführen (vgl. Abbildung 1b und 1c). Der Grund für den tiefen Wert am Standort «Rottensand» ist vermutlich in einer Rhone-Überschwemmung im Jahre 1987 zu suchen, durch die wasserlösliches Fluor aus dem Boden ausgewaschen wurde. Der Gehalt an wasserlöslichem Fluor hat sich ansonsten im Oberboden (0 - 30 cm) der betrachteten Standorte während der vergangenen 9 Jahre nicht nachweisbar verringert. Eine Abnahme des Fluorgehaltes im Oberboden setzt voraus, dass die Dekontamination in der Zeit zwischen 1981 und 1988 grösser als die Anreicherung während dieser zwei Jahre gewesen wäre. Eine geringere Dekontamination ist durch den Vergleich der F-Gehalte von 1979 und 1988 nicht nachweisbar.

Abbildung 1b zeigt die gemittelten Konzentrationen (zwei Wiederholungen pro Standort) von wasserlöslichem Fluor in den Bodentiefen 0 - 5 bzw. 10 - 30 cm im Jahre 1979; Abbildung 1c stellt die Konzentrationen zum Zeitpunkt der letzten Probenentnahme 1988 dar. Auffallend ist die Tatsache, dass 1979 in der Tiefe 10 - 30 cm mehr Fluor nachgewiesen werden konnte als an der Bodenoberfläche. Eine derartige Differenz, die auf eine Auswaschung von Fluor aus dem Humushorizont in den Mineralerdehorizont hindeutet, ist für 1988 nicht mehr in diesem Ausmass festzustellen.

Ermittlung des Fluorgehaltes am Standort «Creux de Chippis»

Abbildung 2 stellt die Tiefenverteilung des mit Wasser extrahierbaren Fluors dar, die 1981, 1984 (FLÜHLER *et al.*, 1985) und 1988 am Standort «Creux de Chippis» gefunden wurde. Die Werte von 1988 sind Mittelwerte der Bodenproben entsprechender Tiefe der drei parallelen Entnahmeprofile. 1984 wurden bis in eine Tiefe von 20 - 30 cm gegenüber 1981 deutlich geringere Fluor-Konzentrationen festgestellt. Da in Tiefen über 30 cm die Konzentrationen von 1984 über diejenigen von 1981 lagen, wurde angenommen, dass Fluor aus dem Oberboden in tiefere Schichten eingewaschen wurde.

1988 wurde im Unterschied zu 1984 wieder deutlich mehr wasserlösliches Fluor im Oberboden (10 - 30 cm), in Tiefen zwischen 40 und 130 cm jedoch weniger festgestellt. Die Verteilung ist insgesamt wieder mehr mit derjenigen

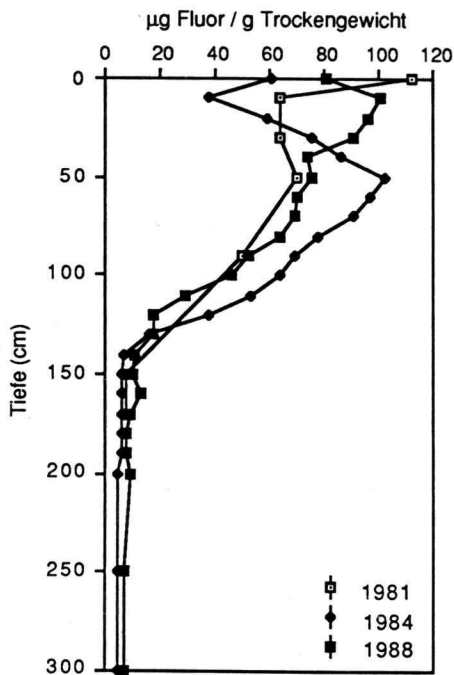


Abbildung 2. Verteilung des wasserlöslichen Fluorgehaltes in der Feinerde (1981, 84 und 88)

von 1981 vergleichbar. Die im Oberboden festgestellte Zunahme des Fluorgehaltes am Standort «Creux de Chippis» wurde, wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, tendenzmässig auch an den anderen emissionsnahen Standorten beobachtet (vgl. Abbildung 1a). Die untere Grenze der Kontamination veränderte sich im Laufe des gesamten Beobachtungszeitraumes von 7 Jahren nicht wesentlich. Der Fluorgehalt von ungefähr 6 - 8 µg F/g Feinerde im unkontaminierten Bodenraum unter 150 cm Tiefe blieb bei allen Untersuchungen gleich und dürfte dem natürlichen Gehalt im Untergrund dieses Bodens entsprechen. Die gesamte, über das Bodenprofil aufaddierte wasserlösliche Fluormenge veränderte sich zwischen der ersten und der letzten Untersuchungsreihe nur unbedeutend. Die Ergebnisse von

1988 geben also keine Anzeichen für eine Auswaschung von Fluor aus dem Oberboden des untersuchten Standortes.

Die im Oberboden im Vergleich zu 1984 erhöhten Fluorkonzentrationen von 1988 stellen einen unerwarteten Befund dar. Vier Erklärungsmöglichkeiten können hierfür angeführt werden:

- 1) Es handelt sich um das Zufallsergebnis einer kleinen Stichprobe.
- 2) Fluor wurde durch kapillaren Aufstieg aus dem Unterboden in den Oberboden zurücktransportiert.
- 3) Das Fluor wurde via Wurzelwasseraufnahme und Exsudation, Laubfall oder Rhizodeposition umverteilt.
- 4) Die erhöhten Fluorgehalte sind auf Deposition aus der Atmosphäre zurückzuführen.

Gegen die erste Erklärung spricht vor allem das einheitliche Muster der Fluoranreicherung an den verschiedenen Standorten (vgl. Abb. 1). Die zufällige Streuung zwischen den Messwerten der drei Linien des Profils «Chippis» liegt zwischen 15 und 20% der Messwerte. Darin ist neben der durch räumliche Variabilität bedingten Streuung auch der Messfehler enthal-

ten. Die Unterschiede zwischen den 1979 und 1988 gemessenen Konzentrationen liegen teilweise deutlich darüber.

Auch die zweite Hypothese kann zurückgewiesen werden. Am Standort «Creux de Chippis» wurde in der Periode von 1982 bis 1988 die Wasser-sickerung durch Markierstoffe verfolgt. Die Ergebnisse dieses Experiments zeigen, dass kapillarer Aufstieg allenfalls im Sommer 1984, nicht aber zwischen den Beprobungen im Herbst 1984 und im Frühling 1988 stattfand (RICKLI, 1988).

Für die dritte Hypothese spricht, dass eine gewisse Umverteilung von Ionen durch die Vegetation in bezug auf die im erwähnten Markierstoffexperiment verwendeten Anionen Chlorid und Bromid tatsächlich festgestellt wurde und daher auch für Fluorid nicht ausgeschlossen werden kann. Allerdings übersteigt die beobachtete Fluorakkumulation den unter pflanzenphysiologisch realistischen Annahmen möglichen «Pumpeffekt» der Vegetation um mindestens eine Grössenordnung. Der Wasserfluss in den Wurzeln müsste andernfalls ein Mehrfaches des oberirdischen Transpirationsstromes betragen.

Am wahrscheinlichsten ist die vierte Hypothese, wonach der Grossteil der beobachteten Neu-Akkumulation im Oberboden auf die aktuelle atmosphärische Fluor-Deposition während des Beobachtungszeitraumes zurückzuführen ist. Hierfür sprechen insbesondere auch die Ergebnisse der Nadelanalysen, die im folgenden Abschnitt dargestellt werden.

Nadelproben in unterschiedlicher Entfernung zur Emissionsquelle

In der Abbildung 3 werden die Ergebnisse der Analyse von Waldföhrennadeln auf ihren Totalgehalt an Fluor von 1987/88 mit jenen von Untersuchungen an der EAFV in den Jahren 1977/78 (unveröffentlicht) verglichen. Die Nadeln des Nadeljahrganges 1987, die Mitte Mai 1988 gesammelt wurden, waren zum Zeitpunkt der Ernte 13 Monate alt. Jeder Wert repräsentiert den Mittelwert aus den zwei bis drei Proben eines Standortes. Die Streuung solcher Werte liegt an diesen Standorten in der Grössenordnung von 20% des Mittelwertes (FLÜHLER *et al.*, 1981).

Sowohl 1977 wie 1988 ist eine deutliche Abhängigkeit des Fluorgehaltes der Nadeln von der Entfernung zur Emissionsquelle zu bemerken. Diese Abhängigkeit ist mit derjenigen der Bodenproben sehr gut vergleichbar. Die Fluorgehalte der 1988 entnommenen Nadelproben liegen aber deutlich unter jenen der 1977-er Nadeln; sie enthalten nur ungefähr einen Drittel der damals gemessenen Fluorgehalte. In der Nähe der Aluminiumhütte Chippis liegen die 1987/88 analysierten F- Gehalte von bis zu 160 µg F/g Trockensubstanz

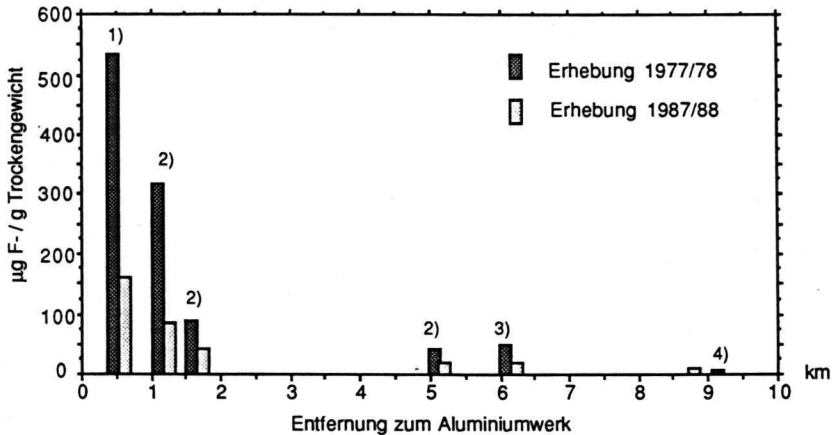


Abbildung 3. Abhängigkeit des Fluorgehaltes in Nadeln von Waldhöhen von der Distanz zur Emissionsquelle.

1) Nadeljahrgang 76, Ernte am 23.6.77 2) Nadelj. 77, Ernte am 30.3.78 3) Nadelj. 76, Ernte am 17.6.77 Nadelj. 76 und 77, Ernte am 25.11.77 (Mischprobe)

jedoch immer noch wesentlich über den natürlicherweise zu erwartenden Fluorgehalten einjähriger Föhrennadeln, welche in der Regel unter 5 - 10 µg F/g Trockensubstanz aufweisen (FLÜHLER *et al.*, 1981). Nur die Werte des Standortes «Satellitenbodenstation» (8,8 km vom Werk entfernt) bewegen sich im Bereich von natürlichen Fluorgehalten.

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die 1988 ermittelten Fluorkonzentrationen in der Feinerde von Böden in verschiedener Distanz zum Aluminiumwerk Chippis unterscheiden sich nicht wesentlich von den Ergebnissen der vor dem Filtereinbau durchgeführten Untersuchung. Während 1979 in den obersten 5 cm Boden gegenüber tieferen Schichten weniger Fluor nachgewiesen wurde, was eine Verlagerung von Fluor aus dem Humus- in den Mineralerdehorizont andeutete, bestand 1988 zwischen dem Fluorgehalt der Ober- und des Unterbodens an den gleichen Standorten kein eindeutiger Unterschied mehr. Der F-Gehalt ist dabei im Unterboden annähernd gleich geblieben, während er im Oberboden auf das Niveau des Unterbodens angestiegen ist.

Die intensivere Untersuchung des Standortes «Creux de Chippis» im Zeitraum von 1981 bis 1988 zeigt, dass zwischen 1981 und 1984 eine Auswaschung von Fluor aus dem Oberboden statt fand, danach bis 1988 in der

ehemaligen Auswaschungszone jedoch wieder eine deutliche Anreicherung. Im Gegensatz dazu befand sich der Übergang zwischen kontaminiertem und unkontaminierten Boden im Untersuchungszeitraum unverändert in einer Tiefe von ungefähr 150 cm. Eine Dekontamination konnte weder anhand der Bodenuntersuchungen in verschiedener Distanz zum Emitent noch anhand des intensiver untersuchten Standortes «Creux de Chippis» festgestellt werden.

Die Untersuchung von Föhrennadeln auf ihren Fluorgehalt wurde unter anderem mit dem Ziel durchgeführt, die aktuelle Belastung des Bodens mit Fluoriden aus der Atmosphäre zu überprüfen. Gemäss den Analysen von 1987/88 lagen die Fluorkonzentrationen in Werknähe noch immer deutlich über den natürlichen Fluorgehalten immissionsfreier Gebiete. Sie machen aber nur ungefähr einen Drittel der 1977/78 nachgewiesenen Werte aus. Am Standort «Chippis-Hang» wurde anhand von Abwaschversuchen der Anteil der an den Nadeloberflächen haftenden und aus der Luft stammenden, fluorhaltigen Stäube am Gesamtfluorgehalt gemessen. Er betrug im Spätherbst 1987 11% (Th. KELLER, EAFV; unveröffentlichte Daten). Daraus ist zu schliessen, dass die laufende Fluordeposition immer noch erheblich war. Es ist anzunehmen, dass die Kontamination der Nadeln, ebenso wie die Fluoranreicherung im Oberboden, in erster Linie dieser immer noch stattfindenden Deposition anzulasten ist. Offen ist die Frage, ob der immer noch erhöhte wasserlösliche Fluorgehalt im Boden zu einer erhöhten Aufnahme von Fluor durch die Wurzeln führt.

Namentlich zwei Ursachen kommen für das stationäre Verhalten des Fluors in den untersuchten Standorten in Frage: der Bodenwasserhaushalt und der Chemismus von Fluor im Boden. Untersuchungen zum Wasserhaushalt des Standortes «Creux de Chippis» mit markierter Bodelösung (Chlorid- und Bromidtracer) haben ergeben, dass in Bodentiefen über 1,5 bis 2 m mit stark eingeschränkter Tiefensickerung des Bodenwassers zu rechnen ist (die Markierstoffe Chlorid und Bromid haben sich nach deren Applikation im Jahre 1982 anfänglich rasch bis in ungefähr 1-1,5 m Tiefe verlagert, seit 1983 bewegten sie sich jedoch nur noch um jährlich 10 bis maximal 30 cm in die Tiefe [RICKLI, 1988]). Diese geringe Tiefensickerung des Bodenwassers schränkt die Verlagerung von Fluor im Unterboden stark ein. Dazu kommt der Umstand, dass die untersuchten Böden reich an Gipsausfällungen und damit auch an gelöstem und austauschbarem Kalzium sind. Kalzium bildet mit Fluor das schwerlösliche Kalziumfluorid. Diese Immobilisierung wirkt zusätzlich verlangsamernd auf die Auswaschung des Fluors.

Zumindest am Standort Creux de Chippis wird sich in Zukunft infolge der geringen Löslichkeit von Fluor und der kleinen Wasserbewegungen im Unterboden die Grenze zwischen kontaminiertem und unkontaminiertem

Bodenraum nur sehr langsam verschieben. Da weder die Ergebnisse der Fluoranalyse am Standort «Creux de Chippis», noch jene der Standorte in verschiedener Entfernung zum Emittent eine Auswaschung von Fluor aus dem Oberboden andeuten und aufgrund der Nadel-Analysen mit einer immer noch messbaren Deposition gerechnet werden muss, kann angenommen werden, dass eine nennenswerte Dekontamination des Wurzelraumes in dem von den Immissionen betroffenen Raum in den nächsten Jahrzehnten nicht zu erwarten ist. Es ist zumindest davon auszugehen, dass die Zeitspanne der Dekontamination um ein Vielfaches länger dauern wird als die ungefähr 70 Jahre dauernde Kontaminationsphase.

Literaturverzeichnis

- FLÜHLER, H., TH. KELLER & H. SCHWAGER. 1981. Immissionsbelastung der Föhrenwälder im Walliser Rhonetal. *Eidg. Anst. forstl. Versuchswes. (EAFV), Mitt* 57, 4: 399 - 414.
- FLÜHLER, H., P. FERLIN, H.M. SELIM F& R. SCHULIN. 1985. Transport von Fluorid, Bromid und Chlorid in Bodensäulen und in einem natürlich gelagerten Boden. *Z. dt. geol. Ges.* 136: 375 - 383.
- FERLIN, P., H. FLÜHLER & J. POLOMSKI. 1982. Immissionsbedingte Fluorbelastung eines Föhrenstandortes im unteren Pfywald. *SZF* 133 (1982): 139 - 157.
- ISRAEL, G.W. 1974. Evaluation and comparison of three atmospheric fluoride monitors under field conditions. *Atmospheric Environment*. Vol. 8: 159 - 166.
- KRONBERGER, W. & G. HALBWACHS. 1974. *Über eine einfache Methode zur Bestimmung des Fluorgehaltes von Pflanzen mittels ionenspezifischer Elektrode*. IX. Int. Tag. d. Luftverunreinig. Forstwirtschaft., Zbraslav. Tagungsber., 121 - 129.
- RICKLI, CH. 1988. *Dekontamination ehemals fluorbelasteter Waldstandorte im Wallis*. Diplomarbeit am Fachbereich Bodenphysik, ETH-Zürich, unveröffentlicht. 30 S.
- POLOMSKI, J., H. FLÜHLER & P. BLASER. 1981. Kontamination des Bodens durch Fluorimmissionen. *Eidg. Anst. forstl. Versuchswes. (EAFV), Mitt.* 57, 4: 479 - 499
- POLOMSKI, J., H. FLÜHLER & P. BLASER. 1982. Accumulation of Airborne Fluoride in Soils. *Journal of Environmental Quality*, Vol. 11, N° 3: 457 - 461
- SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG CHIPPIS/ZÜRICH. 1977. *Analyse der Quellen und des Umfangs der Emissionen von Aluminiumhütten unter besonderer Berücksichtigung der Fluoride*. 149 S.