

**Bericht über die
in-situ-Begleituntersuchungen zur Munitionssprengung
in der Ostsee
vom 18.2.2009**

Ausschreibungsnummer: 4123-2009-41F

Erstellt durch das

Büro für Umweltgeologie & Sicherheitsforschung

pfeiffef@web.de

für das

**Landesamt für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume
des Landes Schleswig-Holstein (LLUR)**

**Hamburger Chaussee 25 in 24220-Flintbek
Abteilung Gewässer, Dezernat Küstengewässer**

Inhalt

1	Einleitung: Veranlassung der Untersuchung	5
2	Durchführung: Untersuchungsgegenstand und Untersuchungsmittel	7
2.1	Beschreibung der Passivsammler und Kollektionsmethode	8
2.2	Nachweis von sprengstofftypischen Verbindungen (STV) im Wasser mit Passivsammlern	10
2.3	Messaufbau: Anordnung der Passivsammler im Seegebiet	11
2.4.	Sprengtechnische Voraussetzungen	12
2.4.1	Unterschiedliche Umsetzung der Ladungen (detonation-order)	13
2.4.2	Sprengstoffchemische Voraussetzungen	15
2.4.3	Geometrie und Form des nicht umgesetzten TNT-Anteils	16
2.4.4	Reichweite der Sedimentationsvorgänge	17
3	Ergebnisse der Passivsammleranalytik	18
3.1	Zusammenfassung Passivsammleranalytik	20
4	Hydrochemische Bedingungen im Untersuchungszeitraum	21
4.1	Allgemeine Beschreibung des Zustandes im Wasser	21
4.2	Suspensionsfracht	22
4.3	Zusammenfassung Hydrochemie	23
5	Beschreibung der marinen Bedingungen im Untersuchungszeitraum	23
6	Zusammenfassung und Interpretation	24
6.1	Zusammenfassung	24
6.2	Interpretation der Ergebnisse	25
7.	Glossar und Literaturverzeichnis	26
7.1	Glossar	26
7.2	Literaturverzeichnis	27

1 Einleitung: Veranlassung der Untersuchung

Das Symposium "Neue Methoden der Munitionsbeseitigung in Nord- und Ostsee" des Naturschutzbundes Schleswig-Holstein, das in Kiel am 19. Oktober 2007 stattfand, hat die Problematik der in Nord- und Ostsee versenkten Kampfmittel wieder in die Diskussion gebracht. Zur weiteren Klärung der Dämpfungswirkung von Blasenschleiern wurde für 2009 die Sprengung von Ankertaaminen mit SchW 39 geplant. Für die Versuchsreihe waren 5 Minen vorgesehen. Das für die Gefahrenabwehr zuständige Amt für Katastrophenschutz des Landes Schleswig-Holstein führte im Frühjahr 2009 zusammen mit dem Kampfmittelräumdienst des Landes und der Firma Hydrotechnik GmbH, Lübeck, sowie weiteren Institutionen (Wehrtechnische Dienststelle für Schiffe und Marinewaffen der Bundeswehr – WTD-71, Forschungsanstalt der Bundeswehr für Wasserschall und Geophysik) eine Serie von *Testsprengungen* unter Erprobung der sog. Blasenschleierteknik im Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide" in der Ostsee vor Heidkate/ Krs. Plön mit Großladungen durch. Ziel war es, mit Hilfe der "Blasenschleierteknik" den bei Vernichtungssprengungen von Altmunition entstehenden Schalldruck unter Wasser wirksam zu minimieren. In diesem Zusammenhang sollte auch eine Untersuchung auf mögliche Freisetzung von sprengstofftypischen Verbindungen in die Meeresumwelt mit durchgeführt werden. Das Problem der gelegentlich vorkommenden Selbstdetonationen verschiedener Kampfmittel ist bekannt und wird aus unterschiedlichen Perspektiven diskutiert (HOFFMANN 1956, FRS 2007 & PFEIFFER 2008). Solche Vorgänge sind schon seit den 50er Jahren wiederholt gemeldet worden.

Damit einhergehend stellt sich natürlich auch die Frage nach den Auswirkungen, die entsprechende Vernichtungssprengungen für die Meeresumwelt haben können.

Dabei ergeben sich verschiedene Gefährdungspotenziale:

1. Auswirkungen durch die Sprengung selbst, mit Nah- und Fernwirkung durch physikalische Effekte.
2. Auswirkungen durch Reaktionsprodukte der Umsetzung von Sprengstoff mit Nah- und Fernwirkung. Als Besonderheiten sind in diesem Zusammenhang zwei Aspekte zu nennen. Erstens können je nach Detonationsart unterschiedliche Mengen nicht reaktierten Sprengstoffs auf unterschiedlichen Ausbreitungspfaden (Boden, Wasser, Luft) freigesetzt werden.

Zweitens können freigesetzte STV in Lösung oder als Suspension vorliegen. Dieses bestimmt die chemische Umgebung des Meerwassers, die mögliche Metabolisierung und die Bioverfügbarkeit der beteiligten Explosivstoffe.

Das vor *Heidkate* im Februar 2009 von der BfUS mit Passivsammlern durchgeführte STV-Monitoring hat für den Untersuchungszeitraum über die gesamte Wassersäule stark reduzierende Verhältnisse dokumentiert. Zusätzlich wurde bestätigt, dass die in der Wassersäule enthaltene Partikelfracht sogar ansatzweise $S^{(VI)}$ reduzierende Kapazität aufwies. Wenn solche redoxchemischen Bedingungen in Wasser und Sedimentauflage herrschen, kann eine Spurenbelastung des Wassers mit STV reduktiv verändert werden. Eine Veränderung der stofflichen Zusammensetzung durch Reduktion von Nitrogruppen zu Aminogruppen ist möglich.

1. Versuch zur Durchführung der Testsprengungen und zur Ausbringung der Passivsammler:
Es war zunächst geplant, Anfang Februar 2009 mit den Versuchssprengungen zu beginnen. Als Termin wurde der 10.2.2009 bei der WSA-Außenstelle Kiel Holtenau, Thiessenkai 40, angesetzt. Als Entscheidungsgrundlage wurde die für diese Woche nur unsicher vorhersagbare Seewetterlage herangezogen. Die zum Termin herrschende aktuelle Seewetterlage führte dann jedoch zu einer Verschiebung des Versuchsbeginns für die Testsprengungen um eine Woche. Der Auftraggeber (LLUR) für die Untersuchungen hat mich fernmündlich über die Terminverschiebung informiert.

2. Versuch zur Durchführung der Testsprengungen und zur Ausbringung der Passivsammler:
Bei einem neuen Termin am 18.2.2009 wurde das Versuchsgebiet vor *Heidkate* angelaufen und bis zum Dämmerungseintritt war die Durchführung der Arbeiten problemlos möglich. Der Kampfmittelräumdienstes (KRD) des Landes Schleswig-Holstein konnte 5 Ankertauminen mit je 250 - 300 kg *Schießwolle 39* sprengen. Zwei der Minen detonierten jedoch nur schwach und deren Ladung wurde nur unvollständig umgesetzt und statt dessen teilweise in Form schwebfähiger Partikel mobilisiert.

Während der anschließenden Kollektionszeit bis zur Bergung am 9.3.2009 gingen seewetterbedingt leider 10 Passivsammler verloren.

2 Durchführung: Untersuchungsgegenstand und Untersuchungsmittel

Das Büro für Umweltgeologie & Sicherheitsforschung (BfUS) ist am 21.01.2009 vom LLUR mit einer Begleituntersuchung zu Munitionssprengungen in der Ostsee beauftragt worden (Ausschreibungsnummer: 4123-2009-41F). Dazu wurde in Abstimmung mit dem Auftraggeber die Probenahme für den stationären Einsatz von Passivsammlern in dem Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide" in der Ostsee vorgesehen. Mit einem *zeitlich integrierenden* Sammelverfahren wurde untersucht, ob im Umfeld der Versuchssprengstelle auf der Position 54°28,561' N / 10°18,635' E sprengstofftypische Verbindungen (STV) im Wasser nachgewiesen werden können.

Arbeiten auf See

Um die Passivsammler auf See in die jeweiligen Messpositionen auszulegen und nach Versuchsende wieder bergen zu können, war die technische Unterstützung durch den KRD des Landes Schleswig-Holstein und das Wasser- und Schiffsamt Lübeck, Außenstelle Kiel-Holtenau, erforderlich. Es wurde die Arbeitsplattform "Bussard" eingesetzt. Die hydrodynamischen Effekte und Strömungseffekte der einzelnen Sprengungen wurden von der "Bussard" aus beobachtet. Logistische Basis des UW-Schallmesstrupps sowie der Fa. Hydrotechnik war das Ölfang/Tankmotorschiff "Vilm".

Laborarbeiten und Auswertung

Die geborgenen 10 Passivsammler wurden am 10.3.2009 nach Marburg verbracht und im Labor aufbereitet. Dazu wurde je zweimal aus einem Aliquot Passivsammlermasse pro Probe ein Extrakt hergestellt und mittels HPLC/DAD auf folgende zehn STV untersucht:

Hexogen (RDX)	2,4,6-Trinitrotoluol (2,4,6-TNT)
Pentaerythritetranitrat (PETN)	2-Amino-4,6-dinitrotoluol (2-A-4,6-DNT)
2,4-Dinitrotoluol (2,4-DNT)	4-Amino-2,6-dinitrotoluol (4-A-2,6-DNT)
2,6-Dinitrotoluol (2,6-DNT)	Hexanitrodiphenylamin (Hexyl)
1,3,5-Trinitrobenzol (1,3,5-TNB)	Dibutylphthalat (DBP)

Da auch das in den Schlagladungen verwandte PETN als Phlegmatisierungsmittel 10 – 12 % Phthalate enthält, wurden die PS auch auf Dibutylphthalat (DBP) als Tracersubstanz untersucht.

2.1 Beschreibung der Passivsammler und Kollektionsmethode

Für das Monitoring wurden *gaiasafe*-Passivsammler (s. Abb. 1) verwendet. Dabei handelt es sich um ein eigens für analytische Zwecke konditioniertes Aktivkohlepapier.



Abb. 1: Passivsammler ohne Drahteinhausung.

Nach Einbringung eines PS in das zu beprobende Medium werden kontinuierlich organische Substanzen und Schwermetalle in dem Aktivkohlepapier gesammelt. Abb. 2 zeigt ein Beispiel für den Verlauf der Sorptionskinetik von 2,4,6-TNT.

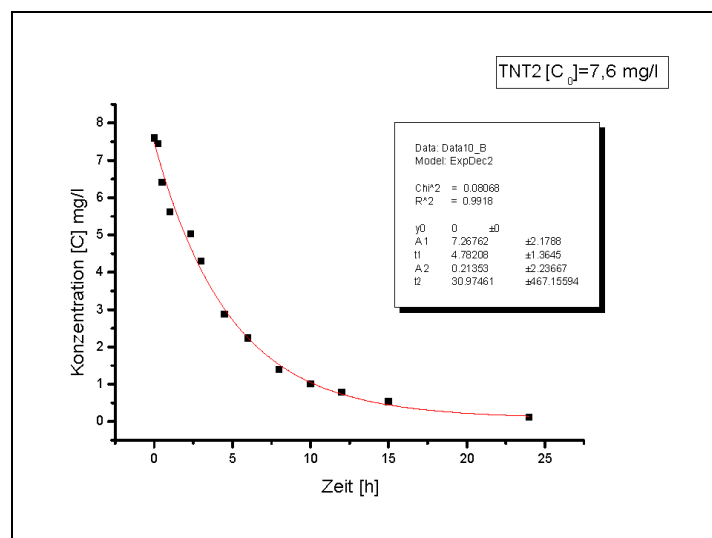


Abb. 2: Sorptionskinetik von 2,4,6-TNT.

Da diese Passivsammler direkten Wasserkontakt haben, ist ein *zeitlich integrierendes* Monitoring auf einfache Weise möglich, *Salzkonzentrationen* bis zu Gehalten von 140 mg/l stören die Sorptionskinetik nicht. Es werden im untersuchten Medium allerdings Adsorptionsfrachten und nicht Konzentrationen bestimmt. Auf diese Weise ist ein *relativer* Vergleich der einzelnen PS möglich.

Für einen *absoluten* Vergleich sind zusätzliche Kalibrierungen zur Erfassung der einzelnen Messstellencharakteristiken und zur Bestimmung der jeweiligen Umrechnungsfaktoren notwendig. TNT und einige Metabolite (2A-4,6-DNT und 4A-2,6-DNT) weisen ähnliche Sorptionskinetiken auf:

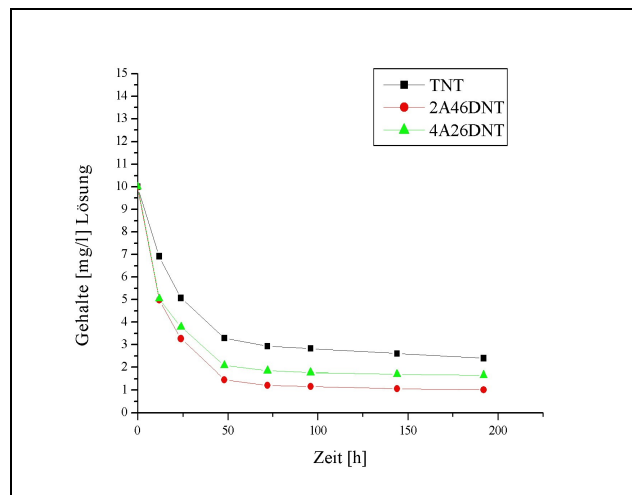


Abb. 3: Ähnlichkeit der STV-Sorption an PS aus einer Lösung.

Konventionelle Beprobungsmethoden können dem gegenüber zu erheblichen Fehlern in der Mengenbilanzierung von STV führen (HAAS & PFEIFFER 2006, BÖRKE & HAAS 2007). STV-Frachten müssen nicht notwendigerweise zum Wasservolumen bzw. den Gehalten aus Einzelproben proportional sein. Die durchgehend mit PS bestückte Messstelle einer Referenzrüstungsalast zeigte erhebliche Schwankungen der STV-Fracht im Verhältnis zum Wasservolumen (s. Abb. 3):

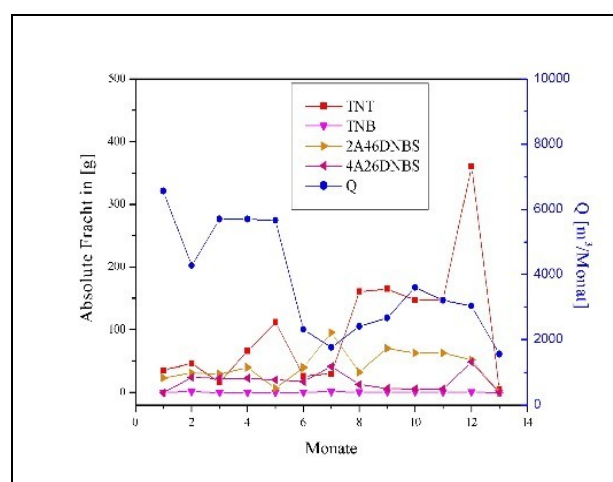


Abb. 3: Wechselnde Relation von Frachtrate zu Wasservolumen.

Die Validierung der verwendeten *gaisafe*-Passivsammler erfolgte über ein BMBF-Projekt des Teilverbund (TV) 5 Rüstungsaltslasten:

*Sickerwassermonitoring im "Werk Tanne" in CLZ /
Validierung der Passivsammler - Verfahrens zur Detektion von STV
(DR. R. HAAS, F. PFEIFFER, BfAU-Marburg)*

Ein mehrjähriges STV Monitoring-Programm mehrerer Rüstungsaltslasten erbrachte den Nachweis, dass Passivsammler zum Monitoring der STV-Fracht geeignet sind. Durch die Anreicherungen von Spurenverunreinigungen wird ein zusätzlicher Erkenntnisgewinn erzielt.

2.2 Nachweis von STV im Wasser mit Passivsammlern

Um ein definiertes Wasservolumen mit Passivsammler zu untersuchen, ist es erforderlich, ein zwei- oder dreidimensionales Netz von Messpositionen einzurichten. Auf jeder dieser Positionen wird ein Passivsammler über den gesamten Versuchszeitraum eingesetzt. Zur Verkürzung der Adaption an das Seewasser wurden die PS, nach Absprache mit dem LLUR, für 24 h mit einer 18 ‰ Salzlösung vorbehandelt.

Für diesen Untersuchungsauftrag war es zweckmäßig, die PS räumlich anzuordnen. Dazu wurden jeweils zwei PS in unterschiedlichen Wassertiefen am Halteseil einer Kleinboje befestigt. Bei einer Wassertiefe von ca. 20 m wurde je ein PS etwa 2 m unter der Wasseroberfläche und ein zweiter PS etwa 2 m über Grund pro Messposition eingebaut. Die Passivsammler verblieben für 18 Tage im Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide". Während dieser Kollektionszeit herrschten mehrdimensionale Strömungsverhältnisse. Mit der gewählten Anordnung der Passivsammler-Positionen wurde ein statisches Wasservolumen von ca. 500.000 m³ analytisch grob abgedeckt.

2.3 Messaufbau: Anordnung der Passivsammler im Seegebiet

Die Passivsammler wurden am 18.2.2009 im Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide" ausgebracht. Abb. 4 zeigt einen Kartenausschnitt mit der Lage der Sprengstellen.

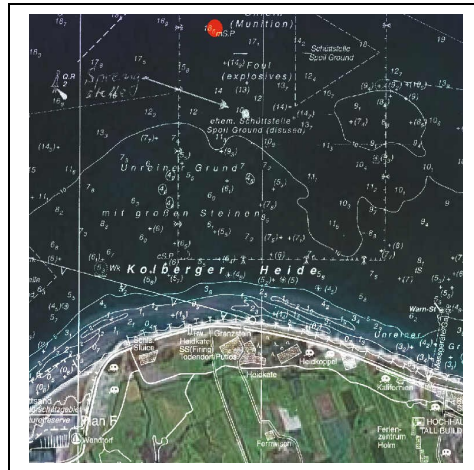


Abb. 4: Lage der Sprengstelle (rot).

Von der Sprengposition auf $54^{\circ}28,561' \text{ N}$ / $10^{\circ}18,635' \text{ E}$ ausgehend wurden die PS entlang von drei Traversen positioniert: T_1 und T_2 und T_3 mit PS in 25 m, 50 m und 100 m Abstand. Dabei waren die Traversen T_1 auf 90° , T_2 auf 180° und T_3 auf 270° zu N orientiert (s. Abb. 5).

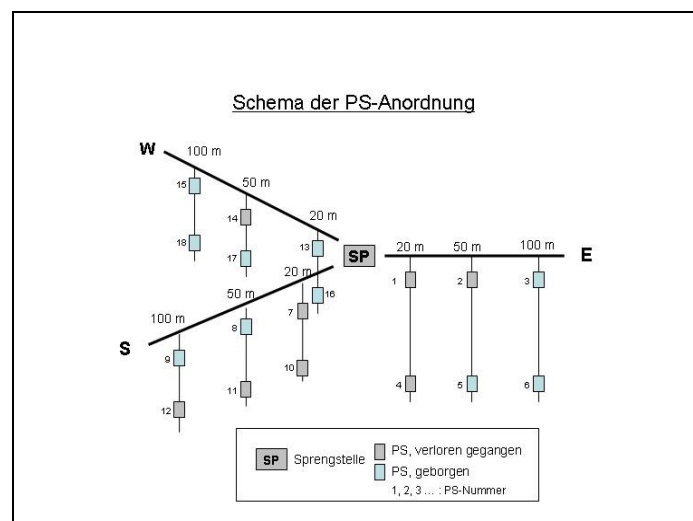


Abb. 5: Anordnung der PS auf den drei Traversen T_1 (E), T_2 (S) und T_3 (W).

Die Geometrie der Anordnung der Passivsammler war von verschiedenen Voraussetzungen bestimmt, welche nachfolgend beschrieben werden.

2.4 Sprengtechnische Voraussetzungen

Die voraussichtliche Sprengwirkung darf die PS nicht beschädigen. Deshalb wurde ein Mindestabstand aus dem Sprenggasblasendurchmesser errechnet, ab dem kein erheblicher Schaden mehr an den PS zu erwarten war. Grundlage der Berechnung war die Annahme, dass sich bei den großen Sprengstoffmengen der Versuchssprengungen (um 130 - 150 kg TNT-Anteil) in 20 m Wassertiefe eine kugelförmige Gasblase mit einem Minimaldurchmesser von 6 – 8 m bilden wird. Ein Mindestabstand von 25 m war daher zweckmäßig.

Abb. 6 zeigt den funktionalen Zusammenhang zwischen Ladungsgewicht und dem Sprenggasblasen-Durchmesser sowie deren Schwingungsdauer.

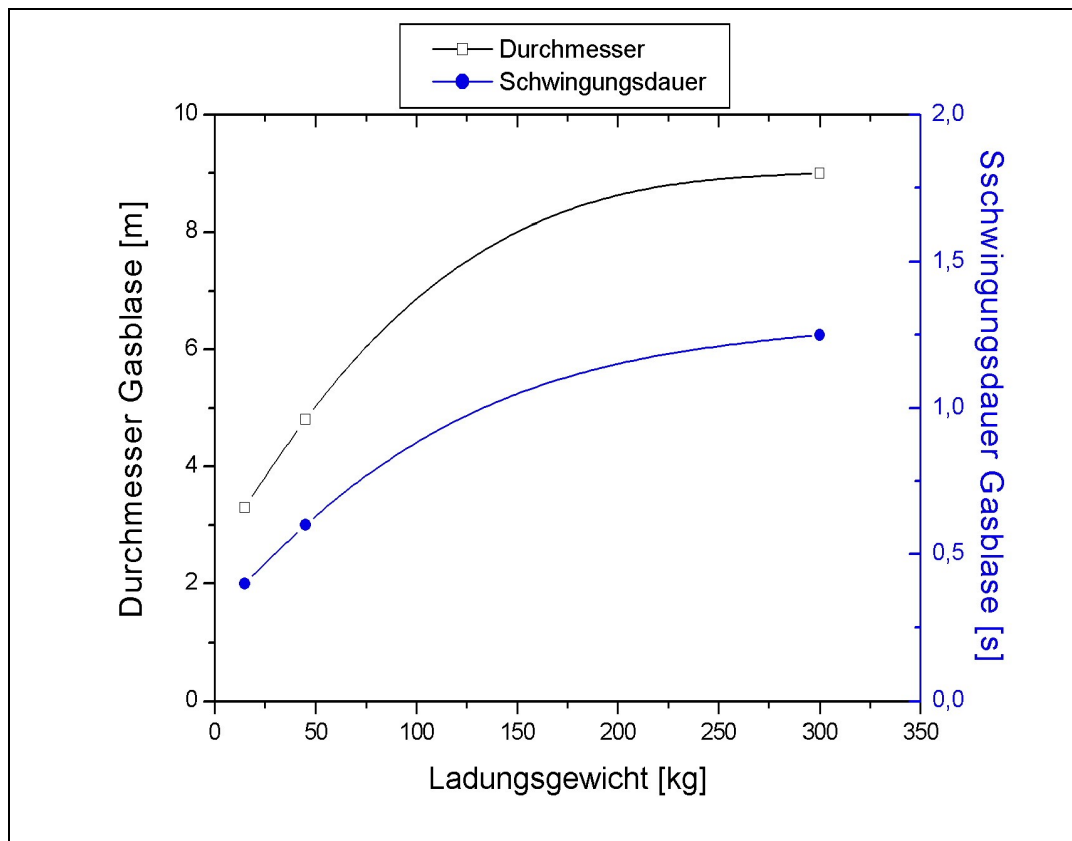


Abb. 6: Berechnete Abhängigkeit von Ladungsgewicht (SchW 39) zum Gasblasendurchmesser für 10 m Tiefe.

2.4.1 Unterschiedliche Umsetzung der Ladungen detonation-order/ Detonationsordnung

Energetische Materialien, eben auch Sprengstoffe, können sich auf verschiedene Arten umsetzen und dabei Energie abgeben. Jeder einzelnen Umsetzungsform sind physikalisch definierte Umsetzungserscheinungen zugeordnet. Vereinfacht beschrieben handelt es sich um zeitabhängige Änderungen von Druck- und Strömungsgeschwindigkeit der Umsetzungsprodukte was in Abb. 7 zusammengefasst dargestellt ist.

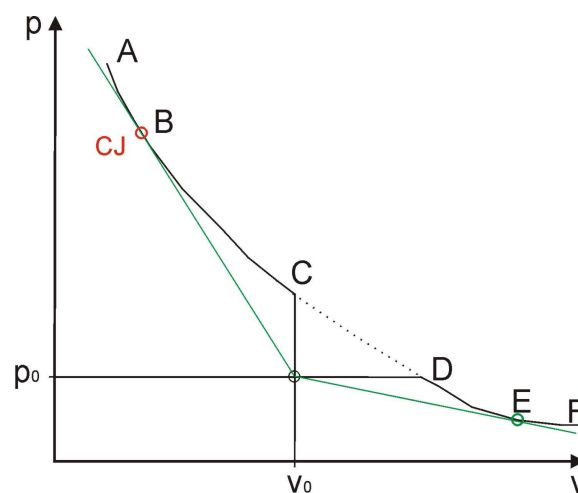


Abb. 7: Hugoniot – Kurve; Druck (p) gegen Strömungsgeschwindigkeit (v) der Reaktionsprodukte.

Entlang der durchgezogenen schwarzen Kurvenabschnitte ändert sich die Entropie der Umsetzungsprodukte. Die Zustände der punktierten Linie CD sind praktisch nicht verwirklicht.

Grundsätzlich sind folgende Umsetzungen möglich:

- Starke Detonation > AB
- Schwache Detonation > BC
- Schwache Deflagration > DE
- Starke Deflagration > EF

Die *starke Detonation* AB eines Festkörpers/Sprengstoffes wird auch als *high-order detonation* bezeichnet. Hier bleibt die Strömungsgeschwindigkeit der Umsetzungs- (Reaktions) produkte hinter der Umsetzungsfront im Unterschallbereich. Solche Umsetzungen laufen meist nahezu vollständig ab, es verbleiben nur noch Sprengstoffspuren in der Umwelt, weil die auslösende Stoßwelle stabil durch die gesamte Ladung läuft (s. Abb. 8).

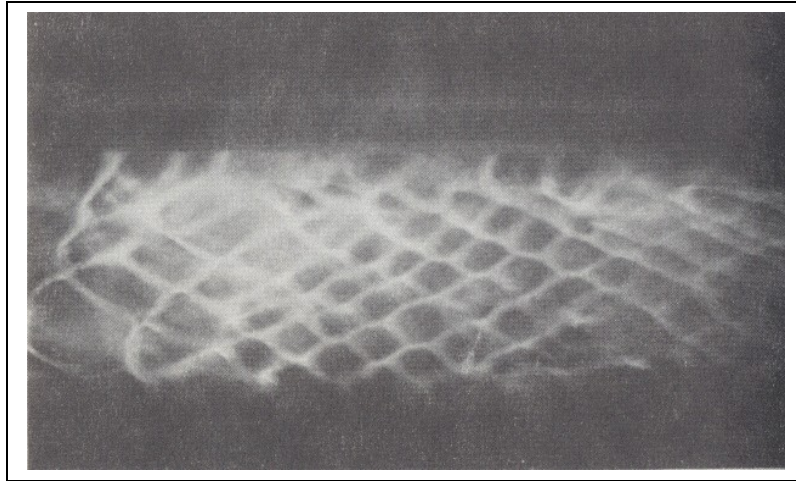


Abb.8: Unbehinderte transversale Stoßwelle durch einen TNT-Block (HOWE, FREY and MELANI 1976).

Zusätzlich ist diese Umsetzungsform unter Wasser durch Bildung einer großvolumigen Gasblase gekennzeichnet die u.a. Ursache für eine charakteristische, meist die Wasseroberfläche schlauchartig durchbrechende, Auswurfmasse ist. Damit geht eine intensive Durchmischung von Wasser, Sediment und Umsetzungsrückständen einher. Umsetzungsrückstände sind meist gasförmig, im Falle des Marinesprengstoffs Schießwolle 39 kommen noch kondensierte (feste) Aluminiumoxidmineralphasen hinzu, da pro Detonation bis zu 60 kg Aluminium umgesetzt werden.

Die *schwache Detonation* BC kann instabil verlaufen oder abrupt enden, obwohl noch Sprengstoff vorhanden ist. Dabei verbleibt der nicht umgesetzte Sprengstoff in der Umwelt. Zur Abschätzung des daraus entstehenden Kontaminationspotenzials ist die genaue Kenntnis über den Erhaltungszustand des nicht umgesetzten Sprengstoffs wesentlich. Aus der Praxis sind verschiedene Erhaltungszustände bekannt. Generell ist die Partikelgröße für Transportreichweite und Metabolisierung des Sprengstoffs ein wesentlicher Faktor.

Deflagrationsvorgänge DF unter Wasser bewirken eine teilweise Umsetzung, eine Zerlegung der Ladung ohne vollständige Reaktion ist wahrscheinlich. Zumal, wenn wasserlösliche Komponenten aus dem Gefüge der Sprengstoffzubereitungen, hier Ammoniumnitrat (AN) und Hexylsalze, ausgelaugt sein können. Deflagrationsvorgänge können in eine Detonation, üblicherweise low-order, übergehen.

2.4.2 Sprengstoffchemische Voraussetzungen

Es wurden Sprengversuche mit so genannten Ankertaaminen von ca. 300 kg Ladungsgewicht, bestehend aus Schießwolle 39, durchgeführt. Dieser Sprengstoff besteht nominell aus den Komponenten Trinitrotoluol (TNT) 45%, Hexyl 5%, Aluminiumpulver 20% und Ammoniumnitrat 30% (STETTbacher 1943). Ein großer Anteil Aluminiumpulver an der Sprengstoffmischung bedingt bei starker Detonation eine sehr hohe Reaktionstemperatur der Sprenggase. Können diese Sprenggase infolge einer Verdämmung nicht entweichen, führt das zu einer intensiven zweiten Oxidation der Detonationsprodukte. Damit sind bei vollständiger "High Order" (starker) Detonation nur Spurenrückstände zu erwarten (PFEIFFER 2007/2008).

Der genaue Zustand der für die Versuchsserie zu sprengenden Ankertaaminen war nicht bekannt. Ob und wie weit die wasserlöslichen Komponenten schon infolge Korrosion der Metallhülle ausgelaugt waren, war nicht feststellbar.

Ob die als isotrope¹ Gusskörper ausgeführten Ladungen der Ankertaaminen für einen einheitlichen Detonationsverlauf noch hinreichend homogen aufgebaut waren, kann insofern beurteilt werden, als die beobachteten Detonationsstärken der Einzelladungen signifikant voneinander abgewichen sind. Mindestens 2 von 5 Ladungen wiesen *deutlich reduzierte Detonationsstärken* auf. Für die Aufrechterhaltung des Detonationsverlaufes von TNT und entsprechenden Mischungen sind Herstellungsart und Kristallanordnung wesentlich. Stellen sich beim Guss Kristallorientierungen ein die nicht radial zu $[001]$ ² orientiert sind, so detoniert der Gusskörper gar nicht (KEGLER 1963).

Das ist umso bemerkenswerter, als die Schlagempfindlichkeit von Gussmischungen, die TNT und AN enthalten, mit steigendem AN-Gehalt bis ca. 60 Masseprozent zunimmt (URBANSKI 1964). Auch der Zuschlag von Aluminiumpulver erhöht die Schlagempfindlichkeit, soweit das Aluminium nicht mit den Gusskomponenten reagiert. In diesem unerwünschten Fall findet eine Inertisierung statt. Oft werden Verunreinigungen im AN für solche Veränderungen der Gusskörper verantwortlich gemacht. Auch im direkten Kontakt mit Salzwasser kann es hier zu schleichenden Veränderungen im Kristallgefüge kommen. Oxidationsreaktionen des enthaltenen Aluminiums sind dann wahrscheinlich. Diese umgewandelten Aluminiumphasen sind dann für eine Umsetzung nicht mehr verfügbar; als Folge davon wird die Wirkungsdauer der Stoßwelle erheblich reduziert. Auch können Sprengstoffanteile nicht nachverbrannt werden und Reste bleiben zurück.

¹ Mit in allen Kristallisationsrichtungen gleichen Eigenschaften

² Orientierung der C-Achse als Richtung allgemeiner Lage

2.4.3 Geometrie und Form des nicht umgesetzten TNT-Anteils

Nicht umgesetztes TNT kann in Lösung gehen (s. Abb. 9) oder partikelförmig vorliegen.



Abb. 9: In Wasser gelöstes TNT.

TNT kristallisiert in monoklinen Nadeln [$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma$ $\beta > 90^\circ$], die verschiedene Orientierungen beim Guss einnehmen können (s. Abb. 10).

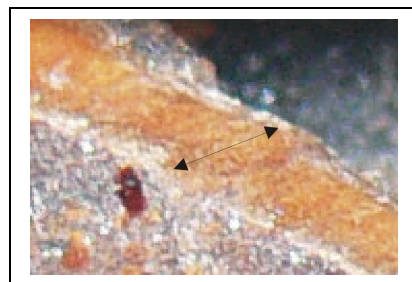


Abb. 10: Faserige TNT-Kristallaggregate; Pfeilstrecke: 6 mm.

Eine abreiende Detonation bewirkt oft die Zerlegung des gesamten Gusskrpers. Dabei wird der Zusammenhalt nicht umgesetzter Kristallaggregate zerstört. Phasenumwandlungen bei den nicht umgesetzten STV sind möglich, aber abhängig von der zugeführten Energie.

Meist werden von TNT monokline Nadeln oder kleine Nadelcluster zurückbleiben. Für die Transportreichweite dieser freigesetzten Partikel sind Masse und Geometrie bestimmend. Insbesondere für die Sedimentationsgeschwindigkeit bestehen hydrodynamische Unterschiede durch die Partikelgeometrie. In der Regel besteht eine Korrespondenz zwischen Kristallstruktur und Morphologie, so ist davon auszugehen, daß die nicht umgesetzten Partikel in diesem Fall meist nadelförmig vorliegen. Ihr hydrodynamisch wirksamer Querschnitt ist daher gering und begünstigt, verglichen mit einer Kugel identischer Masse, deren Sedimentation.

2.4.4 Reichweite der Sedimentationsvorgänge

Für die Ausbreitung von Partikeln im Wasser sind zwei Faktoren bestimmend.

Erstens der vorliegende Strömungszustand. Es ist wesentlich, ob das Wasser in Ruhe befindlich ist oder turbulente bzw. laminare Strömung vorhanden sind, Randbedingungen für Transport oder Sedimentation von Partikeln unterschiedlicher Größenklassen werden nach der HJULSTRÖM-Funktion beschrieben (TUCKER 1985).

Zweitens die Partikelgröße. In Flüssigkeiten bekannter Viskosität und Strömung kann eine Beziehung zwischen der Partikelsedimentationsgeschwindigkeit und Größe hergestellt werden. Ebenso sind Dichte- und Temperaturdifferenzen zu berücksichtigen. Aus dem Arbeitsgebiet waren bekannt: Bei 1 m u. WSP: Wassertemperatur 1,96° C und 14,21‰ Salzgehalt sowie bei 19 m u. WSP: Wassertemperatur 2,75° C und 16,98 ‰ Salzgehalt.

Ergänzend ist jeweils die tatsächliche Verteilung der Gehalte am Untersuchungsort zu berücksichtigen. Eine Reichweite der STV-Partikel von über 100 m hinaus konnte *nicht* nachgewiesen werden

3 Ergebnisse der Passivsammleranalytik

Es wurden 10 Passivsammlerproben im Labor der Fa. *gaiasafe GmbH* (Dr. R. Haas) analytisch auf STV untersucht. Die Kollektionszeit im Meerwasser erfolgte über einen Zeitraum von 18 Tage bei mehrdimensionalen Strömungsbedingungen. Das Probenmaterial wurde am 11.03.2009 aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Es ist zu beachten, dass die angegebenen STV-Gehalte sich auf $\mu\text{g/g}$ Passivsammler, d.h. auf das Trockengewicht der Kollektionsmatrix beziehen. Daher ist eine direkte Korrelation von Gehalten pro Gramm Passivsammler zu Gehalten pro Liter Meerwasser ohne Kenntnis des Volumenstroms nicht möglich. Ziel der Untersuchung war jedoch ein *relativer* Vergleich der STV-Konzentrationen auf Passivsammlermaterial im Untersuchungszeitraum.

Auf eine Ausbringung von PS zeitlich deutlich *vor* Beginn der Testsprengungsserie, um sog. Null- bzw. Blindwerte für die STV-Konzentrationen im Meerwasser zu ermitteln, konnte verzichtet werden, da mit Ergebnissen aus den vorhergehenden Untersuchungen keine STV nachgewiesen werden konnten und im Kollektionszeitraum 5 der 10 Passivsammler STV enthielten.

Von allen aufgefundenen PS konnte ausreichend Material für die Laboruntersuchungen gewonnen werden und es wurden von jedem PS zwei Extrakte unabhängig analysiert.

Auf 5 Passivsammlern (PS 5, 8, 13, 16 und 17) konnte von den 10 untersuchten STV nur *TNT* nachgewiesen werden. Die Bestimmungsgrenzen lagen für TNT bei $0,25 \mu\text{g/g}$ PS und für PETN bei $2,5 \mu\text{g/g}$ PS.

Es stehen somit je 5 STV-Frachtangaben aus 2 m und 18 m Wassertiefe zur Verfügung.

Davon stehen für die Westtraverse 5, die Südtraverse 2 und die Osttraverse 3 Wertepaare zur Verfügung (s. Tab. 1). Im untersuchten Volumenkörper lag die nachweisbare STV-Reichweite zwischen 50 – 100 m von den Sprengpunkten. Dabei war die Verteilung der Größenordnung der Gehalte uneinheitlich. Ein Klassifizierungseffekt nach der Masse ist aus der Grundgesamtheit *nicht* ableitbar. Die Ergebnisse der beiden STV-Analysenserien sind in Tab. 1 dargestellt.

Probe	RDX	PETN	24DNT	26DNT	TNT	TNB	2A46DNT	4A26DNT	Hexyl	DBP
PS 3	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PS 5	nn	nn	nn	nn	926 788	nn	nn	nn	nn	nn
PS 6	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PS 8	nn	nn	nn	nn	1744 244	nn	nn	nn	nn	nn
PS 9	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PS 13	nn	nn	nn	nn	400 212	nn	nn	nn	nn	nn
PS 15	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
PS 16	nn	nn	nn	nn	860 2420	nn	nn	nn	nn	nn
PS 17	nn	nn	nn	nn	644 598	nn	nn	nn	nn	nn
PS 18	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn

Tab. 1: Ergebnisse der Untersuchung auf STV mit HPLC/DAD Passivsammler,

Einheit: µg/g Passivsammler; n.n.: in beiden Analysenserien nicht nachweisbar.

Zur Anordnung der einzelnen PS siehe Abb. 5 (S. 11).

Die bei den Versuchssprengungen in Lösung gegangenen STV waren uneinheitlich im Wasser verteilt. Ursache dafür waren die wechselnde Strömungsrichtung und die starken Variationen bei der Gasblasenentwicklung. Die stark variablen Gehalte in PS 8 und PS 16 deuten auf eine Partikelfracht hin.

Lösungsfrachten (s. Abb.9) zeigen i.d.R. keine auffälligen Konzentrationsschwankungen auf Passivsammlern. In Tab. 2 sind der Erhaltungszustand und die relative Position der geborgenen 10 Passivsammler zusammengestellt.

PS	Erhaltungszustand / Traverse	Entfernung [m]	Tiefe [m]
PS 3	gut / E	100	2
PS 5	gut / E	50	18
PS 6	gut / E	100	18
PS 8	schlecht, teilw. erodiert / S	50	2
PS 9	gut / S	100	2
PS 13	gut / W	25	2
PS 15	gut / W	100	2
PS 16	schlecht, teilw. erodiert / W	25	18
PS 17	gut / W	50	18
PS 18	gut / W	100	18

Tab. 2: Auffindungszustand der geborgenen PS, nicht aufgeführte PS gingen verloren.

3.1 Zusammenfassung der Passivsammleranalytik

Signifikante Mengen TNT konnten auf nur 5 von 10 PS nachgewiesen werden.

Die begleitend auftretenden Sprengstoffe PETN und Hexyl konnten auf den PS *nicht* nachgewiesen werden.

DBP als Tracersubstanz, konnte ebenfalls auf *keinem* PS nachgewiesen werden. Dies zeigt dass die Kontrollfunktion des Tracers nicht genutzt werden konnte, die Nachverbrennung infolge der vollständigen Detonationen ist wahrscheinlich.

4 Hydrochemische Bedingungen im Untersuchungszeitraum

Für die Einschätzung der analytischen Befunde aus einer Probenreihe ist es wichtig, auch Kenntnisse über die chemischen Gleichgewichtsbedingungen im beprobten Medium zu erhalten. Diese Bedingungen variieren abhängig von der Jahreszeit erheblich.

Die Persistenz chemischer Substanzen in der Umwelt wird durch das chemische Gleichgewicht des enthaltenden Mediums wesentlich bestimmt. Insbesondere *Nitroaromaten* können reaktiv metabolisiert und somit in ihren Löslichkeitseigenschaften sowie der Toxizität, verändert werden (s. Abb. 11). Abbauvorgänge sind auf photolytischer, mikrobieller und anorganischer Grundlage möglich.

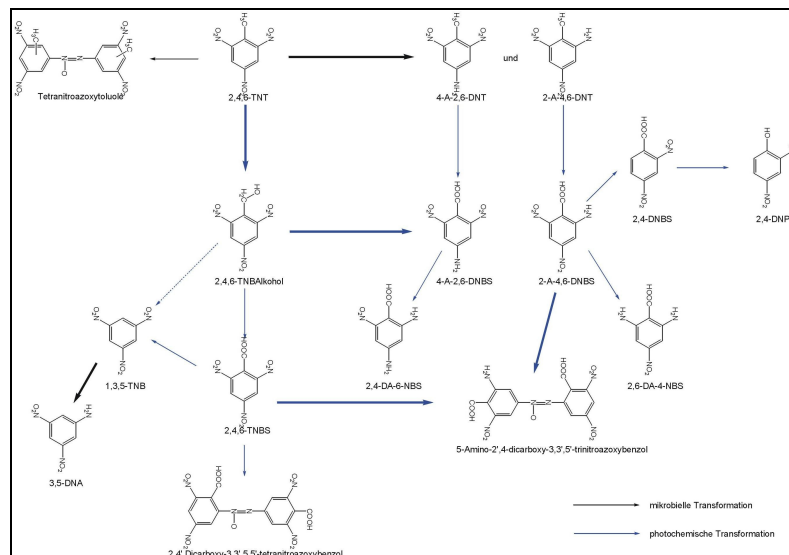


Abb. 11: Umwandlungsvorgänge von TNT (STEINBACH 2006).

4.1 Medium Wasser

In der fluiden Phase selbst herrschten, wie schon 2008 bestätigt, schwach reduzierende Bedingungen vor. Diese Bedingungen sind das Ergebnis der gelösten und suspendierten Inhaltsstoffe in Kombination mit der Wasserbewegung.

In der Wassersäule befinden sich tiefenabhängig, verschiedene Zonen die entsprechend unterschiedliche Metabolismen begünstigen.

Folgende Zonen sind zu unterscheiden (s. Abb. 12):

1. Sauerstoffhaltige Zone mit schwachem $\text{Mn}^{(\text{IV})}$ -Reduktionspotenzial die im Arbeitsgebiet vom Wasserspiegel bis zur Grenzschicht des "schwarzen Schlamm" reicht. Hier sind primär photochemische Transformationsvorgänge möglich.

2. Sauerstofffreie Zone mit starkem $\text{S}^{(\text{VI})}$ -Reduktionspotenzial die von der Grenzschicht zur sauerstoffhaltigen Zone bis in den Seeboden reichen kann. Die Erstreckung ins Liegende ist nicht bestimmt worden. Hier sind anorganische und mikrobielle Reduktionsvorgänge transformationsbestimmend.

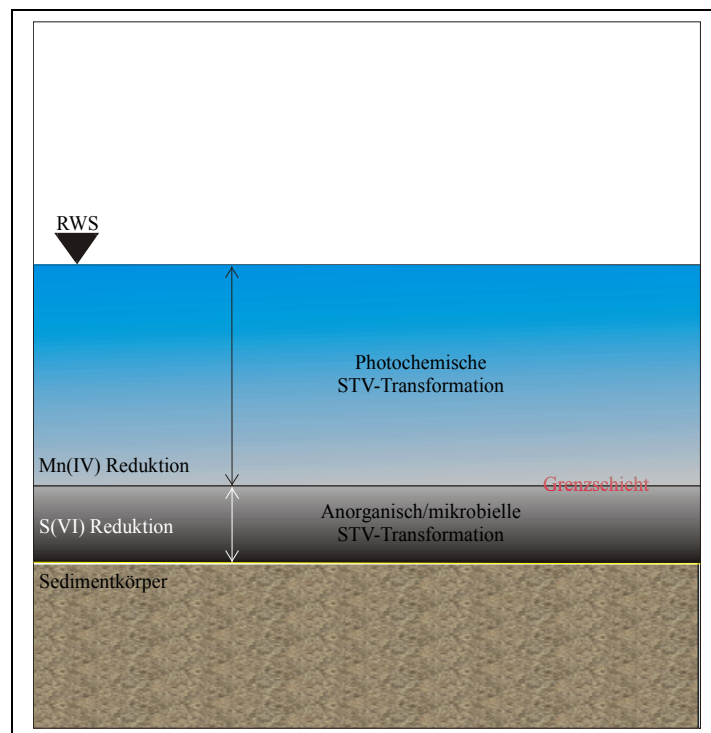


Abb.12: Transformationszonen im Arbeitsgebiet.

4.2 Suspensionsfracht

Es wurde eine stark variierende STV-Partikelfracht auf den Passivsammlern festgestellt, begleitet von tonig-schluffigem Sediment und Resten organischen Materials.

4.3 Zusammenfassung Hydrochemie

Aus der Sedimentfracht war erkennbar, dass während des Untersuchungszeitraums in der Wassersäule und in den Bodensedimenten *reduzierende* Bedingungen vorhanden waren. Die relative Intensität (Reduktion der Phasen über die Messzeit) war aber unterschiedlich verteilt. Eine reduzierende Partikelfracht, bedingt durch die Sogwirkung der Minen auf das Schlammsubstrat, wurde ebenfalls erkannt.

5 Beschreibung der marinen Bedingungen im Untersuchungszeitraum

Die Arbeiten am 18. Februar 2009 (8. Kalenderwoche) im Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide" waren bei schwachem (2-3 Bft.), teilweise leicht böigem Wind, der wiederholt zwischen N und NW drehte und bei geringen Wellenhöhen von unter 0,5 m gut durchführbar. Mit dem Wechsel der Windrichtungen war auch jeweils eine entsprechende Änderung in der Wasserströmung im Versuchsgebiet festzustellen. Dabei befanden sich die Messpositionen der Passivsammler immer *leewärts* der Sprengstelle.

Durch die Wasserstraßennähe waren Decksarbeiten aufgrund von Bugwellen der Hochseeschiffe zeitweise nur eingeschränkt möglich, in der Dunkelheit sogar unmöglich, da eine stabile Plattform für unfallfreies Arbeiten mit hängenden Lasten hier unverzichtbar ist.

6 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

6.1 Zusammenfassung

Nach Auswertung der Passivsammleranalytik unter Berücksichtigung der hydrochemischen Bedingungen sind bei den Sprengversuchen vom 18. Februar 2009 unter Einsatz der Blasen-schleierteknik folgende Sachverhalte nachweisbar:

1. Signifikante Mengen TNT aus der Schießwolle 39 (SchW 39) konnten auf einzelnen Passivsammlern nachgewiesen werden. Die begleitend auftretenden Sprengstoffe PETN (aus den zur Vernichtung angelegten Schlagladungen) und Hexyl konnten auf den PS dagegen nicht nachgewiesen werden.

Bei diesen Versuchen konnten messbare Mengen an STV im Wasser *suspendiert*, nachgewiesen werden. Solche *TNT-Partikel* wurden bis zu 50 m von der Sprengstelle nachgewiesen. Damit ist die analytische Überwachung von Munitionssprengungen durch die verwendete Passivsammlermethode sichergestellt.

2. Eine *STV-Lösungsfracht*, die die übliche Erscheinungsform einer STV-Fracht ist, konnte nicht detektiert werden. In Wasser gelöste STV sind u.a. diffusionsbedingt verteilt und werden auf einem Passivsammler homogen verteilt kollektiert. Die Extrakte zeigen dann sehr ähnliche Gehalte. Dagegen sind *STV-Partikelfrachten* nicht notwendigerweise homogen klassiert und entsprechende Extrakte zeigen stark variierende Gehalte (siehe STV-Gehalte auf PS 8 und PS 16 in Tab. 1).

3. Art, Zustand und Menge des bei der Unterwassersprengung verwendeten Sprengstoffs sind wesentliche Einflussgrößen für die mögliche Kontamination der Umgebung. Die bei den durchgeführten Testsprengungen für die Erprobung einer optimalen Blasen-schleierteknik zur Minimierung des Unterwasserschalldrucks verwendete Altmunition ist mit ca. 250 - 300 kg Sprengstoff als starke Ladung zu bewerten. Das Detonationsverhalten der einzelnen Ladungskörper war sehr unterschiedlich ausgeprägt und zeigte, dass in den Ladungskörpern ausreichend detonationsfähiges Material enthalten war.

4. Die Detonationsstärken der einzelnen Ladungen waren sehr unterschiedlich und schwer ermittelbar.

6.2 Interpretation der Ergebnisse

Die Ergebnisse der in der 8. KW 2009 durchgeführten Begleituntersuchung zu den Testsprengungen von Ankertaaminen im Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide" lassen sich wie folgt interpretieren:

1. Bei intakter isotroper Ladung können Ankertaaminen mit *Schießwolle 39* soweit vollständig "High Order" detonieren, dass der Nachverbrennungsvorgang der primären Sprenggase durch den Aluminiumanteil nur noch *Spuren* von STV zurücklässt. Eine toxikologisch relevante Schadstoffbelastung des Meeresgebietes im Bereich der Umgebung der Sprengstelle mit einem statischen Wasservolumen von 500.000 m³, in dem die Sprengungen durchgeführt wurden, besteht durch *gelöste* STV bei vollständiger High Order Detonation somit nicht.
2. Bei unvollständiger Detonation können gelöste STV oder mobile Partikel nachgewiesen werden. Größere Ladungsfragmente im cm-Bereich mit Sprengstoffdichten >1 g/cm³ sind allgemein schlecht erfassbar. Dagegen können sich kleinere Partikel, hier bis ca. 2,5 mg, auch auf den PS anlagern.
3. Unvollständige Detonationen können den *Nahbereich* der Sprengstelle mit STV kontaminieren. Im stark S^(VI) reduzierenden Milieu erscheint nach bisherigem Kenntnisstand eine permanente Belastung infolge *einzelner Sprengungen* unwahrscheinlich. Ein Abbau der STV ist aufgrund lokaler Gegebenheiten zu erwarten; ggf. ist eine Nachkontrolle der Wassersäule mit Passivsammlern sowie des Bodensediments mit geeigneten Methoden geboten, um eine persistente Restbelastung ausschließen zu können.

Marburg, den 9. April 2009



F. Pfeiffer

Dipl.-Geologe

Kapitel 7 Glossar und Literaturverzeichnis

7.1 Glossar

AN	Ammoniumnitrat
2-A-4,6-DNT	2-Amino-4,6-dinitrotoluol
4-A-2,6-DNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluol
DAD	Dioden Array Detektor
DBP	Dibutylphtalat
FRS	Fisheries Research Service
Hexyl	2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenylamin
High Order Detonation	Starke Detonation
HPLC/DAD	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Diodenarray-Detektion
2,4-DNT	2,4-Dinitrotoluol
2,6-DNT	2,6-Dinitrotoluol
Mn ^(IV)	Mangan in der Oxidationsstufe IV
NC	"Nitrocellulose", allgemeine Bezeichnung für Treibmittel auf Cellulosebasis, unabhängig von Stickstoffgehalt
PETN	Pentaerythrittetranitrat
PS	Passivsammler
RDX	Trimethylenrinitramin
S ^(VI)	Schwefel in der Oxidationsstufe VI
SchW	"Schießwolle", historischer Begriff, der auf der Verwendung ge- presster Nitrocellulose für Marinemunition gründet
SchW39	Schießwolle 39
STV	Sprengstofftypische Verbindungen
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
1,3,5-TNB	1,3,5-Trinitrobenzol
WK. 1	1. Weltkrieg
WS	Wassersäule

7.2 Literaturverzeichnis

- ANON. (2007): Munitions Dumping at Beaufort's Dyke. — Fisheries Research Service, FRS Marine Laboratory; Aberdeen, UK.
- ANON. (1997): Umweltbelastung durch Unterwassersprengungen in der Ostsee. — Bericht WIWEB Nr.94/Q5145/00346; WTD 71.
- BOHN, A. M. (2007): Wenn Sprengstoff älter wird, wird er auch gefährlicher? Kampfmittelbeseitigung und der Faktor Zeit. Untersuchungen zur Veränderung in der Empfindlichkeit. — Fachtagung 2007 `Kampfmittelbeseitigung`, Bad Kissingen.
- BÖRKE, P., HAAS, R. (2007): Angewendete Passivsammlersysteme der Themenverbände 2 und 5. — KORA-Statusseminarvortrag.
- HAAS, R. (2008): Sickerwassermonitoring im "Werk Tanne" in CLZ. — Validierung des Passivsammler - Verfahrens zur Detektion von STV im TV 5.1 Rüstungsaltslasten.
- HAAS, R.; PFEIFFER, F. (2006): KORA-Poster Sickerwassermonitoring im "Werk Tanne" in CLZ / Validierung des Passivsammler - Verfahrens zur Detektion von STV.
- HOFMANN, F. (1956): Kampfmittelbeseitigung in Schleswig Holstein. — Explosivstoffe **4**, 584 – 589.
- HOWE, P., FREY, R. and MELANI, G. (1976): Observations concerning transverse waves in solid explosives. — Com. Sci. and Technol. **14**, 63-74.
- KEGLER, K. (1963): Sensibilisierung von Trinitrotoluol durch Nitrocellulose und andere Zusätze. — Explosivstoffe **10**, 209-215.

- PFEIFFER, F. (2007): Unterwassersprengungen als unvollständiger Verbrennungsprozess - Welche bedenklichen Stoffe gelangen bei Sprengungen ins Meer? — Büro für Umweltgeologie & Sicherheitsforschung, NABU-Symposium, Kiel.
- PFEIFFER, F. (2008): Bericht über die in-situ-Begleituntersuchungen zur Munitionssprengung in der Ostsee vom 14.04.2008 – 18.04.2008. — Marburg.
- STETTbacher, A. (1943): Über die Wirkung von Torpedos, Minen und Tiefenbomben unter Berücksichtigung der deutschen Marinesprengstoffe vom letzten und heutigen Weltkriege.—Protar **9**, 33-45.
- STEINBACH, K. (2006): Transformationswege von STV im Oberboden und Oberflächenwasser. — KORA-Statusseminarvortrag, Goslar.
- TUCKER, E.M. (1985): Einführung in die Sedimentpetrologie. —Enke Vlg.; Stuttgart.
- URBANSKI, T. (1964): Chemie und Technologie der Explosivstoffe. — **III**, 221-224. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

