

**Bericht über die
in-situ-Begleituntersuchungen zur Munitionssprengung
in der Ostsee
vom
28.2. – 18.3.2012**

Ausschreibungsnummer: ZB-U0-12-0027000-4121.6

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	06
2	Durchführung: Untersuchungsgegenstand und Untersuchungsmittel	12
2.1	Beschreibung der Passivsammler und Kollektionsmethode	13
2.2	Nachweis von sprengstofftypischen Verbindungen (STV) im Wasser mit Passivsammlern	16
2.3	Messaufbau: Anordnung der Passivsammler im Seegebiet	17
2.4	Sprengtechnische Voraussetzungen	18
2.4.1	Unterschiedliche Umsetzung der Ladungen (detonation-order)	19
2.4.2	Sprengstoffchemische Voraussetzungen	21
2.4.3	TNT – Umsetzungsrückstände	27
2.4.4	Reichweite der Sedimentationsvorgänge	29
3	Ergebnisse der Passivsammleranalytik	32
3.1	Passivsammler	32
3.1.1	Zusammenfassung der Passivsammleranalytik	35
3.2	Bodenproben	36
3.3	Sprengstoffproben	37
3.3.1	Zusammensetzung	37
3.4	Wischproben	41
4	Hydrochemische Bedingungen im Untersuchungszeitraum	42
4.1	Grundlagen und Mechanismen des STV – Abbaus	42
4.2	TNT – Abbau	43
4.2.1	Eliminierung	43
4.2.2	Reduktion	43
4.2.3	Ringspaltung	43
4.3	TNB – Abbau	43
4.3.1	Eliminierung	43
4.3.2	Reduktion	44
4.4	RDX – Abbau	44
4.5	NBS – Abbau	44

4.6	Redoxchemische Bedingungen des STV – Abbaus	44
4.7	Sorptionseffekte von STV	45
4.8	Medium Wasser	45
4.9	Suspensionsfracht	47
4.10	Zusammenfassung Hydrochemie	49
5	Beschreibung der marinen Bedingungen im Untersuchungszeitraum	51
6	Untersuchungen zu den Eigenschaften von SchW39a	52
6.1	Verlagerungsverhalten von Marinesprengstoffen vom „Schießwolle“ – Typ	52
6.2	Mechanischer Angriff auf isotrope und anisotrope Gusskörper von Schießwollen	52
6.2.1	Isotroper Fall	52
6.2.2	Anisotroper Fall	54
6.2.3	„Schießwollen“ als Sedimentkörper	54
6.2.4	Erosion durch Lösung	55
6.2.5	Erosion durch Auftreffen von angeströmten Partikeln	55
6.3	Anthropogene Einwirkungen	56
6.4	Materialeigenschaften der Sprengstoffproben	56
6.4.1	Prüfung auf Schlag- und Reibempfindlichkeit nach BAM	58
6.4.1.1	Fallhammerversuch aus nass gewonnenem schwarzen Krustenmaterial	58
6.4.1.2	Fallhammerversuch des aus dem Rand gewonnenen Probenmaterials	58
6.4.1.3	Fallhammerversuch des Probenmaterials aus dem Kernbereich	58
6.4.2	Reibempfindlichkeit der Proben	59
6.4.3	Weitere Probeneigenschaften	59
6.4.4	Untersuchung der Bildung von schlagempfindlichen Kaliumsalzen des Hexyls	59
7	Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse	61
7.1	Zusammenfassung	61
7.2	Interpretation der Ergebnisse	63
8	Glossar	66

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 Prüfung der Dämpfungswirkung von Blasenschleiern wurden bereits 2009, 2010 und 2011 Versuche mit Schießwolle 39 (SchW 39) enthaltenden Marinekampfmitteln durchgeführt und 2012 sollten weitergehende Versuche zur Optimierung der sog. Blasenschleierteknik durchgeführt werden. Für die Versuchsreihe war die Unterwassersprengung von 30 Minen bzw. Minentöpfen (s. Abb. 1) und Torpedoköpfen vorgesehen (s. Abb. 2).

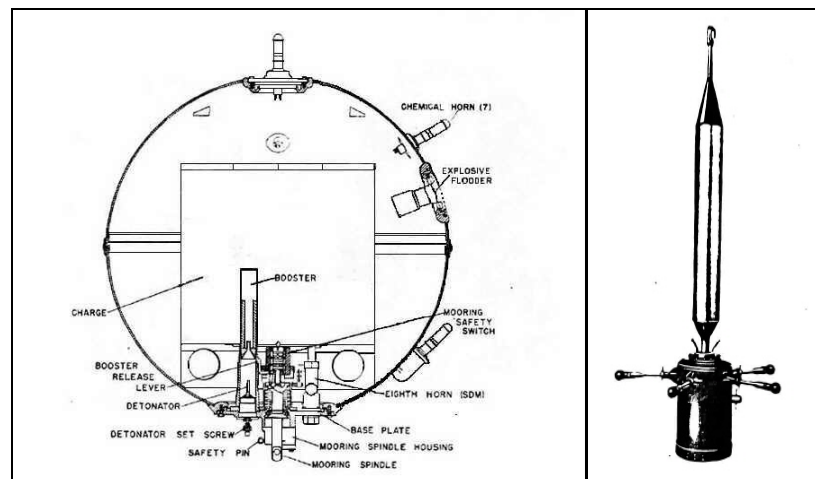


Abb. 1: Einheitsmine Typ C, großer Ladungstopf; Seehrohrmine (O – Pam 1673-A).

Das für die Gefahrenabwehr zuständige Amt für Katastrophenschutz des Landes Schleswig – Holstein führte auch im Frühjahr 2012 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 entstehende Energieflussdichte unter Wasser wirksam zu minimieren (HEINZE 1987) und dabei die Wirkung eines halbkreisförmigen Blasenschleiers zu bewerten.

In diesem Zusammenhang sollte auch eine Untersuchung auf mögliche Freisetzung von sprengstofftypischen Verbindungen (STV) in die Meeresumwelt mit durchgeführt werden. Das Problem der gelegentlich vorkommenden Selbstdetonationen verschiedener Kampfmittel ist bekannt und wird aus unterschiedlichen Perspektiven diskutiert (HOFFMANN 1956, RAHA 1991, FORD et al. 2005, BOHN 2007, FRS 2007, PFEIFFER 2007,2008 und 2012). Solche Vorgänge sind schon seit den 50er Jahren wiederholt gemeldet worden.

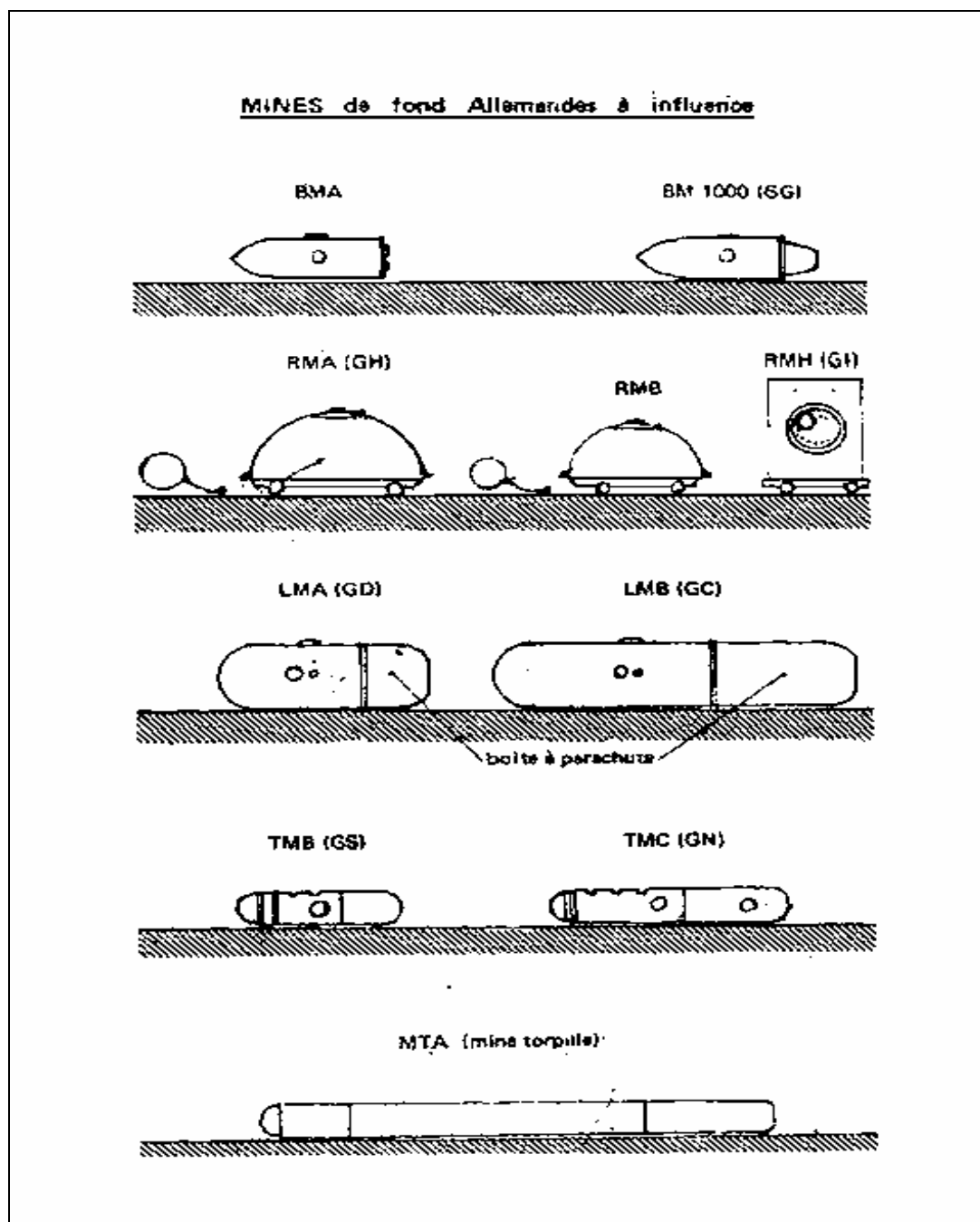


Abb. 2: Deutsche Magnetminen mit Ladungsmassen bis über 900 kg SchW39 [ANON. 1972].

Damit einhergehend stellt sich natürlich auch für jede Versuchsserie die Frage nach den Auswirkungen, die entsprechende Vernichtungssprengungen für die Meeresumwelt haben können. Dabei ergeben sich verschiedene Gefährdungspotenziale durch die Sprengung mit physikalischen Effekten selbst sowie durch deren Folgeprodukte (PFEIFFER 2009/2010) (s. Abb. 4).

Das vor *Heidkate* im Februar 2012 vom (Büro für Umweltgeologie & Sicherheitsforschung) BfUS mit Passivsammelern durchgeführte STV – Monitoring hat für den Untersuchungszeitraum mäßig reduzierende Verhältnisse dokumentiert.

Bei den gegebenen redoxchemischen Bedingungen in Wasser und einer Sedimentauflage, kann eine Spurenbelastung des Wassers mit STV reduktiv verändert werden, wie sich aus den diesjährigen Analysen andeutet. Eine von der Temperatur beeinflusste Transformation der stofflichen Zusammensetzung durch Reduktion von Nitrogruppen und photolytische Einwirkung ist möglich.

Es war geplant, die Sprengungen der Altmunition von Ende Februar bis Mitte März 2012 durchzuführen, dabei sollte auch der „Blasenschleier“ zur Minderung des Unterwasser-Schalldrucks weiter optimiert werden. Als Entscheidungsgrundlage für den genauen Beginn wurde die für diese Jahreszeit nur unsicher vorhersagbare Seewetterlage herangezogen. Ende Februar 2012 wurde das Versuchsgebiet vor *Heidkate* angelaufen und bis zum Dämmerungseintritt war die Durchführung der vorbereitenden Arbeiten bei kurzzeitig stark eingeschränkter Sicht möglich; allerdings stellten die länger anhaltende Wetterumschwünge mit erheblicher Sichtweitenreduktion eine starke Behinderung der eingesetzten Kräfte dar und führten aus Sicherheitsgründen zu Unterbrechungen (s. Abb. 3).

Insgesamt wurden für die Begleituntersuchung 18 Passivsammmler im Seegebiet ausgebracht (Schema zur PS-Anordnung siehe Abb.10, Seite 17)



Abb. 3: Schlechte Sichtverhältnisse: "Stollergrund" in ca. 700 m Entfernung.

Der Kampfmittelräumdienstes (KRD) des Landes Schleswig-Holstein konnte während der Einsatzzeit eine Anzahl Ankertauminen (mit je 250 – 300 kg) und Torpedominen/Boden (TMB) mit je 550 kg des Marinesprengstoffs *Schießwolle 39* sprengen.

Alle Ladungskörper wurden mittels angebrachter Schlagladungen (PETN) zur Detonation gebracht. Soweit die chemisch – analytische Überwachung möglich war, sind die Umsetzungen vereinzelt soweit vollständig verlaufen, dass auf den Passivsammmlern weder TNT, TNB noch DBP nachgewiesen werden konnten.

Ferner wurden Bodenproben südlich des Sperrgebietes entnommen und in einzelnen Proben konnten STV nachgewiesen werden (s. hierzu Abschnitt 3.2 Seite 36).

Als Arbeitsschutzmaßnahme während der Sprengungen wurden zudem tageweise STV-Wischproben von der „Oland“ genommen; auf allen 6 Wischproben waren keine STV nachweisbar (s. hierzu Seite 41).

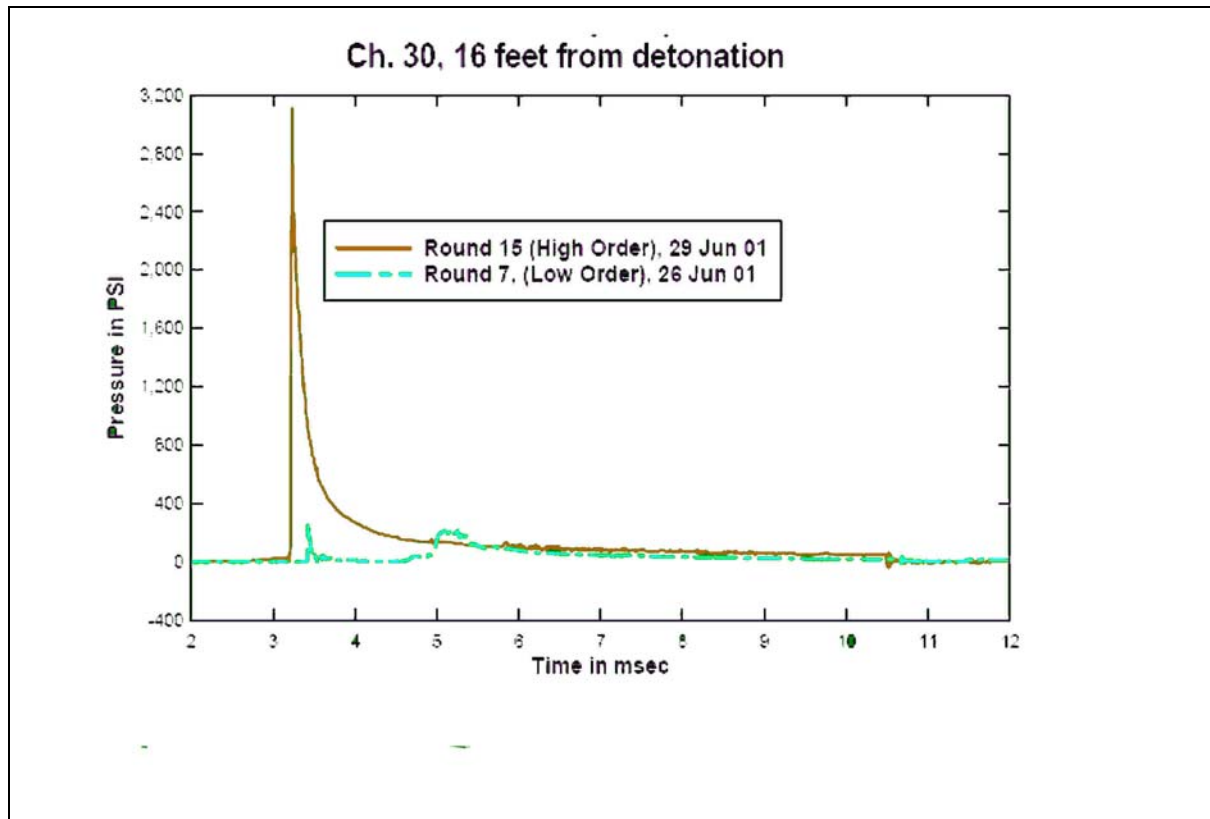


Abb. 4: Unterschiedliche Spitzendruckverteilung bei Umsetzungen "low – order" (grün) und "high – order" (braun) (PEDERSEN 2002).

Während der anschließenden Kollektionszeit bis zur Bergung der Sammler durch den KRD im März 2012 gingen seewetterbedingt leider 4 der 18 ausgebrachten Passivsammler verloren.

Literatur:

ANON. (1946): German Underwater Ordnance: Mines. — Ordnance Pamphlet 1673-A; Bureau of Ordnance, Dept. of Military Ballistics, San Jose; Cf., USA.

ANON. (1972): Notice sur le Desobusage et le Debombage pour servir à l'instruction des demineurs. — Ministère de l'Intérieure.

ANON. (2007): Munitions Dumping at Beaufort's Dyke. — Fisheries Research Service, FRS Marine Laboratory; Aberdeen, UK.

- BOHN, A. M. (2007): Wenn Sprengstoff älter wird, wird er auch gefährlicher?. — Kampfmittelbeseitigung und der Faktor Zeit. Untersuchungen zur Veränderung in der Empfindlichkeit. — Fachtagung 'Kampfmittelbeseitigung', Bad Kissingen.
- FORD, G., OTTEMÖLLER, L.; BAPTIE, B. (2005): Analysis of Explosions in the BGS Seismic Database in the Area of Beaufort's Dyke, 1992-2004. — SEISMOLOGY & GEOMAGNETISM PROGRAMME COMMISSIONED REPORT CR/05/064.
- HEINZE, H. et al. (1987): Sprengtechnik. — pp.461; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- HOFMANN, F. (1956): Kampfmittelbeseitigung in Schleswig Holstein. — Explosivstoffe, **4**, pp. 584-589.
- PEDERSEN, A. (2002): Low – Order Detonation Study. — Naval EOD Technology Division, ESTCP Project: 200104.
- 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.
- PFEIFFER, F. (2009): Bericht über die in-situ-Begleituntersuchungen zur Munitionssprengung in der Ostsee vom 18.02.2009 — Marburg.
- PFEIFFER, F. (2012): Changes in Properties of Explosives due to prolonged Seawater Exposure. — MTSJ, **46**, pp. 102-110; Washington D.C.
- RAHA, K., CHHABRA, J.S. (1991): Static Charge Development on Explosives. — Def. Sic J., **41**, (1), pp. 21-25.

2 Durchführung: Untersuchungsgegenstand und Untersuchungsmittel

Das Büro für Umweltgeologie & Sicherheitsforschung (BfUS) ist am 21.01.2012 vom LLUR mit einer Begleituntersuchung zu Munitionssprengungen in der Ostsee beauftragt worden (Ausschreibungsnummer: ZB-U0-12-0027000-4121.6). Dazu wurde in Abstimmung mit dem Auftraggeber die Probenahme für den stationären Einsatz von Passivsammlern in dem Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide" in der Ostsee (vor Heidkate, Krs. Plön) vorgesehen. Mit einem *zeitlich integrierenden* Sammelverfahren wurde untersucht, ob im Umfeld der Versuchssprengstelle auf der Position $54^{\circ}27,6405' N$ und $10^{\circ}19,8933' E$ 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 wurden die "Oland" des Landesbetriebs für Küstenschutz, Nationalpark und Meeresschutz – SH (LKN), sowie verschiedene Arbeitsplattformen der Bundesmarine und der WTD71 eingesetzt. Die hydrodynamischen Effekte und Strömungseffekte der einzelnen Sprengungen wurden von der "Stollergrund" und "Oland" aus beobachtet. Logistische Basis der UW – Schallmess- /Detonikgruppe war die "Stollergrund", diejenige der Fa. Hydrotechnik war der Ponton "Hörn 10" mit Schlepper "Noormann".

Laborarbeiten und Auswertung

Die geborgenen 14 Passivsammler wurden am 21.03.2012 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:

Wischproben wurden wie PS untersucht, Bodenproben als wässriges Eluat und bei positivem STV – Nachweis zusätzlich im Trockenrückstand. Zusätzlich wurden Partikel- und Bodenproben chemographisch auf TNT geprüft.

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)

Tab. 1: Liste der untersuchten Sprengstoffe und sprengstofftypischen Verbindungen (STV).

Da auch das in den Schlagladungen verwandte PETN als Phlegmatisierungsmittel 10 – 12 % Phthalate enthält, wurden die Passivsammler (PS) auch auf Dibutylphthalat (DBP) als Tracersubstanz untersucht. ICAO – Taggants, d.h. physikalische oder chemische Hilfsstoffe zur Vereinfachung der Sprengstoffdetektion in sicherheitsrelevanten Bereichen, wurden nicht berücksichtigt.

2.1 Beschreibung der Passivsammler und Kollektionsmethode

Für das Monitoring wurden *gaiasafe* – Passivsammler (s. Abb. 5) verwendet. Dabei handelt es sich um ein eigens für analytische Zwecke konditioniertes Aktivkohlepapier.

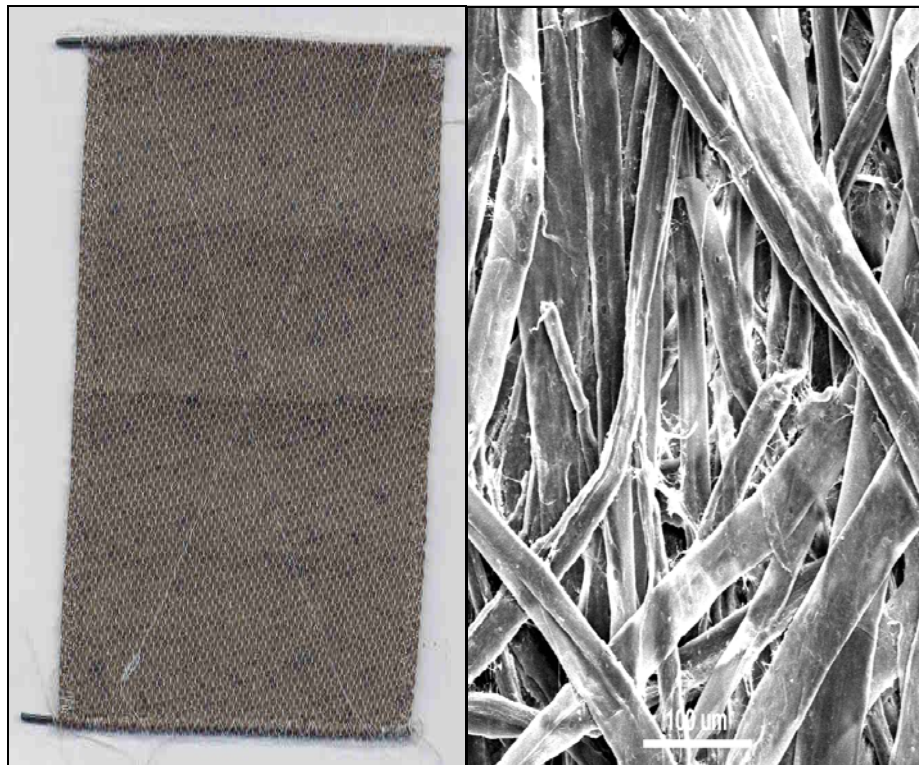


Abb. 5: Passivsammler ohne Drahteinhausung.

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

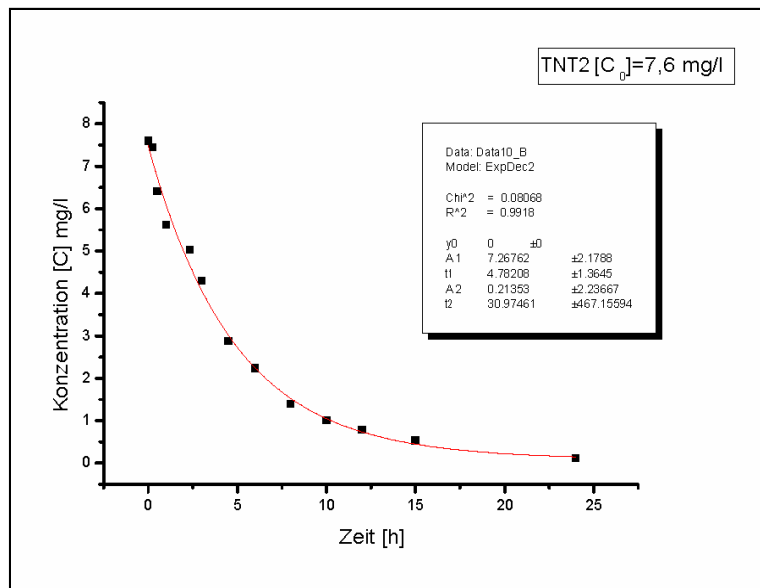


Abb. 6: Sorptionskinetik von 2,4,6-TNT.

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 nachgewiesenermaßen nicht. Es werden im untersuchten Medium allerdings Adsorptionsfrachten und nicht Konzentrationen bestimmt. Auf diese Weise ist ein *relativer* Vergleich der STV – Belastung der einzelnen PS möglich.

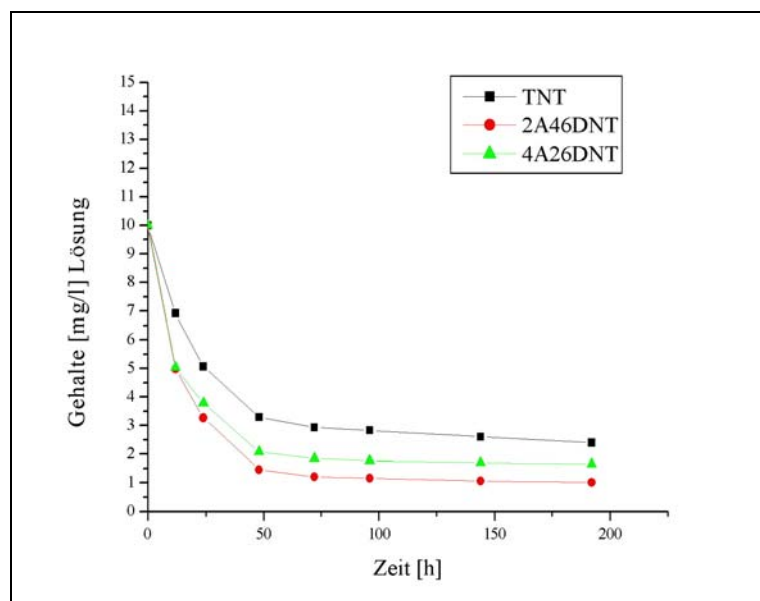


Abb. 7: Ähnlichkeit der STV – Sorption an PS aus einer Lösung.

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 (s. Abb. 7).

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 Referenzrüstungsalblast zeigte erhebliche Schwankungen der STV – Fracht im Verhältnis zum Wasservolumen (s. Abb. 8):

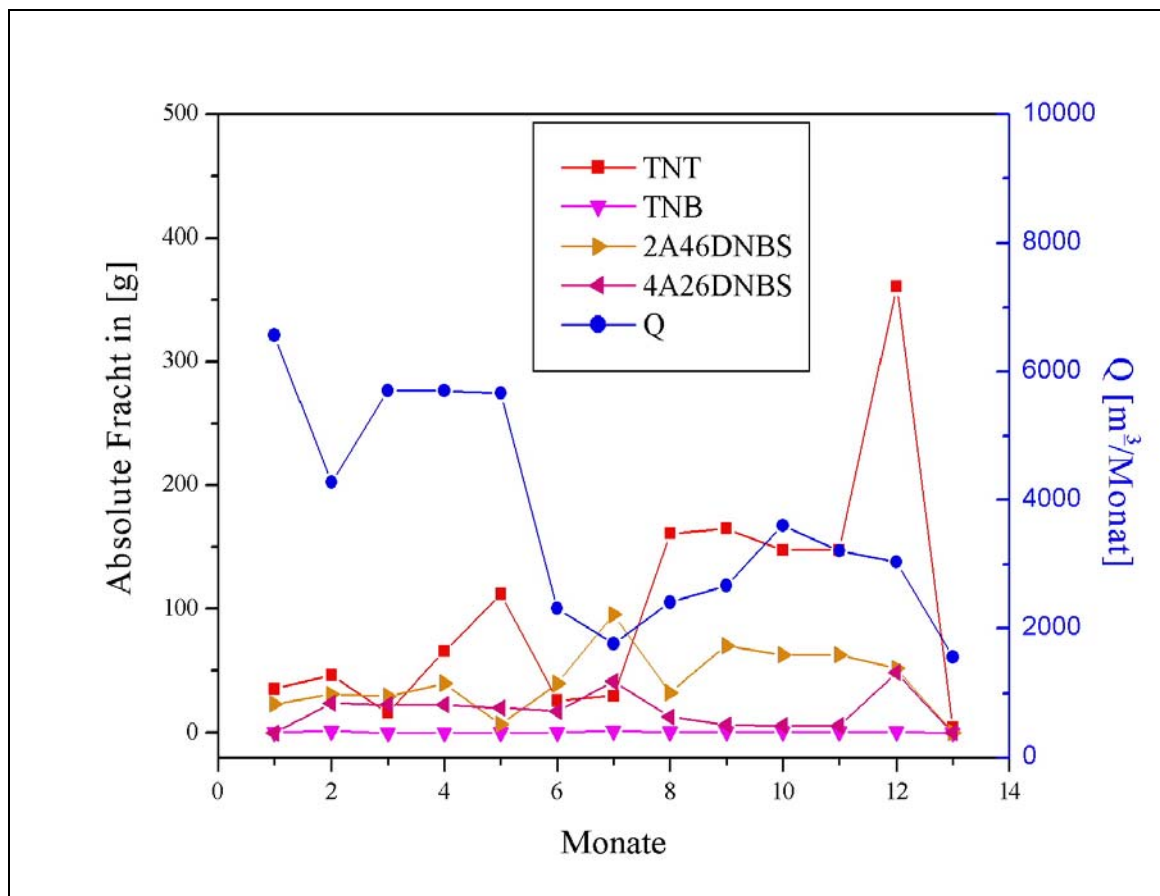


Abb. 8: Wechselnde Relation von Frachtrate zu Wasservolumen.

Die Validierung der verwendeten *gaiasafe* – Passivsammler erfolgte über ein BMBF-Projekt des Teilverbundes (TV) 5 Rüstungsalblasten (HAAS 2008).

Eine sachgerechte Validierung von Material für chemisch analytische Untersuchungen auf definierte Zielsubstanzen, hier STV, ist nur mit erheblichem Forschungsaufwand darstellbar. Die für dieses STV – Monitoring genutzten Passivsammler wurden durch Labor- und Feldversuche sowie Ringversuche zur Adsorption, Desorption und Wiederfindung von STV mit Einzelsubstanzen geprüft. Das Resultat dieses mehrjährigen Forschungsprojektes war die damit nachgewiesene Eignung der PS für das Monitoring auf sprengstofftypische Verbindungen (HAAS 2008).

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 in bestimmter Weise anzuordnen (s. Abb. 10). 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 mehr als 8 Wochen im Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide". Während dieser Kollektionszeit herrschten mehrdimensionale Strömungsverhältnisse. Mit der gewählten Anordnung der eingesetzten Zahl an Passivsammlern wurde das Untersuchungsvolumen von ca. 500.000 m³ analytisch grob abgedeckt.

2.3 Messaufbau: Anordnung der Passivsammler im Seegebiet

Die Passivsammler wurden am 27.02.2012 im Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide" ausgebracht. Abb. 9 zeigt einen Kartenausschnitt mit der Lage der Sprengposition.



Abb. 9: Lage der Sprengstellen (rot).

Von der Sprengposition auf $54^{\circ}27,6405' N$ und $10^{\circ}19,8933' E$ ausgehend wurden die PS entlang von drei Traversen positioniert: T_1 und T_2 und T_3 mit PS in 20 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. 10).

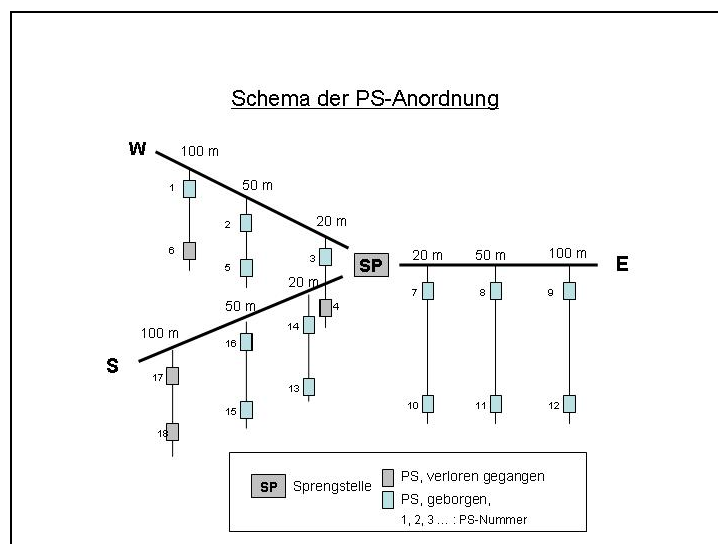


Abb. 10: Anordnung der PS auf den drei Traversen T_1 (E), T_2 (S) und T_3 (W).

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 bis 250 kg TNT–Anteil (der Gesamtanteil an sprengkräftigen Komponenten ist mit bis zu 385 kg weit höher) in 20 m Wassertiefe eine kugelförmige Gasblase mit einem Minimaldurchmesser von 9 bis 11 m bilden wird. Ein Mindestabstand von 20 m zum Sprengpunkt war daher zweckmäßig.

Durch die Verwendung der Blasenschleierteknik (s. Abb. 11) war mit deutlich reduziertem Detonationsspitzen Druck zu rechnen (HEINZE 1987, SCHMIDTKE 2009).

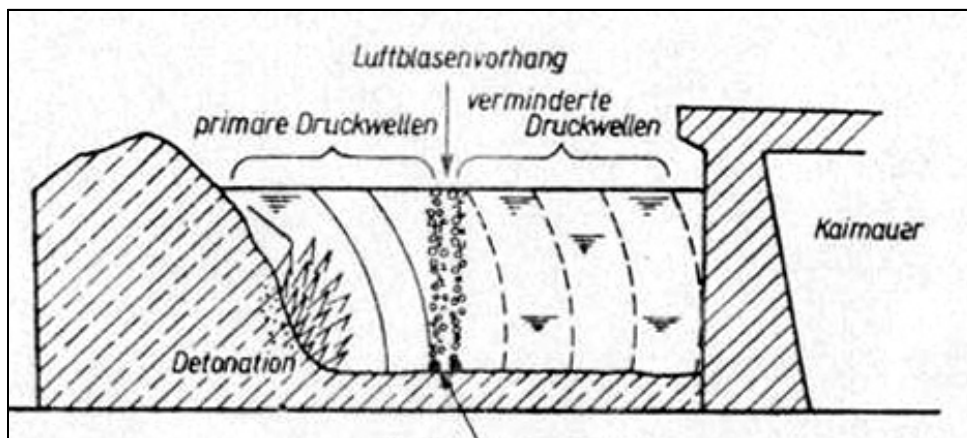


Abb. 11: Wirkungsprinzip des Blasenschleiers (HEINZE 1987).

Alternative Sprengverfahren durch Richteffekte waren nicht vorgesehen. Dabei kann die Energieausbreitung einer high – order Detonation auch dadurch erfolgreich um mehrere Größenordnungen herabgesetzt werden, wenn es gelingt die Medienviskosität im Nächstbereich der Umsetzung signifikant zu erniedrigen (JALINOOS and WHITE 1986, WALLACE 1991). Entsprechende Versuche zu funktionssicheren Alternativen sind zurzeit in Bearbeitung. Dabei werden zurzeit statische Refraktoren (BODES, PFEIFFER, PRIESMEYER) und Ionenpaarbildungsvorgänge untersucht die Dämpfungswirkung besitzen (HAU & FISHER 1983).

2.4.1 Unterschiedliche Umsetzung der Ladungen (detonation-order)

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

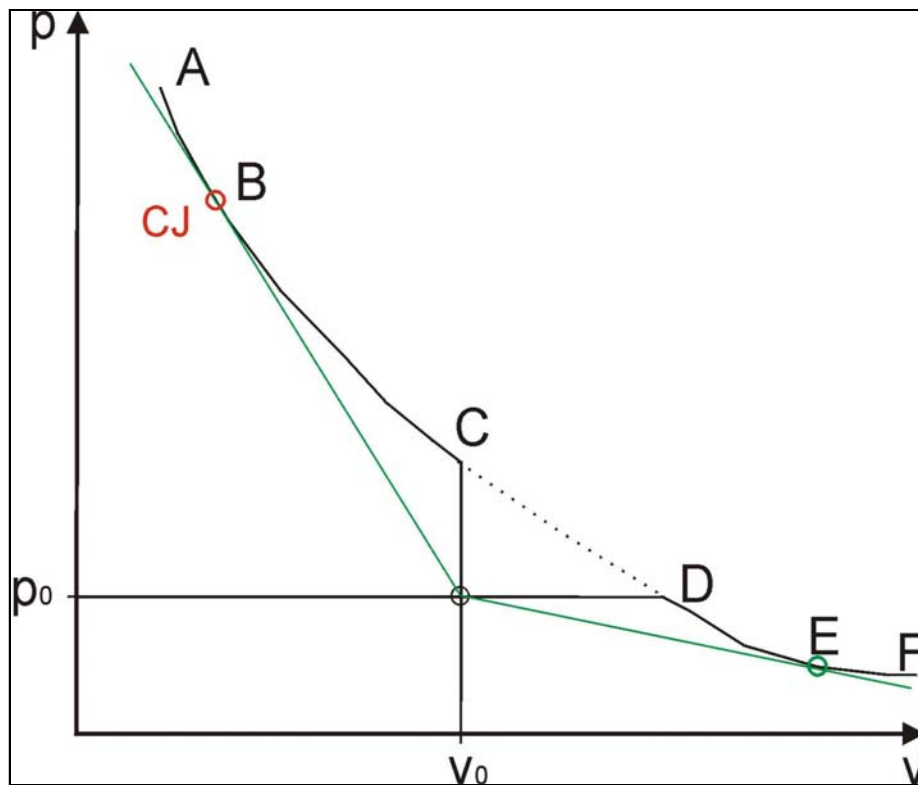


Abb. 12: Hugoniot – Kurve; Druck (p) gegen Strömungsgeschwindigkeit (v) der Reaktionsprodukte. Bei CJ (Chapman – Jouguet Punkt) liegt die Grenze zwischen starker und schwacher Detonation.

Änderungen von Druck- und Strömungsgeschwindigkeit der Umsetzungsprodukte was in Abb. 12 zusammengefasst dargestellt ist. 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 (KROPEK 1998), weil die auslösende Stoßwelle stabil durch die gesamte Ladung läuft (s. Abb. 13).

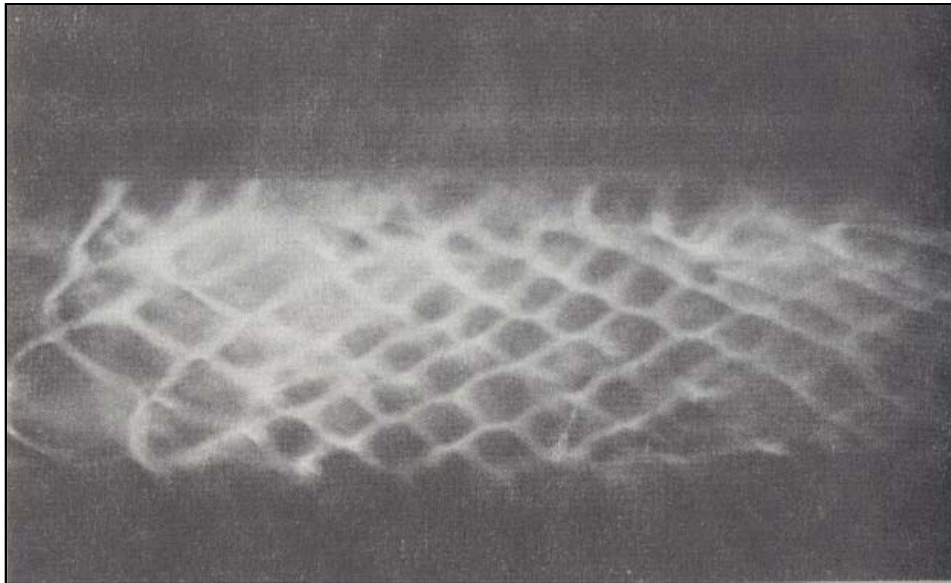


Abb. 13: Unbehinderte transversale Stoßwelle durch einen TNT – Block (HOWE, FREY and MELANI 1976).

Im Untersuchungszeitraum wurden *keine* Sprengstoffspuren auf 14 PS detektiert. Daher war generell von durchhaltend starken Detonationen bei der Umsetzung einzelner Ladungen auszugehen. Dabei trägt die sprengstoffchemische Zusammensetzung der Ladungskörper durch Nachverbrennungseffekte, infolge verstärkter positiver Wärmetönung, in vielen Fällen zur Rückstandsarmut bei, soweit kein Stoßwellenabbruch in der Ladesäule (s. 2.4.2) auftritt (COLE 1948).

Zusätzlich ist diese Umsetzungsform unter Wasser seebodennah 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/a kommen noch kondensierte (feste) Aluminiumoxidmineralphasen hinzu, da pro Detonation bis zu 110 kg Aluminium umgesetzt werden können (s. Abb. 16).

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. Neueste Erkenntnisse deuten aber eine Überlagerung der Kontamination mit STV- Partikeln durch Kampfmittelablagerungen aus irregulären Versenkungsaktionen in der Nachkriegszeit, bereits außerhalb ausgewiesener Versenkungsgebiete an (BÖTTCHER 2011).

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 Ankertauminen und Grundminen von ca. 300 – 550 kg Ladungsgewicht, bestehend aus Schießwolle 39 bzw. 39/a, durchgeführt (s. Abb. 2). Dieser Sprengstoff besteht nominell aus den Komponenten Trinitrotoluol (TNT) 45%, Hexyl 5%, Aluminiumpulver 20% und Ammoniumnitrat (AN) 30% (STETTbacher 1943) für SchW39 und für SchW39a aus TNT 50%, Hexyl 10%, Al-Pulver 35% und AN 5% (PFEIFFER 2008).

Um einen Einkomponentensprengstoff zu charakterisieren wird u.a. die Thermodifferentialanalyse (DTA) verwendet (S. Abb. 14).

Bei Mehrkomponentensprengstoffen, wie den „Schießwollen“ können mit dieser Methode zusätzliche Erkenntnisse zu Gefüge und Stabilität gewonnen werden, auch kann so die u. U. recht gefährlichen Bildung von sensitiven Komplexsalzen auf AN – Basis in der Einzelprobe erkannt werden (PRELLER 1964).

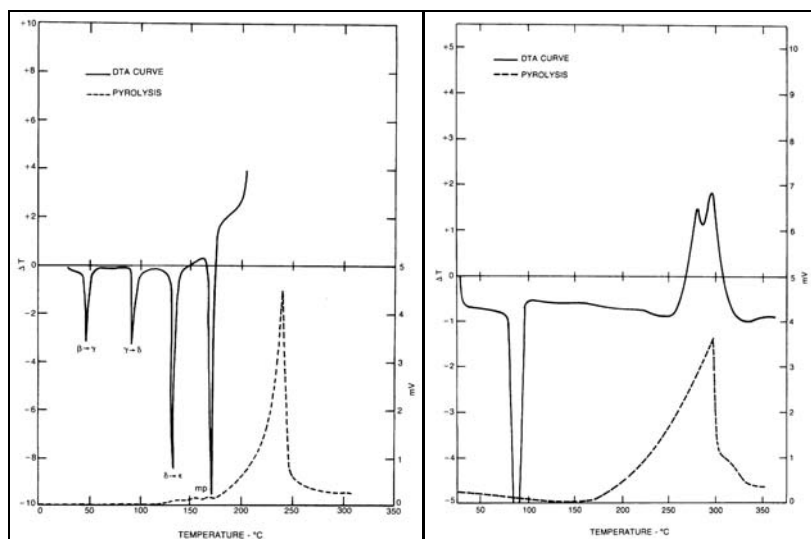


Abb. 14: DTA – Kurve von AN mit Modifikationsänderungen und Schmelzpunkt (links), von TNT mit Schmelzpunkt und einsetzender Pyrolyse (TM 9-1300-214 1990*).

Dabei ist zu beachten, dass die Mischung der einzelnen Komponenten zu völlig veränderten Materialeigenschaften führt (vergl. Abb. 14 mit Abb. 15), was auch die Gefährdungsanalyse im Fall der Schießwollen bedeutend erschwert.

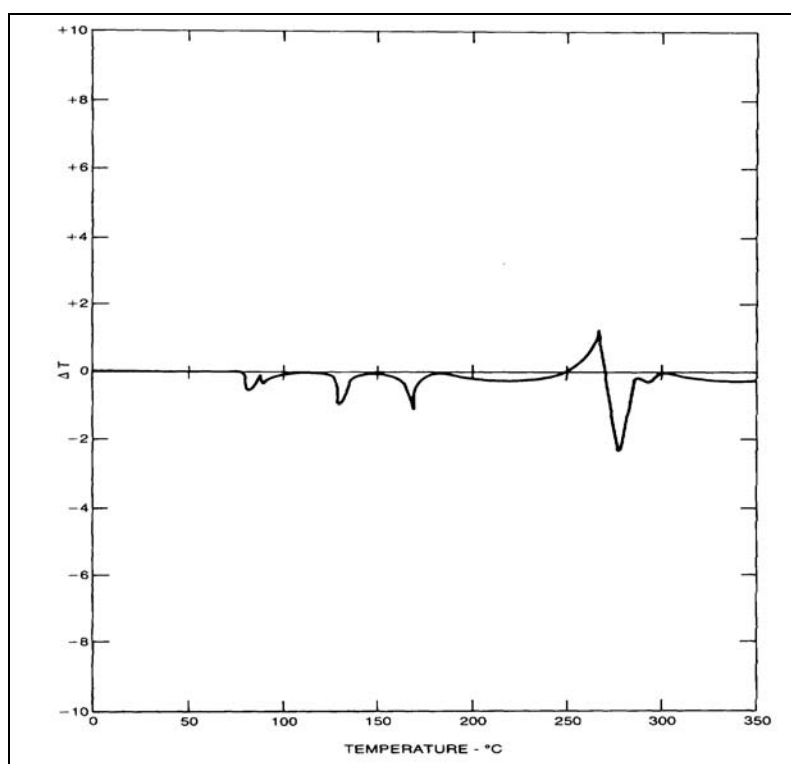


Abb. 15: DTA – Kurve von Amatol 80:20* (TNT:AN).

Ein großer Anteil Aluminiumpulver an der Sprengstoffmischung bedingt bei starker Detonation eine Steigerung der Reaktionstemperatur der Sprenggase, wobei mit abnehmender Korngröße der Al – Phase die Umsetzungstemperatur ansteigt, wie aus den Kurzaufnahmen (Abb. 17) der Umsetzung aluminiumhaltiger TNT – Zubereitungen (Tritonale) hervorgeht (BROUSSEAU 2001).

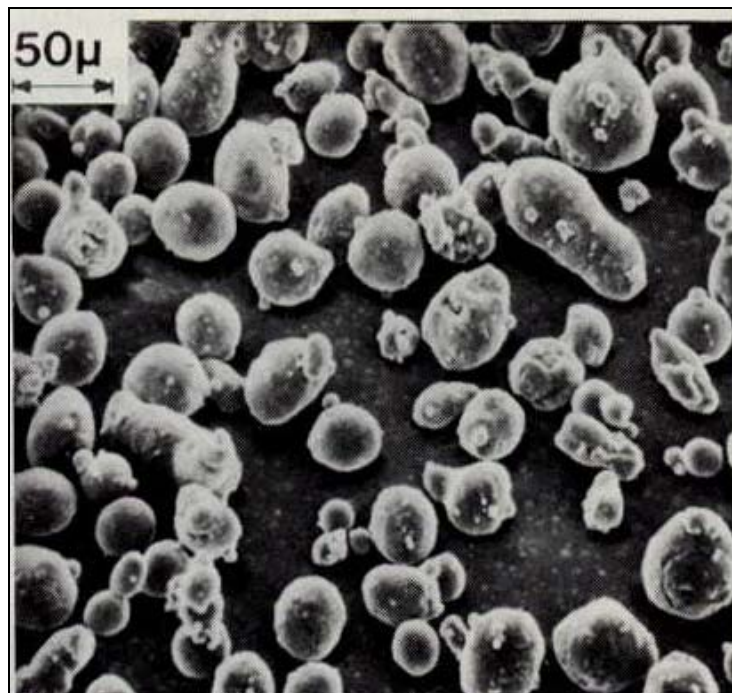


Abb. 16: Aluminiumpartikel auf einem Ladungskörper (PRICE 1984).

Können diese Sprenggase infolge einer Verdämmung nicht entweichen, führt das zu einer intensiven zweiten Oxidation von Detonationsprodukten in der oszillierenden Gasblase.

Abbildung 17 zeigt die Umsetzung von Tritonalen mit Aluminiumzuschlag im μm (linke Säule) und nm Bereich (rechte Säule). Die Bilder entstanden nach 18, 31, 59 und 81 μs . Die Ausbreitung der Stoßwellen ist ähnlich, die Zonen der hohen Reaktionstemperaturen (s. helle Flammzone) sind unterschiedlich ausgebildet.

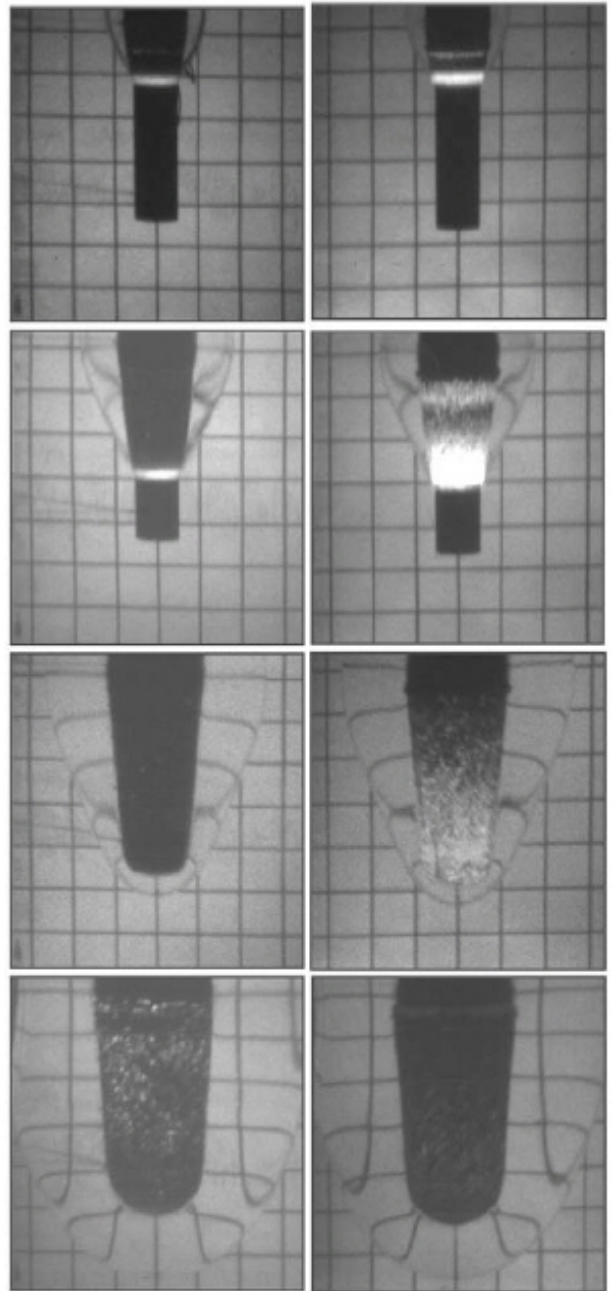


Abb. 17: Umsetzung von Tritonalen mit unterschiedlichen Aluminium – Größenklassen (BROUSSEAU 2001)

Damit sind bei vollständiger "High Order" (d.h. starker) Detonation nur Spurenrückstände zu erwarten (PFEIFFER 2007/2008/2009). Auf den Detonationsspitzendruck wirkt sich die Al – Partikelgröße nur untergeordnet aus (BROUSSEAU 2001) (s. Abb.18).

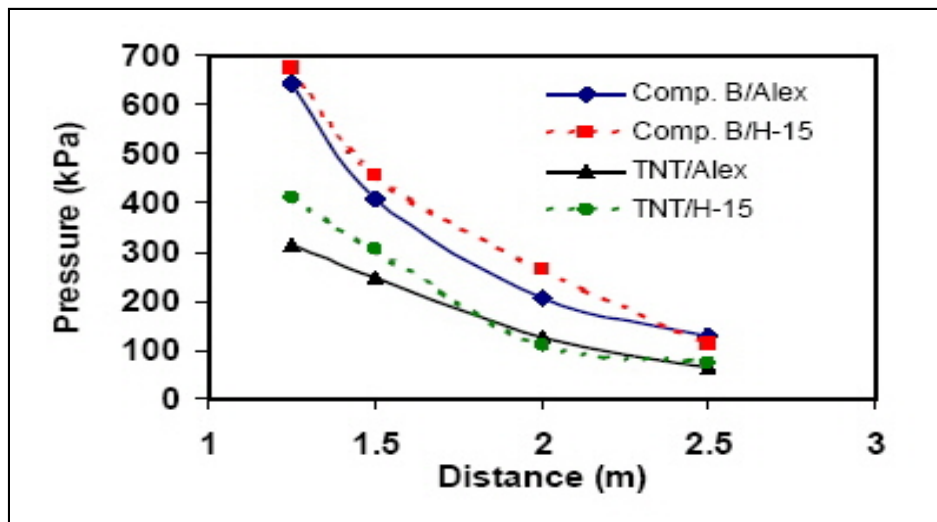


Abb. 18: Einfluss der Al – Partikelgröße auf den Detonationsspitzenndruck (BROUSSEAU 2001).

Der genaue Zustand der für die Versuchsserie zu sprengenden Ankertau- und Torpedominen war nicht bekannt; ein Eindruck vom Zustand der Schießwolle^{39/a} konnte aus den Proben gewonnen werden. Ob und wie weit die wasserlöslichen Komponenten schon infolge Korrosion der Metallhülle ausgelaugt waren, war wie schon in den Jahren zuvor bei den angesprengten Ladungskörpern, nicht feststellbar. In wie weit die als isotrope¹ Gusskörper ausgeführten Ladungen der Kampfmittel für einen einheitlichen Detonationsverlauf noch hinreichend homogen aufgebaut waren, kann insofern beurteilt werden, als die beobachteten Detonationsstärken verschiedener Kampfmitteltypen voneinander abwichen (s. Abb. 19).



Abb. 19: Umsetzung mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz.

¹ Mit in allen Kristallisationsrichtungen gleichen Eigenschaften

Alle Ladungen wiesen *beobachtbar unterschiedliche Detonationssignaturen* auf.

Für die Aufrechterhaltung des Detonationsverlaufes von TNT und entsprechenden Mischungen sind Herstellungsart und Kristallanordnung wesentlich.

Hier kann es, insbesondere bei Sprengstoffmischungen mit wasserlöslichen und ggf. wasserreaktiven Komponenten schon während der Liegezeit im Wasser zu Umwandlungsreaktionen mit soweit positiver Wärmetönung kommen, dass im Bereich einer solchen Veränderung auch mit Kornvergrößerungen zu rechnen ist. Dadurch verändert sich das Umsetzungsverhalten der beteiligten Komponenten.

Die Größe der Einzelkörner eines Ladungskörpers bestimmt den kritischen Durchmesser wobei das Verhältnis von Korngröße zum kritischen Durchmesser nicht linear verläuft. Kornvergrößerung, beispielsweise begünstigt infolge lokaler Wärmefreisetzung aus möglichen korrosionsbedingten Reaktionen des Leichtmetallpulvers mit Wasser, kann die Detonationsgeschwindigkeit der vergrößerten Körner um bis zu 10 % erhöhen (PARFENOV et al. 1967). Zur Klärung der Verhältnisse bei SchW39/a, und damit der ganzen Gruppe der zu erwartenden Marinesprengstoffe, besteht hier aber noch weiterer Forschungsbedarf (PFEIFFER 2012).

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 Ammoniumnitrat (AN) enthalten, mit steigendem AN – Gehalt bis ca. 60 Masseprozent zunimmt (URBANSKI 1964, BROUSSEAU 2001).

² Orientierung der C-Achse als Richtung allgemeiner Lage

2.4.3 TNT – Umsetzungsrückstände

Nicht umgesetztes TNT kann in Lösung gehen (s. Abb. 20) oder partikelförmig vorliegen.



Abb. 20: 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; aus unpolaren Phasen fallen sehr feinkristalline Niederschläge (s. Abb. 21).

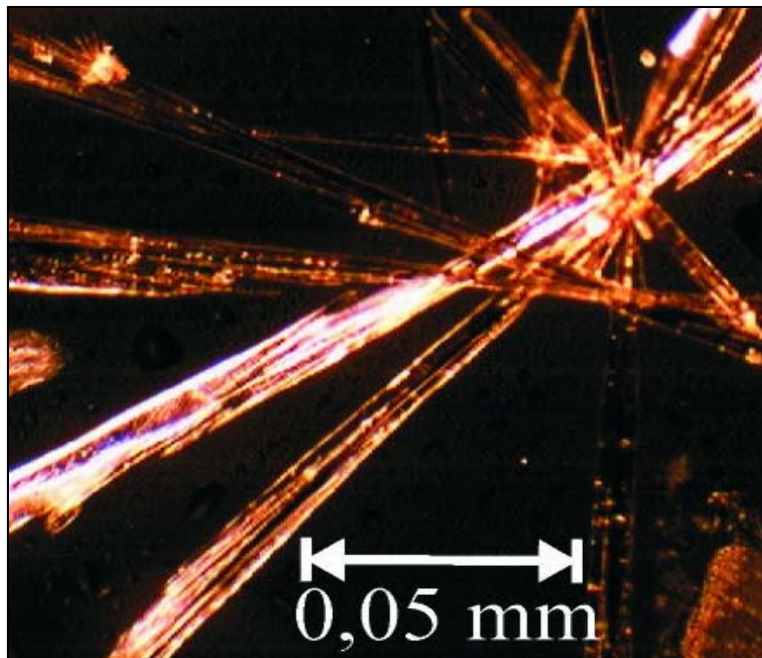


Abb. 21: Rekristallisierte TNT – Kristallaggregate.

Eine vollständige Umsetzung bewirkt die völlige Zerstörung des Ladungskörpers und Reaktion der enthaltenen Substanzen. Diese Reaktion kann bei Umsetzungen unter Wasser mit hohem Anteil an Metallpulver mit dem Gasblasenvolumen oszillieren und damit von relativ langer Dauer sein (Cole 1948). Dabei ist der Umsetzungsgrad auch in beschränktem Umfang von der Verdämmung (s. Abb. 22) durch die Ladungshülle selbst abhängig (JONES 1995).

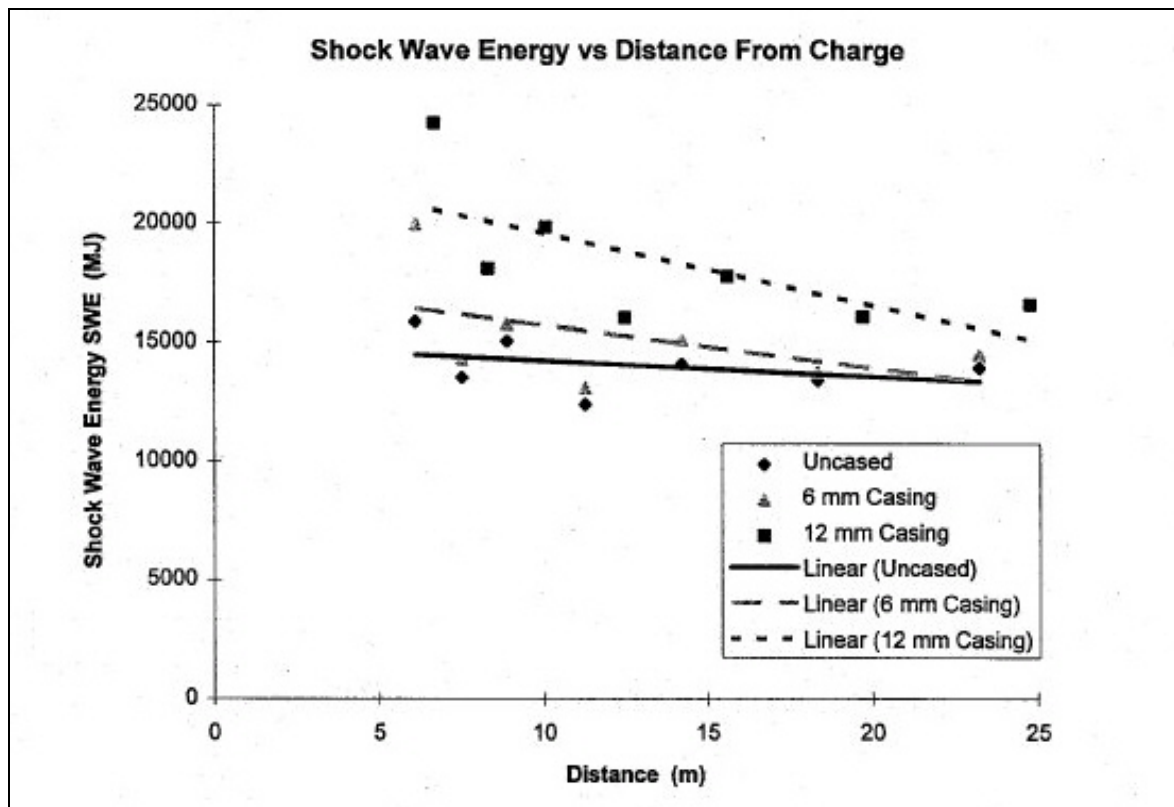


Abb. 22: Abhängigkeit der maximalen Stoßwellenenergie von der Ladungshüllenfestigkeit (JONES 1995).

Auch die Ladungsmasse und die Qualität eines in der Nähe befindlichen Reflektors beeinflussen den Detonationsspitzenndruck bei der Umsetzung im Nahbereich (LOISEAU 1996) s. Abb. 23.

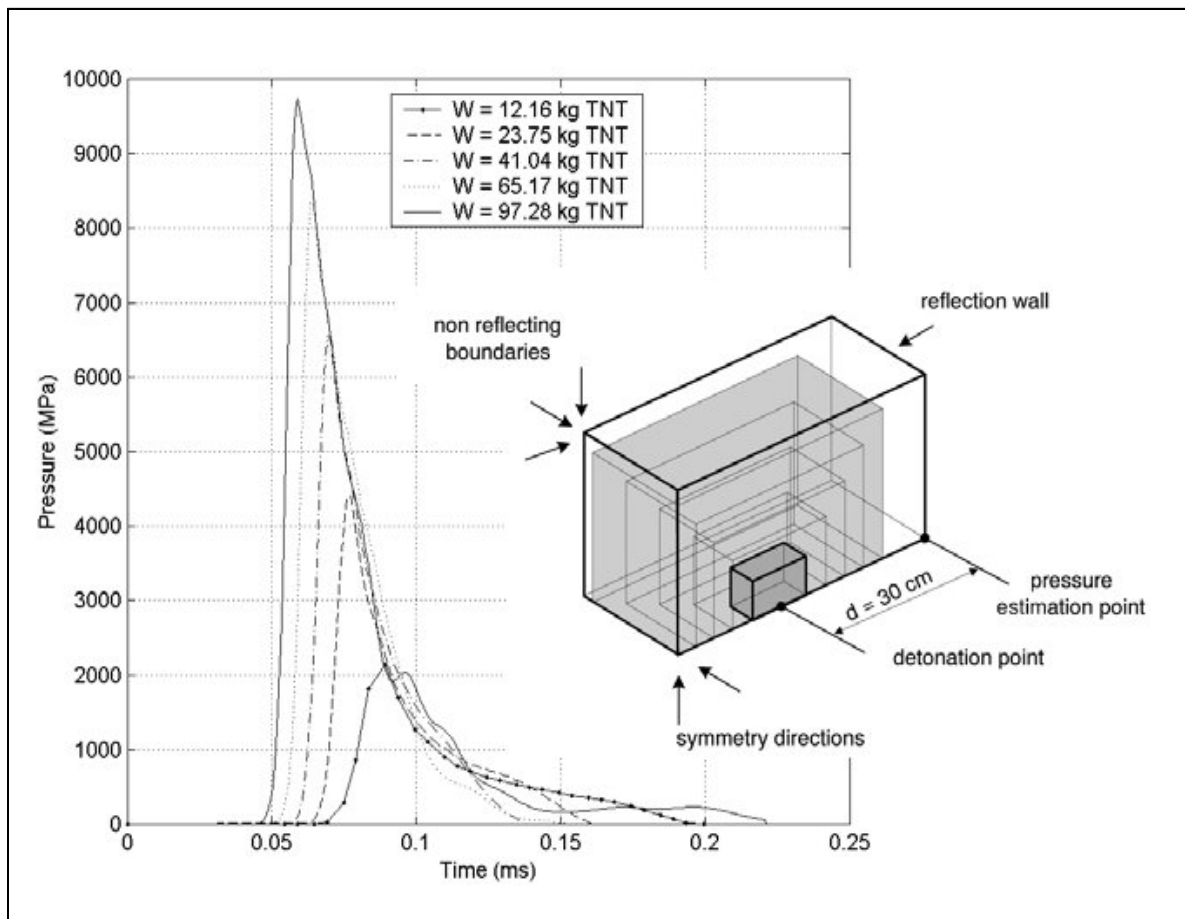


Abb. 23: Aufbau des Spitzendrucks der Umsetzung gegenüber einem Reflektor (LOISEAU 1996).

2.4.4 Reichweite der Sedimentationsvorgänge

STV – Partikel, wie in der Begleituntersuchung im Jahr 2009 (PFEIFFER 2009) nachgewiesen, konnten nach der Versuchsserie 2012 *nicht* nachgewiesen werden.

Literatur:

Anon. (1990): Military Explosives. — TM 9-1300-214; Department of the Army Technical Manual; Washington D.C.

BOHN, A. M. (2007): Wenn Sprengstoff älter wird, wird er auch gefährlicher?
Kampfmittelbeseitigung und der Faktor Zeit. Untersuchungen zur
Veränderung in der Empfindlichkeit. — Fachtagung
`Kampfmittelbeseitigung`, Bad Kissingen.

- BÖRKE, P., HAAS, R. (2007): Angewendete Passivsammlersysteme der Themenverbünde 2 und 5. — KORA-Statusseminarvortrag.
- BÖTTCHER, C. et al. (2011): Munitionsbelastung der deutschen Meeresgewässer – Bestandsaufnahme und Empfehlungen.— BLMP im BSH; Bernhard Nocht Str. 78, 20359-Hamburg.
- BROUSSEAU, P. (2001): Detonation Properties of Explosives containing Nanometric Aluminium Powder. — Defence Research & Development Canada - Valcartier 2459 Pie-XI Blvd. North, Val-Bélair, Québec, Canada G3J 1X5.
- COLE, H.C. (1948): Underwater Explosions. — Princeton, New Jersey.
- 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.
- HAU, C.C. & FISHER, F. H. (1983): Effect of pressure on sound absorption in synthetic seawater and in aqueous solutions of MgSO_4 . — J. Acoust. Soc. Am., **74**, pp. 564-569.
- HEINZE, H. et al. (1987): Sprengtechnik. — pp. 461; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- HOWE, P., FREY, R. and MELANI, G. (1976): Observations concerning transverse waves in solid explosives. — Com. Sci. and Technol., **14**, pp. 63-74.
- JALINOOS, F. and WHITE, J. E. (1986): Wave propagation from an explosive source. — GEOPHYSICS, **51**, No. 3 (March 1986); P. 746156, 16 Figs., 2 Tables.
- JONES, D.A., NORTHEAST, E.D. (1995): Effects of Case Thickness on the Performance of Underwater Mines. — Weapons Systems Division – DSTO-TR-0120 Aeronautical and Maritime Research Laboratory;

- KEGLER, K. (1963): Sensibilisierung von Trinitrotoluol durch Nitrocellulose und andere Zusätze. — Explosivstoffe, **10**, pp. 209-215.
- KROPEK, M. D., KEME, P.A. (1998): Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectroscopy of Energetic Materials. — USACERL/TR/98/60.
- LOISEAU, O., CHEVAL K., AUTRUSSON, B. (1996): Close range effects on a concrete wall of an underwater explosion – A numerical approach. — Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), BP, **17**, 92262 Fontenay-Aux-Roses cedex, France.
- PARFENOV, A.K., VOSKOBOINIKOV, I. M., APIN, IA. (1967): Detonation of coarse grained explosives. — Vzryvnoe Delo, Nauchn. Tekhn. Gorn. Obshchestvo, Sb., **63**, №20, pp. 60-65.
- PFEIFFER, F. (2009): Bericht über die in-situ-Begleituntersuchungen zur Munitionssprengung in der Ostsee vom 18.02.2009 — Marburg.
- PFEIFFER, F. (2012): Changes in Properties of Explosives Due to prolonged Seawater Exposure, — MTSJ **46**, pp. 102-110; Washington D.C.
- PRELLER, H. (1964): Über die Sprengstoffeigenschaften und die sprengtechnischen Kernwerte von Ammin- und Nitratgruppen enthaltenden Komplexsalzen. — Explosivstoffe **8**; pp. 173-174, Mannheim.
- PRICE, E.W. (1984): Combustion of metallized Propellants. – pp. 479-513; In: Fundamentals of Solid-Propellant Combustion. — Progress of Aeronautics and Astronautics, **90**, ISBN 0-915928-84-1.
- SCHMIDTKE, E., NÜTZEL, B., LUDWIG, S. (2009): Risk mitigation for sea mammals – The use of air bubbles against shock waves. — Proceedings of the International Conference on Acoustics, pp. 269-270, Rotterdam.
- URBANSKI, T. (1964): Chemie und Technologie der Explosivstoffe. — **III**, 221-224. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- WALLACE, D. C. (1991): Structure of Shocks in Solids and Liquids: Six Reprints with an Introduction. — LA-12020DE91008497; Los Alamos.

3 Ergebnisse der Analytik

3.1 Passivsammler

Es wurden 14 Passivsammler- und ein geborgenes Stück Tauwerk (Ladungsbefestigung) im Labor der Fa. gaiasafe GmbH analytisch auf Sprengstoffe (TNT, RDX, PETN und Hexyl) und sechs STV untersucht. Die Kollektionszeit im Meerwasser erfolgte über einen Zeitraum von mehreren Wochen bei mehrdimensionalen Strömungsbedingungen. Das Probenmaterial wurde unmittelbar nach Erhalt aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 & 3 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, wurde verzichtet, da bisherige Untersuchungen keine oder nur sehr geringe STV – Gehalte nachgewiesen haben.

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

Auf allen 14 geborgenen PS und der Tauwerk – Probe konnte kein PETN aus den zur Vernichtung angelegten Schlagladungen nachgewiesen werden. Auf keinem PS konnten STV oder das Phlegmatisierungsmittel DBP 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 Angaben über die dort im Untersuchungszeitraum *nicht nachweisbare* STV – Fracht zur Verfügung. Die PS 4, 6, 17 und 18 gingen während der mehrwöchigen Kollektionszeit im Seegebiet verloren. Die Ergebnisse der STV – Analysen (als Mittelwerte aus zwei Analysenserien) sind in Tab. 2 ,3 & 4 dargestellt.

Probe	RDX	PETN	24DNT	26DNT	TNT	TNB	2A46DNT	4A26DNT	Hexyl	DBP
1	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
3	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
4										
5	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
6										
7	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
8	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
9	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
10	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
11	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
12	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
13	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
14	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
15	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
16	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
17										
18										

Tab. 2: 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 im Seegebiet siehe Abb. 24 (S. 35). In Tab. 3 sind der Erhaltungszustand und die relative Position der geborgenen 14 Passivsammler zusammengestellt.

PS	Erhaltungszustand / Traverse	Entfernung [m]	Tiefe [m]
1	teilw. erodiert / W	100	2
2	teilw. erodiert / W	50	2
3	teilw. erodiert / W	20	2
4	PS verloren / W	20	10
5	teilw. erodiert / W	50	10
6	PS verloren / W	100	10
7	teilw. erodiert / E	20	2
8	teilw. erodiert / E	50	2
9	teilw. erodiert / E	100	2
10	teilw. erodiert / E	20	10
11	teilw. erodiert / E	50	10
12	teilw. erodiert / E	100	10
13	teilw. erodiert / S	20	10
14	teilw. erodiert / S	20	2
15	teilw. erodiert / S	50	10
16	teilw. erodiert / S	50	2
17	PS verloren / S	100	2
18	PS verloren / S	100	10

Tab. 3: Auffindungszustand der geborgenen PS.

3.1.1 Zusammenfassung der Passivsammleranalytik

Auf den geborgenen Passivsammlern wurden *keine* STV nachgewiesen (s. Abb. 24)

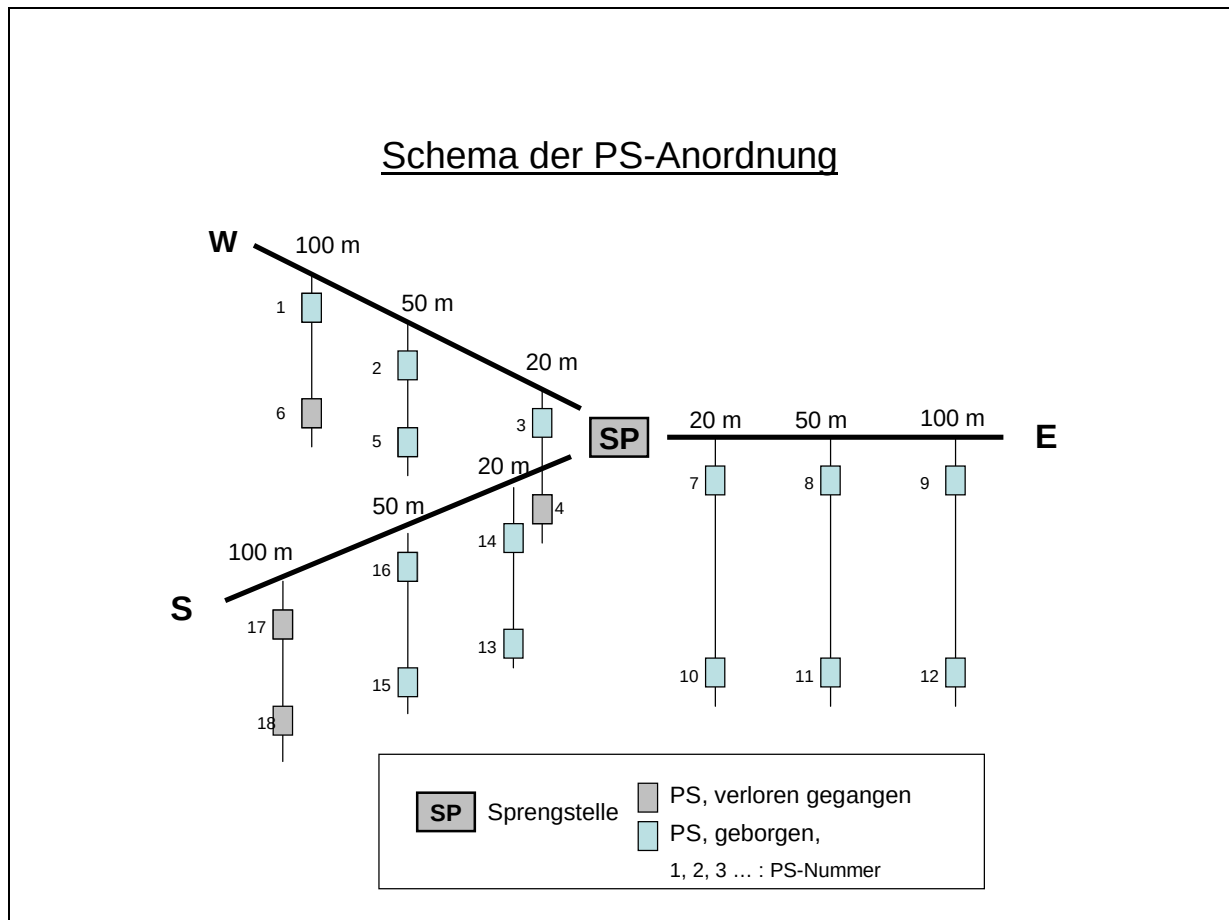


Abb. 24: Anordnung der Passivsammler mit diesjährigem Materialverlust.

Die begleitend auftretenden Sprengstoffe PETN und Hexyl konnten auf den PS und der Tauwerkprobe *nicht* nachgewiesen werden, dagegen, Hexyl aber in 3 von 7 Bodenproben.

TNT – Abbauprodukte konnten in den PS um die Sprengstelle *nicht nachgewiesen* werden, allerdings enthielt ein Teil der Bodenproben die charakteristischen TNT – Transformationsprodukte 2-A-4,6-Dinitrotoluol, 4-A-2,6-Dinitrotoluol und 1,3-Dinitrobenzol.

3.2 Bodenproben

Es wurden an 7 Positionen von ca. 1000 m S der SW liegenden Sperrgebietstonne bis an den Südrand des Sperrgebietes 7 Bodenproben mittels Greifer von der „Oland“ aus entnommen (s. Abb. 25).



Abb. 25: Entnahme von Bodenproben S des Sperrgebietes durch „Oland“.

Die 7 Bodenproben wurden im Labor geteilt und jeweils aus einem Trockenrückstand und einem wässrigen Eluat die STV – Gehalte bestimmt. Zusätzlich wurden alle 7 Proben chemographisch auf TNT – Partikel untersucht; es wurden jedoch keine Partikel nachgewiesen.

Probe	RDX	PETN	24DNT	26DNT	TNT	TNB	2A46DNT	4A26DNT	Hexyl
Bpr. 1	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Bpr. 2	nn	nn	nn	nn	76,9	nn	nn	nn	0,61
Bpr. 3	nn	nn	nn	nn	0,47	nn	0,1	0,15	nn
Bpr. 4	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Bpr. 5	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Bpr. 6	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Bpr. 7	nn	nn	nn	nn	368	nn	nn	12,7	1,19

Tab. 4: Ergebnisse Bodenproben, wässriges Eluat [$\mu\text{g/l}$]; n.n.: in beiden Analysenserien nicht nachweisbar.

Dazu im Vergleich die Resultate der Trockenrückstandsuntersuchung für die Proben 2, 3 & 7.

Probe	RDX	PETN	24DNT	26DNT	TNT	TNB	2A46DNT	4A26DNT	Hexyl
Bpr. 2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Bpr. 3	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Bpr. 7	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn

Tab. 5: Ergebnisse Bodenproben, Trockenrückstand [mg/kg TR]; n.n.: in beiden Analysenserien nicht nachweisbar.

Daher erscheint es zweifelhaft, ob bei Bodenproben allein die Trockenrückstand-Untersuchung zum chemisch – analytischen Nachweis von STV zweckmäßig ist.

3.3 Sprengstoffproben

Durch den KRD wurden an der Sprengstelle sowie in der näheren Umgebung 3 Sprengstoffproben aus Kampfmitteln entnommen; die Sprengstoffe wurden im Labor auf die derzeitigen Materialeigenschaften und die chemische Zusammensetzung untersucht (Abb. 26).



Abb. 26: Teilweise bei Taucherbergung abgeriebene schwarze Kruste auf SchW39a.

3.3.1 Zusammensetzung

Schießwolle 39 besteht nach Literaturangaben aus TNT, AN, Hexyl und Aluminiumpulver im Verhältnis: 45/20/5/20 und Schießwolle 39a: 50/10/5/35.

Die gravimetrische Untersuchung des unlöslichen, metallischen Rückstands mehrerer Proben ergab einen Al – Anteil von 34 – 38 Masseprozent. Dies weist sehr deutlich auf Schießwolle 39a hin. Zur Erfassung der Größenklassierung und der Reinheit des verwendeten Al – Pulvers wurden zunächst aus den Sprengstoffproben unter Schutzgas Scheiben geschnitten welche für mikroskopische Untersuchungen im polarisierten Auflicht und im Rasterelektronenmikroskop mit EDRFA zunächst auf Objekttägern in Araldit eingebettet und dann vorsichtig getrocknet und anpoliert wurden.

Mit dem Polarisationsmikroskop waren Untersuchungen nur im Auflicht möglich, da die frischen Schnitte in den Sprengstoffproben die Abbildung durch irreguläre Lichtstreuung sehr erschwerten.



Abb. 27: Oberfläche SchW39a, frischer Schnitt V:X20. Metallische Aluminiumaggregate und mit gelblichen Einsprenglingen aus Hexyl.

Die geringe Oberflächenhärte führt beim Sägen und Polieren leider immer wieder zu Ausbrüchen von Kristalliten auf der Oberfläche und somit zu sehr rauen Flächen (s. Abb. 28)

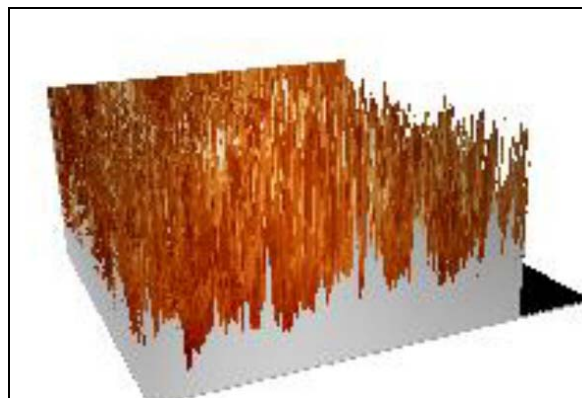


Abb. 28: Verteilung der relativen Oberflächenrauigkeit aus Bild 27.
Raue Oberfläche ist durch geringe Scherfestigkeit der Kristallaggregate bedingt.

Die Untersuchung des Aluminiumpulvers wurde mit dem Elektronenmikroskop durchgeführt. Im Zuge dieser Untersuchung wurden Eigenschaften des eingearbeiteten Aluminiums, seine Verteilung, Größenklassen und strukturelle Besonderheiten bestimmt.

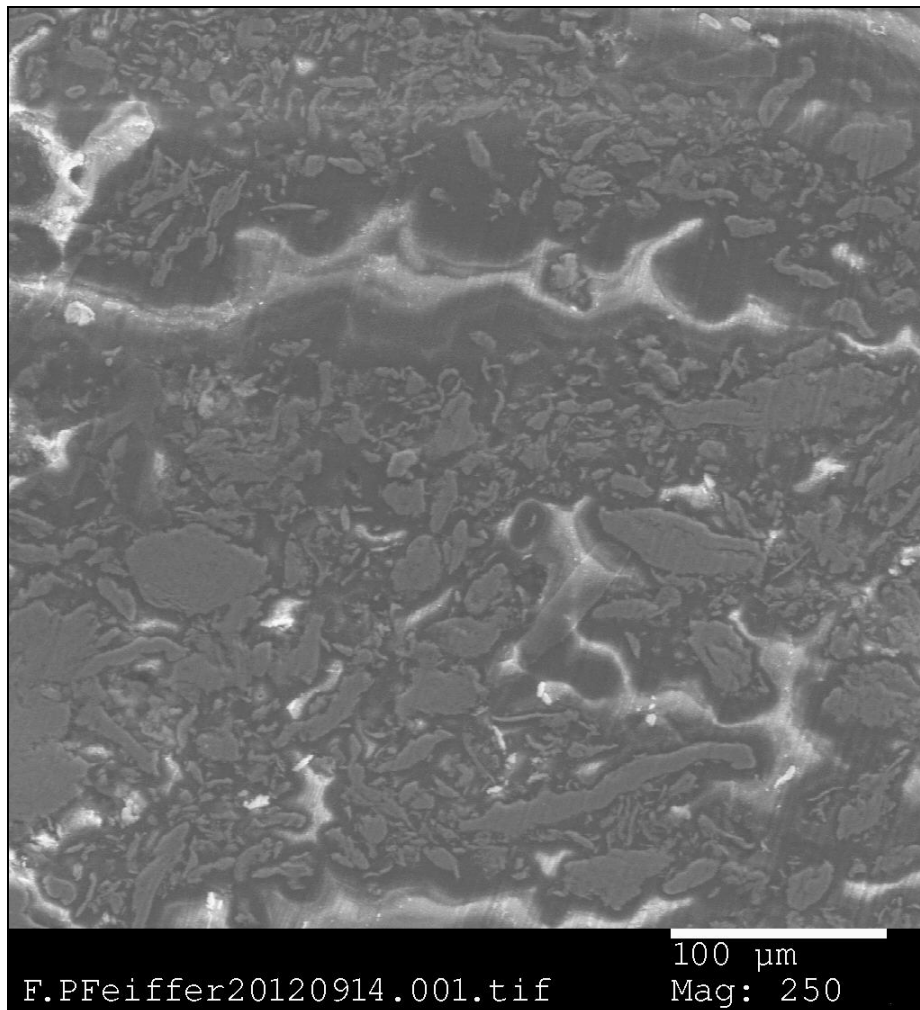


Abb. 29: SchW39a; Verteilung von Al – Partikeln und Entmischungszonen.

Die Abbildung 29 zeigt einen Schnitt durch SchW39a. Darin sind helle „flusstalartige“ Partien vorhanden, die aluminiumreiche Zonen ausweisen, welche mit Sprengstoff angereichert sind. Die mittelgrauen, unregelmäßigen Partikel stellen den recht hohen Masse – Anteil an Aluminiumpulver dar, das mit einer dunkelgrauen Sprengstoffmatrix umgeben ist. Der Aluminiumzuschlag besteht aus einem schlecht klassierten Partikelgemisch das sehr wahrscheinlich im Schlagkreuzmühlenverfahren gewonnen wurde. Vereinzelte, gut sichtbare Scherbrüche in den größeren Al – Partikeln deuten darauf hin. Die Abb. 29 zeigt auch eine Seigerung, d.h. eine uneinheitliche Verteilung des Aluminiums, wobei die größeren Partikel auf den Boden der Schmelze wandern; ein Vorgang der auch im Abkühlen noch eintreten kann, wenn eine zweckmäßige Durchmischung nicht mehr möglich ist.

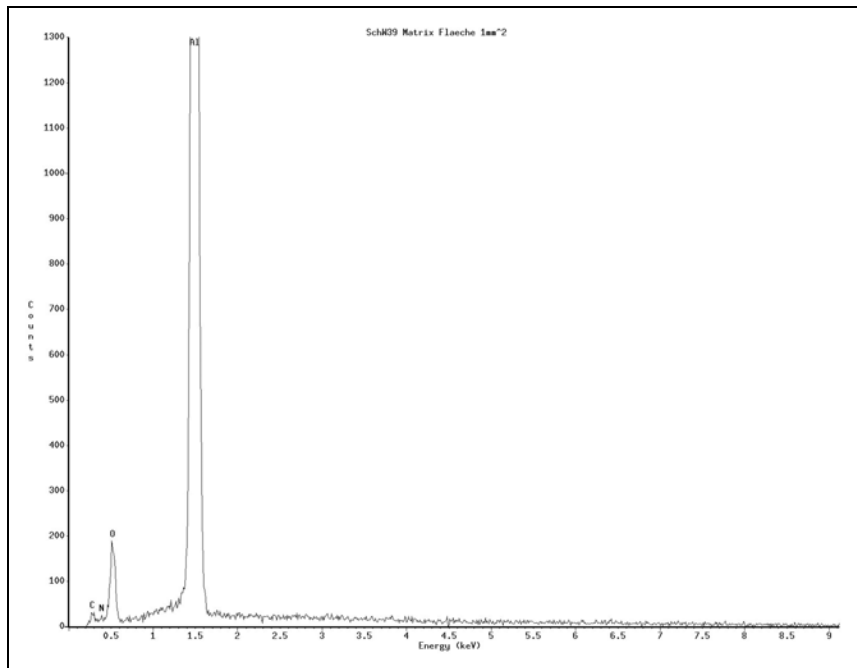


Abb. 30: REM – EDRFA Flächenscan an SchW39a – Probe über 1mm².

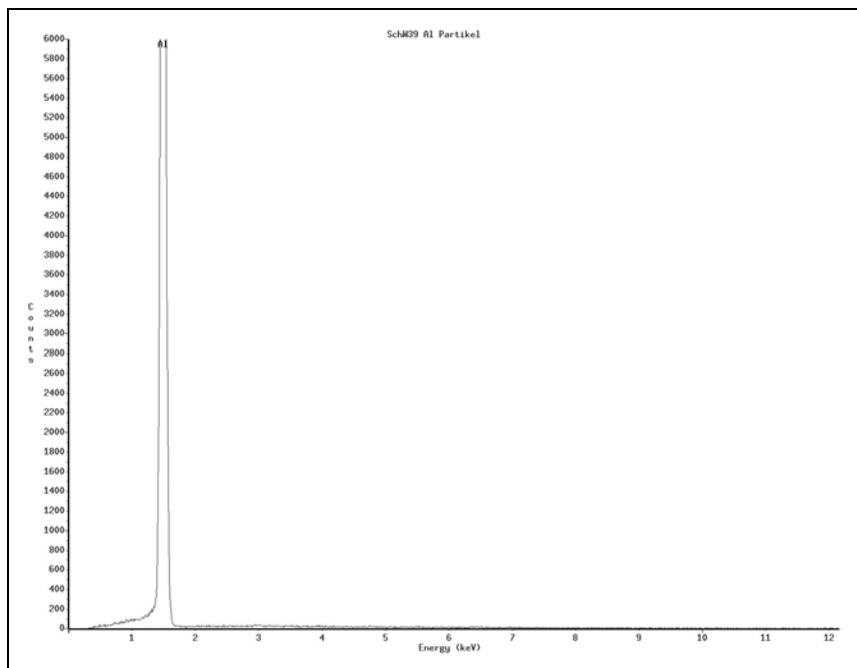


Abb. 31: REM – EDRFA Untersuchung der Zusammensetzung eines Aluminiumpartikels aus einer Probe SchW39a.

Das in der SchW39a verwendete Aluminiumpulver ist von relativ großer Reinheit und zeigt im Innern der Sprengstoffproben keinerlei reaktive Oberflächenveränderungen im Kontakt zur Sprengstoffmatrix, beispielsweise als Folge von Reaktionen des Ammoniumnitrates mit gegebenenfalls eindiffundiertes Seewasser.

3.4 Wischproben

Auf dem LKN – Schiff „Oland“ wurden zum Ende jedes Sprengtages an speziell ausgewählten Sammelstellen Wischproben entnommen und im Labor auf STV untersucht.

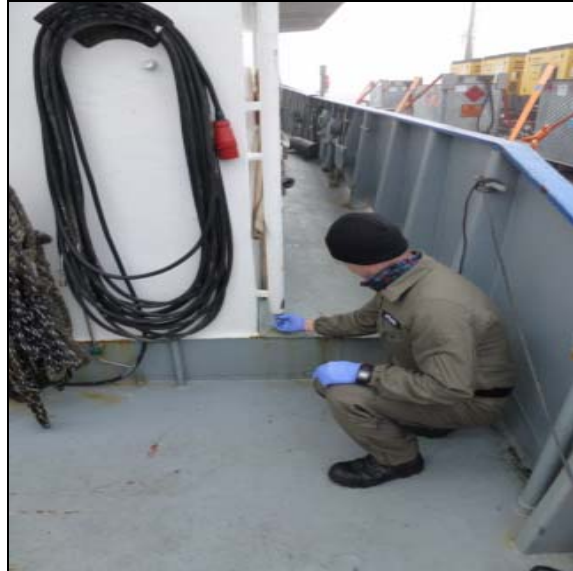


Abb. 32: Entnahme einer Wischprobe auf „Oland“.



Abb. 33: Lichtgeschützte Verpackung der Wischprobe.

In allen untersuchten Wischproben von „Oland“ konnten *keine* STV nachgewiesen werden.

Dabei führt die partielle Reduktion von Nitrotoluolen zu Amino – Nitrotoluolen nicht zwangsläufig zu einer Entgiftung oder Persistenzreduktion.

Demgegenüber sind die Nitramine weniger stabil und gut bioverfügbar (BOOPATHY et al. 2004). Zur Erläuterung dieser Prozesse sind bekannte Abbaumöglichkeiten für TNT, TNB, RDX und TNBS aufgeführt.

4.2 TNT – Abbau

Beim mikrobiellen TNT – Abbau sind verschiedene Mechanismen bekannt. Transformationsprozesse reichen bis hin zur Spaltung des mesomeriestabilisierten π – Ringsystems. Huminstoffe können die Photolyse von Nitroaromaten begünstigen (SIMMONS & ZEPP 1985). Wirbeltiere können TNT oral und dermal resorbieren, verschiedene Metabolite sind je nach Resorptionspfad nachweisbar (YINON & HWANG 1987).

4.2.1 Eliminierung

Eine Eliminierung der Nitrogruppen durch Oxygenasen beinhaltet Ringspaltung und Mineralisierung. Das gilt insbesondere für Mono- und Dinitro – Toluole unter aeroben Bedingungen; hier in der $Mn^{(IV)} - Fe^{(III)}$ stabilen Zone.

4.2.2 Reduktion

Die Reduktion der Nitrogruppen erfolgt stufenweise durch Nitratreduktasen. Oligomerisierung oder Mineralisierung sind möglich (BOOPATHY et al. 1993, ROBERTSON et al. 2005).

4.2.3 Ringspaltung

Unter Bildung von Hydrid – Meisenheimer – Komplexen ist eine reduktive Ringhydrierung für TNT möglich (KAPLAN 1971).

4.3 TNB – Abbau

Für den Abbau von Nitrobenzolen sind nachfolgend zwei Abbaupfade beschrieben.

4.3.1 Eliminierung

Grundsätzlich ist die Eliminierung der Nitrogruppen bei NB, 1,3,5-TNB und 1,3-DNB möglich. Bisher liegen dazu nur wenige Erkenntnisse vor (DIECKEL et al. 1991).

4.3.2 Reduktion

Auch hier werden die Nitrogruppen durch Nitratreduktasen, partiell oder vollständig, reduziert. Daraus können sowohl Triaminobenzol wie auch Hydroxy – Aminobenzole entstehen (NISHINO et al. 2000).

4.4 RDX – Abbau

Entgegen den Transformationsstufen der Nitroaromaten sind bei RDX Nitroso-Derivate möglich. Dessen 1,3,5-Trinitroso-Derivat wurde schon im WK. II als Ersatzsprengstoff verwendet, wobei die mangelhafte chemische Stabilität und eine dem RDX vergleichbare Sprengleistung bekannt geworden sind. RDX wird kometabolisch transformiert (LARKIN 2005). Dagegen wird ein mikrobieller Abbau nur unter reduzierenden Bedingungen, wie am Ostseegrund anzutreffen, möglich.

4.5 NBS – Abbau

In manchen, *nicht in den hier untersuchten Proben*, werden Nitrobenzoesäure und Amino-Nitrobenzoesäuren gefunden. Dies ist das Resultat einer Kombination aus mikrobiellen und photochemischen Transformationsstufen (s. Abb. 35). Die nachgewiesenen Derivate 2-A-4,6-DNBS und 4-A-2,6-DNBS können aus 2,4,6-TNB Alkohol oder über das 2-A-4,6-DNT/4-A-2,6-DNT entstehen. Wobei im Untersuchungsgebiet beide Transformationspfade mit unterschiedlichen Intensitäten möglich sind. Die kollektierten STV, welche im Untersuchungszeitraum *nachweisbar* waren, legen bodennah einen durch stark reduktive Verhältnisse begünstigten, photolytisch unbeeinflussten Abbaupfad nahe (PFEIFFER 2008), ein Vorgang der sich auch in den belasteten Bodenproben S des Sperrgebietes wieder findet.

4.6 Redoxchemische Bedingungen des STV – Abbaus

Ebenfalls zu beachten ist, ob es sich bei der STV – Kontamination um eine Lösung- oder Partikelfracht bzw. eine Kombination dieser Frachttypen handelt. Auch die lokalen Redoxgleichgewichte können für die Transformation von Bedeutung sein (WEBER 2008, PFEIFFER 2008).

4.7 Sorptionseffekte von STV

STV können aufgrund von chemischen und elektrostatischen Oberflächenreaktionen an feste Matrices gebunden werden. Dazu sind Huminstoffe als organische Matrix von erheblicher Bedeutung (ZIECHMANN 1990). Insbesondere organikreiche Böden und der Organikeintrag in Gewässer, wie im untersuchten Seegebiet, können unpolare STV binden und aufgrund des starken Reduktionsvermögens auch abiotisch transformieren. Die Reichweite einer STV – Belastung im Wasser kann sedimenttransportbedingt uneinheitlich ausfallen. Im Extremfall ist sogar eine Humifizierung, d.h. eine weitgehende Zerstörung der ursprünglichen Molekülstruktur der STV möglich (LENKE 1994).

4.8 Medium Wasser

In der fluiden Phase selbst herrschten, wie schon bei den Begleituntersuchungen 2008 und 2009 – 2011 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 Transformationspfade begünstigen (PFEIFFER 2009).

Dazu wurde ein Laborversuch zur Korrosionswirkung von STV auf Geschossmaterial mit aus dem Sperrgebiet entnommenen STV – und Wasserproben durchgeführt.

Dazu wurden drei Scheiben aus der Legierung einer 8,8 cm Pzgr. 39 geschnitten und für 8 Wochen unter Luftabschluss gelagert. Dabei blieb eine Probe unbehandelt, die zweite Probe kam mit Seewasser in Kontakt und die dritte Probe wurde mit STV – haltigem Seewasser kontaminiert. Die jeweiligen Kontaktflächen waren anpoliert und wurden nach Versuchsende auf Zeichen von Oberflächenkorrosion untersucht (s. Abb. 36, 37 & 38).



Abb. 36: Anpolierte Schnittfläche, Legierung einer Panzergranate.



Abb. 37: Schnittfläche mit schwarzen Korrosionsdefekten nach Seewasserkontakt; V X 40.



Abb. 38: Schnittfläche mit Oberflächenabtragung nach Seewasserkontakt mit STV; V X 40.

Nach diesem Vorversuch wird deutlich, dass auch die vorhandenen STV in Wechselwirkung mit dem Seewasser dessen Korrosionswirkung vervielfachen können (GRIMME 1985). Die Abtragungsleistung der STV – haltigen Lösung war ca. 3mal größer als diejenige aus der Seewasserprobe.

4.9 Suspensionsfracht

Es wurde auf den geborgenen PS keine STV – Suspensionsfracht nachgewiesen. Damit waren anlässlich der diesjährigen Begleituntersuchung unvollständige Umsetzungen in *keinem Fall* anhand freigesetzter STV Partikel nachweisbar,



Abb. 39: PS Nummer 6 mit Partikelkollektor aus 2011.

obwohl anlässlich dieser Untersuchung alle sechs PS des 20 m Bereiches zusätzlich mit graviativ wirkenden Partikelsammlern versehen waren. Dabei wird die Kollektionsmatrix von einem chemisch aufgerauten Faserstreifen, die in einem angebauten Sammeltrichter wirkten, gebildet (s. Abb. 39)

Auf dessen Oberfläche können sich STV-Partikel anhaften sind dann, nach mikroskopischer Durchsicht, chemographisch durch Bildung braunroter TNT – Komplexe mit einer Nachweisgrenze um 4 – 8 ppm nachweisbar (s. Abb.: 40 und 41) (MEDARY 1992).

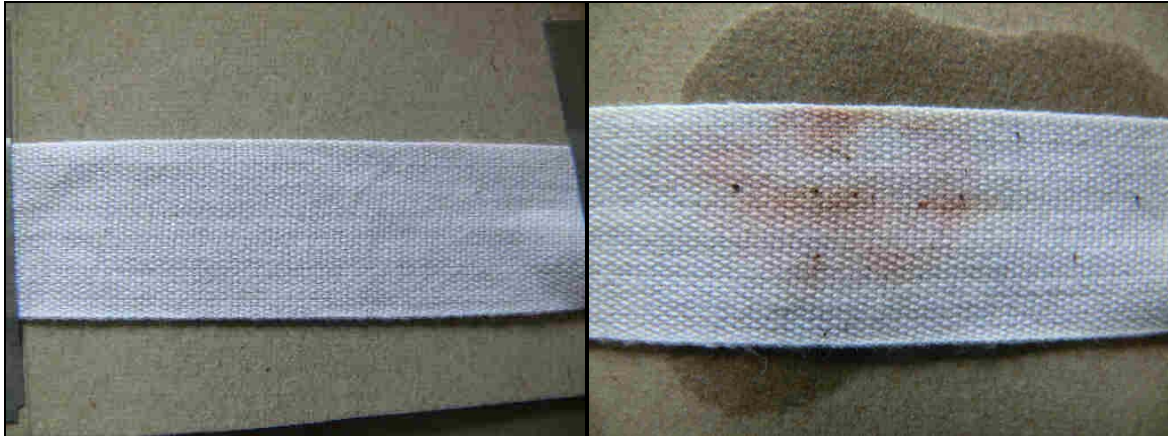


Abb. 40: Partikelkollektor; links Blindprobe negativ, rechts Blindprobe positiv auf TNT Partikel.

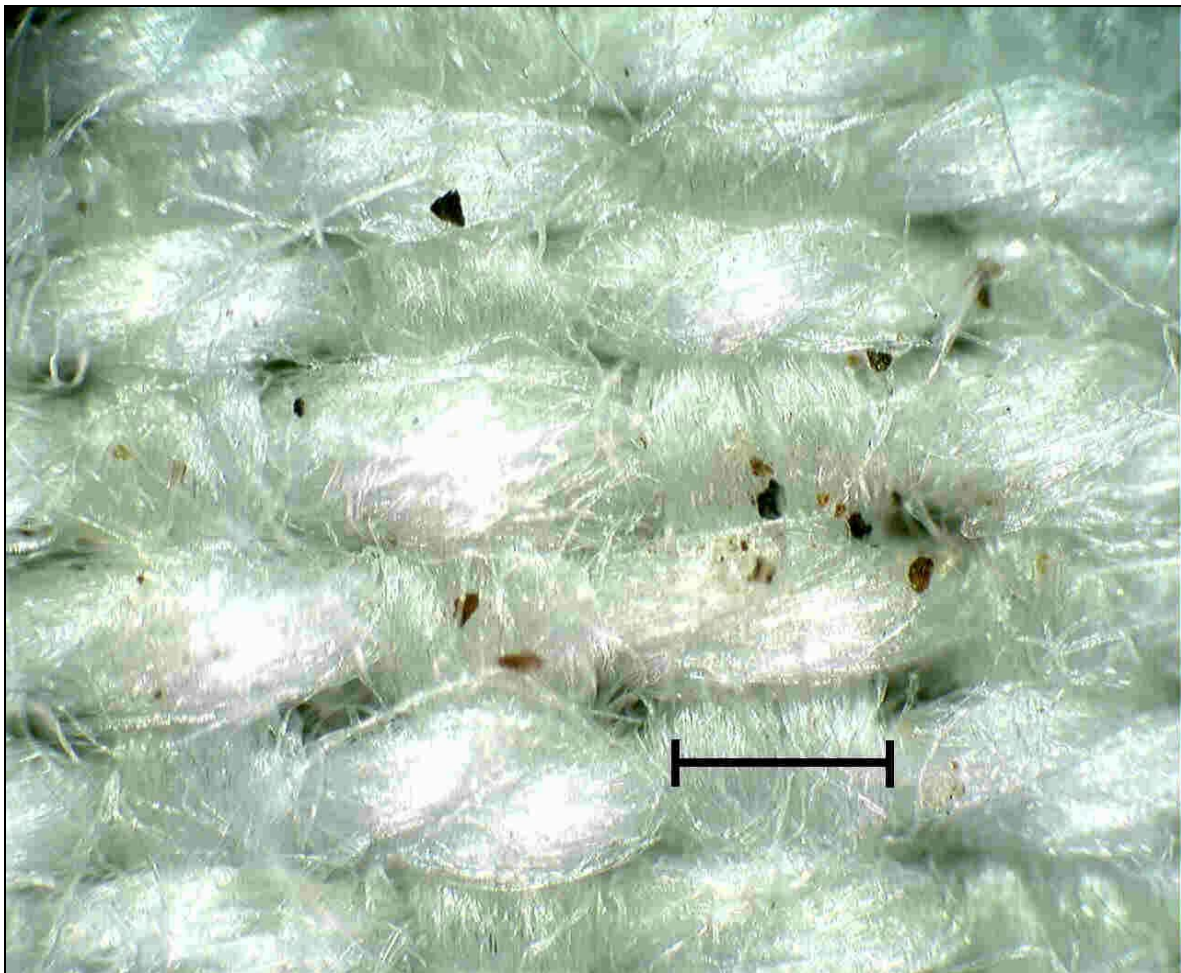


Abb. 41: Partikelkollektor vom PS 6 (Beispiel von 2011); Quarzfragmente und organische Rückstände.

TNT – Partikel waren hier chemographisch nicht nachweisbar.

Balkenbreite ca. 0,08 mm.

4.10 Zusammenfassung Hydrochemie

Aus der Sedimentfracht war erkennbar, dass während des Untersuchungszeitraums in der Wassersäule und in den Bodensedimenten unterschiedlich *reduzierende* Bedingungen vorhanden waren. Dadurch wurde ein reduktiver STV – Abbau begünstigt. Die relative Intensität (Reduktion der Phasen über die Messzeit) war aber unterschiedlich verteilt.

Literatur:

- BOOPATHY, R.; MELANCON, E. (2004): Metabolism of compounds with nitro-functions by *Klebsiella pneumoniae* isolated from a regional wetland. — Int. Biodeterioration & Biodegradation, **54**, S. 269-275.
- BOOPATHY, R., WILSON, M., KULPA, C. (1993): Anaerobic Removal of TNT. — Department of Biological Sciences, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556.
- DIECKEL, O., KNACKMUSS, H.J. (1991): Catabolism of 1,3-dinitrotoluene by *Rhodococcus* sp. — Archives of Microbiology, **157**, (1), S 76-79.
- FREEDMAN, D.L., SUTHERLAND, K.W. (1998): Biodegradation of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine (RDX) under nitrate reducing conditions — Water Science and Technology. **38**, (7), S. 33-40.
- GRIMME, D. (1985): Korrosionsverhalten metallischer Werkstoffe in Meerwasser. — Mar. Technol. **16**, (2), ISSN: 0178 1928, pp. 59-62.
- KAPLAN, L.A., DIEDLE, A.R. (1971): Studies in Boron Hydrides IV. Stable Hydride Meisenheimer Adducts. — J.Org. Chem., **36**, (7), pp. 937-939.
- LARKIN, M.J., KULAKOV, L.A., ALLEN, C.C.R. (2005): Biodegradation and *Rhodococcus* – masters of catabolic versatility. — Current Opinion in Biotechnology, **16**, pp. 282-290.
- LENKE, H., ACHTNICH, C., KNACKMUSS, H.J. (2000): Perspectives of bioelimination of polynitroaromatic compounds. — In: SPAIN, H.C., HUGHES, J.B., KNACKMUSS, H.J. (Hrsg.): Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives. Lewis Publishers, ISBN 1-56670-522-3, pp. 91-126.

- MEDARY, R. T (1992): Inexpensive, rapid field screening test for 2,4,6-trinitrotoluene in soil. — *Analytica Chemica Acta*, **258**, pp. 341-346.
- NISHINO, J.F., SPAIN, J.C., HE, Z. (2000): Strategies for aerobic degradation of nitroaromatic compounds by bacteria: Process discovery to field application. — In: *Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives*. Lewis Publishers, ISBN 1-56670-522-3, pp. 7-62.
- PFEIFFER, F. (2008): Bericht über die in-situ-Begleituntersuchungen zur Munitionssprengung in der Ostsee vom 14.04.2008 – 18.04.2008. — Marburg.
- ROBERTSON, B.K., IJEMBA, P.K. (2005): Enhanced bioavailability of sorbed 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) by a bacterial consortium. — *Chemosphere*, **58**, (3), pp. 263-270.
- SIMMONS, S. M., ZEPP, R. G. (1985): Influence of humic substances on photolysis of nitroaromatic compounds in aqueous systems. — *Wat. Res.*, **20**, (7), pp. 899-904.
- STEINBACH, K. (2006): Transformationswege von STV im Oberboden und Oberflächenwasser. — KORA-Statusseminarvortrag, Goslar.
- WEBER, A. (2008): Randbedingungen für Sorption und Abbau sprengstofftypischer Verbindungen am Beispiel der Rüstungsaltpast Elsnig/Torgau. — Diss. In: *Proceedings des DGFZ e.V.*, Heft 33; 2008; ISSN 1430-0176.
- YINON, J., HWANG, D. G. (1987): Applications of Liquid Chromatography-Mass Spectrometry in Metabolic Studies of Explosives. — *J. of Chromatography*, **19**, (394), pp. 253-257.
- ZIECHMANN, W., MÜLLER-WEGNER, U. (1990): *Bodenchemie*. — BI-Wissenschaftsverlag, ISBN 3-411-03205-7.

5 Beschreibung der marinen Bedingungen im Untersuchungszeitraum

Die Arbeiten Februar und März 2012 im Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide" waren bei schwachem (3 – 4 Bft.), teilweise böigem Wind, der wiederholt zwischen NE und NW drehte und bei geringen Wellenhöhen von unter 0,5 m prinzipiell durchführbar.

Mit dem Wechsel der Windrichtungen war auch jeweils eine entsprechende Änderung in der Wasserströmung, ansatzweise mit Eisbildung, im Versuchsgebiet festzustellen. Dabei befanden sich die Messpositionen der Passivsampler immer *leewärts* der Sprengstelle.

Decksarbeiten und Technik wurden wetterbedingt durch Wind, Lufttemperatur und lange Liegezeit erheblich beeinträchtigt (s. Abb. 42).



Abb. 42: Widrige Strömungsverhältnisse erschwerten die Tauch- und Sprengarbeit, wie die Schrägstellung der Sperrgebietstonne zeigt.

6 Untersuchungen zu den Eigenschaften von Schießwolle 39a

Das Auffinden von Sprengstoffbrocken um die Sprengposition veranlasst auch eine erste Gefährdungsabschätzung mit Bestimmung verschiedener Materialeigenschaften.

Aufgrund eines aktuellen Vorkommnisses stellen sich Fragen nach der Verlagerbarkeit von Sprengstoffen vom Schießwolle – Typ durch Naturereignisse sowie die möglichen Gefahren, welche von aus dem Wasser geborgenen Sprengstoff ausgehen können.

6.1 Verlagerungsverhalten von Marinesprengstoffen vom „Schießwolletyp“

Zur möglichen Verlagerung von im Meer bzw. am Meeresboden befindlicher Schießwolle sind folgende Aspekte zu betrachten:

Die Festigkeit der Schießwollen selbst gegen mechanische Einflüsse, d.h. das Resultat des gefügebedingten, gestaltbezogenen Formerhaltungsvermögens eines Festkörpers und den mechanischen Einflüssen, denen Gusskörper vom Schießwolletyp im flachen Ostseewasser vor Heidkate unterworfen sind

6.2 Mechanischer Angriff auf isotrope und anisotrope Gusskörper von Schießwollen

6.2.1 Isotroper Fall

Dieser Fall schließt die fertigungsbedingte Homogenisierung der miteinander mischbaren Komponenten und die, soweit sich Mischungslücken ergeben können, Abseigerung von Entmischungsrestiten ein. Solche Differenzierungen in der Schmelze können in der Fertigung bei unsachgemäßen Temperaturführungen oder Verunreinigungen auftreten und beschränken sich vorwiegend auf die AN – Polymorphen (AN = Ammoniumnitrat).

Im REM – Bild (REM = Rasterelektronenmikroskopie) sind solche Entmischungszonen, die noch einen Restgehalt an Aluminiumabrieb enthalten, gut sichtbar (s.a. Abb. 42)

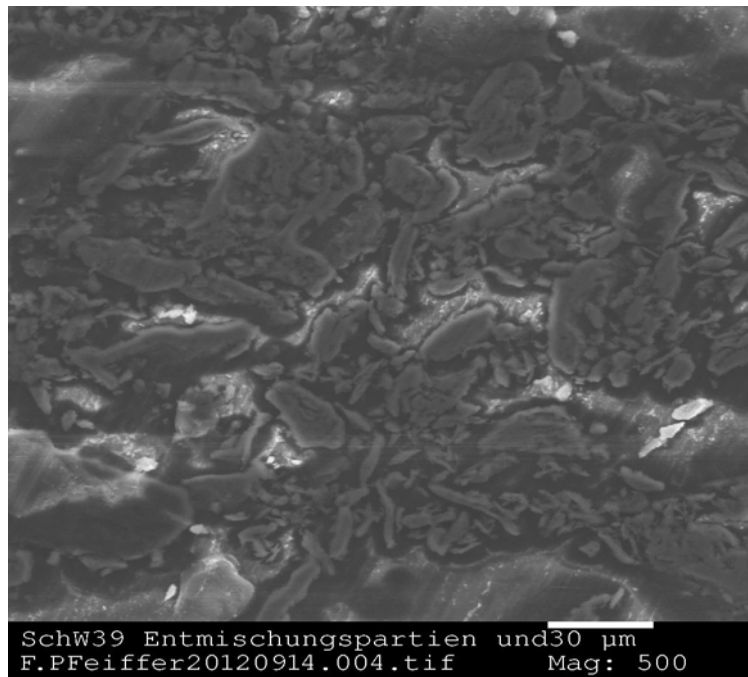


Abb. 42: SchW39a; inhomogene Verteilung von Sprengstoff- und Leichtmetallpulver.

Die Schießwollen bilden sehr spröde Festkörper die aus verschiedenen Komponenten bestehen, die miteinander mischbaren Substanzen (TNT, Hexyl & Ammoniumnitrat) welche gemeinsam eine neue Mischphase bilden können, und Komponenten (Al – Pulver), welche keine gemeinsame Mischphase sondern nur ein physikalisches Gemenge mit der möglichen Sprengstoffmischphase bilden.

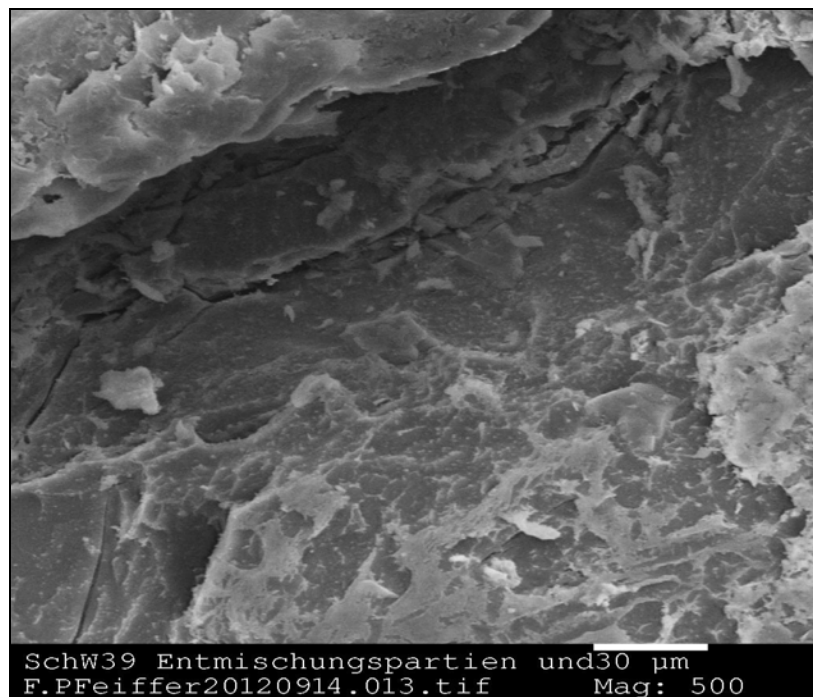


Abb. 43: SchW39a, muscheliger Bruch zum Probenrand.

Bemerkenswert ist für die untersuchten Proben die Tatsache, dass hier im frischen Schnitt Gemische von TNT und Ammoniumnitrat vorhanden waren, dazwischen aber gut sichtbare Einsprenglinge aus Hexyl.



Abb. 44: SchW39a; Anschliff mit gelben Hexyleinsprenglingen V X 20.

6.2.2 Anisotroper Fall

Aufgrund der teilweise begrenzten Mischbarkeit der verfügbaren Komponenten wurde auch zur „Biskuit – Methode“ beim Ladungsaufbau gegriffen. Dazu wurden beispielsweise Presslinge aus Kalziumnitrat und RDX hergestellt und im Ladungskörper aufgestapelt. Diese Stapel wurden abschließend mit einer Schmelze aus DNT und verschiedenen Stellmitteln, wie Dicyandiamid, übergossen und fixiert. Bedingt durch die mit dem Al-Pulvereintrag einhergehende Schmelzpunkterhöhung fiel der Zuschlag der Leichtmetallkomponente entsprechend gering aus.

Zusätzlich ist zu beachten, dass Torpedogefechtsköpfe auf verschiedene Weise hergestellt worden sind. Da nicht alle Torpedobauformen eine Herstellung in einem Stück erlaubten, wie z.B. beim TV „Zaunkönig“, wurde zu „gebauten Ladungskörpern“ mit scheibenförmigen Segmenten ausgewichen. In die einzelnen Segmente waren Aussparungen zur Aufnahme des Pistolenschachtes oder der Trimmmasse enthalten.

6.2.3 Schießwollen als Sedimentkörper

Jeder Sedimentkörper ist den Einwirkungen der Wasserbewegung und den abrasiven Oberflächeneffekten durch Kollision mit durch die Wasserbewegung verlagerten Partikeln und der gelösten Fracht unterworfen. Dabei bestimmt die vom Wasser an ein Objekt angelegte Schleppspannung, ob ein Sedimenttransport stattfindet.

6.2.4 Erosion durch Lösung

Aufgrund der unvollständigen Mischkristallbildung und des Vorhandenseins gut wasserlöslicher Komponenten kann anströmendes Wasser die Oberfläche eines Schießwollekörpers langsam erodieren (s. Abb. 45).



Abb. 45: Marinesprengstoff mit deutlichen Spuren von Strömungserosion mit meist glatten Kanten; Auffällig ist die Abwesenheit dunkler Krustenbildung, was auf näherungsweise gleichmäßige Erosion unter Wasser schließen lässt.*

6.2.5 Erosion durch Auftreffen von angeströmten Sedimentpartikeln

Im Flachwasser kann es strömungsbedingt und durch Wellenbewegung zur Umlagerung und Aufarbeitung erheblicher Sedimentmengen kommen. Für jedes Meeresgebiet existieren dazu charakteristische Sedimente, welche den Seeboden mit aufbauen und in Zusammenwirken mit der Wasserbewegung abrasiv auf Marinesprengstoffe vom Schießwolletyp einwirken können; was insbesondere am Objekt in Abb. 45 gut zu erkennen ist.

Das Beispiel der Auffindungssituation des Objektes am Ufer lässt sich aufgrund der aktuellen Verlagerungsbedingungen, des Oberflächenzustandes und der Reaktionseigenschaften der Schießwollen bei Luftkontakt *nicht* als Resultat einer natürlichen Verlagerung aus dem Wasser ans Festland erklären. Hier ist daher unbedingt an einen anthropogenen Transport, etwa durch Taucher, zu denken; einschließlich „Entsorgung“ nach dem Tauchgang.

* Mit freundl. Genehmigung durch KRD-SH

6.3. Anthropogene Einwirkungen

Die Gefechtsköpfe der Marinekampfmittel waren im Verlauf ihrer Ablagerungsgeschichte verschiedenen Einwirkungen ausgesetzt, wie

- Entsorgung durch Überbordwerfen nach Kontrollratsbeschlüssen
- Vorübergehende Bergung zur Leichtmetallgewinnung (die STV wurden dann wiederum im Wasser entsorgt)
- Umlagerung oder Einbettung in den Meeresboden
- wiederholte Stoßwellenbeaufschlagung aufgrund von gezielter Vernichtung einzelner Kampfmittel

Die Summe dieser Einwirkungen hat heute zu einer Situation beigetragen, die in einem ganzen Spektrum von Erhaltungszuständen resultiert. Von kleinen Fragmenten die schleppspannungsbestimmt, wie alle auf dem Meeresboden beweglichen Objekte, verlagert werden können, bis zu vollständigen Ladungskörpern von Kampfmitteln aller Art, die allmählich von geogenen Sedimenten überlagert und schließlich verdeckt werden, müssen alle möglichen Auffindungssituationen auch erwartet werden.

6.4 Materialeigenschaften der Sprengstoffproben.

Jeder Charakterisierung eines Sprengstoffs hinsichtlich seiner Eigenschaften ist aufgrund der verwendeten Methodik als eine deskriptive Annäherung, oft durch Vergleichszahlen anderer Sprengstoffe gestützt, zu verstehen.

Wesentliche Punkte der Erfassung der Stabilitätsgrenzen eines solchen Materials sind die Bestimmung von Schlagempfindlichkeit, Reibempfindlichkeit, Schmelzpunktbestimmung und Reaktion mit Metallen etc.

Bei Sprengstoffen welche seit vielen Jahren noch unter unvorhergesehenen Bedingungen gelagert worden sind, wie die Schießwollen vor Heidkate, ist auch auf chemische und mechanische Veränderungen zu achten. Auch variiert die Zusammensetzung der verschiedenen Schießwollen erheblich, sowohl von den Mengen der Einzelstoffe, wie auch einer Vielzahl von verschiedenen und unterschiedlich empfindlichen Sprengstoffen!

Zudem hat die Reaktion von Meeresumgebung und Inhaltsstoffen in den geborgenen Proben zu einer Aufteilung in drei Zonen beigetragen. (s. Abb. 46):

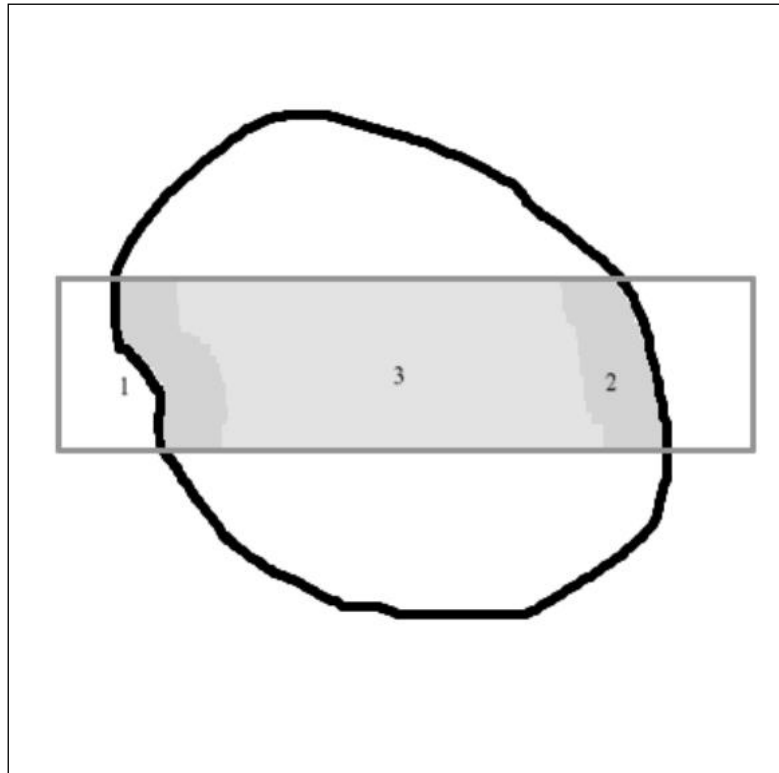


Abb. 46: Zonierung einer Probe Schießwolle 39a; 1 = schwarze Kruste, 2 = Randbereich und 3 = Kernbereich; Probenbreite ca. 4 cm.

Auch die chemisch analytische Untersuchung der drei in feuchtem Zustand beprobten Zonen zeigte sich folgende Differenzierung:

	Kruste	Rand	Kern
TNT [$\mu\text{g/kg}$]	169	617,5	520,3
Hexyl [$\mu\text{g/kg}$]	31,1	138,9	127,4
Verhältnis	5,4:1	4,4:1	4:1

Tab. 6: Durchschnittliche Gehalte der Zonen aus Abb. 46.

Die Gehaltsunterschiede an TNT in Rand- und Kernbereich der untersuchten Probe sind dabei sowohl durch die, bei kleinräumiger Betrachtung, doch etwas inhomogene Durchmischung der verwendeten Komponenten zu erklären, als auch durch eine allmähliche Migration entlang von Korngrenzen und kleinen Hohlräumen (s. a. Abb. 43)

6.4.1 Prüfung auf Schlag- und Reibeempfindlichkeit nach BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung)

Zur Ermittlung der entsprechenden Eigenschaften wurden im feuchten Zustand je 5 Pulverproben zu aus den drei Zonen entnommen. Diese Pulverproben wurden 72 Stunden getrocknet und jeweils ca. 40 mm³ für den Schlagversuch entnommen.

Der BAM – Versuchsaufbau schreibt die Verwendung pulverförmiger, gesiebter Proben vor. Für die Beurteilung der Schießwolle 39a als Festkörper erschien es daher geboten auch geschnittene Proben zweckmäßiger Masse in Plättchenform zu Vergleichszwecken vorzubereiten, da diese Zustandsform in Kampfmitteln vorhanden ist. Schließlich werden die Schießwollen ja in der Regel als kompakte Körper und nicht als Pulver angetroffen.

Daher wurde das Verfahren zur Bestimmung der Schlagempfindlichkeit dahingehend ergänzt, dass auch feste Plättchen, die ebenfalls aus dem vollen Probenmaterial geschnitten wurden, in Stücken mit einem Volumen von näherungsweise 40 mm³ im Fallhammerversuch geprüft wurden.

6.4.1.1 Fallhammerversuch aus nass gewonnenem schwarzen Krustenmaterials

Um eine Einschätzung der möglichen Empfindlichkeit zu erhalten, wurde das getrocknete Material aus der Kruste zunächst mit einer Masse von 0,5 kp geprüft. Dabei ergab sich ein widersprüchliches Resultat. Von 5 Proben setzten sich bei 20 cm Fallhöhe nur 2 um (0,1 kp x m) und 3 Proben zeigten bis 100 cm Fallhöhe (0,5 kp x m) keine Reaktion.

6.4.1.2 Fallhammerversuch des aus dem Rand gewonnenen Probenmaterials

Dazu wurden 5 pulverförmige und 5 geschnittene Plättchen mit einer Masse von 2 kp untersucht. Die Pulverproben setzten sich bei im Mittel 52 cm Fallhöhe (1,02 kp x m) um; die geschnittenen Proben bei 62 cm Fallhöhe (1,26 kp x m).

6.4.1.3 Fallhammerversuch des Probenmaterials aus dem Kernbereich

Hier wurden ebenfalls 5 pulverförmige und 5 geschnittene Plättchen mit einer Masse von 2 kp untersucht. Die Pulverproben setzten sich bei im Mittel 51 cm Fallhöhe (1,02 kp x m) um; die geschnittenen Proben bei 64 cm Fallhöhe (1,28 kp x m).

Als Vergleichswert für die untersuchten Proben ist im Fall des teilweise trocken sehr empfindlichen Probenmaterials ein Schlagempfindlichkeitsbereich (0,1 – 0,2 kp x m) des Initialsprengstoffs „Tetrazen“ erreicht, dagegen erreichte die Schlagempfindlichkeit der trockenen Rand- und Kernproben mindestens 2/3 derjenigen von TNT (um 1,5 kp x m).

Daraus lässt sich ableiten, dass die intakte SchW39/a in der Probe nach vorsichtiger Trocknung relativ schlagunempfindlich ist, auf der Oberfläche mit Kontakt zur Meeresumwelt aber unvorhersehbare Veränderungen hinsichtlich der Schlagempfindlichkeit von SchW39/a eintreten können. Aussagen über andere Schießwolltypen sind daraus nicht gewinnbar.

6.4.2 Reibempfindlichkeit der Proben

Hier zeigten 5 untersuchte Proben im trockenen Zustand keine Reaktion bis zur maximalen Stiftbelastung.

6.4.3 Weitere Probeneigenschaften

Einen scharfen Schmelzpunkt zeigten die 5 untersuchten Proben SchW39/a nicht, vielmehr war eine Erweichung, die bei 236°C einsetzte und bis 240,2°C reichte optisch festzustellen. Dies dürfte den elektronenmikroskopisch festgestellten Inhomogenitäten zuzurechnen sein.

6.4.4 Untersuchung der Bildung von schlagempfindlichen Kaliumsalzen des Hexyls

In reiner Form wurde Hexyl über einen beträchtlichen Zeitraum als qualitatives und quantitatives Nachweisreagenz „Dipikrylamin Merck“ verwendet. Dabei wurden charakteristische Fällungsprodukte mit einer gewissen Schlagempfindlichkeit gebildet.

Zur Prüfung, in wie weit die Schießwolle 39/a ebenfalls zur Bildung dieses Kaliumsalzes neigt, wurden zwei Versuche durchgeführt.

Es wurde ein Methanolextrakt der Schießwolle mit Seewasser, dem eine 0,3 molare KCl – Lösung zugesetzt war, auf einer Serie von Objektträgern angesetzt und auf Fällungsprodukte des Hexylsalzes untersucht (s. Abb. 47).

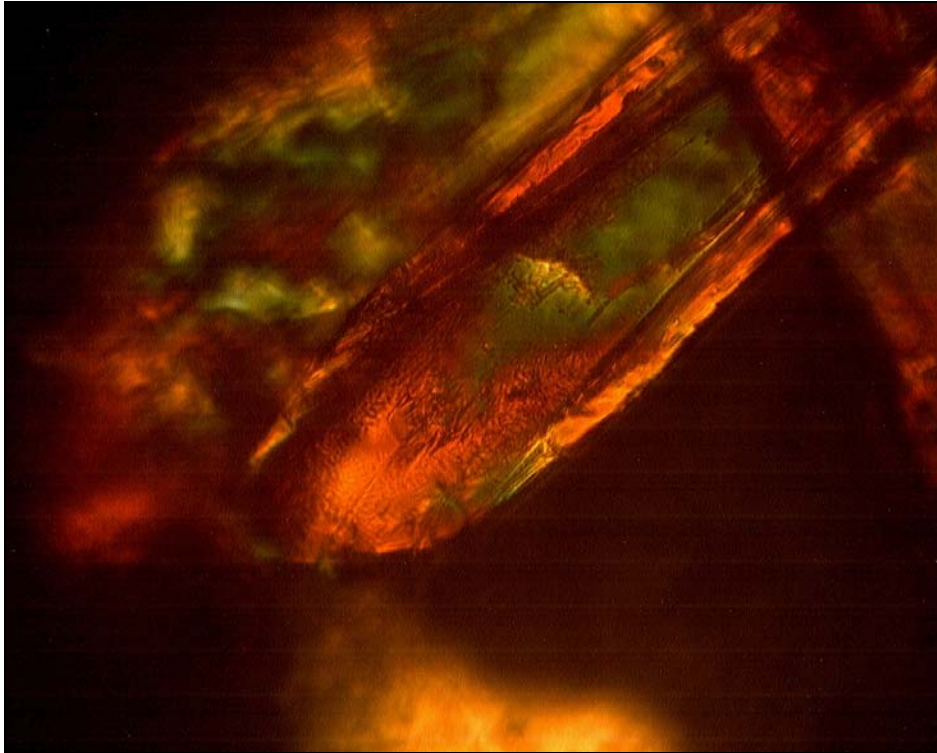


Abb. 47: TNT/Hexyl – Mischkristall mit grünlichen, AN-haltigen Fluideinschlüssen; Fällungsreaktionen des Kaliumsalzes wurden nicht nachgewiesen, V X 400.

Für eine zweite Versuchsserie wurden KCl – Würfel gezüchtet und oberflächlich mit Seewasser und dem Methanolextrakt in Kontakt gebracht. Auch hier konnte eine Fällung des Kaliumsalzes nicht nachgewiesen werden.

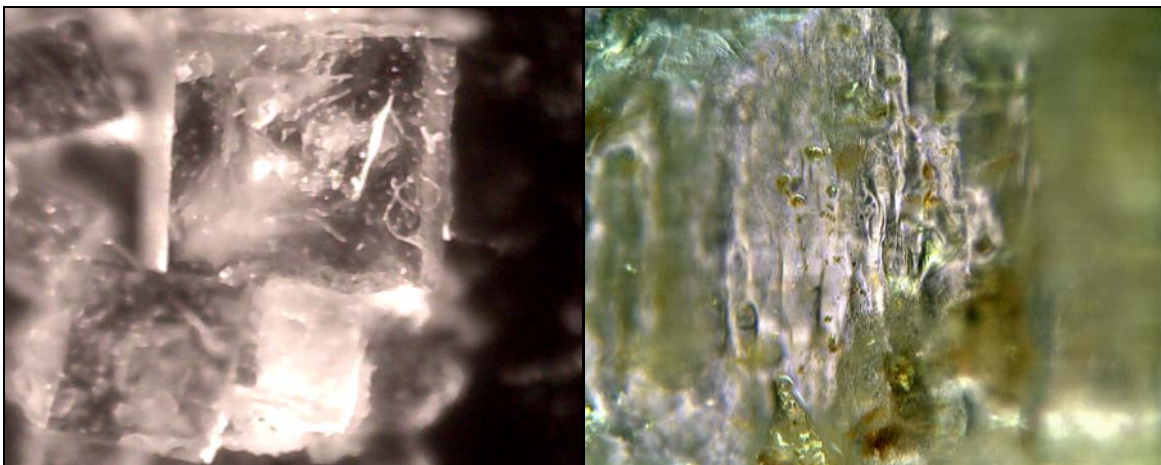


Abb. 48: auf KCl – Würfel (links); Oberflächenkorrosion nach Kontakt mit SchW39a Lösung gelbe Füllungen zeigen TNT/Hexyl-Mischkristall, V X 20.

7 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

7.1 Zusammenfassung

Nach Auswertung der gesamten Analytik unter Berücksichtigung der hydrochemischen Bedingungen sind bei den Unterwassersprengungen im Februar 2012 unter Einsatz der Blasenschleierteknik folgende Sachverhalte nachweisbar:

7.1.1 Aus der Schießwolle 39/39a (SchW 39/a) der Kampfmittelfüllungen sowie dem PETN der Schlagladungen konnten bei dieser Untersuchung *keine* Sprengstoffe nachgewiesen werden. Allerdings waren Transformationsprodukte, sprengstofftypische Verbindungen, in Bodenproben nahe der südlichen Sperrgebietsgrenze und ca. 750 m S der SW liegenden Sperrgebietstonne nachweisbar.

7.1.2 Die von Tauchern geborgenen Proben SchW39/a waren oberflächlich durch Abrasion verändert. Der muschelige Bruch, wie bei frischem Bruch von SchW39/a gut erkennbar, war einer vollständig glatten Oberfläche gewichen, die mit schwarzer Kruste überzogen war.

Diese Krusten waren im trockenen Zustand unterschiedlich schlagempfindlich, davon 2 sehr empfindlich und 3 völlig unempfindlich. Alle darauf untersuchten Sprengstoffproben, bis auf 3 von 5 Krustenproben, waren *trocken* uneingeschränkt umsetzungsfähig.

Die analytische Überwachung von Munitionssprengungen durch die verwendete Passivsammlermethode ist grundsätzlich sichergestellt, *problematisch* bleibt der jahreszeitlich bedingte Verlust an ausgebrachten Passivsammlern durch die jeweils herrschenden Seewetterlagen während der mehrwöchigen Kollektionszeit. Bei größeren Seriensprengungen oder Monitorings empfiehlt sich künftig ein verdichtetes Messnetz mit mehr Passivsammlern sowie der Entnahme von Bodenproben.

7.1.3 Eine STV – *Lösungsfracht*, die die übliche Erscheinungsform einer STV – Fracht ist, konnte durch diese Begleituntersuchung um die Sprengstelle nicht detektiert werden. Die Umsetzungen der Sprengladungen waren diesmal soweit vollständig, dass auch eine STV – Suspensionsfracht auf den geborgenen PS nicht nachweisen ließ. Verbreitung und toxikologisches Expositionsrisiko sind unterschiedlich bezogen auf die Expositionspfade für den Menschen. Die auf LKN – Schiff „Oland“ genommenen Wischproben waren ebenfalls frei von STV (s. Pkt. 7).

7.1.4 Art, Zustand und Menge des bei der Unterwassersprengung verwendeten Sprengstoffs sind wesentliche Einflussgrößen für die mögliche Kontamination der Umgebung. Die bei den durchgeführten Testsprengungen zur Minimierung des Unterwasserschalldrucks verwendete Altmunition ist mit ca. 250 bis 550 kg Sprengstoffmischung als starke Ladung zu bewerten. Das Detonationsverhalten der einzelnen Ladungskörper war unterschiedlich ausgeprägt und zeigte, dass in den Ladungskörpern ausreichend detonationsfähiges Material enthalten war.

7.1.5 Die Detonationsstärken der einzelnen Ladungen waren unterschiedlich und schwer ermittelbar. Aus den Beobachtungen einzelner Umsetzungen waren entweder negative oder auch positive Sauerstoffbilanzen bei Einzelladungen gut erkennbar.

7.1.6 Die Untersuchung und Bewertung von Bodenproben ist hinsichtlich der analytischen Methodik grundsätzlich zu überdenken, da der Vergleich der Untersuchung des Trockenrückstands mit dem wässrigen Eluat von 3 Bodenproben signifikante Unterschiede zeigte. Im Trockenrückstand konnten jeweils *keine* STV nachgewiesen werden, in den wässrigen Eluaten dagegen TNT, Hexyl sowie die Transformationsprodukte wie 2-A-4,6 DNT, 4-A-2,6-DNT und 1,3 DNB!

7.1.7 Die an Bord der Oland“ als Maßnahme zum Arbeitsschutz der Besatzung entnommenen Wischproben ließen *keine* Kontamination des Schiffs mit STV im Untersuchungszeitraum erkennen.

7.2 Interpretation der Ergebnisse

Die Ergebnisse der im Februar 2012 durchgeführten Begleituntersuchung zu den Testsprengungen von Ankertauminen im Munitionsversenkungsgebiet "Kolberger Heide" lassen sich wie folgt interpretieren:

7.2.1 Bei intakter isotroper Ladung können Ankertauminen mit *Schießwolle 39/a* 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 ca. 500.000 m³, in dem die *einzelne* Sprengungen durchgeführt wurden, besteht durch *gelöste* STV bei vollständiger High Order Detonation nicht.

7.2.2 Die Durchführung von Unterwassersprengungen von Altmunition sollte bei problematischen Eislagen und starker Strömung vermieden werden. Die chemisch – analytische Überwachung ist nur mit erheblichem Mehraufwand möglich.

7.2.3 Bei Umsetzungen mit stark negativer Sauerstoffbilanz können aluminiumreiche Sprengstoffmischungen durch einen komplexen Umsetzungsmechanismus mit sehr hohen und lange anhaltenden Reaktionstemperaturen STV weitgehend zerstören, so dass eine *anhaltende* Belastung der Meeresumwelt aufgrund der Unterwassersprengungen vor Heidekate im Februar – März 2012 nicht zu besorgen ist.

7.2.4 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 aus Umsetzungsrückständen ist aufgrund lokaler Gegebenheiten zu erwarten und in dieser Untersuchung auch, außerhalb des Sperrgebietes, nachgewiesen; ggf. ist eine Nachkontrolle der Wassersäule mit Passivsammlern sowie des Bodensediments in der Fläche mit geeigneten Methoden geboten, um eine persistente Restbelastung ausschließen zu können. Die während des diesjährigen Einsatzes von Tauchern des KRD geborgenen Sprengstoffproben aus dem Nahbereich der Sprengstelle stammen nach Gestalt und Oberflächenzustand nicht aus aktuellen Sprengungen.

7.2.5 In den Bodenproben Nr. 2, 3 und 7 konnten STV in unterschiedlichen Gehalten im wässrigen Eluat bestimmt werden. Dabei stammen die Proben 2 und 3 vom Meeresboden ca. 750 m südlich der südwestlichen Sperrgebietstonne und die Probe 7 vom südöstlichen Sperrgebietsrand. Es bleibt unklar, ob es sich dabei um Rückstände aus unvollständigen Umsetzungen länger zurückliegender Sprengaktionen oder aus außerhalb des Sperrgebietes versenkten Kampfmitteln handelt.

7.2.6 Der Zustand der geborgenen SchW39/a Proben war an deren Oberflächen sehr uneinheitlich. Es wurden, teilweise sehr schlagempfindliche und deutlich weniger schlagempfindliche bis unempfindliche Proben im trockenen Zustand untersucht. Der Erhaltungszustand des Gefüges der SchW39/a – Proben war uneinheitlich und ließ Rückschlüsse auf das Fertigungsverfahren, die Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Belastung, Defektstellen und eine begrenzte Abrasionsfestigkeit, ohne besondere Reibempfindlichkeit, erkennen.

Das Gefahrenpotenzial von Schießwollen unter Wasser kann nur anhand einer gezielten Beprobung im Einzelfall für *ein* Fundobjekt abgeschätzt werden. Generalisierende Aussagen sind aufgrund der wechselhaften chemischen Gleichgewichte im Ostseewasser und Fertigungsbedingter Abweichungen nach derzeitigem Kenntnisstand *nicht statthaft*. Zudem ist zwischen den Verhältnissen unter Wasser und der Situation nach Lufttrocknung zu unterscheiden.

7.2.7 Bei Sprengaktionen im Flachwasser der Ostsee ist eine STV – Kontamination der zur logistischen Unterstützung eingesetzten Wasserfahrzeugen bei vollständigen Umsetzungen außerhalb eines festgelegten Absperrradius und bei Vermeidung von Positionen im Abwind der Sprengposition unwahrscheinlich.

Marburg, den 8.10.2012



F. Pfeiffer (Dipl.-Geologe)

8 Glossar

AN	Ammoniumnitrat
Alex	Aluminiumpulver der Nanometer-Größenklasse
2-A-4,6-DNT	2-Amino-4,6-dinitrotoluol
4-A-2,6-DNT	4-Amino-2,6-dinitrotoluol
Comp. B.	Giessbare Mischung aus RDX und TNT
DAD	Dioden Array Detektor
DBP	Dibutylphthalat
DNB	Dinitrobenzol
Fe ^(III)	Eisen in der Oxidationsstufe III
FRS	Fisheries Research Service
H-15	Aluminiumpulver der Mikrometer – Größenklasse
Hexyl	2,4,6,2',4',6'-Hexanitrodiphenylamin
High Order Detonation	Starke Detonation
HMX	1,3,5,7-Tetranitro-1,2,5,7-tertrazacyclooctan / Tetramethylen tetranitramin
HPLC/DAD	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Diodenarray-Detektion
ICAO	International Civil Aviation Organisation
2,4-DNT	2,4-Dinitrotoluol
2,4,6-TNB	2,4,6-Trinitrobenzol
2,6-DNT	2,6-Dinitrotoluol
kPa	Kilo – Pascal
Mn ^(IV)	Mangan in der Oxidationsstufe IV
MJ	Mega – Joule
MPa	Mega – Pascal
MTA	Mine mit Torpedeantrieb
NBS	Nitrobenzoesäure
NC	"Nitrocellulose", allgemeine Bezeichnung für Treibmittel auf Cellulosenitratbasis, unabhängig von Stickstoffgehalt
Pzgr. 36	Panzer(spreng)granate 36 mit Bodenzünder für 88 mm Flak36
PETN	Pentaerythrit tetranitrat
PS	Passivsammler

psi	pound per square inch
RDX	1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazacyclohexan / Trimethyltrinitramin
S ^(VI)	Schwefel in der Oxidationsstufe VI
SchW	"Schießwolle", historischer Begriff, der auf der Verwendung gepresster Nitrocellulose für Marinemunition gründet
SchW39	Schießwolle 39
SchW39/a	Schießwolle 39a
STV	Sprengstofftypische Verbindungen
Taggant	Physikalischer oder chemischer Marker zur vereinfachten Detektion von Sprengstoffen in sicherheitsrelevanten Bereichen
TMB	Torpedomine/Boden
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
TNB	1,3,5-Trinitrobenzol
TNBS	Trinitrobenzoesäure
Tritonal	Gießbare Mischungen aus 20 – 40 % Al und 80 – 60 % TNT
1,3,5-TNB	1,3,5-Trinitrobenzol
WK. 1	1. Weltkrieg
WS	Wassersäule