

5/2008

Veranstaltungen

Umweltaspekte des Einsatzes von industriell hergestellten Wasserbausteinen in Bundeswasserstraßen

17. Chemisches Kolloquium am 11./12. Juni 2008 in Koblenz

Koblenz, Dezember 2008



Bundesministerium
für Verkehr, Bau
und Stadtentwicklung

Impressum

Herausgeber: Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1
Postfach 20 02 53
56002 Koblenz
Tel.: (0261) 1306-0
Fax: (0261) 1306 5302
e-mail: posteingang@bafg.de
Internet: <http://www.bafg.de>

Druck: Druckpartner Moser, Druck + Verlag GmbH, Rheinbach

ISSN 1866 – 220X

Inhaltsverzeichnis

Fachliche Eckpunkte zum umweltverträglichen Einsatz von Schlackensteinen in Bundeswasserstraßen	
Peter Heininger.....	5
Risk Assessment of Heavy Metals to achieve a Good Ecological Status of Water Bodies	
Wolfgang Ahlf und Susanne Heise	7
Rechtliche Rahmenbedingungen und wasserwirtschaftliche Aspekte des Einsatzes von industriell hergestellten Wasserbausteinen in Bundeswasserstraßen	
Jörg Rechenberg	16
Bautechnische Aspekte beim Einsatz von Wasserbausteinen	
Jan Kayser	24
Normung von Wasserbausteinen	
Matthias Maisner.....	31
Mobilisierung von Stoffen aus industriell hergestellten Wasserbausteinen	
Albrecht Müller.....	40
Ökotoxikologische Untersuchungen von Wasserbaustein-Eluaten	
Werner Manz.....	54
Besiedlung von Schlackensteinen und Akkumulation von Schwermetallen in auf Schlacke lebenden Organismen	
Jochen H. E. Koop	62
Langzeitverhalten von Eisensilikat-Gestein	
Reza Khorasani	80
Umweltfreundliche Herstellung von Eisensilikat-Gestein	
Manfred Hamann und Karin Hinrichs-Petersen.....	95
Umweltrisiko industrieller Wasserbausteine – Vorstellung eines Untersuchungs- konzepts	
Christoph Schäfers	107

Inhaltsverzeichnis

Der Einbau von Eisensilikatschlackesteinen aus der Kupferproduktion (CUS) an Hamburger Gewässern	
Burkhard Stachel und René Schwartz.....	120
Umweltverträglichkeit von Schachtofenschlacken	
Klaus Kessler, Michael Kühn und Dirk Mudersbach.....	132
Qualitätssicherung bei der Schlackeherstellung, beim Vertrieb und Einbau	
Thomas Merkel	147

Fachliche Eckpunkte zum umweltverträglichen Einsatz von Schlackensteinen in Bundeswasserstraßen

Peter Heininger

Die Hersteller, die Wasser- und Schifffahrtsverwaltung (WSV) des Bundes und die vertretenen Fachbehörden stimmen darin überein, dass der Einsatz von Schlackensteinen im Wasserbau umweltverträglich erfolgen muss.

Von einem gesicherten Kenntnisstand ausgehend nehmen sie neue fachliche Erkenntnisse und neue umweltbezogene Anforderungen auf, um nach dem Stand des Wissens über die Verwendung von Schlackensteinen qualifiziert zu entscheiden.

Die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) wird deshalb die Anforderungen an Schlackensteine unter Verwendung einer umfassenden Umweltrisikoeinschätzung weiterentwickeln. Dabei sind die jüngsten Erkenntnisse, z. B. aus ökotoxikologischen Testverfahren und Bioakkumulationsuntersuchungen, zu berücksichtigen. Gemeinsam mit den Ländern, wissenschaftlichen Instituten, Anwendern und der betroffenen Wirtschaft sollen der bestehende Untersuchungsbedarf definiert und gezielt Antworten auf noch offene Fragen gefunden werden. Forschungsergebnisse des Fraunhofer Institutes für Molekularbiologie und Ökologie in Schmallenberg werden ebenso einfließen wie die anderer kompetenter Stellen und Schlussfolgerungen aus dem REACH-Prozess.

Die BfG wird unter Einbindung aller maßgeblichen Akteure und Betroffenen in den Ländern, der WSV und der Wirtschaft den Abstimmungsprozess zur Erarbeitung von Empfehlungen zielstrebig fortsetzen.

Status quo und weiteres Vorgehen

Der Einsatz von Schlackensteinen im Wasserbau geschieht auch heute nicht im regelungsfreien Raum (z. B. WSV: TLW in Verbindung mit Erlass über Einschaltung der BfG in bestimmten Fällen).

Zentrale Grundsätze der Umweltpolitik, wie das Vorsorge- und Verhältnismäßigkeitsprinzip, müssen in fallbezogenen Entscheidungen angemessen berücksichtigt werden.

Gegenwärtige Entscheidungen über den umweltgerechten Einsatz von Schlackensteinen stützen sich auf fachliche Erkenntnisse der letzten 15-20 Jahre.

Die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) und die FFH-RL haben den Gewässer- und den Naturschutz auf eine neue Grundlage gestellt. Der mit der WRRL verfolgte ganzheitliche Ansatz für einen integrierten Gewässerschutz setzt anspruchsvolle Ziele bezüglich des angestrebten,

weitgehend ökologisch ausgerichteten 'guten Zustandes' der Gewässer, die auch bei Entscheidungen über den Einsatz von Schlackensteinen im Wasserbau Berücksichtigung finden müssen.

Daraus resultieren Vorschläge für ergänzende Untersuchungen.

Verbesserte Regelungen werden in einem Stufenverfahren (zeitlich, inhaltlich) entwickelt.

Realistische Szenarien für den ungünstigsten Fall (*worst case*) sind zu definieren.

Status quo	Ergänzende Untersuchungen
<p>Bisherige Einschätzungen der Umweltgefährdung durch Schlackensteine stützen sich vor allem auf die Überprüfung der Einhaltung fester Emissionsgrenzen einzelner Schadstoffe in die wässrige Phase über kurz- und mittelfristige Zeiträume (<1 Jahr) durch Elutionstests, die Beurteilung von Kurzzeit-Wirkungen (akute bzw. Kurzzeit- Ökotoxizität), Untersuchungen zur Besiedlung sowie erste Anhaltspunkte aus Freilanduntersuchungen zur Schadstoffakkumulation.</p> <p>Die Feststoffgehalte in den Schlacken an bestimmten Schadstoffen sind hoch. Einzelne Elementgehalte überschreiten gültige Umweltqualitätsnormen und Richtwerte um ein Vielfaches. Daher können Abrieb beim Transport mit mehrfacher Zwischenlagerung, Fein- und Staubanteile, Anhaftungen und Verschleißprodukte beim Einsatz im Gewässer direkte negative Auswirkungen auf den guten Zustand der Sedimente und Schwebstoffe des betroffenen Gewässerabschnittes haben.</p>	<p>Mit den Umweltqualitätsnormen der WRRL erlangen Qualitätsanforderungen an die Immissionssituation Gesetzeskraft. Diese Anforderungen sind systembezogen anzuwenden. Im Ergebnis sind Mindestanforderungen an die Produktqualität und gewässer- und fallspezifische Anforderungen bezüglich der Emissions- <u>und</u> Immissionssituation aufzustellen.</p> <p>Zur Klärung der mittel- und langfristigen Auswirkungen auf abiotische und biotische Ökosystemkompartimente ist durch Mesokosmen- und Freilanduntersuchungen die Datenlage zu erweitern, insbesondere im Hinblick auf:</p> <ul style="list-style-type: none">• Geoakkumulation und Sedimenteigenschaften• matrixbezogene Abundanzen und Besiedlungsstruktur• Bioakkumulation und Auswirkungen auf Nahrungsnetze und die physiologische Fitness der Organismen. <p>Abrieb, Anhaftungen und Feinanteile sind zu quantifizieren.</p> <p>Maßnahmen der Minimierung des Eintrages von toxischen Stoffen in das Gewässer sind zu definieren.</p> <p>Die Dauerhaftigkeit der Steine ist nachzuweisen.</p> <p>Das Verhalten über die gesamte Einsatzzeit in Bundeswasserstraßen ist ebenso zu klären wie der Umgang mit gebrauchten Steinen.</p>

Somit sind vorrangig Arbeiten zu zwei Themenbereichen in Angriff zu nehmen:

- > Klärung des stofflichen Langzeitverhaltens in Hinsicht auf Exposition und Immission sowie die ökologischen Konsequenzen daraus
- > Verbesserung der Effizienz von Verfahrens- und Transportprozessen sowie den Einsatz vorbereitender Schritte zur Vermeidung bzw. Minimierung stofflicher Expositionen

Risk Assessment of Heavy Metals to Achieve a Good Ecological Status of Water Bodies

Wolfgang Ahlf und Susanne Heise

Zusammenfassung

Neue Konzepte zur Risikoabschätzung berücksichtigen die Bioverfügbarkeit von Schadstoffen, wodurch Effekt- und/oder Aufnahmedaten auf eine biologisch verfügbare Fraktion normalisiert werden. In der Natur ist die Bioverfügbarkeit ein Prozess, in welchem einerseits ortsspezifische geochemische Bedingungen die Metallspeziation kontrollieren. Andererseits bestimmen physikalische und biologische Wechselwirkungen, wie gelöste und an Feststoffe gebundene Metalle in Organismen aufgenommen werden. Modelvorstellungen, die nur die Aufnahme von gelösten Metallen annehmen, stellen für Metalle, die vorzugsweise an Feststoffen akkumulieren, nicht die allgemeine Situation im Gewässer dar. Partikelgebundene Metalle sind partiell bioverfügbar und können zu toxischen Effekten beitragen.

Die vorliegenden Bioverfügbarkeitskonzepte werden meist normalisiert über geochemische Prozesse, welche die Konzentration der Metallionen in Lösung bestimmen. Beispiele sind das Bioligandenmodell (BLM) und das Simultan-Extrahierte-Metallmodell verknüpft mit dem Säureflüchtige-Sulfid-Modell (SEM-AVS). Insbesondere Letzteres ist in der Diskussion, da es oft auf Sedimente angewendet wird, welche eine sehr geringe säureflüchtige Sulfidfraktion aufweisen, während die Mehrzahl der Metalle mit dem anwesenden natürlichen organischen Material der Feststoffe verbunden ist. In diesen Fällen ist es schwierig, den bioverfügbaren Anteil vorherzusagen (DI TORO et al. 2005). Wir denken, es ist vorteilhaft, den Rahmen der Bioverfügbarkeitskonzepte, die auf freie Ionenkonzentrationen fokussiert sind, auf partikelgebundene Metalle zu erweitern. Feststoff-assoziierte Metalle leisten einen dominierenden Beitrag zu geochemischen Wechselwirkungs- und Transportprozessen, die insgesamt eine Stoffaufnahme durch Organismen kontrollieren können. Insbesondere die Wechselwirkung mit Nahrungspartikeln wurde bislang nur in Einzelfällen verfolgt.

Jahrzehnte hat man die Aufnahme von nahrungsbürtigen Metallen durch einfach organisierte Organismen wie Invertebraten als gering betrachtet. In den letzten Jahren wurde zunehmend deutlich, dass die Aufnahme von Spurenmetallen aus der Nahrung eine entscheidende Quelle von Metallen für viele aquatische Invertebraten darstellen kann (RAINBOW 2007). Es wird nun in der wissenschaftlichen Öffentlichkeit akzeptiert, dass eine nahrungsgebundene Akkumulation von Metallen wenigstens als erhebliche Metallaufnahme zu der wässrigen Phase anzusehen ist. In vielen Fällen wird die Metallakkumulation z. B. in marinen Muscheln fast

ausschließlich durch kontaminierte Partikel erzeugt. Es gibt eine zunehmende Kenntnis bio-dynamischer Bedingungen und biologischer Prozesse, welche eine nahrungsgebundene Metallaufnahme steuern und letztlich für toxische Effekte verantwortlich sind. Folglich müssen vorhandene Modelle zur Simulation biologischer Verfügbarkeit von Metallen modifiziert werden, um die Bioakkumulation und Toxizität nahrungsgebundener Metalle zu berücksichtigen.

1 Introduction

The European Water Framework Directive (WFD) (EC, 2000) establishes a framework for the protection of groundwater, inland surface waters, estuarine waters, and coastal waters. It constitutes a new view of water resources management in Europe, based mainly upon ecological elements.

With regard to surface waters, it aims to

- a) prevent deterioration
- b) achieve a good status of by 2015
- c) achieve a good ecological potential and a good chemical status for all artificial and heavily modified water bodies by 2015
- d) control pollution at source through the setting of emission limit values and of environmental quality standards (EQS).

The main pollutants of concern with regard to risks for aquatic life are in principal listed in Annex VIII, WFD, but their regulation is accounted for differently: Those substances which have been identified on the community level to present a risk to, or via, water and therewith to the aquatic life or human health are classified as **priority substances (PS)**, with the most hazardous of these classed as **priority hazardous substances (PHS)**. PS are listed in Annex X of the WFD after adoption by the European Parliament and the Council. Other substances indicated in Annex VII are going to be regulated on a national scale. From thousands of substances that potentially pose an environmental risk, those most relevant need to be selected by each country. The substances are listed in Directive 76/464/EEC (EEC 1976), where heavy metals explicitly are mentioned.

The Environmental Quality Standards (EQS) are supposed to be based on acute and chronic ecotoxicological data from algae or macrophytes, daphnia or marine representatives and/or fish. Depending on the number and kind of available data, safety factors of between 10 and 1000 are applied to set the EQS unless more precise safety factors can be deduced from field data or model ecosystems, by comparison with field studies or after peer review and consultation. As a consequence and considering the assessment factors which have been proposed by the TGD, this may result in some EQS being below the natural background concentrations. Currently, the development is to consider bioavailability for exposure concentrations in order to avoid unrealistic safety factors.

2 Basic statements in metal risk assessment

Risk is scientifically defined as the product of the magnitude of possible adverse effects (hazard) and the probability of exposure. The foundation of **risk assessment** is the scientific evaluation of information. The purpose of risk assessment is to summarize and present scientific knowledge so that it can be used to make sound management decisions.

Two extensive reports have summarized the scientific foundations and current knowledge of metal risk assessment in 2007: *The Metals Environmental Risk Assessment Guidance* (MERAG) (ICMM 2007) which was produced by an international team with a strong European core, and the *Framework for Metals Risk Assessment* of the US EPA (EPA 2007). Even though both recently published reports cover almost the same scientific topics, the EPA-Framework is more directed towards practical help in decision making and puts a stronger emphasis on different models, while MERAG is a scientific report with less concrete guidance for practitioners. Currently, a technical guidance document is in preparation to give guidance on the chemical safety assessment of metals under REACH.

EQS-development was based largely on current European Technical Guidance Documents (TGD) used in chemical risk assessment (EC 2003) to derive Predicted No Effect Concentrations (PNECs). A special guidance document for the derivation of EQSs was developed on the basis of the TGD by the Fraunhofer Institut (FHI) on request of the European Commission (LEPPER 2005). The EQSs to protect aquatic life are based on the lowest reliable toxicity test No Observed Effect Concentration, or the lower 5th percentile from a species sensitivity distribution. SSDs are suitable to visualize a well populated distribution, but the disadvantages of SSDs are that robust results can only be obtained from well balanced (parity), complete data-sets with representative taxa. These problems of toxicity extrapolation and of statistical robustness are not under the scope of the report. An example for copper is given from a European Union Risk Assessment Report (2007). It has been concluded that the $HC5-50_{\text{sediment (benthic SSD)}}$ obtained from the sediment ecotoxicity data through best fitting distributions (2,021 mg Cu/kg OC) or log normal distributions (1,741 mg Cu/kg OC) will protect benthic organisms from copper exposures under oxic conditions. Using the TGD default OC value of 5%, $HC5-50_{\text{sediment (benthic SSD)}}$ from respectively best fitting distributions and log normal distributions of 101 mg Cu/kg dry weight and 87 mg Cu/kg dry weight are retained. These values are therefore proposed as $PNEC_{\text{sediment}}$. The following paragraphs will focus on the incorporation of bioavailability for the prediction of exposure concentrations.

3 Conceptual Models for Bioavailability of Metals

From the biological point of view, bioavailability of metals can be defined as the ability to be taken up by, and presumably cross, a biological membrane. The overall biouptake process and the subsequent biological effects depend on numerous parameters. Bioavailability is a complex result of contaminant/particle interactions and can be strongly influenced by organisms' activity, such as feeding or burrowing behaviour. This renders it unlikely that a simple chemical fractionation method will be developed which imitates the process of metal bioavailability for a range of organisms (AHLF and FÖRSTNER 2001). Accordingly, as discussed in MEYER (2002), metal bioavailability may be more of a conceptual term than a precisely measured parameter.

In general, from the perspective of a risk assessment or in Environmental Quality Standard (EQS) setting, it is crucial to understand which geochemical characteristics influence the toxicity of metals and metal compounds. In order to reduce the uncertainty and to increase the ecological relevance of the assessment both effects and/or exposure data should be normalized to the bioavailable metal fraction. Depending on the knowledge level for the metal/metal compound under investigation bioavailability can be introduced at different levels according to the tiered approach in Figure 1. The simplest form makes use of the information on partitioning and the amount of potential binding sites on solids present in the aquatic compartment to translate the total metal concentration into a dissolved concentration (step 1). For the terrestrial compartment the dissolved fraction can be assessed through the use of empirical relationships of toxicity as a function of soil physical and chemical properties such as pH, cationic exchange capacity, and organic matter. For metals compounds that exhibit a strong preference to bind with sulfides the SEM-AVS concept could be useful to quantify the amount of metals not bound to the sulfide pool which provides an estimate of potentially bioavailable metals in anoxic sediments.

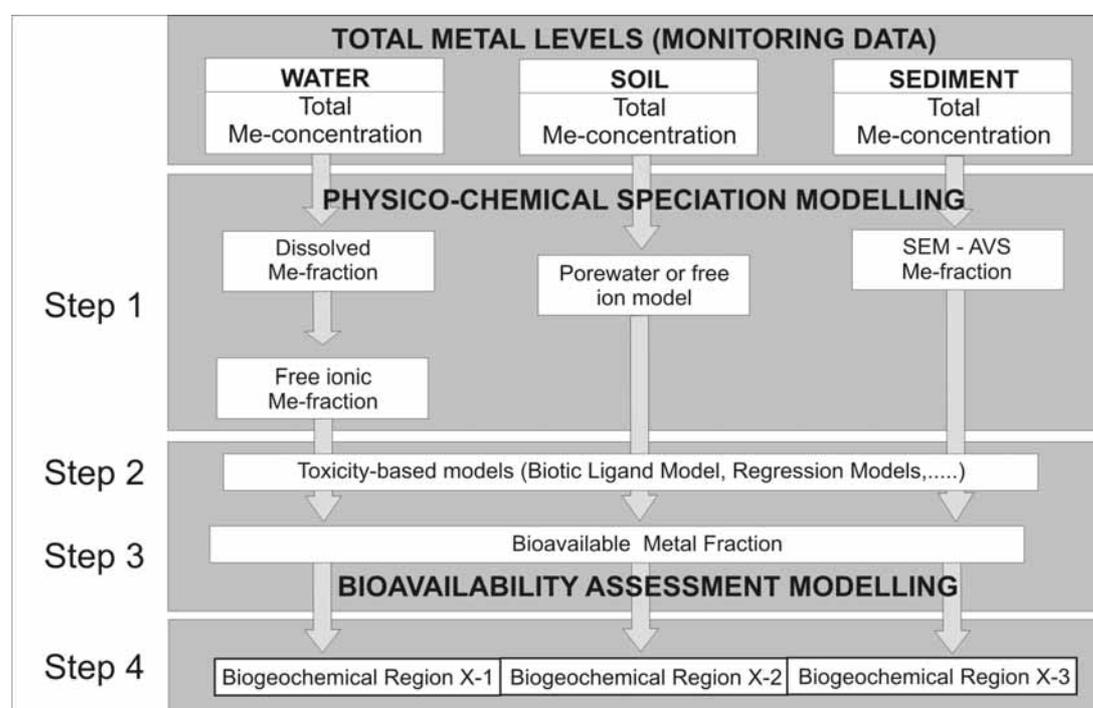


Fig. 1: Refinement levels for the incorporation of bioavailability concept for the water, sediment and soil compartment. (MERAG 2007a; modified)

A further refinement of this approach would be to estimate the true free ionic metal fraction by using metal speciation programs (e. g. WHAM, MINTEQ etc.) taking into account the presence of important binding ligands and competing cations (step 2). In step 3, for some metals toxicity based models are available or under development that range from simple regression models to the more refined Biotic Ligand Models (BLM) which allows a mechanistic understanding of metal toxicity. The BLM has been proposed for use in European Union (EU) risk assessments, assuming that the biotic ligands are the target sites for toxic effects.

If environmental conditions and geochemical influences are comparable within a region, a bioavailability assessment model could be allocated to a region. Selection of methods and approaches for incorporating bioavailability corrections will depend on the aim and scope of the assessment, e. g. for generic chemical safety programs (e. g. the EU Existing Substance Program) or local environmental impact studies (EQS setting). Furthermore, metal specific considerations should always be taken into account (e. g. affinity of the metal to bind with sulfides differs greatly, and separate BLMs must be developed for each metal). However, the limitations of the models used (e. g. BLM) must be recognised and any risk assessment for metals should clearly state all assumptions about duration of exposure and what uncertainties are added to the risk model as a consequence.

4 Dietary Exposure

The underestimation of the dietary exposure is attributed to an inherent failure of studies with spiked sediments (see Table1) because the pore water concentration in such experiments are unrealistic high (SCHLEKAT & LUOMA 2000). Current studies demonstrate that dietborne metal uptake can influence significantly total uptake, depending on the food source, animal, metal, and exposure conditions (GRISCOM et al. 2002). WANG & KE (2002) demonstrated that dietary exposure is a dominant source for Cd and Zn accumulation in the predatory gastropods. Consequently, measurements of metal concentrations in the gastropods may only indicate the bioavailable metal level in the prey organisms, instead of the bioavailable metal concentration in ambient seawater.

Table 1

Percentage of Cd accumulation via porewater or food
(SCHLEKAT & LUOMA 2000)

Sediment (µg/kg)	Porewater (µg/L)	Kd	% Cd
16 (spiked)	2000	8,0	0,8
72 (spiked)	1620	44,4	4,3
62,4 (spiked)	2500	25,0	2,4
65,5 (spiked)	800	81,9	7,2
10 (field sample)	1	10.000	90,9

Trophic transfer of metals from primary producers to primary consumers is presented in a study, in which a minimal biomagnification of cadmium and copper from algae to *C. dubia* was observed (SOFYAN et al. 2006). However, minimal or no apparent biomagnification does not necessarily mean lack of trophic transfer, because metal transfer between trophic levels can still be observed without increasing metal concentrations in the higher trophic levels. It was shown, that the trophic transfer of cadmium and copper was significantly different to the control. This transfer may be sufficient to produce toxicity to higher trophic levels. Because the current water-quality criteria assumes that metal toxicity primarily occurs via the dis-

solved phase, the finding that dietary cadmium and copper were toxic may have consequences for determining the water-quality criteria of cadmium and copper. Whereas reproduction was observed to be the most sensitive endpoint, survival was observed to be the least sensitive endpoint. These results demonstrate the potential importance of dietary exposure for consideration in metal regulations or risk assessment.

The first study which explicitly demonstrated that Cd can be magnified along certain food chains in nature was presented by CROTEAU et al. (2005). Trophic enrichment of Cd increases the vulnerability of consumers at the highest trophic levels. However, the Cd source for organisms from higher trophic levels is not easy to find within complex food webs. For some metals analysing ecosystem complexity will be necessary before the species most exposed and at risk can be identified. In the Cd-contaminated environment described it was found that the biomagnification took place among species ingesting Cd-rich epiphytes. The results suggest that to accurately predict Cd biomagnification in nature, physiological dynamics, habitat, food web structure and trophic position have to be considered. Understanding those conditions will allow a greater appreciation of whether ingested metals need to be considered when developing regulatory guidelines designed to protect aquatic animals.

6 Conclusions and Recommendations

There is general agreement, that in environmental risk assessments the uncertainty will be reduced and the ecological relevance will be increased if both effect and/or exposure data are normalized to the bioavailable fraction by incorporation of bioavailability concepts. However, bioavailability is in nature a complex process, because site-specific geochemical conditions control metal speciation. In addition, physical and biological interactions determine the exposure of organisms to metals associated with suspended matter and sediments, because environments without solids to those metals preferentially are binding is not the general situation. Thus means, we have to consider the possibility that particle-bound metals are partly bioavailable and contribute to toxic effects, because environmental availability refers to the ability of a metal to interact with other environmental matrices and undergo various fate and transport processes.

If exposure data are normalized to the bioavailable metal fraction by incorporation of bioavailability concepts then approaches were used where restrictive processes are expected to reduce the concentration of metal ions in solution. Examples are the Biotic Ligand Model (BLM) and the SEM-AVS concept (SEM= Simultaneously Extracted Metals; AVS = Acid Volatile Sulfides). Especially the latter concept is under discussion because it is often applied to sediments with a very low acid volatile sulfide fraction where most of the metals interact with the natural organic matter present in the particles. In these cases, it is still difficult to predict the proportion that is bioavailable (DI TORO et al. 2005). Therefore we think it would be appropriate to extend the scope of bioavailability concepts focussed on free ion concentrations towards particle associated metals. Although not often connected with enhancing bioavailability, solid-associated metals are part of integral fate- and transport processes that can control an organism's overall exposure.

For decades the exposure of dietborne metals has been considered to be low for simple organized organisms such as invertebrates. In the last years it has become increasingly evident that uptake of trace metals from the diet may be the major source of metals for many aquatic invertebrates (RAINBOW 2007). It is now increasingly accepted in the scientific community that dietary accumulation of metals is at least as important as metal uptake from the aqueous phase and in many cases dominates metal accumulation e. g. in bivalves from marine environments. Models could be improved or even replaced by incorporating dietborne metals. There is increasing perception of biodynamics, because understanding the biological processes that modulate dietborne metal uptake is crucial to assess the toxicity of dietborne metals (CROTEAU et al. 2007). Consequently, current regulations need to be modified to account for the bioavailability and toxicity of dietborne metals.

References

- AHLF, W. and FÖRSTNER, U. (2001): Managing Contaminated Sediments - I. Improving chemical and biological criteria. *JSS* 1, 30-36.
- CROTEAU, M. N., LUOMA, S. N., and PELLET, B. (2007): Determining metal assimilation efficiency in aquatic invertebrates using enriched stable metal isotope tracers. *Aquatic Toxicology* 83, 116-125.
- CROTEAU, M. N., LUOMA, S. N., and STEWART, A. R. (2005): Trophic transfer of metals along freshwater food webs, Evidence of cadmium biomagnification in nature. *Limnol. Oceanogr.* 50, 1511-1519.
- DI TORO, D. M., MCGRATH, J. A., HANSEN, D. J., BERRY, W. J., PAQUIN, P. R., MATHEW, R. et al. (2005): Predicting sediment metal toxicity using a sediment biotic ligand model, Methodology and initial application. *Environ. Toxicol. Chem.* 24, 2410-2427.
- EC (2003): Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances. 2nd Edition. Ispra, Italy
- EC (2000): Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Official Journal of the European Communities* L327/1, 22 December 2000
- EEC (1976): Council Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community
- EPA (2007): Framework for Metals Risk Assessment. United States Environmental Protection Agency. EPA 120/R-07/001. Washington, DC, March 2007. 172
- GRISCOM, S. B., FISHER, N. S., ALLER, R. C., and LEE, B. G. (2002): Effects of gut chemistry in marine bivalves on the assimilation of metals from ingested sediment particles. *Journal of Marine Research* 60, 101-120.
- ICMM (2007): MERAG: Metals Environmental Risk Assessment Guidance. International Council on Mining and Metals. London, UK, 84
- LEPPER, P. (2005): Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC). Fraunhofer-Institute Molecular Biology and Applied Ecology. Schmallenberg, 15 September 2005. 51 S.

- MERAG (2007): Incorporation of Bioavailability for water, Soils and Sediments. Metals Risk Assessment Guidance (MERAG) Fact Sheet 05. ICMM, London, 23 pp. Published on-line
- MEYER, J. S. (2002): The utility of the terms "bioavailability" and "bioavailable fraction" for metals. *Marine Environmental Research* 53, 417-423.
- RAINBOW, P. S. (2007): Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity. *Environ Int* 33:576-582.
- SCHLEKAT, C. E., LUOMA, S. N. (2000): You are what you eat, Incorporating dietary metals uptake into environmental quality guidelines for aquatic ecosystems, SETAC Globe, v. 1(2), p. 38-39.
- SOFYAN, A.S.J.R.B.W.J. (2006): Metal Trophic Transfer from Algae to Cladocerans and the Relative importance of Dietary metal Exposure. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, 1034-1041.
- WANG, W. X. and KE, C. (2002): Dominance of dietary intake of cadmium and zinc by two marine predatory gastropods. *Aquat. Toxicol.* 56, 153-165.



Kontakt:

Dr. Wolfgang Ahlf
Institut für Umwelttechnik und
Energiewirtschaft
TU Hamburg-Harburg (TUHH)
Eissendorfer Str. 40
21073 Hamburg
Tel.: 040/ +4940 42878 2862
Fax: 040/ +4940 42878 2315
E-Mail: ahlf@tu-harburg.de

Kurzbiographie

Jahrgang 1950

1971 bis 1978

Studium der Biologie an der Universität Hamburg

1982

Promotion an der Universität Hamburg in Biologie

1995

Habilitation an der TUHH für das Fach Ökotoxikologie

Seit 1997

Privatdozent für Ökotoxikologie

2004-2005

Präsident der SETAC-Europa



Kontakt:

Dr. Susanne Heise
Beratungszentrum für Integriertes
Sedimentmanagement an der TUHH
Eissendorfer Str. 40
21073 Hamburg
Tel.: +49 160 2721247
E-Mail: s.heise@tuhh.de

Kurzbiographie

Jahrgang 1964

1983 bis 1990

Studium der Biologie und der biologischen Meereskunde an den Universitäten Bielefeld, Edinburgh (UK) und Kiel

1995

Promotion in Biologischer Meereskunde

1995 bis 2002

Forschungstätigkeiten in der Abteilung Meerestechnik der TU Hamburg-Harburg, dem Institut für Ostseeforschung Warnemünde und der Abteilung Umweltschutztechnik (Arbeitsgruppe: Ökotoxikologie) der TUHH. Forschungsprojekte beschäftigten sich mit den Reaktionen mikrobieller Organismen auf sich ändernde Umweltbedingungen in Sedimenten.

Seit 2002

Leitung von Projekten / Beratung bzgl. aquatischer Umweltrisiken im Rahmen des Beratungszentrums für Integriertes Sedimentmanagement an der TUHH

Rechtliche Rahmenbedingungen und wasserwirtschaftliche Aspekte des Einsatzes von industriell hergestellten Wasserbausteinen in Bundeswasserstraßen

Jörg Rechenberg

1 Einleitung

Der Bund trägt bei der Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG, zuletzt geändert durch die Richtlinie 2008/32/EG) doppelte Verantwortung. Erstens ist er für deren rechtliche Umsetzung verantwortlich und muss die bundesrechtlichen Instrumentarien nach einer Defizitanalyse den europarechtlichen Vorgaben anpassen. Zweitens ist er dort, wo er selbst Eigentümer von Gewässern ist, also an Bundeswasserstraßen, auch für die fachliche Einhaltung der Vorgaben verantwortlich. Er muss dort deshalb nachvollziehbare, transparente Kriterien und Verfahren anwenden, die in seine Bewirtschaftung (Neu- und Ausbau sowie Unterhaltung) einfließen. Im Folgenden sollen die rechtlichen Rahmenbedingungen und besonders die wasserwirtschaftlichen Anforderungen beschrieben werden, die beim Einbau von industriell hergestellten Wasserbausteinen in Bundeswasserstraßen zu beachten sind.

2 Vorgaben des Bundeswasserstraßengesetzes (WaStrG)

Industriell hergestellte Wasserbausteine kommen sowohl bei Unterhaltungsmaßnahmen (§ 8 WaStrG) als auch bei Neu- und Ausbaumaßnahmen (§ 12 WaStrG) zum Einsatz. Für beide Bereiche enthält das WaStrG wichtige Umweltbelange, die es zu beachten gilt:

- > Naturhaushalt (§ 8 Abs. 1 S. 2 WaStrG)
- > Bild und Erholungswert der Gewässerlandschaft (§§ 8 Abs. 1 S. 2, 12 Abs. 7 S. 1 WaStrG)
- > Bewahrung der natürlichen Lebensgrundlagen (§§ 8 Abs. 1 S. 3, 12 Abs. 7 S. 2 WaStrG)
- > Erhaltung und Verbesserung des Selbstreinigungsvermögens des Gewässers (§ 12 Abs. 7 S. 1 WaStrG)
- > Bewirtschaftungsziele nach §§ 25a-d Wasserhaushaltsgesetz (WHG) (§§ 8 Abs. 1 S. 4, 12 Abs. 7 S. 3 WaStrG)

Besonders der letzte Anstrich definiert die Anforderungen aus Sicht des Gewässerschutzes und muss deshalb bei der Beurteilung der Zulässigkeit des Einbaus von industriell hergestellten Wasserbausteinen im Fokus der Überlegungen stehen.

3 Abfallrechtliche Beurteilung

Nach § 3 Abs. 1 S. 1 Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) sind unter Abfall bewegliche Sachen zu verstehen, die unter die in Anhang I des Gesetzes aufgeführten Gruppen fallen (Q 8: Rückstände aus industriellen Verfahren, z. B. Schlacken) und deren sich der Besitzer entledigen will. Die Frage, ob es sich bei Schlackensteinen um ein Produkt oder um Abfall handelt, ist daraufhin zu prüfen. Nach § 3 Abs. 3 S. 1 Nr. 1 KrW-/AbfG ist ein Entledigungswille hinsichtlich solcher beweglicher Sachen anzunehmen, die bei der Herstellung von Stoffen und Erzeugnissen anfallen, ohne dass der Zweck der jeweiligen Handlung hierauf gerichtet ist. Die Zweckbestimmung der Handlung ist nach der Auffassung des Erzeugers oder Besitzers unter Berücksichtigung der Verkehrsanschauung im Einzelfall zu prüfen (§ 3 Abs. 3 S. 2 KrW-/AbfG) Als Bewertungskriterien kommen in Betracht:

- > der Marktwert
- > die Erfüllung von Produktnormen
- > der bestimmungsgemäße Gebrauch in absehbarem Zeitraum
- > die Aufnahme in die Abfallverzeichnis-Verordnung (00601 AVV – Schlacken)

Der Europäische Gerichtshof (Rechtssache C-9/00 *Palin Granit Oy* (2002) Slg. I-3533) hat drei kumulative Kriterien entwickelt, die ein Produktionsrückstand erfüllen muss, um als Nebenerzeugnis zu gelten:

- > Die spätere Verwendung muss mit Gewissheit erfolgen (nicht lediglich die Möglichkeit dazu).
- > Es ist keine weitere Bearbeitung erforderlich und
- > die Entstehung erfolgt im Rahmen eines kontinuierlichen Produktionsprozesses.

In einer Mitteilung an den Rat und das Europäische Parlament zu Auslegungsfragen betreffend Abfall und Nebenprodukte vom 21.02.2007 (KOM(2007)59, endg.) hat die EU-Kommission in Anhang 1 Nr. 1 festgestellt, dass bei einer bestimmten Zahl genau festgelegter Endverwendungszwecke von Hochofenschlacke aus der Eisenherstellung Gewissheit über deren Verwendung bestehe und die Nachfrage hoch sei. Dieses Material falle somit nicht unter die Abfalldefinition.

Falls die Bewertungskriterien zu einer Einstufung als Abfall führen, sind die Anforderungen an die stoffliche Verwertung gemäß § 5 Abs. 2 S. 3 und Abs. 3 KrW-/AbfG zu beachten.

Diese sehen vor:

- > die Hochwertigkeit der Verwertung
- > die ordnungsgemäße Verwertung, d. h. die Verwertung muss in Einklang mit dem KrW-/AbfG und anderen öffentlich-rechtlichen Vorschriften (z. B. WHG) erfolgen
- > die schadlose Verwertung, d. h. es dürfen keine Beeinträchtigungen des Wohls der Allgemeinheit zu erwarten sein (Prognoseentscheidung)

Bei einer Einstufung als Produkt ist zwar das abfallrechtliche Regime nicht einschlägig, die im Folgenden beschriebenen sonstigen Anforderungen sind aber auch dann zu beachten.

4 Naturschutzrechtliche Bestimmungen

Auch das Naturschutzrecht enthält diverse Bestimmungen, die bei der Beurteilung des Einbaus von industriell hergestellten Wasserbausteinen von Bedeutung sein können. So verlangen die Grundsätze des § 2 Abs. 1 Nr. 4 Bundesnaturschutzgesetz (BNatSchG), dass

- > natürliche und naturnahe Gewässer sowie deren Uferzonen zu erhalten, zu entwickeln und wiederherzustellen sind und
- > der Ausbau von Gewässern so naturnah wie möglich erfolgen soll.

Auf den Grundflächen der öffentlichen Hand sind die Ziele und Grundsätze des Naturschutzes in besonderer Weise zu berücksichtigen (§ 7 BNatSchG). Hier wird verdeutlicht, dass den Staat bei der Beachtung der naturschutzrechtlichen Vorgaben eine besondere Sorgfaltspflicht und Verantwortung trifft.

Die Eingriffsregelung in den §§ 18, 19 BNatSchG sieht vor, dass vermeidbare Eingriffe in Natur und Landschaft, die die Funktionsfähigkeit des Naturhaushalts und des Landschaftsbildes erheblich beeinträchtigen, zu unterlassen sind. Nicht vermeidbarer Eingriffe sind zu kompensieren.

Zusätzlich hervorzuheben sind die Regelungen zum Gebietsschutz (§§ 22-34 BNatSchG). Die in den vom BNatSchG mit einem eigenen Schutzstatus ausgestatteten Gebieten (Naturschutzgebiet, Nationalpark, Naturpark, FFH-, Vogelschutzgebiete etc.) geltenden besonderen Ge- und Verbote sind auch beim Einbau von Schlackensteinen zu beachten. Die jeweiligen regionalspezifischen Vorgaben sind den entsprechenden Schutzgebietsverordnungen zu entnehmen.

5 Wasserrechtliche Anforderungen

Wie bereits oben erwähnt ist die Messlatte für alle Eingriffe in die Gewässer das Erreichen der Bewirtschaftungsziele der EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) (umgesetzt in deutsches Recht durch die §§ 25a-d WHG). Darunter sind drei Ziele zu verstehen:

1. Verschlechterungsverbot, d. h. die Vermeidung von nachteiligen Veränderungen des ökologischen und chemischen Zustands von Oberflächengewässern (§ 25a Abs. 1 Nr.1 WHG)
2. Zielerreichungsgebot, d. h. der Erhalt / das Erreichen des guten ökologischen und chemischen Zustands (§ 25a Abs. 1 Nr.2 WHG) und
3. die Verminderung von Einträgen prioritärer und die Beendigung von Einträgen prioritärer gefährlicher Stoffe (§ 25a Abs. 3 WHG)

Bei künstlichen und erheblich veränderten Gewässern werden diese Ziele in Bezug auf den ökologischen Zustand auf das Ziel des „guten ökologischen Potenzials“ abgesenkt, während sich in Bezug auf das Ziel „guter chemischer Zustand“ nichts verändert. Dies bedeutet für die künstlichen und erheblich veränderten Gewässer:

1. Vermeidung von nachteiligen Veränderungen ihres ökologischen Potenzials und chemischen Zustands (§ 25b Abs. 1 Nr.1 WHG)
2. Erhalt/Erreichen des guten ökologischen Potenzials und chemischen Zustands (§ 25b Abs. 1 Nr.2 WHG)

3. Verminderung von Einträgen prioritärer und Beendigung von Einträgen prioritärer gefährlicher Stoffe (§ 25b Abs 1 S. 2 WHG)

Diese Bewirtschaftungsziele beziehen sich auf die sog. Wasserkörper. Die Bestandsaufnahme 2004 hat ergeben, dass es in Deutschland insgesamt ca. 10.000 Oberflächenwasserkörper gibt, mit einer mittleren Wasserkörpergröße an den Flüssen von ca. 20 km. 2250 Wasserkörper (= 23% = ca. 30.000 km) wurden vorläufig als erheblich verändert ausgewiesen. 1400 Wasserkörper (= 14% = ca. 10.000 km) sind künstliche Wasserkörper. Wegen der Vielzahl der Wasserkörper ist es schon aus Gründen der Transparenz, Kosteneffizienz und der Vollziehbarkeit notwendig und sinnvoll, übergreifende Konzepte, Maßnahmen und Instrumente zu entwickeln, die für alle Wasserkörper in gleichem Maße gelten.

5.1 Verschlechterungsverbot

Das Verschlechterungsverbot umfasst die Pflicht zur Vermeidung einer nachteiligen Veränderung des ökologischen und chemischen Zustands der Gewässer (§§ 25a I Nr. 1 WHG und 25b I Nr. 1 WHG). Seine Reichweite ist strittig. Während zum Teil vertreten wird, dass jede – auch nur geringfügige – Veränderung schon eine Verschlechterung darstellt, meinen andere, dass nur Veränderungen, die zu einer Änderung der Zustandsklasse (z. B. von gut nach schlecht) führen, darunter zu verstehen sind (ausführliche Darstellung des Sachstandes bei GINZKY 2008). Eine vermittelnde Lösung meint, dass dort, wo die Klassifizierung bereits differenziert genug ist, z. B. bei den ökologischen Zustandsklassen – sehr gut, gut, mäßig, unbefriedigend, schlecht – die Änderung der Zustandsklasse ausreichend ist, aber dort, wo nur zwei Zustandsklassen (gut/schlecht) vorhanden sind, z. B. beim chemischen Zustand, zusätzliche Erheblichkeitsschwellen definiert werden müssen, um das Verschlechterungsverbot nicht völlig leerlaufen zu lassen.

5.2 Das Zielerreichungsgebot – guter chemischer Zustand

Der gute chemische Zustand umfasst alle chemischen Parameter, die auf Gemeinschaftsebene (EU) festgelegt wurden und werden (Art. 2 Nr. 24 i.V.m. Anhang V Nr. 1.4.3 WRRL).

Diese Standards sind insbesondere in folgenden EG-Regelungen festgehalten:

- > Anhang IX WRRL, der auf die Tochterrichtlinien zur Richtlinie 2006/11/EG (vormals 76/464/EWG) verweist, die z. B. Umweltqualitätsnormen für Quecksilber und Cadmium enthalten. Diese Tochterrichtlinien wurden nach einem Urteil des Europäischen Gerichtshofs aus dem Jahr 1999 durch Qualitätszielverordnungen der Bundesländer in deutsches Recht umgesetzt. Eine Übersicht über die geltenden Werte findet sich unter:
http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/oberflaechengewaesser/ow_s2_2.htm
- > Art. 16 i.V.m. Anhang X WRRL in Form der Entscheidung 2455/2001/EG legt eine Liste mit sog. prioritären Stoffe vor, für die auf Gemeinschaftsebene per Richtlinie Qualitätsnormen aufzustellen sind (s. dazu Kapitel 5.4).
- > Diese Richtlinie (die sog. Umweltqualitätsnormenrichtlinie) liegt jetzt als Gemeinsamer Standpunkt vom 29.11.2007 vor, benennt die sog. prioritären und prioritären

gefährliche Stoffe, setzt Qualitätsnormen für diese fest und wird dadurch auch den Anhang X WRRL novellieren.

- > Auch die Badegewässerrichtlinie 2006/7/EG und die
- > Trinkwasserrichtlinie 98/83/EG enthalten europäische Standards, die im Rahmen des „guten Gewässerzustands“ zu beachten sind.

Wenn zu besorgen ist, dass der Einbau von Schlackensteine zu einer Überschreitung dieser Qualitätsstandards im betroffenen Wasserkörper führt, ist er nicht zulässig.

5.3 Das Zielerreichungsgebot – guter ökologischer Zustand

Der „gute ökologische Zustand“ ist erreicht, wenn die biologischen Qualitätskomponenten nur in geringem Maße von den Werten abweichen, die normalerweise mit dem betreffenden Oberflächengewässertyp (Flüsse, Seen, Übergangs- und Küstengewässer) einhergehen (Art. 2 Nr. 22 i.V.m. Anhang V Tabelle 1.2 WRRL). Die einzelnen Komponenten sind biologischer, hydromorphologischer und physikalisch-chemischer Natur:

- > Biologische Komponenten sind: Phytoplankton, Makrophyten und Phytobenthos, benthische wirbellose Fauna, Fischfauna.
- > Hydromorphologische Komponenten sind: Wasserhaushalt, Durchgängigkeit, Morphologie.
- > Physikalisch-chemische Komponenten sind: Nährstoffe, Salzgehalt, pH-Wert, spezifische synthetische Schadstoffe, spezifische nicht synthetische Schadstoffe, die jeweils nicht auf der Liste der gemeinschaftsweit festgelegten „prioritären und prioritären gefährlichen Stoffen“ sind. Eine Aufstellung dieser Stoffe, die in den Länderverordnungen zur Umsetzung der Anhänge II und V WRRL geregelt sind, findet sich unter:

http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/oberflaechengewaesser/ow_s2_2.htm#5

Schlackensteine, für die Auswirkungen auf diese Komponenten nachgewiesen oder erwartet werden können, gefährden möglicherweise den „guten ökologischen Zustand“ im betroffenen Wasserkörper und sind deshalb einer näheren gewässertypspezifischen Untersuchung zu unterziehen (s. Kapitel 6).

5.4 Prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe

Art. 16 WRRL sieht spezifische Maßnahmen zur Bekämpfung der Wasserverschmutzung durch bestimmte Schadstoffe und/oder Schadstoffgruppen vor, die ein erhebliches Risiko für die aquatische Umwelt darstellen. Damit sind prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe gemeint, die im Rahmen des „guten chemischen Zustands“ zu beurteilen und zu behandeln sind. Die Benennung und Zuordnung der Stoffe erfolgte durch die Entscheidung 2455/2001/EG (Anhang X WRRL) und wird demnächst novelliert durch die Umweltqualitätsnormenrichtlinie auf der Grundlage von Art. 16 WRRL.

Für die prioritären Stoffe sieht Art. 16 WRRL eine schrittweise Reduzierung vor, z. B. bei Blei (vorgesehene Umweltqualitätsnorm nach Umweltqualitätsnormrichtlinien-Entwurf: 7,2 µg/l) und Nickel (UQN-E: 20 µg/l).

Für die prioritären gefährlichen Stoffe sieht Art 16 die Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen, Emissionen und Verlusten (sog. *Outphasing* innerhalb einer Generation = 20 Jahre) vor, z. B. für Cadmium und Quecksilber nach Anhang X WRRL in Form der Entscheidung 2455/2001/EG, so auch übernommen in den Umweltqualitätsnormrichtlinien-Entwurf. Letztlich bedeutet dies ein Ausschlusskriterium für den Einbau von Schlackensteinen, die diese Schadstoffe – in welcher Konzentration auch immer – emittieren.

6 Gewässertypen

Wenn eine differenzierte, orts- und gewässerbezogene Beurteilung der Auswirkungen der Verwendung von Wasserbausteinen durchgeführt werden soll, ist eine Typisierung der Gewässer angezeigt, da es gilt, unterschiedliche Randbedingungen, wie z. B. Wasservolumen, Strömung und Wasseraustausch (z. B. mit dem Grundwasser) zu berücksichtigen. Dabei sind die Kompartimente Wasser, Sedimente und Biota zu betrachten.

Folgende Gewässertypen (mit entsprechenden Untergruppen) bieten sich zur Unterscheidung an:

- > Küsten- und Übergangsgewässer
- > natürliche Binnengewässer
 - frei fließende Flüsse
 - staugeregelte Flüsse
 - Seen
 - sonstige Gewässer (kleine Fließgewässer, Altarme)
- > künstliche Binnengewässer
 - Kanäle
 - Kiesgruben

7 Zusammenfassung und Ausblick

Schadstoffgehalt und potenzielle Schadstoffwirkung von künstlichen Wasserbausteinen stehen im Fokus der wasserwirtschaftlichen Anforderungen, die sich im Wesentlichen aus den Vorgaben der WRRL (Einhaltung der Bewirtschaftungsziele) ergeben. Hier sind sowohl Konzentrationen als auch Frachten zu betrachten. Dem sog. *Outphasing* von prioritären gefährlichen Stoffen (Cadmium und Quecksilber) kommt dabei eine herausragende Bedeutung zu. Bei der Bewertung des Schadstoffgehaltes und der Schadstoffwirkung sind außerdem zu berücksichtigen:

- > die Vorbelastung des Einbauortes,
- > Schutzgüter vor Ort (Indizes nach WRRL),
- > vorhandene Lebensgemeinschaften (im Rahmen des guten ökologischen Zustands),
- > die jeweiligen Gewässertypen,
- > Langzeit-/Fernwirkungen (Unterlieger und Meeresschutz) sowie
- > der Gebietsstatus (Restriktionen in Schutzgebieten).

Die Abwägung all dieser Faktoren ist eine Fachaufgabe, die sich bei widersprüchlichen oder noch unklaren wissenschaftlichen Befunden zusätzlich am Vorsorgeprinzip orientieren muss.

Literatur

- 76/464/EWG: Richtlinie des Rates vom 4. Mai 1976 betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft
- 98/83/EG - Trinkwasserrichtlinie: Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch
- 2000/60/EG - EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL): Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik
- 2006/7/EG - EG-Badegewässerrichtlinie 2006/7/EG über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung vom 15. Februar 2006
- 2006/11/EG - Richtlinie 2006/11/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Februar 2006 betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft (kodifizierte Fassung)
- 2008/32/EG - Richtlinie 2008/32/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. März 2008 zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG
- 2455/2001/EG - EG-Liste prioritärer Stoffe Nr. 2455/2001/EG: Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 zur Festlegung der Liste prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG
- AVV - Abfallverzeichnis-Verordnung: Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis vom 10. Dezember 2001 (BGBl. I S. 3379); zuletzt geändert durch Art. 7 G. v. 15.07.2006 BGBl. I S. 1619
- BNatSchG - Bundesnaturschutzgesetz: Gesetz über Naturschutz und Landschaftspflege vom 25. März 2002 (BGBl. I S. 1193); zuletzt geändert Art. 2 G. v. 08.04.2008 BGBl. I S. 696
- GINZKY, H.: Das Verschlechterungsverbot nach der Wasserrahmenrichtlinie. In: *Natur und Recht*, Jg. 30, Nr. 3, 2008, S. 147-152
- KrW-/AbfG - Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen vom 27. September 1994 (BGBl. I S. 2705); zuletzt geändert durch Art. 2 G. v. 19.07.2007 BGBl. I S. 1462
- WaStrG - Bundeswasserstraßengesetz vom 23. Mai 2007 (BGBl. I S. 962); zuletzt geändert durch § 2 G. v. 18.03.2008 BGBl. I S. 449
- WHG - Wasserhaushaltsgesetz: Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts vom 19. August 2002 (BGBl. I Nr. 59 vom 23.8.2002 S. 3245); zuletzt geändert durch Art. 2 G. v. 10.05.2007 BGBl. I S. 666



Kontakt:

Dr. Jörg Rechenberg
Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau
Tel.: 0340/ 2103 2425
Fax: 0340/ 2104 2425
E-Mail: joerg.rechenberg@uba.de

Kurzbiographie

1984 – 1989

Studium der Rechtswissenschaften an den Universitäten München, Erlangen und Passau

1990 – 1991

Promotion an der Universität Bayreuth

1993 – 2003

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Umweltbundesamt, Abteilung „Gewässerschutz“

seit 2003

Leiter des Fachgebiets „Übergreifende Angelegenheiten Gewässergüte und Wasserwirtschaft, Grundwasserschutz“ im Umweltbundesamt

Bautechnische Aspekte beim Einsatz von Wasserbausteinen

Jan Kayser

1 Einleitung

Wasserbausteine werden hauptsächlich in den drei Bereichen

1. Ufer- und Sohlensicherung (Deckwerke, Kolkschutz),
2. strombauliche Maßnahmen (Buhnen, Parallelwerke) und
3. Küstenschutz (Molen, Wellenbrecher, Deckwerke, Buhnen)

eingesetzt. Je nach Anwendungsbereich unterliegen die Wasserbausteine unterschiedlichen Anforderungen, die aber im Wesentlichen auf einige wenige gemeinsame Parameter reduziert werden können.

Die häufigste Anwendungsform von Wasserbausteinen ist die lose Steinschüttung. Der prinzipielle Aufbau einer solchen Schüttung ist in Abb. 1 dargestellt.

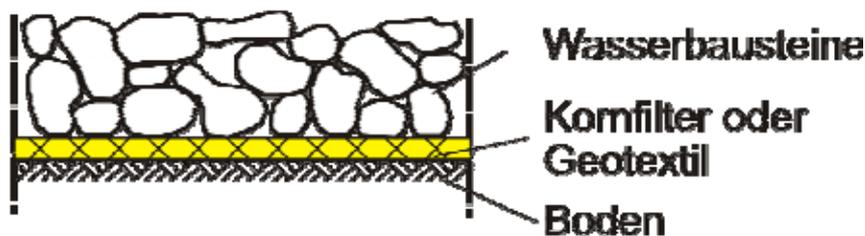


Abb. 1: Standardbauweise bei Verwendung loser Wasserbausteine

Die Steine werden lose in der erforderlichen Schichtdicke auf den Untergrund geschüttet. In der Regel ist ein Filter zwischen dem natürlich anstehenden Boden und der losen Steinschüttung erforderlich, um Bodentransport durch das Deckwerk in das Gewässer zu verhindern und um eine klare Trennung zwischen dem Boden und dem eigentlichen Bauwerk aus Wasserbausteinen zu erhalten.

Die Aufgabe der Schüttung aus Wasserbausteinen ist

- > die Umwandlung von Wellenenergien,
- > der Schutz gegen Erosion,
- > die Verhinderung von Böschungsbrüchen,
- > ggf. das Abführen von Grundwasser und
- > ein mechanischer Schutz.

Es kommen sowohl natürliche Gesteine als auch industriell hergestellte Steine, i. d. R. aus der Eisen-, Stahl- und Metallherstellung zur Anwendung, wobei bei den industriell hergestellten Steinen deren Umweltverträglichkeit besonders zu betrachten ist.

2 Beanspruchungen

In allen Anwendungsfällen werden Wasserbausteine hydraulisch durch Strömungen und durch Wellen beansprucht. Eine typische Kombination aus den Beanspruchungen zeigt Abb. 2, in der die hydraulischen Einwirkungen auf das Gewässerbett infolge eines im beschränkten Wasserquerschnitt fahrenden Schiffes gezeigt werden.

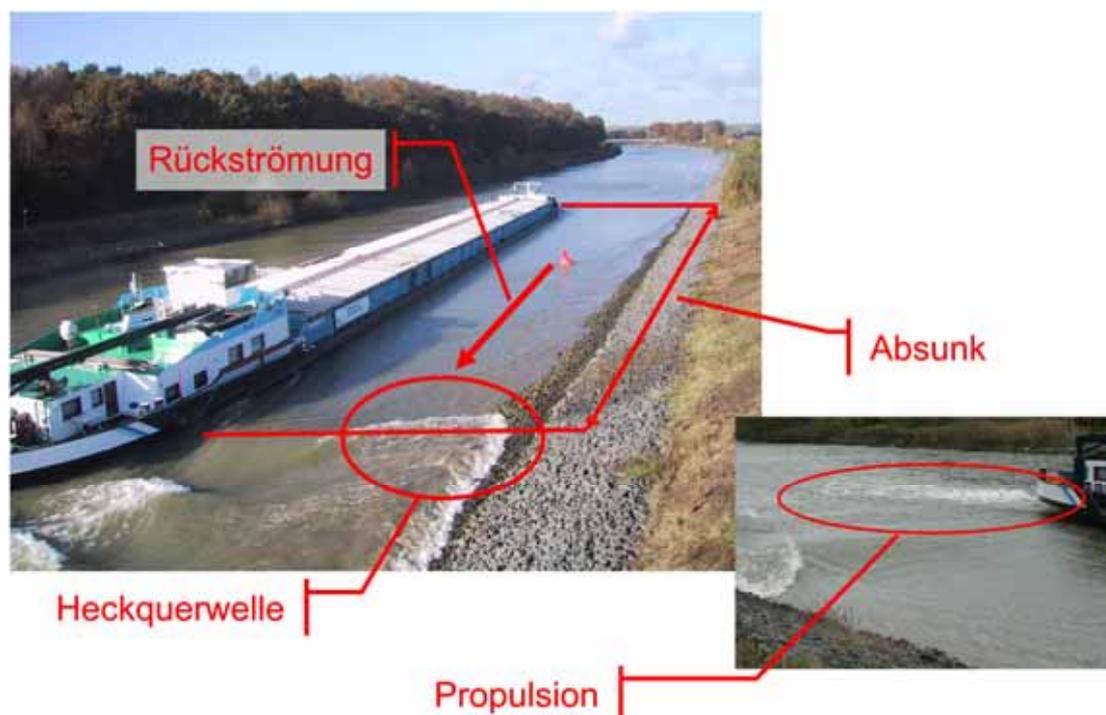


Abb. 2: Hydraulische Einwirkungen auf das Gewässerbett/Ufer

Durch die Wasserverdrängung des fahrenden Schiffes entsteht neben und unter dem Schiff die Rückströmung. Als Folge der Rückströmung sinkt der Wasserspiegel parallel zum Schiff ab (Absenk). Der Absenk wird durch die energiereiche Heckquerwelle wieder aufgefüllt. Weitere Beanspruchung entsteht durch Propulsionsströmung. Für Binnenwasserstraßen können die Einwirkungen nach den „Grundlagen zur Bemessung von Böschungs- und Sohlensicherung an Binnenwasserstraßen (GBB)“ (BAW 2004) berechnet werden. Zusätzlich können mechanische Einwirkungen (Schiffsanfahrung, Ankerwurf) und Grundströmungen in Fließ- und Küstengewässern das Gewässerbett beanspruchen.

3 Klassifikation von Wasserbausteinen

Bei der Planung von Baumaßnahmen mit Wasserbausteinen stehen verschieden klassifizierte Wasserbausteine zur Verfügung. Die Klassifikation erfolgt nach DIN EN 13383-1. Es wird unterschieden in Größenklassen (*Coarse Particles*, CP), die über die Siebung in einem Quadratlochsieb definiert sind, und in Gewichtsklassen (leichte Gewichtsklassen LMA und LMB, sowie schwere Gewichtsklassen HMA und HMB), die über das Gewicht der einzelnen Steine definiert sind. Derart klassifizierte Wasserbausteine halten bestimmte Randbedingungen hinsichtlich der Größenverteilung bzw. Gewichtsverteilung der Einzelsteine ein. Abb. 3 zeigt dies für die Wasserbausteinklasse LMB_{5/40}.

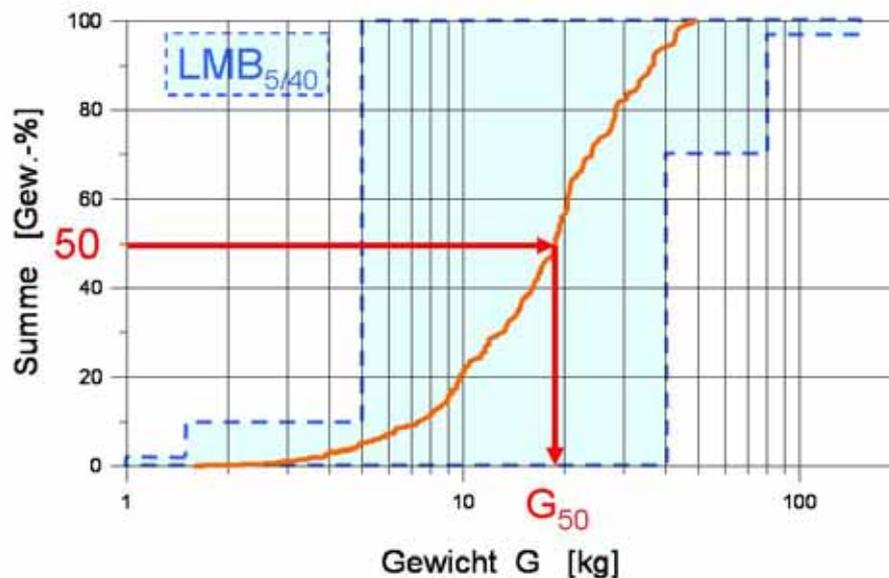


Abb. 3: Darstellung Klassifikation Wasserbausteinklasse LMB_{5/40} mit Beispiel (rote Kurve)

Dargestellt ist beispielhaft die Sieblinie für eine Wasserbausteinfraktion sowie die Grenzen, in denen eine derartige Summenlinie für die Klasse LMB_{5/40} verlaufen muss. Von Bedeutung sind zusätzlich noch die Steingröße (D_{50}) bzw. das Steingewicht (G_{50}), das von 50 % der Steine erreicht wird. Diese Werte ergeben sich in der Regel aus der Bemessung.

4 Anforderung an Wasserbausteine

4.1 Stabilität von Wasserbausteinen und Bauwerken mit Wasserbausteinen

Unter den hydraulischen Beanspruchungen muss jeder einzelne Wasserbaustein lagestabil sein. Ebenso muss das gesamte Bauwerk auf dem natürlich anstehenden Boden standsicher sein, z. B. die mit einem Deckwerk aus Wasserbausteinen gesicherte Böschung.

Der einzelne Stein muss gegen Strömungs- und Liftkräfte (F_S bzw. F_{lift}) bemessen werden. Als haltende Kräfte wirken sowohl die Gewichtskraft G des Steins als auch innere, in einer losen Steinschüttung wirkende Kontaktkräfte (F_{Kontakt}) zwischen den Einzelsteinen (siehe Abb. 4).

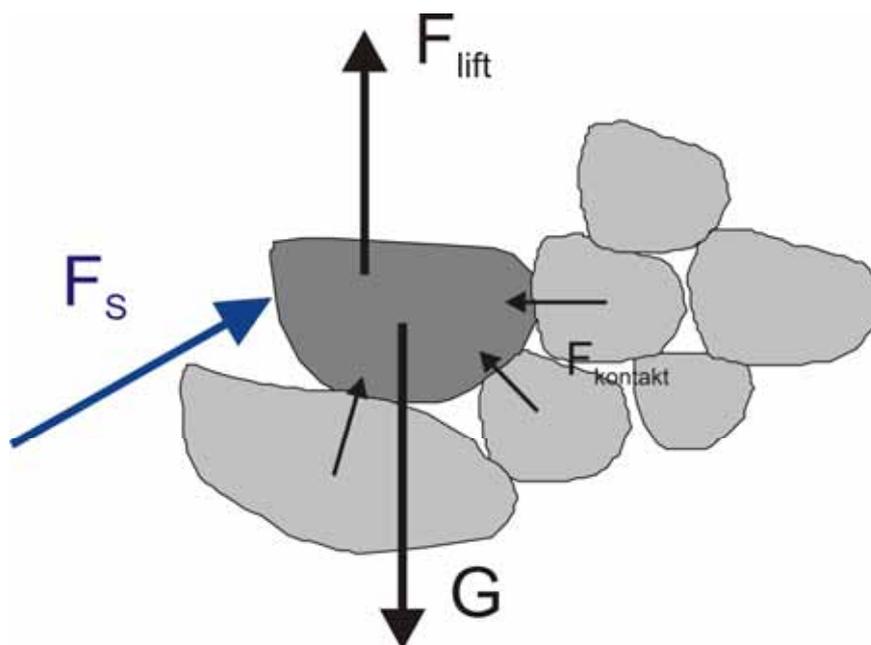


Abb. 4: Einwirkung (F_s und F_{lift}) und Widerstand (G , F_{Kontakt}) für einen Einzelstein

Maßgebend für die Stabilität des Einzelsteins ist dessen Dichte unter Auftrieb. Sowohl für Bemessung auf Strömung als auch auf Wellen gilt für die Siebkorngröße D_{50} bzw. für das daraus ableitbare Steingewicht G_{50}

$$D_{50} \propto \frac{\rho_w}{\rho_s - \rho_w}$$

ρ_s : Rohdichte Stein
 ρ_w : Dichte Wasser

In Abb. 5 ist dargestellt, wie sich der erforderliche Steindurchmesser D_{50} mit steigender Dichte (ausgehend von der Minimaldichte $\rho_s = 2300 \text{ kg/m}^3$) verringert.

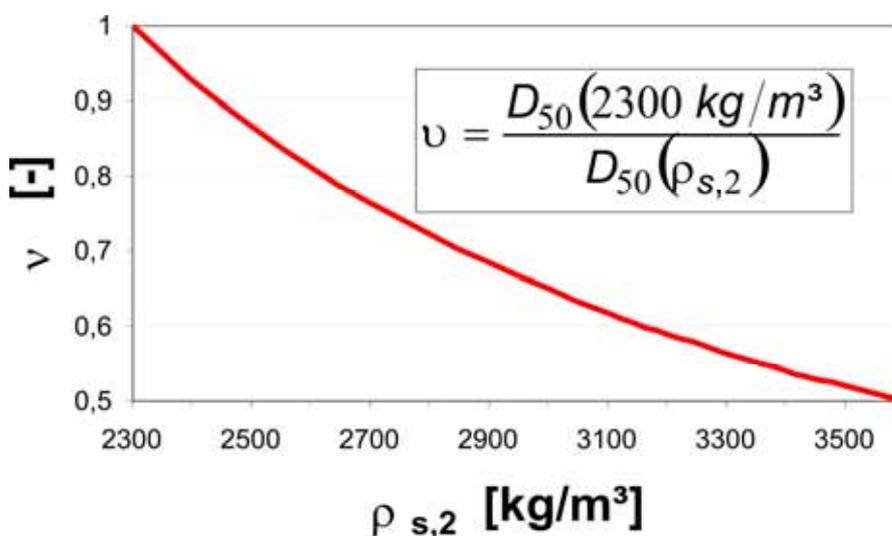


Abb. 5: Abminderungsfaktor für den Steindurchmesser D_{50} bei steigender Steinrohddichte

Das Diagramm zeigt, dass sich bei einer Erhöhung der Steinrohddichte von 2300 kg/m^3 auf 3600 kg/m^3 der erforderliche Steindurchmesser D_{50} halbiert. Für das Steingewicht bedeutet dies eine Reduktion auf $\frac{1}{8}$, da der Durchmesser in dritter Potenz in das Gewicht eingeht.

Zusätzlich zur Stabilität des Einzelsteins muss auch sichergestellt werden, dass die gesamte Steinlage ein ausreichendes Gewicht auf den Baugrund ausübt – insbesondere bei Böschungen. Bei schnellem Absink des Wasserspiegels z. B. infolge Schiffspassage oder bei schnell ablaufenden Hochwasserwellen entsteht im Baugrund ein Porenwasserüberdruck. Daraus resultiert eine Strömung senkrecht zur Gewässersohle, die destabilisierend auf die Böschung wirkt. Abb. 6 zeigt Isobaren von Porenwasserüberdrücken Δu im Baugrund und entsprechende Strömungen senkrecht dazu.

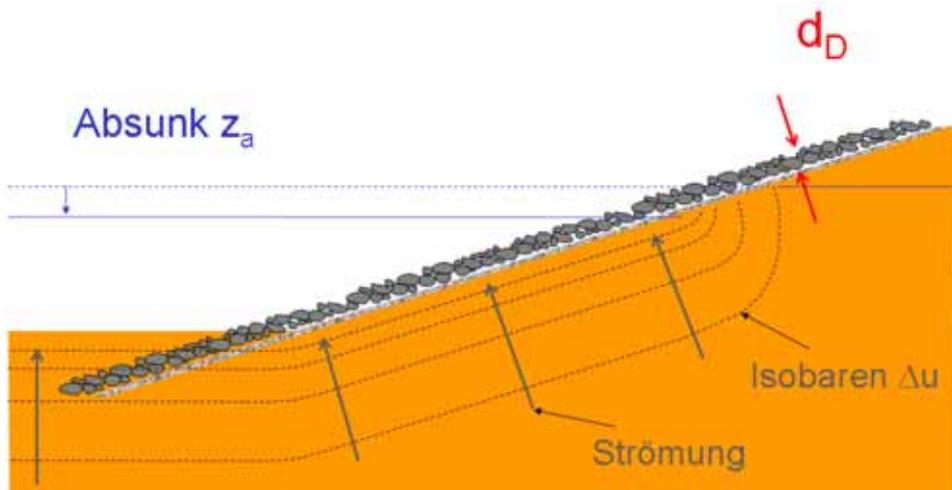


Abb. 6: Isobaren des Porenwasserüberdruck Δu und daraus resultierende Strömung im Grundwasser

Aufgabe der Deckschicht aus Wasserbausteinen ist hier, durch eine ausreichende Auflast die Porenwasserüberdrücke statisch zu kompensieren und somit für eine Stabilität des Gewässerbettes zu sorgen. Aus dieser Forderung ergibt sich die erforderliche Deckschichtdicke. Beispielhaft zeigt dies Abb. 7 mit einem Bemessungsdiagramm für eine lose Steinschüttung auf einem Geotextil, entnommen aus dem Gelbdruck für das „Merkblatt Anwendung von Regelbauweisen an Binnenwasserstraßen (MAR)“ (BAW 2008).

Die erforderliche Deckschichtdicke ist auch abhängig vom Baugrund. Je geringer durchlässig der Baugrund desto größer werden die Porenwasserüberdrücke und somit auch die erforderliche Deckschichtdicke. Als zusätzlicher Parameter geht noch die Steinrohddichte ein. Je nach Baugrund kann demnach durch die Verwendung von Gestein mit hoher Dichte die erforderliche Deckschichtdicke deutlich reduziert werden, wobei jedoch noch Minstdicken aus anderen Kriterien wie z. B. Ankerwurf zu berücksichtigen sind.

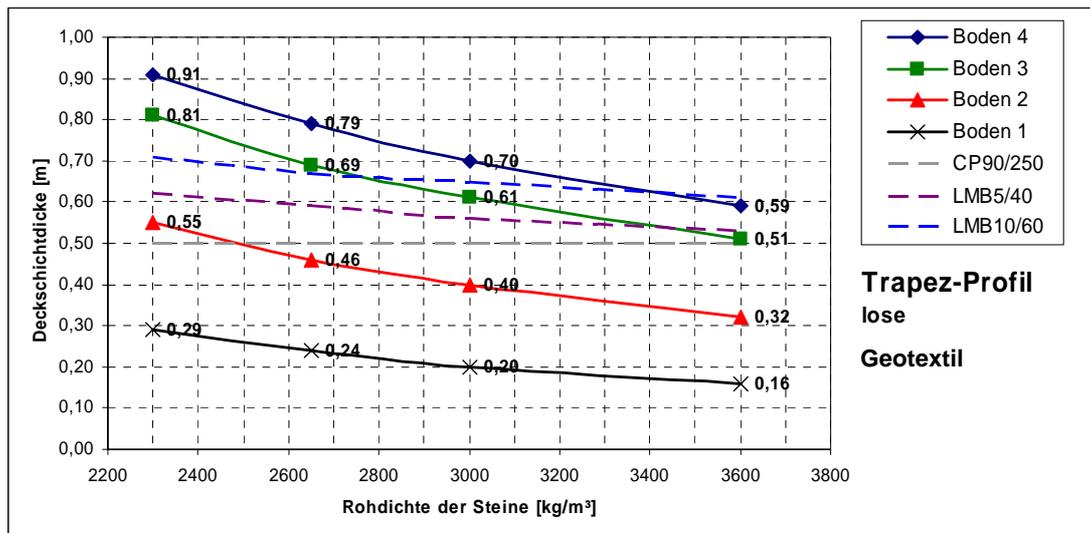


Abb. 7: Bemessungsdiagramm zur Ermittlung der Deckwerksdicke für eine lose Deckschicht mit geotextilem Filter, beispielhaft aus Gelbdruck MAR (BAW 2008)

4.2 Weitere Anforderungen an Wasserbausteine

Weitere Anforderungen an Wasserbausteine ergeben sich dadurch, dass die entsprechenden Bauwerke unter den Einwirkungen dauerhaft stabil sein müssen. Dies erfordert eine Beständigkeit in der Größenordnung von 50 bis 80 Jahren sowohl für den Herstellprozess und den Einbau der Wasserbausteine als auch für das fertige Bauwerk. Wesentliche Kriterien sind hier die Druckfestigkeit und die Frostbeständigkeit. Projektspezifisch können auch weitere Kriterien maßgeblich werden, z. B. der Widerstand gegen Verschleiß bei hoher Strömungsbelastung mit Sedimenttransport. Auch können steinspezifisch weitere Beständigkeiten gefordert sein, z. B. gegenüber Sonnenbrand bei Basaltgesteinen oder die Salzkristallisation bei Stahlwerkschlacken.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Wasserbausteine finden Anwendung beim Schutz von Gewässersohlen und Böschungen sowie im Küstenschutz und bei strombaulichen Maßnahmen. Eine wesentliche Eigenschaft ist die Rohdichte des Wasserbausteins, da sie sich gravierend auf die Dimensionierung des entsprechenden Wasserbauwerks auswirkt. Vorteile bieten hier oft industriell hergestellte Wasserbausteine aus der Eisen-, Stahl- und Metallproduktion mit den in der Regel hohen Dichten. Hier muss jedoch in besonderem Maß gewährleistet sein, dass deren Einsatz im Gewässer umweltverträglich ist.

Literatur

BAW (2004): Grundlagen zur Bemessung von Böschungs- und Sohlensicherung an Binnenwasserstraßen (GBB), Mitteilungsblatt der Bundesanstalt für Wasserbau Nr. 87, Karlsruhe, Mai 2004, 150 S.

BAW (2008): Merkblatt Anwendung von Regelbauweisen für Böschungs- und Sohlensicherung an Binnenwasserstraßen (MAR), Gelbdruck, Bundesanstalt für Wasserbau, Karlsruhe

DIN EN 13383-1: Wasserbausteine - Teil 1: Anforderungen, Beuth Verlag Berlin, 2002



Kurzbiographie

1990 – 1995

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Grundbau- und Bodenmechanik, TU Braunschweig

1995 – 1997

Gruppenleiter Geotechnik bei der Trischler und Partner Consult GmbH (heute arcadis), NL Erfurt

1997 – 2001

Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei der Bundesanstalt für Wasserbau, Dienststelle Hamburg

seit 2001

Referatsleiter „Erdbau- und Uferschutz“ bei der Bundesanstalt für Wasserbau, Karlsruhe

Kontakt:

Dr. Ing. Jan Kayser
Bundesanstalt für Wasserbau
Kußmaulstr. 17
76185 Karlsruhe
Tel.: 0721/ 9726 3100
Fax: 0721/ 9726 4830
E-Mail: jan.kayser@baw.de

Normung von Wasserbausteinen

Matthias Maisner

1 Einleitung

Im Hinblick auf die Funktionsfähigkeit der Bundeswasserstraßen sind Böschungs- und Sohlsicherungen mit Wasserbausteinen von zentraler Bedeutung. Für den Bereich der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes (WSV) werden die Anforderungen an Wasserbausteine schon seit mehr als 40 Jahren über das Regelwerk “Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine“ (TLW) festgelegt.

Wichtige Ziele der Europäischen Union sind die Schaffung eines freien Binnenmarktes und der ungehinderte Austausch von Bauprodukten über die Grenzen der einzelnen Mitgliedsländer hinweg. Ein freier Warenverkehr innerhalb des Binnenmarktes ist aber nur möglich, wenn die durch nationale Normen und Rechts- bzw. Verwaltungsvorschriften bestehenden Handelshemmnisse abgeschafft werden. Daher sollten die nationalen Vorschriften angepasst und Normen für Bauprodukte, wie z. B. industriell hergestellte Wasserbausteine aus Schlacke, “harmonisiert“ werden. Mit der Verabschiedung der europäischen Bauproduktenrichtlinie (89/106/EWG) im Dezember 1988 wurde auch der Grundstein für die Erarbeitung einer europäischen Norm für Wasserbausteine gelegt.

2 Frühere WSV-Regelungen und Chronologie

Im Bereich der WSV wurde aufgrund der Erfahrungen aus der Anwendung von Wasserbausteinen erstmalig 1976 die Regelung “Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine“ eingeführt. Hinsichtlich der Anforderungen an künstliche Steine aus Hochofen- und Stahlwerksschlacke musste die Raumbeständigkeit geprüft werden. Im Rahmen der Fremdüberwachung mussten die Trockenrohdichte, die Wasseraufnahme, die Druckfestigkeit, die Frostbeständigkeit, die Raumbeständigkeit und die Abmessungen alle zwei Jahre geprüft werden. Ferner war festgelegt, dass eine Verwendung sich nicht nachteilig auf den Gütezustand von Gewässern auswirken darf. Nach der Einführung der TLW, Ausgabe 1984, wurden dann aufgrund aktueller Erfahrungen weitere Bedingungen erarbeitet, die die Auswirkungen von Schlacken auf die Gewässergüte berücksichtigen sollten. Mit der Einführung der TLW, Ausgabe 1997, wurden bezüglich der Gewässergüte besondere Anforderungen an Schlackensteine aus LD-Schlacke, Elektroofenschlacke und Kupferhüttenschlacke festgelegt.

Im Bauwesen ist die 1988 in Kraft getretene europäische Bauproduktenrichtlinie (CPD – *Construction Products Directive*, 89/106/EWG) die Grundlage für das europäische Normenwerk (BEHRENDT 2005). Aus der Tabelle 1 ist die Chronologie für die europäische Normung für den Bereich Wasserbausteine zu ersehen. Hierbei ist insbesondere anzumerken, dass die Arbeit der europäischen Expertengruppe bereits 1991 begann und dass das entsprechende, von der Europäischen Kommission an das Europäisches Komitee für Normung (CEN) erteilte Mandat 115 erst sieben Jahre später folgte.

Tabelle 1

Chronologie Europäische Normung Wasserbausteine

1991:	Konstituierende Sitzung der europäischen, Expertengruppe Wasserbausteine in Delft
1998	Mandat M115, Gesteinskörnungen
1998-11:	Ausgabe der Norm-Entwürfe prEN 13383-1 und -2
1999-04:	Einspruchsberatung des nationalen DIN AA
2002-07:	Ausgabe DIN EN 13383-2: Prüfverfahren
2002-08:	Ausgabe DIN EN 13383-1: Anforderungen
2004-06:	Ende der Koexistenzphase für nationale Regelungen

3 Aktuelle Regelwerksituation für die WSV

Mit der Einführung der DIN EN 13383 und dem Ende der Übergangsfrist in 2004 wurde auch das bislang mit der TLW 1997 bestehende System der Gütesicherung, bestehend aus Eigen- und Fremdüberwachung, hinfällig. Mit der TLW 2003 wurde für den Bereich der WSV das System 2+ für die Konformitätsbescheinigung festgelegt. Das System 2+ besteht aus der werkseigenen Produktionskontrolle des Herstellers (WPK), der Erstprüfung der Wasserbausteine durch den Hersteller und einer Erstinspektion des Betriebes und der werkseigenen Produktionskontrolle (WPK) durch eine anerkannte Stelle (*Notified Body*). Die anerkannte Stelle zertifiziert die WPK des Herstellers und muss ferner eine laufende Überwachung und Beurteilung durchführen. Für die Anerkennung dieser Stellen ist in Deutschland das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBT) in Berlin zuständig. Nach dem Bauproduktengesetz (BauPG) ist das DIBT im Falle der DIN EN 13383-1 allerdings verpflichtet, den Bund, dem auch ein Vorschlagsrecht zusteht, anzuhören. Für den Bereich Wasserbausteine werden daher der Bundesanstalt für Wasserbau (BAW) die beim DIBT eingegangenen Anträge vorgelegt.

Auf der Homepage der Europäischen Kommission finden sich die Adressen und die Identifizierungsnummern der *Notified Bodies* unter dem folgenden Link:

http://ec.europa.eu/enterprise/newapproach/nando/index.cfm?fuseaction=cpd.nb_hs&hs_id=487.

Von den zurzeit hier zu ersehenden europaweit anerkannten 123 Stellen wurden 19 Stellen vom DIBT benannt.

Eigenschaften	Kategorien
Steinklassen	CP _{45/125} ; CP _{63/180} ; CP _{90/250} LMA _{6/40} ; LMB _{5/40} ; LMA _{10/60} ; LMB _{10/60} LMA _{40/200} ; LMB _{40/200}
Steinform	LT _A
Anteil gerundeter Steine	RO ₅
Gesteinsdichte	2,80 + 0,05 Mg/m ³
Widerstand gegen Brechen	CS ₈₀

Abb. 1 : Beispiel eines CE-Begleitdokuments (CE-Kennzeichnung)

In der Vergangenheit wurden der WSV bei Ausschreibungen schon Konformitätserklärungen und WPK-Zertifikate mit ungültigen Identifizierungsnummern vorgelegt. Daher kann die Recherche der Identifizierungsnummern des *Notified Body* ein hilfreicher Schritt bei der Angebotswertung sein. Abbildung 1 zeigt beispielhaft einen Ausschnitt aus einem CE-Begleitdokument (CE-Kennzeichnung). Der Hersteller kann mit einem gültigen Zertifikat der WPK Wasserbausteine in Verkehr bringen und mit den Lieferscheinen CE-Begleitdokumente aushängen. Nach der DIN EN 13383-1 hat der Hersteller zum Beispiel beim Widerstand gegen Brechen (Druckfestigkeit) die Wahlmöglichkeit der Kategorien CS₈₀ und CS₆₀. Daher muss der Anwender in der WSV vor der Zustimmung zum Einbau die in dem CE-Begleitdokument angegebenen Eigenschaften mit den Anforderungen der Ausschreibung und den TLW überprüfen.

Die TLW gelten zunächst nur für den Sonderfall, dass im Rahmen der Unterhaltung Wasserbausteine geliefert und mit eigenem Personal der WSV eingebaut werden. Für den Fall eines Einbaus durch eine externe Baufirma gilt die TLW in Verbindung mit den ZTV-W 210.

In Ergänzung zu den Festlegungen der Regelanforderungen nach DIN EN 13383-1 wurde in der TLW, Ausgabe 2003, noch Anforderungen hinsichtlich der zulässigen Eluatwerte von industriell hergestellten Wasserbausteinen festgelegt. Für die industriell hergestellten Wasserbausteinartern LD-Schlacke (LDS), Elektroofenschlacke (EOS) und Kupferhüttenschlacke (CUS) wurde ferner festgelegt, dass der Hersteller einmal jährlich Eluat-Prüfungen im Rahmen der Qualitätssicherung durchführen muss.

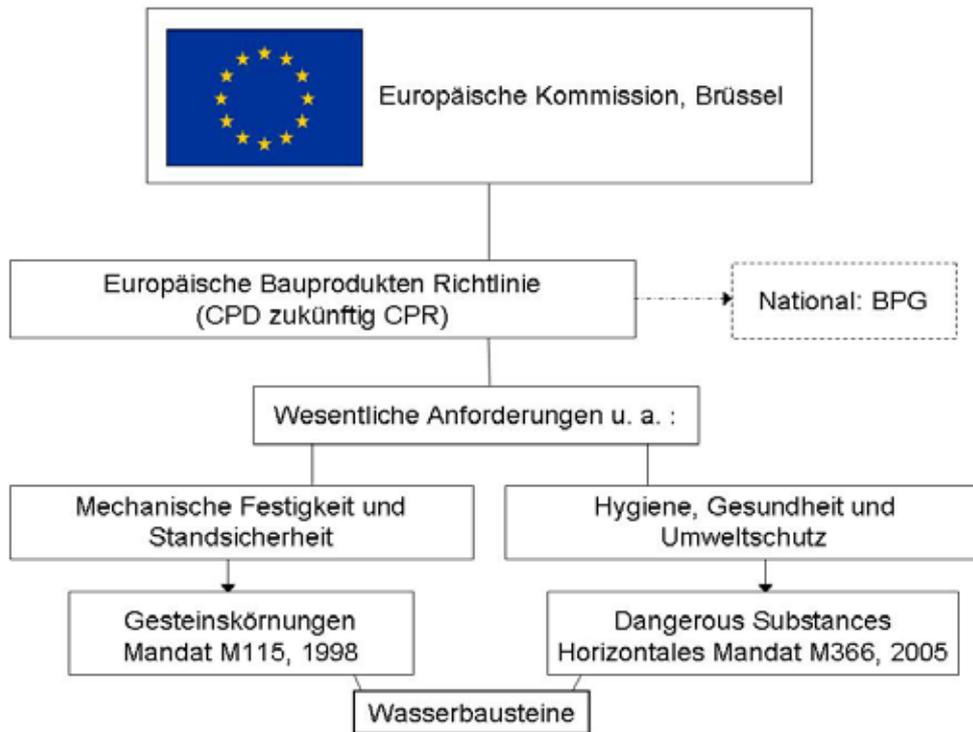


Abb. 2: Europäische Normung im Bereich Wasserbausteine

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, werden wesentliche Anforderungen der CPR (*Construction Products Regulation*) an Gesteinskörnungen wie Wasserbausteine in dem Mandat 115 behandelt.

Bei dem Europäischen Komitee für Normung (CEN) wird dieses Mandat in dem für Gesteinskörnungen zuständigem Task Committee (TC) 154 bearbeitet (siehe Abb. 3). Das TC 154 gliedert sich in Sub Committees (SC), in denen Anwendungsnormen und Normen für Prüfverfahren erarbeitet werden. Für Wasserbausteine, EN 13383-1: Anforderungen und EN 13383-2: Prüfverfahren, ist das SC 4 mit der Working Group 1 (SC 4 WG1) zuständig. Die Normungsaktivität der TC154 SC4 WG1 wird national im DIN in den Normungsausschüssen Bauwesen (NABau) und Materialprüfung (NMP) gespiegelt. Im NABau ist der AA 005-10-50 AA zuständig für die DIN EN 13383-1 und im NMP ist der AA 062-03-13 zuständig für die DIN EN 13383-2. Beide Spiegelausschüsse entsenden jeweils einen Mitarbeiter in die SC 4 WG1.

Die wesentlichen Aufgaben eines Spiegelausschusses bestehen in der Diskussion der auf europäischer Ebene erstellten Dokumente und der Meinungsbildung innerhalb des Spiegelausschusses im Vorfeld von Sitzungen. Für die DIN EN 13383-2 im NMP funktioniert diese Bearbeitung sehr gut. Bezüglich der DIN EN 13383-1 muss auf Übersetzungsfehler in der deutschen Sprachfassung hingewiesen werden. So wurde zum Beispiel der Begriff "Initial Type Testing" mit Eignungsprüfung übersetzt. Im System 2+ ist aber keine Eignungsprüfung vorgesehen. Hier ist aber die Erstprüfung des Herstellers gemeint.

Für das TC 154 gibt es zurzeit im NABau kein Spiegelgremium. Die deutschen Mitarbeiter in diesem Gremium sind auch gleichzeitig Mitarbeiter in den einzelnen SC. Bei der letzten Sitzung des TC 154 waren die deutschen Repräsentanten des DIN ausschließlich Vertreter des interessierten Kreises der Hersteller.

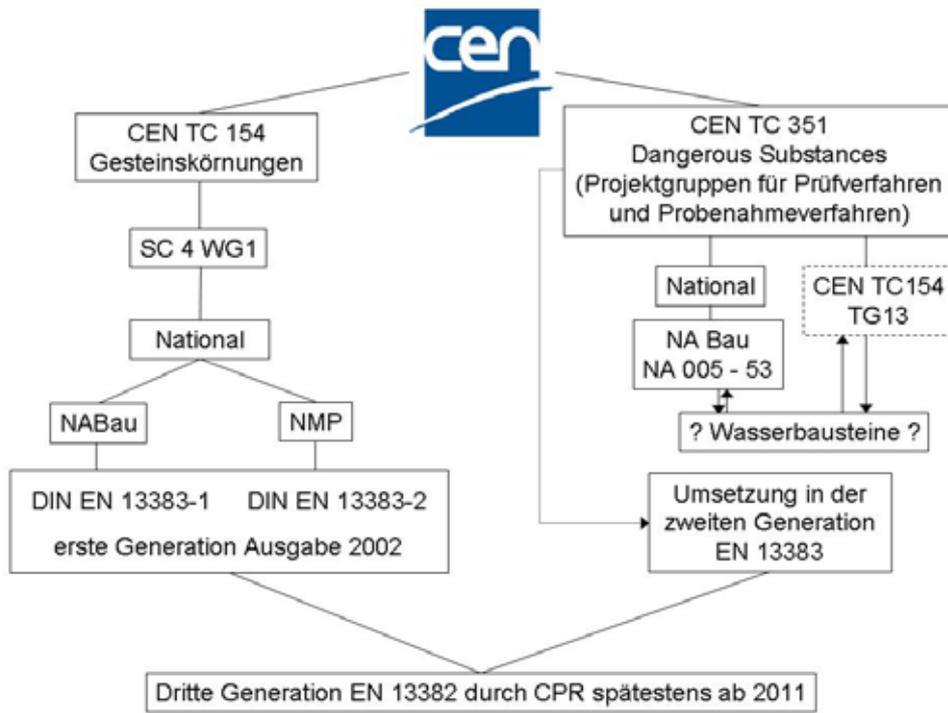


Abb. 3: Darstellung der europäischen Normung für Wasserbausteine

4 Zukünftige Normung

In der Vergangenheit gab es bei Lieferungen von Wasserbausteinen aus Elektroofenschlacke häufiger Diskussionen, ob Einlagerungen aus Stahlschrott normkonform seien. Bereits nach den TLW 1997 durften in Wasserbausteinen keine Fremdstoffe wie der beispielhaft aus Abb. 4 zu ersehende Schrott enthalten sein.

Für die EN 13383-1 in der Fassung 2002 wird zurzeit auf europäischer Ebene ein sog. *Amendment* mit Änderungen vorbereitet. In diesem *Amendment* wird nun auch Schrott als Beispiel für eine Verunreinigung aufgeführt.

Wie aus Abb. 2 und 3 ersichtlich, müssen zukünftig mit dem Mandat 366 europäische Umweltaforderungen auch für Gesteinskörnungen umgesetzt werden. Für die Umsetzung des horizontalen Mandates 366, d. h. es gilt übergreifend für alle Bauprodukte, ist der TC 351 zuständig. Im DIN ist im NABau der NA 005-53 für die Spiegelung und für die Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe aus Bauprodukten zuständig.



Abb. 4

Elektroofenschlacke, 4 Jahre altes
Deckwerk, zerfallene Bereiche
und Einlagerung aus Stahlschrott

Im TC 154 wurde als Reaktion auf das Mandat 366 die Arbeitsgruppe TG 13 eingerichtet, die bereits Vorschläge und Stellungnahmen für den Bereich Gesteinskörnungen erarbeitet und an den TC 351 berichtet hat. Das Mandat 366 behandelt die Freisetzung von gefährlichen Stoffen aus Bauprodukten, wobei aber im TC 351 nur gefährliche Stoffe betrachtet werden, für die in einem Mitgliedsland bereits notifizierte Regelungen existieren. Daher ist aus Sicht der WSV zu begrüßen, dass von der Bundesanstalt für Gewässerkunde ein "Leitfaden zur umweltverträglichen Verwendung von Eisen- und Metallhüttenschlacke als Wasserbausteine" erstellt wird (BfG 2008).

Nach den Vorschlägen der TG 13 sollen industriell hergestellte Wasserbausteine wie Schlackensteine als WT oder IT eingestuft werden. Die Einstufung WT (*Without Testing*: ohne Prüfung) bedeutet, dass vom Hersteller keine konkreten Prüfungen verlangt werden. Mit der Einstufung IT (*Initial Testing*: Erstprüfung) müssen gefährliche Stoffe untersucht werden (HAHN 2007).

Die Empfehlungen der TG 13 betreffen die WPK und die CE-Kennzeichnung des Herstellers. Allerdings werden bei den zurzeit bekannten Empfehlungen der TG 13 keine Stoffe berücksichtigt, die, wie beispielsweise der aus der Abb. 5 ersichtliche Schwefel, durch thermische Prozesse an die Steinoberfläche wandern können.

Die Ergebnisse aus der Arbeit des TC 351 müssen dann für Wasserbausteine in der nächsten Normgeneration der DIN EN 13383 umgesetzt werden.

Bezüglich des horizontalen Mandates 366 (TC 351) und der Vertretung aller interessierten Kreise gibt es im Hinblick auf das Bauprodukt Wasserbausteine zurzeit ein Defizit, da in dem Gremium TG 13 des CEN TC 154 momentan nur Hersteller vertreten sind.

Der DIN-Ausschuss NABau 0053 ist das direkte Spiegelgremium für den TC 351. In diesem Spiegelgremium ist zurzeit noch kein WSV-Angehöriger vertreten.



Abb. 5
Industriell hergestellter Wasserbaustein
(Schlacke), Schwefel-Ausbildungen
(Spot) nach einer thermischer Einwirkung

5 Zusammenfassung und Ausblick

Bezüglich der Spiegelung der Normungsaktivitäten des TC 154 und der Mitarbeit aller interessierten Kreise in TC 154 und TG 13 gibt beim DIN im NABau noch Handlungsbedarf. Es wäre zu begrüßen, wenn die Herstellerseite hier ihre Mitverantwortung erkennt und sich einer Zusammenarbeit mit allen interessierten Kreisen stellt. Die aktuelle Diskussion bezüglich der Umweltgefährdung von Schlacken als Wasserbausteine zeigt, wie wichtig es für das Vertrauen der Anwender und Verbraucher ist, dass alle interessierten Kreise in den Normungsgremien vertreten sind und frühzeitig in alle Normungsaktivitäten eingebunden werden.

Seitens der Herstellervertreter gibt es zurzeit Bestrebungen, dass in der DIN EN 13383-2 nur Probenahme- und Prüfverfahren geregelt werden, die direkt die WPK des Herstellers betreffen. Für Kontrollprüfungen der WSV würden keine europäischen Regelungen zur Verfügung stehen. Die WSV müsste dann eigene Regelungen bauvertraglich, d. h. im CEN-Sprachgebrauch "Contract by Contract", vereinbaren.

Nach der Einführung der neuen europäischen Bauprodukten-Verordnung (CPR) muss die dritte europäische Normgeneration erarbeitet werden. Mit der neuen CPR gelten auch neue Grundsätze bezüglich der Anerkennung der *Notified Bodies*.

Literatur

- 89/106/EWG: Richtlinie des Rates vom 21.12.1988 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten über Bauprodukte (Bauproduktenrichtlinie)
- BauPG – Bauproduktengesetz: Gesetz über das Inverkehrbringen von und den freien Warenverkehr mit Bauprodukten zur Umsetzung der Richtlinie 89/106/EWG vom 28. April 1998 (BGBl. I S. 812), zuletzt geändert durch Art. 7 V. v. 31.10.2006 (BGBl. I S. 2407)
- BEHRENDT, M.: Die Bedeutung der EAU im Technischen Regelwerk der WSV, Hansa International Maritime Journal, 142 Jahrgang, 2005, Nr. 4, S. 54-57.
- BfG Bundesanstalt für Gewässerkunde: Leitfaden zur umweltverträglichen Verwendung von Eisen- und Metallhüttenschlacken als Wasserbausteine, Entwurf, Arbeitspapier der BfG, 2008, unveröff.
- DIN EN 13383-1: Wasserbausteine - Teil 1: Anforderungen, Beuth Verlag Berlin, 2002.
- DIN EN 13383-2: Wasserbausteine - Teil 2: Prüfverfahren, Beuth Verlag Berlin, 2002.
- HAHN, U.: Umsetzung der europäischen Umwelanforderungen an Gesteinskörnungen, Straße und Autobahn 1, Kirschbaum Verlag Bonn, 2007.
- TLW: Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine, Ausgaben 1976, 1984, 1997 und 2003, Drucksachenstelle bei der WSD Mitte, Am Waterlooplatz 9, 30169 Hannover.
- ZTV-W 210: Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen - Wasserbau für Böschungs- und Sohlsicherungen (Leistungsbereich 210), Ausgabe 2006, Drucksachenstelle bei der WSD Mitte, Am Waterlooplatz 9, 30169 Hannover.



Kontakt:

Matthias Maisner
Bundesanstalt für Wasserbau
Kußmaulstraße 17
76187 Karlsruhe
Tel.: 0721/ 9726 4860
Fax: 0721/ 9726 2150
E-Mail: matthias.maisner@baw.de

Kurzbiographie

1985 – 1989

Studium Werkstofftechnik an der Fachhochschule
Osnabrück

1989 – 1993

Laboringenieur bei der Fa. Peter- BTR in Hanau

seit 1993

Technischer Angestellter bei der Bundesanstalt für
Wasserbau in Karlsruhe im Referat Baustoffe

- Projektbearbeitung im Bereich der Qualitätssi-
cherung von Baustoffen (u. a. Wasserbausteine)
- gutachtliche Tätigkeit
- FuE-Projekte (u. a. Geokunststoffe, Instandset-
zung Fugen, Acrylatgele u. Schlauchwehre)
- Mitarbeit in DIN, CEN und ISO
- Mitarbeit in den BMVBS/Bund/Arbeitsgruppen
Standardleistungsbeschreibungen im Wasserbau
(AK 10) und ZTV RISS

Mobilisierung von Stoffen aus industriell hergestellten Wasserbausteinen

Albrecht Müller

1 Einsatz von Wasserbausteinen

Wasserbausteine werden zur Uferbefestigung, z. B. für Buhnen und Deckwerke eingebaut. Die bautechnischen Anforderungen liegen in den „Technischen Lieferbedingungen für Wasserbausteine“ (TLW 2003) vor. Mit der Einführung der EG-Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL 2000) sind unter der Zielstellung, bis 2015 eine gute Qualität der Gewässer zu erreichen, beim Einbau ökologische Aspekte zu berücksichtigen, die neue Aufgabenstellungen an die Flussgebietskommissionen und die Wasserbewirtschafter des Bundes und der Länder stellen. Hier sollen ausgewählte Aspekte behandelt werden, die mit dem Einsatz von Wasserbausteinen in Bundeswasserstraßen im Rahmen von Instandhaltungs- und Neubaumaßnahmen von Uferbefestigungen verbunden sind und im Einvernehmen von Bund und Ländern entschieden werden. Kernstück dieser Arbeit bilden Aussagen zur Mobilisierung ausgewählter Stoffgruppen aus industriell hergestellten Wasserbausteinen wie pH-Wert, Schwermetalle, Nährstoffe und Salze.

Ausschlaggebend für die wirtschaftliche Einordnung der ökologischen Fragestellung zu den Umweltauswirkungen des Einsatzes von industriell hergestellten Wasserbausteinen sind Größenordnungen eingebauter Massen an Wasserbausteinen. Über den Einsatz von Wasserbausteinen in ausgewählten Flussgebieten liegen bislang nur wenige Daten vor.

Für 2006 wurden insgesamt in ausgewählten Gewässern ca. 350.000 t Kupferschlacke und ca. 350.000 t Linz-Donawitz-Schlacke genannt (BfG-1522). Demgegenüber beträgt der Einbau von Natursteinen bundesweit ca. 2,7 Millionen t.

2 Feststoffgehalte

Für die Beurteilung der Feststoffgehalte von industriell hergestellten Wasserbausteinen wird die LAWA-Verordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der EG-Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL 2000) vom 02.07.2003 herangezogen (LAWA 2003). Die LAWA hat in dieser Musterverordnung chemische Qualitätskomponenten für Umweltqualitätsnormen zur Einstufung des ökologischen Zustands der Gewässer für Arsen, Chrom, Kupfer und Zink im Sediment/Schwebstoff festgelegt.

Zu den Feststoffgehalten von Schlacken liegen verschiedene Publikationen (BERTSCH 1997 und MERKEL & MOTZ 2000) vor. Hier werden die Daten von BERTSCH für die Beurteilung herangezogen (s. Tabelle 1). Zum Vergleich kommen die Daten ausgewählter Natursteine in Betracht. An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass diese Angaben Mittelwerte darstellen, die mit einem Vertrauensbereich behaftet sind, der elementabhängig größer 50 % abgeschätzt wird. Die Variabilität der Feststoffgehalte wird im Zuge des REACH-Prozesses zu quantifizieren sein (REACH 2008).

Tabelle 1

Feststoffgehalte von Kupferhüttenschlacke (CUS), Linz-Donawitz-Schlacke (LDS) und Elektroofenschlacke (EOS) nach BERTSCH (1997) und Richtwerte der LAWA (2003) für Sedimente/Schwebstoffe

Elemente	CUS	LDS	EOS	Basalt	Diabas	LAWA
mg/kg	NA			Westerwald	Harz	
As	0,7	0,8	0,6	0,5	0,6	40
Cr	104	954	228	107	18	640
Cu	2.300	6,4	8,5	33	73	160
Zn	4.100	14	7,4	70	77	800

Danach sind bei der Kupferschlacke Überschreitungen der Zielwerte durch die Mittelwerte von Kupfer und Zink mit Faktoren von 14 bzw. 5 und bei der LDS für Chrom mit dem Faktor 1,5 festzustellen. Bei den Natursteinen liegen die Feststoffgehalte der betrachteten Elemente signifikant unterhalb der Richtwerte.

Bei Baumaßnahmen der WSV entscheiden zunächst die Feststoffgehalte des zu bearbeitenden Materials über dessen Behandlung; Unterbringung des Materials im Gewässer bzw. Verwertung/Lagerung/Deponierung an Land (HABAB-WSV, HABAK-WSV; DepV 2002).

3 Mobilisierung von Stoffen

Im Hinblick auf die umweltverträglichen Anwendung von Eisenhütten- und Metallhütten-schlacken als Wasserbausteine werden seit Jahren in der BfG chemische, ökotoxikologische und biologische Untersuchungen durchgeführt (BfG-1581). Die Mobilisierung von Stoffen aus Wasserbausteinen wurde nach verschiedenen Verfahren mit unterschiedlichen Elutions-mitteln analysiert, um das Gefährdungspotenzial des Materialeinbaues bezüglich der Gewässerbeschaffenheit zu ermitteln (BfG-1314, BfG-1522). Entscheidend für die Feststellung frei-setzbarer Stoffanteile sind Kenngrößen und Design der angewandten Elutionsmethode.

In der Literatur (VAN DER SLOOT & DIJKSTRA 2004; DIJKSTRA et al. 2005; KOSSON 2005; UBA 2007) werden Ansätze zur Bestimmung des Freisetzungspotenzials beschrieben. Kapitel 3.1 enthält ausgewählte Konzepte zur Ermittlung der Stofffreisetzung. Die angewandten Elutionsmethoden werden im Kapitel 3.2 erörtert, während Ergebnisse analysierter Wasserbausteine im Kapitel 3.3 dargestellt werden. Eine Diskussion der Ergebnisse schließt sich im Kapitel 3.4 an.

3.1 Konzeption für die Ermittlung der Stofffreisetzung

Das Umweltbundesamt hat in einer Studie (UBA 2007) ein Konzept für eine Gefährdungsabschätzung für Bauprodukte vorgelegt. Das Ablaufschema zur Bewertung von Bauprodukten hinsichtlich seiner Unbedenklichkeit für Umwelt und Gesundheit enthält zwei Stufen:

In der Stufe 1 werden relevante Inhaltsstoffe zusammengefasst, Ausschlusskriterien geprüft und Kenntnisse über die Umweltverträglichkeit abgefragt.

In der Stufe 2 werden Eluate hergestellt und im 1. Schritt allgemeine Parameter erfasst. Im 2. Schritt werden stoffliche Parameter anhand der Eluatkonzentrationen ermittelt. Es wird geprüft, ob Geringfügigkeitsschwellen der LAWA (2004) überschritten werden.

Der 3. Schritt sieht eine Prüfung biologischer Parameter z. B. hinsichtlich ökotoxikologischer Auswirkungen für den Fall vor, dass die ökotoxikologische Unbedenklichkeit nicht für alle Inhaltsstoffe belegt ist.

Allerdings liegen bislang spezifische Anforderungen und Ausschlusskriterien nicht vollständig vor. Für den Fall, dass die Geringfügigkeitsschwellenwerte durch alle relevanten Elemente und Verbindungen im Baustoff eingehalten werden, könnte die Unbedenklichkeit für die Umwelt festgestellt werden. Dieses Konzept spiegelt den integralen Ansatz: Feststoffgehalte, Kenngrößen der Stofffreisetzung und biologische bzw. ökotoxikologische Parameter.

Im Zuge einer Harmonisierung der Anforderungen an Bauprodukte in Europa sind auch Wasserbausteine hinsichtlich deren Anforderungen an die Umweltverträglichkeit insbesondere in Bezug auf das Schutzgut Oberflächenwasser zu standardisieren (s. Beitrag MAISNER in diesem Heft, S. 31ff.).

Für eine Abschätzung der Stofffreisetzung von Materialien im Wasser hat KOSSON (2005) einen Ansatz beschrieben. Dieser enthält für eine Evaluation der Freisetzung als ersten Schritt die Messung der Freisetzungseigenschaften des Materials. Zweitens sind die Randbedingungen

- > externe Einflussfaktoren wie CO₂-Sättigung und Oxidation
- > Hydrologie (frei fließende Gewässer, gestaute Gewässer, Küstengewässer)
- > mineralische Veränderungen

zu prüfen, welche wesentlichen Einfluss auf das Lösungsverhalten haben können. Drittens sind die geochemische Speziation und Massentransfermodelle zur Berechnung der Stofffreisetzung anzuwenden.

3.1.1 Charakterisierung des Fest-Flüssig-Gleichgewichtes

Für die Charakterisierung des Lösungsprozesses kann als 1. Variable die Löslichkeit und Freisetzung als Funktion des pH-Wertes gewählt werden.

Für diesen Fall sind elf parallele Löslichkeitsextraktionen mit entionisiertem Wasser unter Salpetersäure- oder Kaliumhydroxid-Zusatz in pH-stat-Anlagen durchzuführen. Es wird größenreduziertes Material empfohlen. Die Kontaktzeit basiert auf der Korngröße (< 0,3 mm: 18 h; < 2 mm: 48 h; < 5 mm: 168 h). Für das Wasser/Feststoff-Verhältnis werden 10 ml/g TM vorgeschlagen. Im Endpunkt der Elution ist der pH-Wert zu ermitteln. Als Ergebnis wird eine Titrationskurve und Löslichkeiten der Bestandteile oder Freisetzungskurven erhalten.

Zur Charakterisierung der Lösungsprozesse kann als 2. Variable die Löslichkeit und Freisetzung als Funktion des Wasser/Feststoff-Verhältnisses betrachtet werden.

Für diesen Fall sind fünf parallele Extraktionen mit entionisiertem Wasser und größenreduziertem Material in Elutionsanlagen durchzuführen. Die Kontaktzeit richtet sich nach der Korngröße (s. o.). Für das Wasser/Feststoff-Verhältnis kommen die Werte 0,5; 1, 2, 5, 10 ml/g TM in Betracht, nach denen die Versuche anzusetzen sind. Im Ergebnis werden die Stoffkonzentrationen im Porenwasser berechnet.

Es sind Kontrollmechanismen für die Freisetzung (mineralische Auflösung und Löslichkeit), die Festphasenadsorption und eine Komplexierung in der wässrigen Phasen einzurichten, um wesentliche Faktoren zu erfassen.

- Massentransfer

Die Transfergeschwindigkeit wird mittels Tank-Freisetzungstests ermittelt. Es existieren zwei Durchführungsprotokolle entweder für monolithisches Material oder für kompaktgranuliertes Material. Die Freisetzung wird mit entionisiertem Wasser bei eigenem pH-Wert durchgeführt. Es wird das Verhältnis Flüssigvolumen zu Oberfläche bestimmt. Die Tests sind als dynamische Tests mit Auffrischungsintervallen (2, 3, 16 h; 1, 2, 4 Tage) anzulegen. Als Ergebnis wird eine kumulative Freisetzung als Funktion der Zeit (Ergebnisse in mg/m^2) erhalten.

- Freisetzungskinetik

Zur Analyse des Zeitverlaufes der Freisetzungprozesse werden Säulentests empfohlen. Als Ergebnis werden effektive Diffusionskonstanten erhalten, die Geschwindigkeiten des Massentransfers fest-flüssig zugänglich machen.

3.1.2 Langzeitmodelle

Für die Ermittlung der Stofffreisetzung können verschiedene Berechnungsmodelle angewendet werden:

- > einfache Freisetzungsmodelle als Perkolations-/Gleichgewichtsmodell
- > umfangreichere Freisetzungsmodelle mit Bezug auf:
 - + Chemie zwischen Fest- und Flüssigphasen (empirische oder geochemische Speziation)
 - + Einfluss von unterbrochener Benetzung
 - + Einfluss von externen Stressfaktoren (z. B. CO_2 -Sättigung)
- > Anwendung des Wahrscheinlichkeitsansatzes unter Rücksichtnahme auf:
 - + einen Bereich von Bewirtschaftungsfällen und -bedingungen
 - + einen Bereich erwarteter Klimaänderungen und Abfallcharakteristiken
 - + verknüpfte Vertrauensbereiche und Verteilungshäufigkeiten für Ergebnisse von Berechnungen der Stofffreisetzungen

Für die Modellierung der Stofffreisetzung liegen matrixabhängige Ansätze für monolithische, tragende und abgesplittete Matrices vor.

- Abschätzungen der Langzeitfreisetzung

Für eine Abschätzung der langfristigen Stofffreisetzung werden ausgewählte Berechnungsmodelle (s. o.) angewendet. Ein Vergleich der Freisetzungsabschätzungen findet unter Verwendung von einfachen Diffusionsmodellen und Niederschlagsdaten für Freisetzungsmodelle in der gesättigten Zone für monolithisches Material statt. Als Ergebnis fallen kumulative Elementfreisetzungen (%) in Abhängigkeit von der Zeit im Rahmen von 100 Jahren an.

3.2 Angewandte Elutionsmethoden

In dieser Arbeit sind als Parameter das Wasser/Feststoff-Verhältnis (W/F), die Korngröße, das Elutionsmittel und die Elutionsdauer betrachtet worden (s. Tabelle 2). Originär wird in der DIN 38414-4 die Anwendung eines Überkopf-Schüttlers gefordert. Von der BfG wurde für die Durchführung der DIN 38414-4- und DIN 12457-1-Elutionsanalysen ein Forgenta-Schüttler angewendet, der eine Drehung des Probengutes unter einem bestimmten Winkel mit einer Umdrehungszahl von 3,6 U/min durchführt (s. Abb. 1).

Tabelle 2

Angewandte Elutionsverfahren

Standard	Titel	Ausgabe	W/F	Dauer [h]	Korngröße [mm]	BfG-Bericht
DIN 38414-4	Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser	Okt. 84	10	24		BfG-1522
DIN 1744-3	Herstellung von Eluaten durch Auslaugung von Gesteinskörnungen	Nov. 02	10	24	< 32	BfG-1314
DIN EN 12457-1	Einstufiges Schüttelverf. mit Wasser/Feststoff-Verhältnis 2 l/kg	Jan. 03	2	24	< 4	BfG-1522
DIN EN 14997	Untersuchung des Auslaugverhaltens, Einfluss des pH-Wertes auf die Auslaugung	Sep. 04	10	(24)	95% < 1	BfG-1522



Abb. 1: Elutionsapparatur: ELG 1200; Fa. Forgenta

3.3 Analytierte Wasserbausteine

Für ausgewählte Materialien Kupferschlacke (CUS), Schachtofenschlacke (SOS), Elektro- ofenschlacke (EOS), Linz-Donawitz-Schlacke (LDS) sowie Basalt, Granodiorit und Grauwacke wurden an den Fraktionen ca. 100 mm, 8-11 mm und 0-2 mm Elutionsanalysen durchgeführt (BfG-1522). Ausgewählte Ergebnisse zu CUS, LDS und Basalt werden hier beschrieben.

Nach mehrfachem Transport mit Zwischenlagerungen sind die Wasserbausteine mit Abrieb behaftet, der einer Kornfraktion 0-2 mm zuzuordnen ist. Für eine *worst-case*-Betrachtung ist daher eine 0-2-mm-Fraktion zu berücksichtigen. Die Tabellen ausgewählter Ergebnisse (Tabellen 3, 5, 6) der Elutionsversuche weisen folgende Struktur auf.

- > Die 1. Spalte enthält die Kenngrößen mit Dimension.
- > Die 2. Spalte enthält die Mittelwerte in der angegebenen Dimension aus den verschiedenen Elutionsversuchen der Zeile.
- > Die 3. Spalte enthält die massebezogenen Mittelwerte der 2. Spalte. Diese Werte dienen einer Abschätzung des Stoffeintrages ins Gewässer.
- > In den weiteren Spalten sind die Mittelwerte und Vertrauensbereiche bzw. Einzelwerte zu den verschiedenen analysierten Korngrößen enthalten: 0-2 mm, 8-11 mm sowie ca. 100 mm.

3.3.1 CUS

Die Ergebnisse von Kupferschlacke zeigen folgende maßgebliche Informationen (Tabelle 3):

- > Der mittlere pH-Wert beträgt 7,4, eine signifikante Erhöhung des pH-Wertes ist bei dieser Schlacke nicht zu erwarten! Der massebezogene Ca-Eintrag liegt bei 20 mg/kg!
- > Hinsichtlich Kupfer und Zink ist Folgendes zu bemerken:
Der Mittelwert der Cu-Analysen beträgt ca. 30 µg/L, der der Zn-Analysen ca. 40 µg/L. Daraus ergeben sich die massebezogenen Mittelwert für die CUS von 0,31 mg/kg Kupfer und 0,41 mg/kg Zn.

Tabelle 3

Kupferschlacke: Mobilisierung ausgewählter Stoffe nach DIN 38414-4 aus verschiedenen Korngrößen

Kenngröße Körnung [mm]	Mwt		Mwt		Mwt		Mwt		Mwt		060222-01	060222-02
	0/2;8/11;HS	mg/kg	0/2	±VB	0/2	±VB	8 / 11	±VB	8 / 11	±VB	ca. 100	ca. 100
Probenanz.	22		5		5		5		5		27.04.06	29.05.06
pH	7,4		7,5	0,2	7,9	0,3	6,7	0,2	6,6	0,1	6,8	9,0
As [µg/L]	nn	nn	nn		nn		nn		nn		nn	nn
Ca [mg/L]	2,3	23			5,6	0,5			0,6	0,10	-	0,60
Cd [µg/L]	nn	nn	nn		nn		nn		nn		nn	nn
Cr [µg/L]	na	na	16	2,1	nn		nn		nn		nn	nn
Cu [µg/L]	31	0,31	16	5,3	13	3,8	39	7,0	54	10	nn	nn
Ni [µg/L]	na	na	23	6,5	22	6,2	nn		nn		nn	nn
Pb [µg/L]	nn	nn	nn		nn		nn		nn		nn	nn
V [µg/L]	nn	nn	nn		nn		nn		nn		nn	nn
Zn [µg/L]	41	0,41	13	6,8	9,6	4,8	101	12	91	7,9	12	19
α-PO4-P [mg/L]	0,02	0,15	0,023	0,013	0,020	0,009	0,003	0,0005	nn		nn	nn
DOC [mg/L]	0,20	2,0	0,21	0,19	0,15	0,10	0,10	0,000	0,122	0,07	0,44	nn
TN [mg/L]	0,16	1,6	0,21	0,06	0,16	0,05	0,13	0,035	0,174	0,18	0,14	nn
SO4 [mg/L]	2,7	27	4,4	0,5	3,9	0,3	1,2	0,4	1,4	0,7	nn	nn

nn: < Bestimmungsgrenze BG

na: > 50 % der Werte nn

Die Analyse des Einflusses vor allem der Ionenstärke auf das Freisetzungsvermögen aus Kupferschlacke zeigt am Beispiel der Elution mit Rheinwasser (s. Tabelle 4), dass für einzelne Elemente wie z. B. Kupfer vergleichbare Freisetzungen (10 bis 100 µg/L) wie bei der Elution mit Aqua dest. (10 bis 50 µg/L) beobachtet werden (s. Tabelle 3). Das bedeutet, dass bei einem Einbau im Gewässer eine Freisetzung von Stoffen in der Größenordnung erwartet werden kann, die mit Aqua dest. als Elutionsmittel analysiert wurde. Allerdings wird im Zweifelsfall z. B. in Gebieten mit erhöhten Schutzansprüchen (UBA 2007) eine Analyse mit dem Wasser des betreffenden Gewässerabschnittes empfohlen.

Tabelle 4

Kupferschlacke und Basalt : Mobilisierung ausgewählter Stoffe nach DIN 38414-4 mit Rheinwasser aus verschiedenen Korngrößen

Kenngröße	Dim	BG	BW Rhein	CUS				Basalt			
				Mwt	±VB	Mwt	±VB	Mwt	±VB	Mwt	±VB
Körnung mm				0/2		8/11		0/2		8/11	
Probenanz.				3		3		3		3	
As	µg/l	0,5	nn	8,6	0,70	8,5	1,7	0,22	0,06	0,16	0,006
Cd	µg/l	0,05	nn	0,164	0,04	nn		nn		nn	
Cr	µg/l	0,5	nn	nn		7,2		nn		nn	
Cu	µg/l	0,5	nn	106	4,2	9,1	0,70	2,1	0,70	0,36	
Ni	µg/l	0,5	nn	5,2	0,25	3,2	1,2	nn		nn	
Pb	µg/l	0,5	nn	4,3	0,70	nn		nn		nn	
Zn	µg/l	5	43	nn		nn		nn		nn	

BG: Bestimmungsgrenze BW: Blindwert

3.3.2 LDS

Zur Linz-Donawitz-Schlacke ist Folgendes zu bemerken (s. Tabelle 5):

- > Die mittlere Ca-Konzentration beträgt 230 mg/L; der Eintrag 2,3 g/kg. Das führt zu einem mittleren pH-Wert im Eluat von 11! Der pH-Wert im Gewässer richtet sich nach den hydrologischen Bedingungen, d. h. den Strömungsbedingungen. Ist keine Strömung vorhanden, kann es zu einem erhöhten pH-Wert im Bereich der eingebauten Schlacke kommen, wie der Fall Dortmund-Ems-Kanal 1992 gezeigt hat (BfG-Synopse 1995).
- > Auffällig ist bei LDS weiterhin eine hohe Mobilität von Vanadium. Wird im Gewässer bei der Bewirtschaftung Augenmerk auf Metalle gelegt, ist ein Vanadium-eintrag von 0,6 mg/kg zu berücksichtigen. Demgegenüber ist die Mobilität von Zink mit 0,07 mg/kg gering.

3.3.3 Basalt

Zum Vergleich soll als Naturstein Basalt (s. Tabelle 6) herangezogen werden:

- > Die mittlere Ca-Konzentration beträgt ca. 3 mg/l. Damit ist eine signifikante Erhöhung des pH-Wertes nicht zu erwarten! Der pH-Wert des Eluates beträgt 7,9.
- > Weitere auffällige Eluatkonzentrationen liegen nicht vor.

Von MEDERER et al. (1999) wurden verschiedene Elutionsmethoden bei der Untersuchung verschiedener Schlacken und Natursteine verglichen. Für die 10-mm-Fraktion liegen zu den DIN 38414-4-Daten der BfG vergleichbare Ergebnisse vor.

Bezüglich der Löslichkeit der in Buntmetallschlacken vorkommenden Elemente Kupfer und Blei in Wasser ist diese nach BÜCKINS (2001) infolge der schlechten Mischbarkeit im silikatischen System sehr hoch, da die o. g. Elemente oft gediegen vorliegen; Kupfer als Edelmetall in abgeschwächter Form. Zink ist durch sein besseres Einbindungsvermögen im silikatischen System der Schlacken, da es Eisen diadoch vertreten kann, weniger mobil.

Das verwendete Prognosemodell im Kapitel 3.3 folgt dem Kosson-Ansatz. Auf Basis des Wasser/Feststoff-Verhältnisses gleich 10 werden als *worst case* freisetzbare Stoffmengen bzw. Konzentrationen berechnet.

4 Einsatzbeispiel für Wasserbausteine in Kanälen

Der Einsatz wird an einem Fallbeispiel, dem Einsatz von 5.000 t Linz-Donawitz-Schlacke in einem Kanalabschnitt erläutert. Der Ablauf der Entscheidung durch die WSV über einen Einsatz von Schlacken als Wasserbaustein wird beispielhaft beschrieben.

- Prüfung der Grundsatzforderung ($W/F \geq 20$)

Zunächst ist das Volumen des betroffenen Gewässerabschnittes zu berechnen (z. B. 100.000 m³). Zweitens ist die für die Durchführung der Baumaßnahme benötigte Schlackemasse abzuschätzen (z. B. 5.000 t). Drittens muss das Wasser/Feststoff-Verhältnis (W/F) berechnet werden: z. B. 100.000 m³ / 5.000 t = 20. Danach kann festgestellt werden, ob das Mindestverhältnis eingehalten wird. Im Beispielfall wird das geforderte W/F-Verhältnis ≥ 20 erfüllt.

- Abschätzung des Stoffeintrages

Für LDS sind Kalzium, Vanadium und Zink als mobile Elemente festgestellt worden. Es wird mindestens kurzfristig am Einbauort ein erhöhter pH-Wert um 11 infolge Hydrolyse des Kalziumoxids erwartet.

Unter Anwendung der Ergebnisse aus Tabelle 5 kann für LDS der Stoffeintrag abgeschätzt werden: Der spezifische Stoffeintrag für Zink beträgt 0,07 mg/kg. Die Berechnung der Zn-Stoffmenge anhand der Masse der Schlackensteine ergibt:

$$5.000.000 \text{ kg} * 0,07 \text{ mg/kg} = 0,35 \text{ kg Zn.}$$

Es ist mit einem Stoffeintrag von 0,35 kg Zink aus den 5.000 t LDS im *worst case* zu rechnen.

- Ermittlung der vorhandenen Stoffmenge im betroffenen Gewässerabschnitt

Aus aktuellen Analysen der Wasserbeschaffenheit im betroffenen Kanal hat das Landesumweltamt z. B. eine Zn-Konzentration von 30 µg/L erhalten. Daraus berechnet sich bei einem Volumen von 100.000 m³ eine Stoffmenge von 30 µg/L * 1000.000.000 L = 30,0 kg Zn.

- Bewertung des Stoffeintrages gegenüber der vorhandenen Stoffmenge

Zu den 30,0 kg Zink im Gewässerabschnitt sollen 0,35 kg hinzugefügt werden. Der potenzielle Stoffeintrag aus den Schlackensteinen beträgt 1,2 % der vorhandenen Stoffmenge.

Im Beispielfall kann der Grad der Belastung hinsichtlich Zn als „gering“ eingestuft werden.

Vorhandene Nutzungen, Zielvorgaben zur Wasserbeschaffenheit und vorgesehene Bewirtschaftungsmaßnahmen im betroffenen Gewässerabschnitt sind bei der Entscheidung über den Einsatz von Baustoffen zu berücksichtigen:

- > Welche Nutzungen liegen im betroffenen Abschnitt vor?
- > Tangiert der betroffene Gewässerabschnitt ein Schutzgebiet z. B. für Trinkwasser?
- > Welche Baumaßnahmen sind im betroffenen Abschnitt zukünftig geplant?
- > Sind Bewirtschaftungsmaßnahmen im betroffenen Gewässerabschnitt bis 2015 hinsichtlich Zink zu erwarten?
- > Welche Auswirkungen sind auf Unterlieger bzw. Schutzgebiete zu erwarten?

5 Zusammenfassung

Einzelne Ansätze zur Ermittlung der Stofffreisetzung werden im Kapitel 3.1 beschrieben.

Kapitel 3.2 enthält Erläuterungen zu den methodischen Grundlagen zur Stofffreisetzung aus Wasserbaumaterialien.

Ergebnisse der BfG zur Stofffreisetzung nach DIN 38414-4 werden für ausgewählte Materialien im Kapitel 3.3 präsentiert.

Analysen mit Rheinwasser haben gezeigt, dass in Abhängigkeit vom Element Freisetzungen z. B. für Kupfer aus CUS in vergleichbarer Größenordnung wie bei Aqua dest. festzustellen sind. Untersuchungen mit Natursteinen weisen am Beispiel des Basalt aus, dass auch aus Natursteinen eine Mobilisierung einzelner Elemente beobachtet wird, deren Größenordnung am Beispiel des Kupfers aber um ein bis zwei Zehnerpotenzen unterhalb der von Kupferschlacke liegt.

Ein Beispiel zur Entscheidung über die Anwendung von LD-Schlacke in einem Kanalabschnitt wird im Kapitel 4 dargestellt.

Das angewandte Konzept vergleicht vorliegende Stoffkonzentrationen und -mengen bzw. -frachten im Gewässerabschnitt mit abgeschätzten Stoffeinträgen infolge des geplanten Einsatzes von Wasserbaumaterialien. Gleichzeitig sind Zielvorgaben der EU-WRRL, Bewirtschaftungsmaßnahmen sowie vorhandene Schutzgebiete z. B. Wasserschutz- und FFH-Gebiete im Einzugsbereich bei der Gefährdungsabschätzung zu berücksichtigen (s. Beitrag MANZ in diesem Heft, S. 54 ff.).

Zusammenfassend lässt sich folgender Erkenntnisstand feststellen:

Feststoffgehalte werden nach der LAWA-Musterverordnung zur Umsetzung der EG-WRRL beurteilt. Bei Kupfer- und Linz-Donawitz-Schlacke werden hohe Feststoffgehalte in den Schlacken an ausgewählten Elementen wie Cu und Zn bzw. Cr analysiert. Einzelne Elementgehalte überschreiten gültige Umweltqualitätsnormen und Richtwerte um ein Vielfaches. Daher können Abrieb beim Transport mit mehrfacher Zwischenlagerung, Fein- und Stauban-

teile, Anhaftungen und Verschleißprodukte beim Einsatz im Gewässer direkte negative Auswirkungen auf den guten Zustand der Sedimente und Schwebstoffe des betroffenen Gewässerabschnittes haben.

Einzelne ergänzende Untersuchungen an Schlacken sind benannt worden.

Abrieb, Anhaftungen und Feinanteile sind zu quantifizieren. Maßnahmen der Minimierung des Eintrages von toxischen Stoffen in das Gewässer sind zu definieren. Effekte der Biogeoakkumulation sind zu untersuchen und zu bewerten. Die Dauerhaftigkeit der Steine ist zu bestimmen. Das Verhalten über die gesamte Einsatzzeit in Bundeswasserstraßen ist ebenso zu klären wie der Umgang mit gebrauchten Steinen.

In der Gefährdungsabschätzung sind zukünftig neben den Auswirkungen auf die wässrige Phase auch jene auf Sedimente (NLÖ 14/99) und Biota (s. Beitrag KOOP in diesem Heft, S. 62ff.) zu erfassen und in die Bewertung der Umweltgefährdung von industriell hergestellten Wasserbausteinen einzuschließen.

In einer Langzeitbetrachtung sind zu erwartenden Stofffreisetzungen z. B. für einen Zeitraum der zu erwartenden Haltbarkeit des Materials nach dem im Kapitel 3.1 beschriebenen Verfahren abzuschätzen.

Literatur

- BERTSCH, W. (1997): Schlacken im Wasserbau. Über das Auslaugverhalten von Stahlwerks- und Metallhüttenschlackesteinen. - Schriftenreihe Forschungsgemeinschaft Eisenhütenschlacken e.V., Duisburg, Heft 4; 75-88
- BfG-Synopse (1995): M. Krämer: Zusammenfassende Darstellung und Bewertung der Fakten und Kenntnisse über Materialeigenschaften, Verwendung und Umweltverträglichkeit der Materialien sowie Auswertung und Dokumentation konkreter Einzelfälle; Koblenz
- BfG-1314 (2001): Bertsch, W. und H.-M. Seehaus: Über das Auslaugverhalten von Stahlwerks- und Metallhüttenschlacken – Perkolationsversuche; Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht, September 2001
- BfG-1522 (2008): Müller, A., M. Erhardt, D.-S. Wahrendorf und F. Krebs: Freisetzung prioritärer Schadstoffe aus Wasserbausteinen. Chemische und ökotoxikologische Untersuchungen, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht, 25. Februar 2008
- BfG-1581 (2007): Müller, A., J. Pelzer und W. Manz: Studie zur umweltverträglichen Verwendung von Eisenhütten- und Metallhüttenschlacken als Wasserbausteine; Bundesanstalt für Gewässerkunde, Bericht, Koblenz, 10. Mai 2007
- BÜCKINS, M. (2001): Untersuchung an Schwermetallen aus Sedimenten und Buntmetallschlacken. - TU Clausthal; Shaker Verlag Aachen; ISBN 3-8265-8624-7
- DepV (2002) Deponieverordnung: Verordnung über Deponien und Langzeitlager vom 24. Juli 2002 (BGBl. I S. 2807), zuletzt geändert durch Art. 2 V. v. 13.12.2006 (BGBl. I S. 2860)
- DIJKSTRA J.J.; H.A. VAN DER SLOOT; F. SPANKA & G. THIELEN (2005): How to judge release of dangerous substances from construction products to soil and groundwater. - ECN Project 7.2844.01.03, ECN-C-05-045; Sep. 2005

- DIN 38414-4: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4); Beuth Verlag Berlin, Okt. 1984
- DIN EN 1744-3: Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 3: Herstellung von Eluaten durch Auslaugung von Gesteinskörnungen; Beuth Verlag Berlin, Nov. 2002
- DIN EN 12457-1: Charakterisierung von Abfällen – Auslaugung; Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen – Teil 1: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg und einer Korngröße unter 4 mm; Beuth Verlag Berlin, Jan. 2003
- DIN EN 14997: Charakterisierung von Abfällen – Untersuchung des Auslaugverhaltens – Einfluss des pH-Wertes auf die Auslaugung bei kontinuierlicher pH-Wert-Kontrolle; Beuth Verlag Berlin, Sep. 2004
- EG-WRRL (2000) - EG-Wasserrahmenrichtlinie: Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik
- KOSSON, D. S. (2005): A view from across the ocean: Leaching Issues in the US. In: GAWLIK, B.M. & G. BIDOGLIO (EDS): EC Workshop Proceedings: Problems around soil and waste I. Horizontal Aspects of Leaching. - Ispra, 14-15 Feb 2005; ISBN 92-894-9746-4, pp 46-60
- HABAB-WSV: Handlungsanweisung für den Umgang mit Baggergut im Binnenland. - Bundesanstalt für Gewässerkunde, BfG-1251; Bonn, Koblenz August 2000
- HABAK-WSV: Handlungsanweisung für den Umgang mit Baggergut im Küstenbereich. - Bundesanstalt für Gewässerkunde, BfG-1100; Koblenz, Bonn 1999
- LARM, A., J. ROSPUNT, U. BLUM, G. SCHWEDT & H.-U. BERTRAM (2000): Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus Schlacken, Gläsern und Gesteinen. - Nachhaltiges Niedersachsen, Heft 9
- LAWA - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (2003): LAWA-Musterverordnung zur Umsetzung der Anhänge II und V der EG-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) vom 02.07.2003; <http://www.lawa.de/pub/thema/wrrl.html>
- LAWA - Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (2004): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser; Düsseldorf, Dezember 2004; <http://www.lawa.de/pub/kostenlos/gw/GFS-Bericht-DE.pdf>.
- MEDERER, J., E. ZÖRKENDÖRFER & J. STUMMEYER (1999): Die Schwermetallmobilität kristalliner und glasiger NE-Metallschlacken im Vergleich mit basischen und ultrabasischen Natursteinen. In: Schlacken in der Metallurgie Vorträge beim 35. Metall. Seminar des GDMB-Fachausschusses für Metallurgie, Aus- und Weiterbildung 1999 in Aachen, ISBN 3-9805924-7-2, GDMB-Heft 83 S. 203-226
- MERKEL, TH. & H. MOTZ (2000): Eisenhüttenschlacken – Eigenschaften und Nutzung, Erzeugung und Verwendung von Metallhüttenschlacken aus der Kupfererzeugung in Deutschland. - Schriftenreihe der FG Eisenhüttenschlacken Heft 6; 71-83; Duisburg, Jan. 2000

- NLÖ 14/1999: MICHAELIS H., F. JAEKEL, D. STEFFEN: Zur Umweltverträglichkeit im See-
wasserbau verwendeter Metallhüttenschlacken. 2. Teilbericht: Metallabgabe an um-
liegende Sedimente; Norderney, Juli 1999
- REACH-Anpassungsgesetz: Gesetz zur Durchführung der EG-Verordnung Nr. 1907/2006 zur
Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals (BGBl. I S. 922) v. 20.05.2008
- TLW (2003): Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine; Ausgabe 2003, Drucksach-
enstelle bei der WSD Mitte, Am Waterlooplatz 9, 30169 Hannover
- UBA (2007): U. Rheinberger und Dr. D. Buhnke; Öko-Institut e.V. Berlin: Unbedenkliche
Bauprodukte für Umwelt und Gesundheit. Wie viel Prüfaufwand ist notwendig zur
Umsetzung der EG-Bauprodukt-Richtlinie? Forschungsbericht 202 95 384; UBA-FB
000944, UBA Texte 05/07, Umweltbundesamt; Dessau, Feb. 2007
- VAN DER SLOOT, H. A. & J. J. DIJKSTRA (2004): Development of horizontally standardized
leaching tests for construction materials; a material based or release based approach?
- ECN report: ECN_C-04-060; June 2004



Kontakt:

Dr. Albrecht Müller
Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz
Tel.: 0261/ 1306 5275
Fax: 0261/ 1306 5280
E-Mail: albrecht.mueller@bafg.de

Kurzbiographie

1966 – 1973

Studium der Chemie an der Humboldt Universität Berlin; 1973 Abschluss Promotionsarbeit „Interpretation hochaufgelöster EPR-Spektren am Beispiel polyzyklischer π -Radikale in Lösung“

1975 – 1990

wissenschaftlicher Mitarbeiter im Zentrallabor des Institut für Wasserwirtschaft Berlin

seit 1990

Tätigkeit in der Bundesanstalt für Gewässerkunde im Referat Gewässerchemie

- Projektbearbeitung auf den Gebieten der Nährstoff- und Anionenanalyse, Elution von Schadstoffen; Erarbeitung von Richtwerten für Ostseesedimente als Entscheidungsgrundlage der WSV für eine Verbringung von Baggergut im Gewässer
- 1998-2001 BMBF-Projekt Oder: Leiter TP 7
“Evaluation of reference areas for Oder sediment and determination of the particulate pollutant entry into the Stettin Lagoon”
- ab 2001 Arbeiten zu Schlacken als Wasserbausteine in Bundeswasserstraßen; Mitarbeit in der AG Schlackensteine des BMVBS

Ökotoxikologische Untersuchungen von Wasserbaustein-Eluaten

Werner Manz

1 Einleitung

Aufgrund günstiger bauphysikalischer Eigenschaften (hohe Dichte) werden im Bundeswasserstraßenbau sowie im Küstenschutz seit mehreren Jahrzehnten neben Natursteinen auch industriell hergestellte Wasserbausteine (Schlackenbausteine) eingesetzt, die aus Prozessen der Eisen- und Metallgewinnung sowie der Stahlherstellung stammen. Die sich verändernden umweltrechtlichen Rahmenbedingungen (EU-Wasserrahmenrichtlinie, FFH-Richtlinie, Gesetze zur Umwelthaftung) begründen allerdings heute neue umweltbezogene Anforderungen und eine Neubewertung der Umweltverträglichkeit des Einsatzes dieser industriell hergestellten Wasserbausteine, um sowohl Handlungssicherheit für das operative Arbeiten der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes zu erzielen als auch Beeinträchtigungen von Schutzgütern weitestgehend zu vermeiden.

In der Bundesanstalt für Gewässerkunde wurden aus dieser Veranlassung heraus bereits 1996 und erneut 2006 ökotoxikologische Untersuchungen künstlicher und natürlicher Wasserbausteine durchgeführt; die Ergebnisse der Untersuchungen aus dem Jahr 2006 sind im BfG-Bericht 1522: „Freisetzung prioritärer Schadstoffe aus Wasserbausteinen, chemische und ökotoxikologische Untersuchungen“ (BfG-1522) veröffentlicht.

In der hier vorgestellten Studie waren neben den Natursteinen Basalt, Diabas, Granodiorit und Grauwacke eine Schachtofenschlacke, eine Metallhüttenschlacke und drei Stahlwerksschlacken Gegenstand der vergleichenden Betrachtung. Im Folgenden werden die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen der wässrigen Eluate vergleichend dargestellt, die aus Natursteinen, Schachtofenschlacken und Kupferhüttenschlacken gewonnen worden waren.

2 Methodik

Die Gewinnung der Eluate aus den untersuchten Schlackenbausteinen und Natursteinen erfolgte im sogenannten S4-Verfahren gemäß DIN 38414-4 / DEV-S4 (100 g Trockenmasse werden hierbei 24 h lang mit 1 l Elutionsmittel eluiert), als Elutionsmittel wurde hochreines Wasser verwendet. Die ökotoxikologischen Untersuchungen der aus den Schlackenbausteinen und Natursteinen mit dem S4-Verfahren gewonnenen wässrigen Eluate erfolgte mit den ökotoxikologischen Testverfahren der limnischen Biotestpalette gemäß der Handlungsanwei-

sung für den Umgang mit Baggergut im Binnenland (HABAB-WSV) unter Berücksichtigung des BfG-Merkblattes „Ökotoxikologische Baggergutuntersuchung“ (BfG 2007). Untersucht wurden Eluate, die aus den Feinkornfraktionen < 1 mm bei den Schlackensteinen und < 2 mm bei den Natursteinen (Untersuchungen 2006) sowie aus Kiesschüttfiltern der Korngröße 0,2 - 3,2 cm und aus Grobschotter der Korngröße 5 - 15 cm (Untersuchungen 1996), gewonnen worden waren.

Die ökotoxikologischen Untersuchungen und umfassende chemische Analysen wurden an demselben Probenmaterial durchgeführt. Die durch einmalige Elution von 1 Teil Trockenmasse mit 10 Teilen hochreinem Wasser gewonnenen Eluate wurden entsprechend den Erfordernissen der Biotestverfahren nach Maßgabe der genormten Testvorschriften aufgesalzen. Durch das geänderte Verhältnis von Feststoff zu Elutionsmittel (1:10), das bei den Untersuchungen von Baggergut nach HABAB-WSV bei 1:3 liegt (1 Teil Feststoff + 3 Teile Elutionsmittel), ist das hier verwendete S4-Eluat sowie alle daraus gewonnenen Verdünnungsansätze um den Faktor 3,3 gegenüber der Verfahrensweise nach HABAB-WSV verdünnt. Dieser Verdünnungseffekt ist daher bei Betrachtung der ermittelten Ergebnisse zu beachten.

Zur Bestimmung des ökotoxikologischen Potenzials wurde das pT-Wert-Verfahren angewandt. Dazu wird eine Verdünnungsreihe des Testguts, im vorliegenden Fall der Eluate, in geometrischer Folge mit dem Faktor 2 angefertigt. Die erste nicht mehr toxische Verdünnungsstufe wird dann zur Quantifizierung des ökotoxikologischen Potenzials herangezogen. Der abgeleitete pT-Wert gibt damit an, um wie viel Mal eine Probe im Verhältnis 1:2 verdünnt werden muss, damit sie in den verwendeten Testsystemen keine Hemmwirkung mehr zeigt. Rechnerisch ist der pT-Wert der negative binäre Logarithmus des ersten nicht mehr toxischen Verdünnungsfaktors in einer Verdünnungsreihe mit dem Verdünnungsfaktor 2.

Die eingesetzten ökotoxikologischen Testverfahren repräsentieren die drei trophischen Ebenen eines modellhaften aquatischen Ökosystems: Die limnische Testpalette umfasste dabei den chronischen Algentest und mit Daphnientest und Leuchtbakterientest zwei Bioteste zur Erfassung akuter Wirkungen:

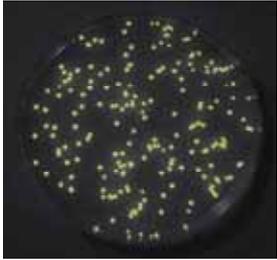
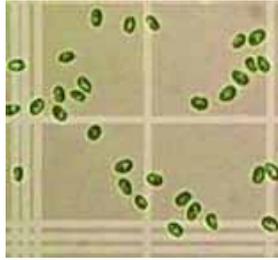
- > Algentest nach DIN 38412 Teil 33:
Zellvermehrungshemmtest mit *Desmodesmus subspicatus*
- > Bakterientest nach DIN EN ISO 11348-3:
Leuchtbakterientest mit *Vibrio fischeri* (gefriergetrocknete Bakterien [Fa. Dr. Lange])
- > Daphnientest nach DIN 38412 Teil 30:
akuter Toxizitätstest mit *Daphnia magna*, Versuchszeiten: 24 und 48 Stunden

Zur Validierung der Testbedingungen wurden im Testgut die physiko-chemischen Parameter wie pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit und Salinität sowie die Nährstoffkonzentrationen (Nitrit, Nitrat, Ammonium, Phosphat) bestimmt.

Aufgrund des hohen Gehalts an freiem Calciumoxid in den Schachtofenschlacken wurden in den daraus gewonnenen Eluaten sehr hohe pH-Werte festgestellt. Um die Wirkung einer Erhöhung des pH-Werts von einem potenziellen ökotoxikologischen Effekt differenzieren zu können, wurden die Eluate sowohl in nicht neutralisierter Form, als auch nach Neutralisation mit HCl untersucht. In den gezeigten Abbildungen der Testergebnisse wurden die neutrali-

sierten Testansätze durch den Zusatz pH 7 gekennzeichnet. Um eine Beeinflussung der Testergebnisse durch Schwebstoffe auszuschließen, wurden Mehrfachfiltrationen durchgeführt. Dabei erfolgte die erste Filtration standardmäßig über eine Membranfiltration (Celluloseacetat-Filter, Porenweite 0,45 µm). Die aus den Schachtofenschlacken gewonnenen Eluate wurden zusätzlich über ein Membranfilter aus Cellulose-Mischester (Porenweite 0,22 µm) filtriert.

Limnische Biotestpalette (Salinität von 0-5)


Biotestsystem	Leuchtbakterientest	Grünalgentest	Daphnientest
Testspezies	<i>Vibrio fischeri</i>	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	<i>Daphnia magna</i>
Trophieebene	Destruenten	Primärproduzenten	Konsumenten
Expositionsdauer	30 Minuten	72 Stunden	24 Stunden
Endpunkt	Biolumineszenz	Biomasseproduktion	Immobilisierung
Richtlinien	DIN EN ISO 11348-1-3	DIN 38412 - L33	DIN 38412 - L30

Abb. 1: Für die ökotoxikologische Untersuchung der Eluate verwendete, DIN-standardisierte Testverfahren der limnischen Biotestpalette.

3 Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen

3.1 Eluate aus Natursteinen

Die niedrigen Leitfähigkeiten und die neutralen pH-Werte der Naturstein-Eluate weisen darauf hin, dass nur geringe Stoffmengen aus den feinkörnigen Granulaten eluierten. Keines der aus den untersuchten Natursteinen (Basalt, Diabas, Granodiorit und Grauwacke) gewonnenen Eluate zeigte einen hemmenden Effekt auf die eingesetzten Testorganismen.

Natursteine (1996) fein: Kies 0,2 - 3,2 cm grob: Steine 5 - 15 cm S4-Eluat-Untersuchung			Proben-Nr.	Algen-test		Leucht-bakterien-test		Daphnien - Test, 24 h		Daphnien - Test, 48 h	
				1996	A %	pT	L %	pT	D %	pT	D %
Basalt (Westerwald)											
Basalt	grob	filtriert	23.1.	+11	0	-6	0	0	0	0	0
Basalt	grob	unfiltriert	23.1.	+11	0	-2	0	0	0	nb	nb
Basalt	fein	filtriert	24.1.	-7	0	-9	0	0	0	0	0
Basalt	fein	unfiltriert	24.1.	0	0	-7	0	0	0	0	0
Diabas (Harz)											
Diabas	grob	filtriert	25.1.	+14	0	-7	0	0	0	nb	nb
Diabas	grob	unfiltriert	25.1.	+8	0	-6	0	0	0	nb	nb
Natursteine (2006) Granulat Korngröße < 1mm S4-Eluat-Untersuchung			BfG-Proben-Nr.	Algen-test		Leucht-bakterien-test		Daphnien-Test		pT _{max}	
				A %	pT	L %	pT	D %	pT		
Basalt											
Basalt	LF 78	pH 7,8/8,4	060239	+1	0	+8,4	0	0	0	0	0
Granodiorit											
Granodiorit	LF 56	pH 8,4/9,1	060269	0	0	-14	0	0	0	0	0
Grauwacke											
Grauwacke	LF 124	pH 7,3	060436	+4	0	-7	0	0	0	0	0

Abb. 2: Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen von Eluaten aus Natursteinen

A%: prozentuale Wachstumsänderung im Ansatz mit der höchsten Testgutkonzentration (80%-Testansatz)

L%: prozentuale Änderung der Leuchtintensität im Ansatz mit der höchsten Testgutkonzentration (80%-Testansatz)

D%: prozentualer Anteil der schwimmunfähigen Daphnien nach 24 h / 48 h

Die kleinste Verdünnungsstufe, bei der mindestens 9 von 10 Daphnien ihre Schwimmfähigkeit behalten, bestimmt den pT-Wert.

Nach DIN gelten Wachstumshemmungen von 20% als signifikant.

3.2 Eluate aus Metallhüttenschlacken und aus Schachtofenschlacken

Ebenso wie bei den Naturstein-Eluaten waren auch bei den Eluaten der Metallhüttenschlacken nur geringe Leitfähigkeiten und geringe Erhöhungen der pH-Werte festzustellen.

In den ökotoxikologischen Testungen hemmten die Eluate des Kupferhüttenschlacken-Granulates sowohl das Algenwachstum, als auch die Schwimmfähigkeit der Kleinkrebse in den unverdünnten Testansätzen; nach 24 Stunden waren 40 %, nach 48 Stunden 80 % der Testorganismen immobilisiert. Im akuten Daphnientest und im chronischen Algentest war die erste Verdünnungsstufe, die keinen Hemmeffekt mehr zeigte, 1:2. Der Leuchtbakterientest zeigte keine Hemmeffekte an.

Die Eluate der Schachtofenschlacken zeigten erhöhte Leitfähigkeitswerte (255-754 µS/cm) sowie einen erhöhten pH-Wert (11,9) und wirkten in allen drei angewandten Biotesten stark hemmend. Die neutralisierten Eluate zeigten dagegen im Algen- und Leuchtbakterientest

keine Hemmwirkungen auf. Hemmeffekte wurden dagegen weiterhin im Daphnientest angezeigt. Auffällig war die Zunahme der Hemmwirkung bei Verlängerung der Versuchszeit. Während nach 24 Stunden maximal 40 % der Organismen immobilisiert waren, wurden nach 48 Stunden 90 % der Testorganismen gehemmt. Die zweifach filtrierte Eluate zeigten im Daphnientest nach 24-stündiger Versuchsdauer keine Hemmwirkungen auf. Nach einer verlängerten Versuchszeit von 48 Stunden waren jedoch 70 % der Daphnien immobilisiert.

Metallhüttenschlacken (1996) fein: Kies 0,2 - 3,2 cm grob: Steine 5 - 15 cm S4-Eluat-Untersuchung			Proben-Nr.	Algen-test		Leucht-bakterien-test		Daphnien-Test, 24 h		Daphnien-Test, 48 h	
				A %	pT	L %	pT	D %	pT	D %	pT
Kupferhüttenschlacke											
CUS-Schlacke	grob	filtriert	17.1.	-0	0	-1	0	-90	2	-100	2
CUS-Schlacke	grob	unfiltriert	17.1.	+16	0	0	0	-80	2	-100	2
CUS-Schlacke	fein	filtriert	18.1.	-39	1	-70	2	-100	3	-100	3
CUS-Schlacke	fein	unfiltriert	18.1.	-36	1	-100	3	-100	3	-100	3
Metallhüttenschlacken (2006) Granulat Korngröße < 1 mm S4-Eluat-Untersuchung			BfG-Proben-Nr.	Algen-test		Leucht-bakterientest		Daphnien - Test		pT _{max}	
				A %	pT	L %	pT	D %	pT		
Kupferhüttenschlacke											
CUS-Schlacke	LF 40	pH 7,9/7,7	060214	-28	1	-5	0	-20	1	1	1
CUS-Schlacke	LF 70	pH 7,3	060541	-34	1	-16	0	-40	1	1	1
Eisenhüttenschlacken (2006) Granulat Korngröße < 1mm S4-Eluat-Untersuchung			BfG-Proben-Nr.	Algen-test		Leucht-bakterien-test		Daphnien-Test		pT _{max}	
				A %	pT	L %	pT	D %	pT		
Schachtofenschlacke (SOS)											
SO-Schlacke	LF n.b.	pH 11,9	060213	-60	2	-100	n.b.	-100	2	2	2
SO-Schlacke	LF 358	pH 6,6/8,1	060213	-6	0	-6	0	-40	1	1	1

Abb. 3: Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen von Eluaten aus Kupferhüttenschlacken und Schachtofenschlacken.

A%: prozentuale Wachstumsänderung im Ansatz mit der höchsten Testgutkonzentration (80%-Testansatz)

L%: prozentuale Änderung der Leuchtintensität im Ansatz mit der höchsten Testgutkonzentration (80%-Testansatz)

D%: prozentualer Anteil der schwimmunfähigen Daphnien nach 24 h / 48 h

Die kleinste Verdünnungsstufe, bei der mindestens 9 von 10 Daphnien ihre Schwimmfähigkeit behalten, bestimmt den pT-Wert.

Nach DIN gelten Wachstumshemmungen von 20% als signifikant.

4 Abschätzung der Umweltverträglichkeit von Schlackenbausteinen im Wasserbau

Die Bewertung der Umweltverträglichkeit der Verwendung von Schlackenbausteinen im Wasserbau besitzt eine ökosystemare Dimension, da Stoffübergänge aus den Schlackensteinen in die Wassersäule, in Schwebstoffe sowie Sedimente stattfinden und dadurch Wirkungspfade in Richtung verschiedener Habitats und Organismen(arten) gegeben sind. Die vorgestellten ökotoxikologischen Testergebnisse aus Testverfahren zur Erfassung akuter Wirkungen (Leuchtbakterientest und Daphnientest) sowie dem Algenwachstumshemmtest zur Erfassung einer chronischen adversen Wirkung liefern dabei immissionsbezogene Beiträge. Die Informationslage auf der Immissionsseite sowie auch bei der Abschätzung der Art und Menge der stofflichen Belastung, die von Schlackenbausteinen ausgehen kann, ermöglicht derzeit eine Risikocharakterisierung mit einer unbestimmten Wahrscheinlichkeit des Eintretens eines Schadens. Daraus folgt unter Anwendung gängiger Praxis bei der Klassifizierung von Risikobereichen die Anwendung des Vorsorgeprinzips unter Einbezug von Szenarien, die von der höchsten Belastungs- und Schadenssituation ausgehen (*worst-case*-Szenarien).

Für ein vertieftes Verständnis der Auswirkung einer Verwendung von Schlackenbausteinen im Wasserbau auf Organismen sind weitere Untersuchungen chronischer Wirkungen, auch auf Organismen höherer trophischer Ebenen wie zum Beispiel von Fischen, beziehungsweise von Fisch-Embryonen sowie auch Untersuchungen zur Bestimmung einer möglichen Bioakkumulation in den Organismen und von Nahrungsketteneffekten notwendig. Zur Klärung der mittel- und langfristigen ökologischen Auswirkungen auf abiotische und biotische Ökosystemkompartimente sind durch Mesokosmen- und Freilanduntersuchungen die Datenlage zu erweitern und vertiefende Untersuchungen beispielsweise zum Einfluss des Einbaus von Schlackensteinen auf die Struktur (Artzusammensetzung und Abundanz) sowie die funktionellen Leistungen und die Leistungsfähigkeit benthischer Lebensgemeinschaften erforderlich.

Neben der Wirkungsbetrachtung gehen auf der Emissionsseite Abschätzungen der zu erwartenden Expositionssituation (z. B. aus Elutionsversuchen und Frachtabeschätzungen) in die Risikoabschätzung ein und werden unter Berücksichtigung des Schutzziels einer orts- und fallbezogenen Risikobewertung unterzogen. Dadurch gehen die jeweils betroffenen Gewässertypen (z. B. Kanalstrecken) und deren ökologisches Umfeld in die Bewertung ein. Sofern sich aus der Analyse ein signifikantes Risiko für das betrachtete Schutzziel ergibt, besteht gegebenenfalls die Möglichkeit, das Risiko durch geeignete Minimierungsstrategien bis auf ein akzeptiertes Maß zu reduzieren. Abschließend muss die getroffene Entscheidung im Rahmen einer transparenten Risikokommunikation allen maßgeblichen Akteuren und Betroffenen vermittelt werden, um eine größtmögliche Akzeptanz zu erzielen. In Abb. 4 ist ein mögliches Ablaufschema für eine Gefährdungsabschätzung zur Bewertung der Umweltverträglichkeit einer Verwendung von Schlackenbausteinen im Wasserbau dargestellt.

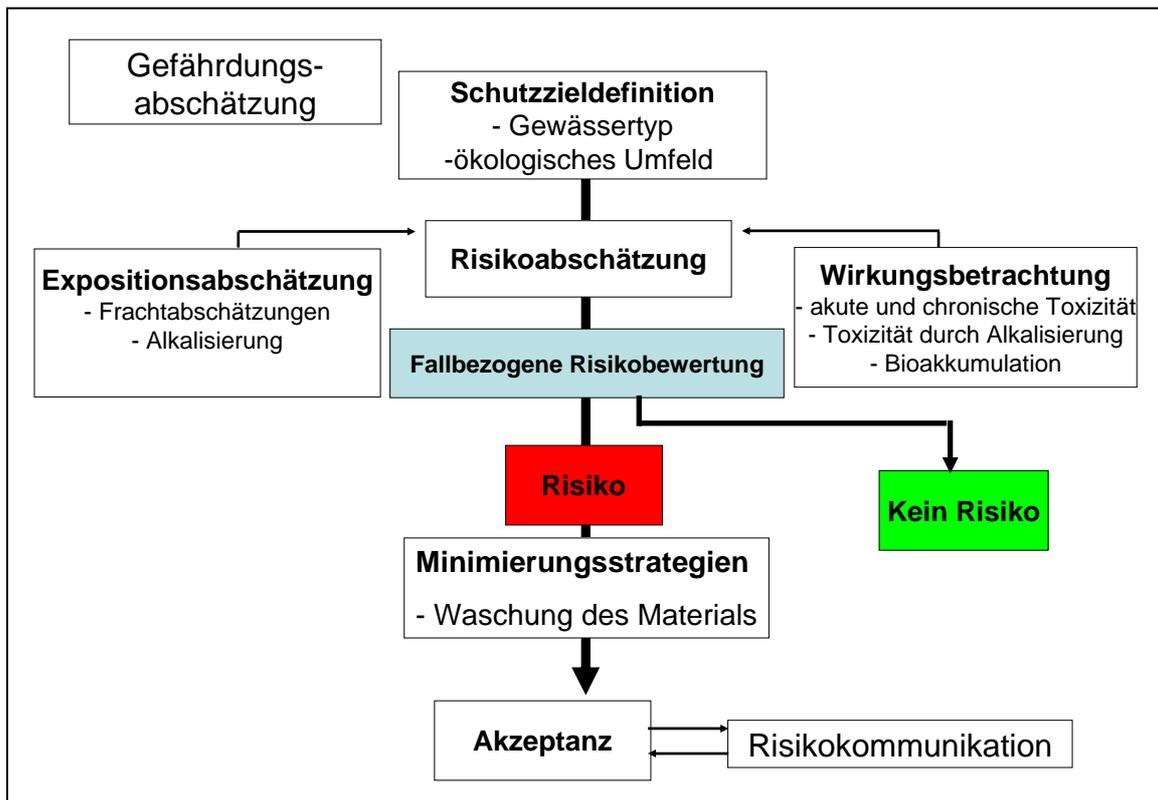


Abb. 4: Konzeptionelles Ablaufschema einer Gefährdungsabschätzung zur Bewertung der Umweltverträglichkeit der Verwendung von Schlackenbausteinen im Wasserbau.

Literatur

BfG-1522 (2008): Müller, A., M. Erhardt, D.-S. Wahrendorf und F. Krebs: Freisetzung prioritärer Schadstoffe aus Wasserbausteinen. Chemische und ökotoxikologische Untersuchungen, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht, 25. Februar 2008

BfG (2007): BfG-Merkblatt „Ökotoxikologische Baggergutuntersuchung“ - Ökotoxikologische Untersuchung von Sedimenten, Eluaten und Porenwässern, Stand: August 2007, http://www.bafg.de/nm_161562/Baggergut/DE/04__Richtlinien/richtlinien__node.html?__nnn=true

DIN 38412 – L30: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L); Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen (L 30); Beuth Verlag Berlin, März 1989

DIN 38412 – L33: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L); Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen (L 33); Beuth Verlag Berlin, März 1991

DIN 38414-4: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4); Beuth Verlag Berlin, Okt. 1984

DIN EN ISO 11348-3: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest) - Teil 3: Verfahren mit gefriergetrockneten Bakterien; Beuth Verlag Berlin, Juli 2008

HABAB-WSV: Handlungsanweisung für den Umgang mit Baggergut im Binnenland. - Bundesanstalt für Gewässerkunde, BfG-1251; Bonn, Koblenz August 2000



Kontakt:

PD Dr. rer. nat. Werner Manz
Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz
Tel.: 0261/ 1306 5375
Fax: 0261/ 1306 5363
E-Mail: manz@bafg.de

Kurzbiographie:

Geboren September 1963

1983 – 1989

Diplomstudiengang Biologie an der TU München,
promotionsbegleitender Studiengang Biotechnologie

1994

Dissertation am Lehrstuhl für Mikrobiologie der TU
München, Forschungsstipendiat am *National Bacterio-
logical Laboratory* in Stockholm

1994 – 2001

Wiss. Mitarbeiter u. Wiss. Assistent an der TU Berlin,
Forschungsaufenthalte am *National Water Research
Institute*, Saskatoon, Canada; Projektleiter in Drittmit-
telprojekten auf dem Gebiet der mikrobiellen Ökologie
aquatischer Systeme, Schwerpunkt Biofilmforschung;
Habilitation an der TU Berlin für das Fach Mikrobielle
Ökologie

seit 2005

Lehrbeauftragter für Ökotoxikologie und Privatdozent
für Allgemeine Mikrobiologie an der Universität Kob-
lenz-Landau

Seit 2002

Leiter des Referates *Biochemie, Ökotoxikologie* der
Bundesanstalt für Gewässerkunde
Arbeitsthemen: Ökotoxikologische Erfassung und Be-
wertung stofflicher Wirkungen in Sedimenten, Bagger-
gut und Wasserbausteinen; Risikoanalyse, -bewertung
und Risikomanagement

Besiedlung von Schlackensteinen und Akkumulation von Schwermetallen in auf Schlacke lebenden Organismen

Jochen H. E. Koop

1 Einleitung

Die Eigenschaften der künstlichen und natürlichen Hartsubstrate, die in Bundeswasserstraßen in verschiedener Form als Wasserbaustein verwendet und vorgefunden werden, befinden sich in enger Wechselbeziehung mit den auf, zwischen oder in der Nähe dieser Steine lebenden Wassertieren. Diese Wechselbeziehung kann im Wesentlichen durch folgende tierökologisch relevanten Merkmale charakterisiert werden:

1. Die Größe der dem Tier angebotenen besiedelbaren Oberflächen, die Oberflächencharakteristik (Rauhigkeit, Welligkeit) und die chemischen und physikalischen Oberflächeneigenschaften sind wesentliche Faktoren, die die qualitative (Anzahl der Arten und Individuen pro m²) und die quantitative Besiedlung (artspezifische Biomasse pro m²) dieser Materialien beeinflussen.
2. Die aus den Schlackematerialien eluierbaren (Schlacke bürtigen) anorganischen und organischen Stoffe können ebenfalls mit den Wassertieren in Wechselwirkung treten und sich je nach Ernährungsweise und Lebensweise der betroffenen Art im Körper und im Gewebe der Wassertiere und insgesamt in den Populationen anreichern (Akkumulation).
3. In Wassertieren, insbesondere dem Makrozoobenthos (MZB), angereicherte Schlacke bürtige Stoffe könnten a) die Gesundheit und Fitness der Organismen reduzieren und b) sich in der Nahrungskette von wirbellosen Tieren, über Fische und Vögel letztendlich auch bis zum Menschen als letztem Glied der Nahrungskette anreichern.

In den 1990er-Jahren wurden vom Referat Tierökologie der Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG) Untersuchungen zum Einfluss von Schlacken, insbesondere auch von Kupferhütten-schlacken (CUS), auf das Vorkommen von Makrozoobenthos-Tieren (Anzahl der Taxa und Abundanz) auf Schlackensteinen in Bundeswasserstraßen durchgeführt. Eine Übersicht über diese Ergebnisse sind TITTIZER (1997), TITTIZER & RÜTTEN (1997) zu entnehmen. Die Untersuchungen wurden zum Teil in industrienahen Publikationsorganen veröffentlicht (TITTIZER 1997). Die Untersuchungen dazu ergaben, dass die Gesamtzahl der Arten (Taxa) und die Individuendichten (Abundanzen) auf Schlackensteinen sich nicht signifikant von der Besiedlung auf den im Wasserbau verwendeten natürlichen Wasserbausteinen (Basalt, Grauwacke) unterscheiden. Ein Vergleich mit anderen natürlichen Hartsubstraten wurde nicht durchgeführt. Eine weitere wichtige Kenngröße zur Bewertung der Besiedlung auf unter-

schiedlichen Hartsubstraten ist die Besiedlungsstruktur. Hier wird geprüft, ob nicht nur die Anzahl der Arten auf verschiedenen Materialien vergleichbar ist, sondern auch ob die Zusammensetzung und die Anteile der verschiedenen Arten an der Gesamtartenzahl vergleichbar sind, also nicht etwa nur ökologisch höherwertige Arten gegen ökologisch geringwertige Arten ausgetauscht wurden, dabei die Gesamtzahl der Arten aber gleich geblieben ist. Dies wurde dann in den Jahren 1996 bis 1998 in weiteren Untersuchungen nachgeholt und darüber hinaus die mögliche Anreicherung von Schlacke bürftigen Schwermetallen in Tieren, die auf und an Schlackesteinen leben, betrachtet. Zahlreiche Ergebnisse und Analysen dieser Untersuchungen liegen vor. Die Arbeiten wurden allerdings 1998 ohne aus heutiger Sicht erkennbaren Grund abgebrochen und nicht zu Ende geführt. Es existieren Datenlücken. Ein Bericht über die Ergebnisse zur Akkumulation und deren Bewertung liegt bisher nicht vor.

Der Aspekt der Anreicherung (Bioakkumulation) von Schwermetallen in den besiedelnden Tieren wurde bisher nicht ausreichend untersucht, darf aber nach Stand der Wissenschaft für die Beurteilung der Umweltauswirkungen der Schlacken nicht unberücksichtigt bleiben. Aus aktuellem Anlass und als Hintergrund-Bericht wurden hier die noch vorhandenen Ergebnisse dieser Untersuchung zum Thema Akkumulation nach Aktenlage (BfG-1582) zusammengefasst. Grundlage der Zusammenfassung waren die in der BfG noch vorhandenen Versuchs- und Ergebnis-Protokolle, Abbildungen (Excel-Worksheets) und ersten Auswertungen dieser Untersuchung.

Da insbesondere Untersuchungen zur möglichen Akkumulation von Schlacke bürftigen Stoffen in Makrozoobenthosorganismen fehlen, hat dieser Bericht zum Ziel, die vorläufigen Ergebnisse der 1996-1998 durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss von Schlackensteinen (NA-Schlacke und LD-Schlacke) auf die Akkumulation von Schwermetallen in Makrozoobenthosorganismen zusammenzufassen und darzulegen. Ziel ist es anhand dieser Ergebnisse zu klären, inwieweit es bereits aussagefähige und belastbare Ergebnisse zur Akkumulation Schlacke bürftiger Stoffe gibt und welcher Untersuchungsaufwand noch zu leisten wäre, damit dieser Fragenkomplex abschließend bewertet werden kann.

2 Material und Methoden

1996 bis 1998 wurden am Rhein zugewendeten Ufer der Insel Niederwerth (Rhein-km 596, linkes Ufer) zwei Versuchsfelder angelegt (BfG-1359). Ein Versuchsfeld bestand pro Korngröße aus jeweils 4 Körben mit 40 kg Basalt, LD-Schlacke, NA-Schlacke und Mansfelder Schlacke (50-150 mm). Zur Ermittlung der Wiederbesiedlung und der Akkumulation von Schwermetallen im Körper bzw. im Gewebe der Makrozoobenthosorganismen wurde nach 3, 6, 13 und 29 Monaten in jedem Versuchsfeld jeweils 1 Korb mit den exponierten Hartsubstraten entnommen und die Besiedlung untersucht. Die in der vergleichenden Untersuchung verwendeten Wasserbausteine bzw. Schlackensteine und ihre Herkunft sind in Tabelle 1 aufgeführt. Ausgewertete Ergebnisse zur Besiedlung (Individuen- und Artenzahl) liegen nur für die getesteten Steine der Klasse 0 (50-150 mm) vor (BfG-1359). Das Versuchsdesign sah darüber hinaus vor, dass zu jedem Entnahmezeitpunkt in Exemplaren der auf diesen Steinen gefundenen Makrozoobenthosarten die Konzentration von Schwermetallen im Körper bzw. im Gewebe der Tiere bestimmt wird. Ebenso sollte Aufwuchs (Biofilm: benthische Algen, Bakterien und Pilze) von den exponierten Substraten gewonnen werden, um darin ebenfalls den Gehalt an Schwermetallen zu messen. Zur Schwermetallbelastung der Tiere und des

Biofilms liegen allerdings nur Ergebnisse nach 3-monatiger Exposition der Steine vor. Für die Probenahmen nach 6, 13 und 29 Monaten liegen nur die Ergebnisse der Untersuchung der MZB-Besiedlung vor, aber keine Messungen zum Schwermetallgehalt der MZB-Organismen oder des Aufwuchses.

Tabelle 1

Für die Untersuchung verwendete Hartsubstrate bzw. Schlackensteine

Typ	Herkunft	Kurz- Bezeichnung	Körnung	Vorbehand- lung
Kupferhüttenschlacke	Norddeutsche Affinerie	NA/CUS	kiesig (5-50mm) oder Wasserbausteine KL 0 (50-150 mm)	ab Werk gewaschen oder ungewaschen
	Mansfelder Schlacke (Ostharz)	MAN/CUS		
Stahlwerksschlacke (SWS) LD-Verfahren	Hösch, Dillinger Hütte	LD-Schlacke (LDS)		
Basalt (Kontrolle)	Basalt AG Linz	BA		

Für die Untersuchung ausgewählte Tierarten:

Die Besiedlung der exponierten Hartsubstrate erfolgte im Wesentlichen aus der organismischen Drift von stromaufwärts gelegenen Bereichen. Im ersten Jahr der Exponierung nahm die Artenzahl stetig zu (BfG-1359). Als typische Vertreter des Makrozoobenthos des Rheins wurden aus jedem Korb jeweils von folgenden Arten Proben (Tiere) zur Bestimmung der Schwermetallgehalte im Körper bzw. im Gewebe der Tiere entnommen. Crustacea (Amphipoda): *Dikerogammarus villosus* (Höckerflohkrebs), Gastropoda: *Bithynia tentaculata*, Bivalvia: *Corbicula fluminea* (Körbchenmuschel) und *Dreissena polymorpha* (Dreikantmuschel). Pro beprobtem Substratkorb wurden mindestens 1, maximal 3 Tiere pro Art entnommen und im Herkunftswasser (Rhein) unverzüglich in das Labor der BfG transportiert.

Aufschluss und Analyse der Tierproben:

Nach Entnahme (ganze Tiere) wurden die Schalen der Muscheln (*C. fluminea* und *D. polymorpha*) noch vor dem Einfrieren geöffnet und das gesamte Muschelgewebe (Weichkörper) entnommen, gewogen und bei -20°C eingefroren. Von den anderen beprobten Arten (*D. villosus* und *B. tentaculata*) wurden vollständige Individuen eingefroren (-20°C). Der Aufwuchs wurde durch Abbürsten von einem oder mehreren exponierten Steinen entnommen und mit Hilfe von Reinstwasser von der Bürste in ein Probengefäß gespült und darin anschließend eingefroren. Sowohl die Muschelweichkörper als auch die Ganztier- und die Aufwuchsproben wurden dann im Chemielabor der BfG gefriergetrocknet (12 h). Die gefriergetrockneten Proben wurden in einem Mikrowellenaufschluss (Firma INTC) unter Zugabe von 1,5 ml HNO₃ (65%, suprapur) und 4,5 ml HCl (30%, suprapur) pro Probe aufgeschlossen. Die Analyse der Schwermetalle in den aufgeschlossenen Proben erfolgte mit Hilfe einer AAS mit Grafitrohrfen (nach BERTSCH 1997).

3 Ergebnisse

In den Abbildungen 1 und 2 (s. S. 68f.) sind die in der BfG vorliegenden Untersuchungsergebnisse (BfG-1582) aus den Jahren 1996 bis 1998 dargestellt. Da die Untersuchungen nicht zu Ende geführt wurden (s. o.), liegen zur Akkumulation von Schwermetallen nur die Ergebnisse nach 3-monatiger Exposition im Rhein (km 596, linkes Ufer, Niederwerth) vor, und zwar nur für die NA-Schlacke und die LD-Schlacke sowie zum Basalt als Kontrolle. Messungen zur MAN-Schlacke sind nicht vorhanden. Im Gegensatz dazu wurde die Besiedlung der im Rhein exponierten Wasserbausteine aus NA- und LD-Schlacke zusätzlich auch nach 6, 13 und 29 Monaten untersucht. Die Besiedlung aller exponierten Materialien war erst nach 12 Monaten vollständig abgeschlossen. Trotzdem zeigten die getesteten Schlackensteine (u. a. NA- und LD-Schlacke) auch bereits nach 3 Monaten eine qualitativ und quantitativ ähnliche Besiedlung wie die zur Kontrolle exponierten Basalt-Wasserbausteine. Makrozoobenthosorganismen, die an der Wiederbesiedlung der getesteten Schlackenmaterialien beteiligt waren und für den Rhein typisch und Aspekt bildend sind, akkumulierten im Vergleich zur Kontrolle bereits nach dem dritten Monat (je nach Material, Korngröße und Vorbehandlung) zum Teil erhebliche Mengen an Schwermetallen in ihren Körpern (Abb. 1 und 2). Im Einzelnen wurden Individuen folgender Arten nach 3-monatiger Exposition im Rhein von NA- und LD-Schlackesteinen gesammelt:

- > der Höckerflohkrebs, *Dikerogammarus villosus*,
Ernährungstyp: omnivor, Räuber und Zerkleinerer
- > die Schnauzenschnecke, *Bithynia tentaculata*,
Ernährungstyp: Weidegänger
- > die Dreikantmuschel, *Dreissena polymorpha*,
Ernährungstyp: Filtrierer
- > die Körbchenmuschel, *Corbicula fluminea*,
Ernährungstyp: Filtrierer

Die Ergebnisse von Untersuchungen der BfG zur Mobilisierbarkeit von Elementen aus Schlacken in die wässrige Phase liegen als BfG-Bericht (BfG-1522) vor. Auf dem gegenwärtigen Stand der dort aufgezeigten Kenntnis gelangt nachweislich Pb, Cu, Zn und As aus Kupferschlacke (z. B. NA-Schlacke) in die Wasserphase und die Kontaktsedimente, die Abgabe weiterer Metalle z. B. von Cr, Cd und Ni ist wahrscheinlich. Die Mobilisierung von Stoffen aus der festen Phase ist dabei u. a. von der Korngröße der Probe abhängig. Kleine Korngrößen zeigen eine oft höhere Mobilisierbarkeit. Bei Stahlwerksschlacken (LDS und EOS) zählen ebenfalls Blei und Kupfer zu den mobilisierbaren Stoffen. Ni, Cr, Co und Cd werden in geringerem Umfang mobilisiert. Vergleicht man die Mobilisierung von Schwermetallen aus NA-Schlacken (CUS) und LD-Schlacken (SWS) mit den Schwermetallen, die sich im Körper der Tiere anreichern, die auf diesen Schlackensteinen aufgesammelt wurden, liegen folgende Schlussfolgerungen nahe:

- > Die Stoffe, die nachweislich aus entsprechenden Schlackensteinen mobilisiert werden können, akkumulieren auch in den auf den Schlackesteinen lebenden Tieren.

- > Für die untersuchte NA-Schlacke (CUS) gehören dazu Cu, Pb, Cr, Cd, Ni. Für eine Akkumulation von Zn in Makrozoobenthosorganismen auf NA-Schlacken gibt es keine Hinweise.
- > Für die untersuchte LD-Schlacke (SWS) muss davon ausgegangen werden, dass Cu und Cr, in geringerem Umfang aber auch Pb und Ni (Für eine mögliche Akkumulation von Aluminium liegen bisher keine Untersuchungen vor.) beteiligt sind.
- > Das Ausmaß der Akkumulation ist anscheinend in Tieren, die auf kiesigen NA- und LD-Schlackekorngrößen gefunden werden am höchsten.
- > Die vorgestellten Ergebnisse weisen bereits im Aufwuchs (Biofilm: Bakterien, Pilze, Algen), einer Hauptnahrungsquelle für viele Makrozoobenthosorganismen (Weidegänger, Filtrierer), eine deutliche Akkumulation der genannten Schwermetalle auf. Dieser Befund deutet darauf hin, dass über die Stoffwechselaktivität in den Biofilmen vermutlich auch eine weitere Aktivierung der aus den Schlackensteinen mobilisierbaren Stoffe und deren Einschleusung in die Nahrungskette (*bottom-up*) möglich ist.

NA-Schlacke und Akkumulation von Schwermetallen in Makrozoobenthosorganismen

Abbildung 1 fasst die Ergebnisse zur Akkumulation von Kupfer, Blei, Chrom, Cadmium, Nickel und Zink im Körper der ausgewählten Makrozoobenthosorganismen auf NA-Schlackensteinen zusammen:

Abb. 1A: Kupfer/Cu

Alle untersuchten Tiere zeigen auf NA-Schlackensteinen eine erhebliche Akkumulation von Cu im Körper. Höckerflohkrebse die auf NA-Schlackensteinen mit Korngrößen von 5-50 mm gesammelt wurden, zeigen gegenüber den Kontrolltieren eine um den Faktor 4,4 (gewaschen) bzw. 9,3 (ungewaschen) erhöhte Kupferkonzentration im Körper. In Tieren, die auf NA-Schlackensteinen der Klasse 0 gesammelt wurden, ist der Cu-Gehalt doppelt so hoch wie in den Kontrolltieren. Eine besonders hohe Akkumulation von Kupfer wurde bei der Schnauzenschnecke *Bithynia tentaculata* festgestellt, einem Weidegänger, der den die Steine überziehenden Biorasen abweidet. Hier weisen die Tiere von NA-Schlackensteinen insgesamt eine 100 bis 150fach höhere Cu-Konzentration auf als die Kontrolltiere. Die Dreikantmuschel (*Dreissena polymorpha*) und die Körbchenmuschel (*Corbicula fluminea*) zeigen als Filtrierer eine um den Faktor 3 bis 12 gegenüber der Kontrolle erhöhte Akkumulation von Cu. Besonders erhöht ist die Cu-Akkumulation in allen untersuchten Arten, wenn diese auf kleinen Korngrößen (5-50mm) gefunden wurden. Das könnte mit den hohen Cu-Konzentrationen im benthischen Aufwuchs (Biorasen: Algen, Pilze, Bakterien), insbesondere auf kiesigen Substraten, zusammenhängen. Hier wurden gegenüber der Kontrolle bis zu 14,4fach höhere Cu-Konzentrationen gemessen. Der Biorasen ist eine wichtige Nahrungsquelle für benthische Organismen.

Abb. 1B: Blei/Pb

Auch Pb reichert sich im Aufwuchs auf den Oberflächen der NA-Schlacke an. Im Aufwuchs auf den untersuchten kiesigen Korngrößen wurden Pb-Konzentrationen gemessen, die bis zu 34fach über den Kontrollen liegen. Die Akkumulation in den untersuchten Tieren ist ebenfalls besonders auf den kiesigen Schlackenmaterialien (ungewaschen und gewaschen) erhöht.

Die Werte liegen hier für *Dikerogammarus villosus* um das 65 bis 160fache, für *Bithynia tentaculata* um bis zu beinahe 500fach und für *Dreissena polymorpha* bis zu 50fach über den Konzentrationen in den Kontrolltieren. Während in der Körbchenmuschel auf NA-Schlackensteinen weder auf kleinen noch auf großen Korngrößen, erhöhte Pb-Konzentrationen im Körper der Tiere gefunden wurden.

Abb. 1C: Chrom/Cr

Individuen des Höckerflohkrebses, die auf kiesiger NA-Schlacke gefunden wurden, wiesen gegenüber den Kontrolltieren einen 9-11fach erhöhten Chromgehalt im Tierkörper auf. In Tieren von NA-Schlackensteinen der Klasse 0 wurde dagegen nur eine 2-4fach erhöhte Chromkonzentration gemessen. Trotz insgesamt vergleichsweise geringer Chromgehalte in Individuen der Schnauzenschnecke wurden in allen untersuchten Tieren Chromgehalte gemessen, die bis um das 20fache gegenüber den Chromgehalten in Kontrolltieren erhöht waren. In der Dreikantmuschel wurde bis zu 3fach erhöhter Gehalt im Tierkörper gemessen. Im Aufwuchs war der Chromgehalt durchschnittlich um das 3fache gegenüber der Kontrolle erhöht. Dagegen zeigten die Vertreter der Körbchenmuschel wiederum keine Akkumulation von Chrom im Weichkörper.

Abb. 1D: Cadmium/Cd

Höckerflohkrebse, die auf NA-Schlackenkies aufgesammelt wurden, wiesen eine gegenüber der Kontrolle um bis zu 130fach erhöhte Cadmiumkonzentration im Körper auf. Die Cd-Konzentration im Körper war in Tieren auf NA-Schlackensteinen Klasse 0 um den Faktor 20 erhöht. In Schnauzenschnecken wurden um den Faktor 40 höhere Cd-Gehalte gemessen als in Kontrolltieren. Die Dreikantmuschel zeigte, wenn sie auf NA-Schlackenkies aufgewachsen war, nur eine geringe, etwa 2,6fach erhöhte Cd-Konzentration im Körper. Auf NA-Schlackensteinen der Korngröße 50-150 mm konnte im vorliegenden Versuch keine nennenswerte Akkumulation von Cadmium gemessen werden. Laut der vorliegenden Ergebnisse waren die Cd-Gehalte in Körbchenmuscheln bis zum 5,5fachen gegenüber der Kontrolle erhöht. Auf NA-Schlackenkies wurde im Aufwuchs eine 3-4fach erhöhte Anreicherung von Cadmium gemessen, während im Aufwuchs von NA-Schlackensteinen der Klasse 0 keine Cd-Akkumulation nachgewiesen werden konnte.

Abb. 1E: Nickel/Ni

Individuen des Höckerflohkrebses, die auf kiesiger NA-Schlacke aufgesammelt wurden, wiesen eine gegenüber Kontrolltieren um 4-7fach höhere Ni-Konzentration auf. In Tieren der Schnauzenschnecke und der Körbchenmuschel wurde auf allen getesteten NA-Schlackematerialien eine um maximal 6-7fach (*Bithynia tentaculata*) bzw. das 9fache (*Corbicula fluminea*) erhöhte Ni-Konzentration gemessen. Bereits im Aufwuchs/Biorasen war die Ni-Konzentration, bei allen getesteten Schlackematerialien um das 11fache gegenüber der Kontrolle erhöht.

Abb. 1F: Zink/Zn

Eine Akkumulation von Zink um das 4,5fache der Kontrolle konnte nur in Individuen des Höckerflohkrebses gemessen werden, die auf ungewaschenen NA-Schlackensteinen mit der Korngröße 5-50 mm angetroffen wurden. Darüber hinaus zeigten weder die untersuchten Individuen der Schnauzenschnecke, der Dreikantmuschel, noch die der Körbchenmuschel eine gegenüber der Kontrolle erhöhte Zn-Akkumulation.

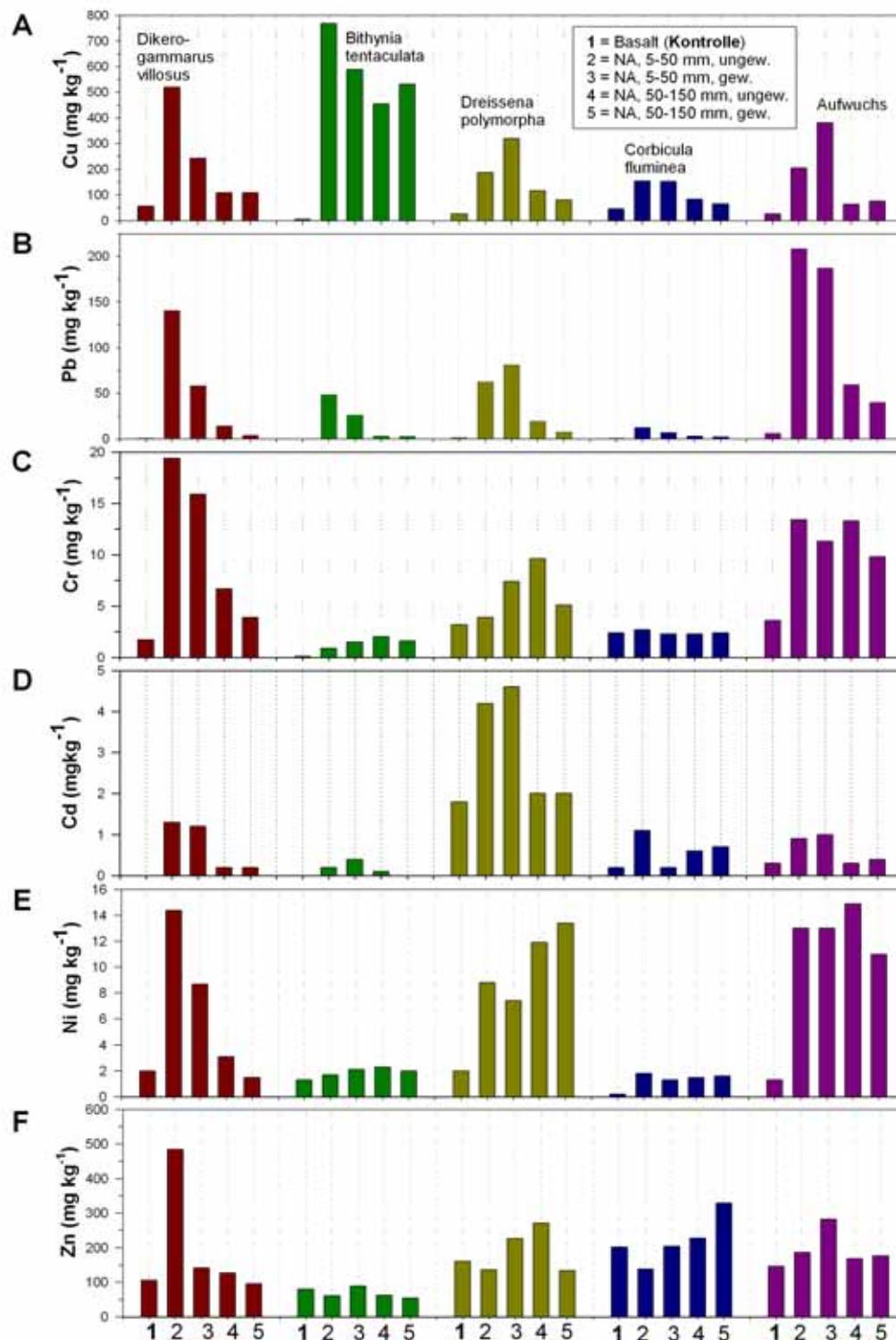


Abb. 1: Akkumulation von Schwermetallen

(von oben nach unten: A = Kupfer/Cu, B = Blei/Pb, C = Chrom/Cr, D = Cadmium/Cd, E = Nickel/Ni, F = Zink/Zn) im Körper von Makrozoobenthosorganismen (von links nach rechts: rot = *Dikergammarus villosus*, grün = *Bithynia tentaculata*, gelb-grün = *Dreissena polymorpha*, blau = *Corbicula fluminea*, violett = Aufwuchs/Biorasen), die nach 3 Monaten Exposition von Wasserbausteinen im Rhein (km 596, 1= Basalt/Kontrolle, 2= NA-Schlacke/5-50 mm/ungewaschen, 3= NA-Schlacke/5-50 mm/gewaschen, 4= NA-Schlacke/50-150 mm/ungewaschen, 5=NA-Schlacke/50-150 mm/gewaschen) auf den exponierten NA-Schlackensteinen und Basalt aufgesammelt wurden.

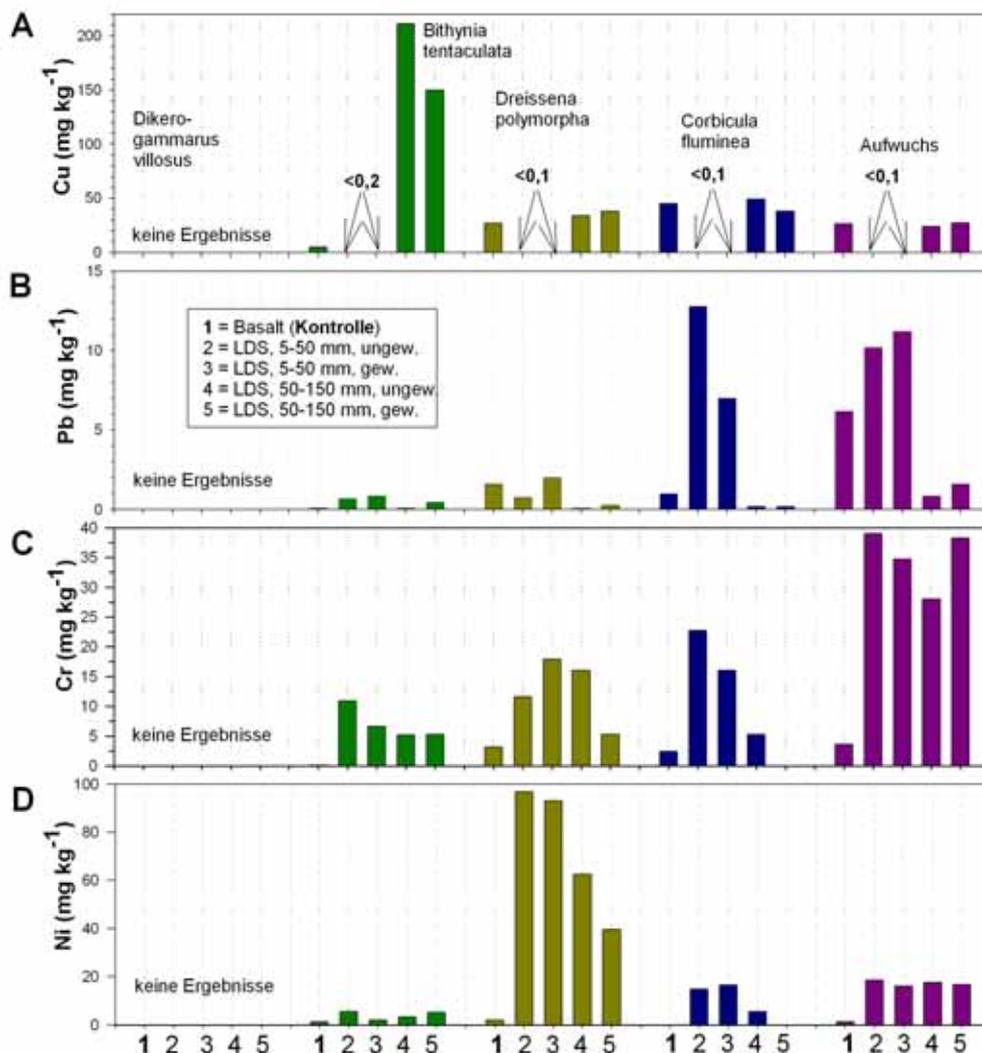


Abb. 2: Akkumulation von Schwermetallen

(von oben nach unten: A = Kupfer/Cu, B = Blei/Pb, C = Chrom/Cr, D = Nickel/Ni) im Körper von Makrozoobenthosorganismen (von links nach rechts: grün= *Bithynia tentaculata*, gelb-grün= *Dreissena polymorpha*, blau= *Corbicula fluminea*, violett= Aufwuchs/Biorasen), die nach 3 Monaten Exposition von Wasserbausteinen im Rhein (km 596, 1= Basalt/Kontrolle, 2= LD-Schlacke/LDS/5-50 mm/ungewaschen, 3= LD-Schlacke/LDS/5-50 mm/gewaschen, 4= LD-Schlacke/LDS/50-150 mm/ungewaschen, 5= LD-Schlacke/LDS/50-150 mm/gewaschen) auf den exponierten **LD-Schlacken**steinen und Basalt aufgesammelt wurden. (Für *Dikergammarus villosus* liegen keine Messungen vor.)

LD-Schlacke und Akkumulation von Schwermetallen in Makrozoobenthos-Organismen

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse zur Akkumulation von Kupfer, Blei, Chrom, und Nickel im Körper von ausgewählten Makrozoobenthosorganismen auf LD-Schlackensteinen. Für den Höckerflohkrebs *Dikergammarus villosus* ließen sich leider keine protokollierten Messungen aus der Exposition mehr finden.

Abb. 2A: Kupfer/Cu

Es fällt auf, dass die Ergebnisse aller Kupferanalysen in Tieren und im Aufwuchs, die auf kiesigen LD-Schlackensteinen (5-50 mm) aufgesammelt wurden, unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Grundsätzlich würde es Sinn machen, dass bei sehr geringer Konzentration von Cu im Aufwuchs auch in den Tieren, die sich von diesem Aufwuchs ernähren, nur sehr geringe Mengen im Tierkörper anfinden. Die Originale der Messprotokolle (Rohdaten) zu dieser Analyse sind leider nicht mehr vorhanden. Daher kann nicht mehr überprüft werden, ob hier eventuell auch ein Messfehler aufgetreten ist, insbesondere da hier auch die Kontrollwerte deutlich höher lagen und gut messbar waren. Aus diesem Grund bleiben in dieser Zusammenfassung diese Ergebnisse unberücksichtigt bzw. werden nicht bewertet. Eine Wiederholung des Versuchs könnte hier Klarheit schaffen.

Abb. 3B-D

Auch die Tiere und die Biofilme auf den LD-Schlacken scheinen Blei, Chrom und Nickel im Vergleich zu den Kontrollen auf Basalt in erheblichem Maße zu akkumulieren. Überraschend aber ist die Akkumulation von Blei und Chrom in den Körbchenmuscheln, die auf der NA-Schlacke für diese Metalle keine erhöhten Konzentrationen aufwiesen.

4 Diskussion und Bewertung der Ergebnisse

Die hier zusammengefassten Ergebnisse geben sehr deutliche Hinweise darauf, dass auf NA- und LD-Schlacke aufwachsende Makrozoobenthosorganismen in hohem Maße Schlackebürtige Stoffe akkumulieren können. Die dieser Zusammenfassung zugrunde liegende Versuchsreihe wurde nicht zu Ende geführt, oft bilden nur Einzelmessungen die Grundlage. Daher lässt sich das tatsächliche Ausmaß der Akkumulation von unterschiedlichen Schwermetallen in Makrozoobenthosorganismen erst dann endgültig bilanzieren und statistisch absichern, wenn diese oder eine ähnliche Versuchsreihe zu Ende geführt wird. Trotzdem sprechen die bisher vorliegenden Ergebnisse bereits eine deutliche Sprache. Eine Akkumulation von Schwermetallen wurde nicht nur in Vertretern einer einzigen Art gemessen. Vielmehr zeigten in der Regel alle vier untersuchten Vertreter des MZB auf NA-Schlacke (CUS) gleichzeitig und parallel eine Akkumulation von Kupfer, Blei, Chrom und Nickel an. Lediglich eine Zink-Akkumulation wurde bisher nicht gefunden. Dieses Ergebnis kann daher nicht rein zufällig zustande gekommen sein. Dafür spricht ebenfalls, dass auch im Aufwuchs/Biorasen auf CUS regelmäßig eine Anreicherung dieser Stoffe gemessen wurde. Die besondere Qualität der hier zusammengefassten experimentellen Ergebnisse wird dadurch unterstützt, dass alle Akkumulationen in Tieren auf Schlackensteinen mit Referenztieren auf Basaltsteinen verglichen werden können, die in gleicher Weise und parallel zu den Körben mit Schlackensteinen im Rhein als Kontrolle exponiert wurden. Tiere auf exponierten Schlackensteinen und auf exponierten Basaltsteinen waren somit der gleichen biotischen und abiotischen Umwelt ausgesetzt. Durch den Vergleich mit der Kontrolle kann der kausale Zusammenhang zu Wirkung der Art und des Typs des getesteten Schlackensteins hergestellt werden. So deuten die Ergebnisse anderer Arbeiten, die sich mit der Anreicherung von Schwermetallen aus Schlackenbausteinen in höheren Organismen wie beispielsweise Muscheln befassten (z. B. DAMM-BÖCKER & MICHAELIS 2005, MICHAELIS 2006) ebenfalls auf erhöhte Konzentrationen von Schwermetallen (Cu, Pb) in den untersuchten Organismen hin. Da in diesen Arbeiten

aber eine Kontrolle fehlte, ist es methodisch schwer abzutrennen, zu welchem Anteil die nachgewiesenen Schwermetalle originär von den Schlackensteinen herrühren, und welcher Anteil auf Hintergrundbelastungen in den untersuchten Gewässern zurückzuführen ist. Das ist bei den vorliegenden Untersuchungsergebnissen anders. Vor einer abschließenden Beurteilung der Umweltauswirkung „Bioakkumulation“ sind weitere diesbezügliche systematische Untersuchungen notwendig. Dazu leistet die im vorliegenden Bericht durchgeführte Zusammenfassung der bisher in der BfG vorliegenden Ergebnisse einen wichtigen Beitrag. In anderen Arbeiten, die auf eine erhöhte Bioakkumulation von Schwermetallen aus Schlackensteinen hinweisen, sind ebenfalls Korrelationen zu erhöhten Schwermetallwerten in den Sedimenten aufgezeigt worden (MICHAELIS et al. 2000).

Entgiftung und Bioverfügbarkeit von Schwermetallen in Mollusken

Die Bioverfügbarkeit und der Stoffwechsel von Metallen in Mollusken sind trotz hoher Variabilität von grundlegenden Mechanismen geprägt. Einerseits werden viele Metalle wie Kupfer und Zink als Spurenelemente z. B. für Enzyme und Atmungspigmente benötigt, andererseits sind sie bereits in relativ geringen Dosen toxisch. Deshalb haben sich bestimmte Stoffwechselwege zur Aufnahme und gegebenenfalls Entgiftung herausgebildet. Die Aufnahme der Metalle erfolgt nicht nur über die Nahrung (Magen, Verdauungszellen), sondern auch über die Kiemen bzw. die zum Außenmedium abschließenden Epithelien (BROUGH & WHITE 1990, MARIGOMEZ 1990a). Unabhängig davon, ob die Metalle in aktive Zentren von Proteinen, Enzymen oder Atmungspigmenten eingebaut werden sollen oder aber unschädlich gemacht werden müssen, müssen sie zunächst dem primären Zellstoffwechsel entzogen und in eine Transportform überführt werden. Dies erfolgt i. d. R. durch die Bindung an oder die Komplexierung in große Proteine (MASON et al. 1984). Die bekannteste und am weitesten verbreitete Familie unter ihnen sind die Metallothioneine, die aufgrund ihres hohen Cysteinteils zahlreiche Metallionen über Schwefelbrücken binden können, besonders Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} und Zn^{2+} (BEBIANNI & LANGSTON 1998). Metallothioneine kommen bei Mollusken im Cytosol fast aller Gewebe vor (TAYLOR 1995, MARIGOMEZ et al. 2002). Im beladenen Zustand können sie in Lysosomen überführt werden, um die Metalle dem Zellstoffwechsel zu entziehen. Anschließend verlassen die Metall beladenen Lysosomen per Exocytose die primär aufnehmenden Zellen basalwärts und werden entweder von Phagozyten („Fresszellen“) oder von Hämocyten aufgenommen (MASON et al. 1984) und wiederum in Lysosomen transportiert. Beide Zelltypen sind mobil und somit in der Lage die Metalle ihrem Bestimmungsort zuzuführen. Alternativ kann der Transport auch an große Proteine gebunden, z. B. an Atmungspigmenten oder an Metallothioneinen, in der Hämolymphe erfolgen. Die spätere Eliminierung der Metalle findet über drei sich ergänzende Wege statt (MARIGOMEZ et al. 2002):

1. Über den Urin: In der Niere und dort in Nephrozyten werden die gebundenen Metalle oftmals stark konzentriert und als sogenannte *Excretory concretions* (mineralisierten Ablagerungen) mit dem Urin ausgeschieden.
2. Über den Fäzes: Mit den Lysosomen der Verdauungszellen der Mitteldarmdrüse werden die Metalle in den Darm sezerniert und dem Fäzes zugeführt.
3. Nach Diapedesis, also der Abspaltung ganzer oder halbverdauter Zellen (Hämocyten, *Pore Cells*) in die Ausscheidungswege mit dem Urin oder Fäzes.

Neben der Eliminierung der Metalle kann es auch zu Ablagerungen und somit Akkumulationen im eigentlichen Sinne kommen, nämlich im Bindegewebe (Mantel, Magen, Darm, Mitteldarmdrüse und Fuß: MARIGOMEZ et al. 1990b, 1990c; SOTO et al. 1996) oder sogar extrazellulär als mineralisierte Granula im Interstitium (BROUGH & WHITE 1990). Tabelle 2 fasst die möglichen Wege der Entgiftung kurz zusammen. Tiere die ein effektives Entgiftungssystem für Schwermetalle besitzen, wie z. B. die Strandschnecke *Littorina littorea* (MARIGOMEZ et al. 2002), eignen sich daher nicht zum Nachweis einer Bioakkumulation. Grundsätzlich müssen die Tierarten untersucht werden, die wesentlichen Anteil an den Lebensgemeinschaften in unseren Fließgewässerökosystemen und Bundeswasserstraßen haben.

Tabelle 2

Wege der Mobilisierung und Entgiftung von Metallen bei Mollusken

Aufnahme	Kiemen, Verdauungstrakt, Epithel	Meist durch Endocytose oder über Ionenkanäle
Komplexierung und Mobilisierung	Metallothioneine, HMWP (<i>high molecular weight proteins</i>)	Cytosolisch, anschließend in Vakuolen / Lysosomen
1. „Zwischenlager“	v. a. Lysosomen der Verdauungszellen (Mitteldarmdrüse) bzw. Epithelzellen (Kiemen/Mantel)	
2. „Zwischenlager“ und Transport zu den Entgiftungsorganen (v. a. Niere und Darm)	Mitteldarmdrüse: Abgabe ans Lumen der Tubuli (Exocytose)	Transport in Lysosomen der <i>Pore Cells</i> (Phagozyten)
	Abgabe in die Hämolymphe (Exocytose)	Atmungspigmente (z. B. Hämocyanin) oder in Lysosomen der Hämocyten
Eliminierung	Nieren	Nephrocyten (endocytose) <i>excretory concretions</i> , Urin Diapedesis: Abstoßung ganzer Zellen oder Bruchstücke von Zellen (Hämocyten und Phagozyten)
	Darm	Fäces (<i>mineralized concretions</i> , Residualkörper, Hämocyten) Diapedesis
„Endlager“ Akkumulation	Granula und Residualkörper	Cluster von <i>Pore Cells</i> im Bindegewebe (Fuß, Magen, Darm, Mitteldarmdrüse)
	Extracellulär	Granula im Interstitium

Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit anderen Untersuchungen zur Akkumulation von Schwermetallen in auf Schlacke lebenden Mollusken

In den INUF-Studien (LANGECKER & HARTWIG 1998; WITTEN & HARTWIG 2000) wird festgestellt, dass keine Hinweise darauf gefunden werden konnten, dass Schlackensteine als Substrat zu einer Belastung der Gemeinen Strandschnecke *Littorina littorea* bzw. der Spitzhornschnecke *Lymnea stagnalis* mit Schwermetallen führen. Diese Aussage steht im Gegensatz zu den Befunden, die in diesem Bericht für Makrozoobenthosorganismen gefunden wurden. *Lymnea stagnalis* ist kein Vertreter des Makrozoobenthos in Bundeswasserstraßen. Unabhängig davon sollte man sich zur sicheren Bewertung von Schwermetallkonzentrationen in Mollusken über die Entgiftungswege der untersuchten Metalle im Klaren sein (s. Tabelle 2). Je

nach Akklimatisierung bzw. Vorinkubation bilden sich unterschiedliche Toleranzen gegenüber bestimmten Metallen heraus. Die Akkumulations- und Eliminierungsraten können dementsprechend stark variieren. In jedem Falle sollte man anders als in den Berichten des INUF nicht nur die Zellen der Mitteldarmdrüse auf die Metallkonzentrationen untersuchen (LANG-ECKER & HARTWIG 1998, WITTEN & HARTWIG 2000). Sicherlich ist die Mitteldarmdrüse ein extrem wichtiger Ort der Metallbindung, -mobilisierung und -entgiftung. Dennoch machen die in Tabelle 2 und in beschriebenen Entgiftungswegen deutlich, dass neben den Verdauungszellen der Mitteldarmdrüse v. a. die Niere einen großen Teil der Eliminierung übernimmt. Ebenso gehen die Gewebe, in denen tatsächlich Schwermetalle akkumuliert werden könnten, nicht mit in die Betrachtung der INUF-Berichte ein, nämlich u. a. die Bindegewebe von Fuß, Kiemen, Mantel und Magen. Für beide betrachteten Arten, *Littorina littorea* und *Lymnea stagnalis*, sind die oben genannten Wege bereits nachgewiesen (u. v. a. MASON et al. 1984, MARIGOMEZ et al. 1990c, RONDELAUD et al. 1976). Zudem werden aufgrund der Eliminierung der Metalle über Urin und Fäzes die für die Nahrungskette verfügbar gemachten Metalle nur unzureichend abgebildet. Denn die bereits in den Ausscheidungen der Schnecken vorhandenen Metalle gelangen über die entsprechenden Konsumenten ebenso in die Nahrungskette wie die in den Schnecken selbst vorhandenen Metalle. Am ehesten wird dies deutlich an der Zunahme der Kupferkonzentration im Wasser der „Schlackenbecken“ der INUF Studie von 2000. Hier (0,110 mg/L) übertrifft die Konzentration des Kupfers die im „Granitbecken“ (0,040 mg/L) um 0,07 mg/L. Also durchaus Unterschiede, die weit über der als CuSO_4 zugeführten toxischen Konzentration (0,025 mg/L) derselben Studie lagen. Das im Gegensatz zum CuSO_4 höhere Konzentrationen nicht ähnliche Schäden hervorriefen, könnte auf die unterschiedliche Form der Kupferverfügbarkeit zurückzuführen sein. Auch die hohe Toxizität des CuSO_4 als Molluskizid ist wohl auf die gleichbleibend hohe Konzentration der freien Cu^{2+} Ionen zurückzuführen. In dem als Nahrung dienenden Aufwuchs der Wasserbausteine liegen die Metalle sicherlich zu einem größeren Anteil in gebundener Form vor. Außerdem werden die Metalle eher stetig in kleinsten Konzentrationen verfügbar und nicht als permanent hohe Konzentration.

Der 1996 von der BfG gewählte Weg zur Bestimmung akkumulierter Schwermetalle in ganzen Tieren erscheint mit Blick auf die unterschiedlichen Entgiftungswege und (Zwischen-) Speicherorte in den Mollusken jedenfalls eher zielführend. Es werden die tatsächlich in Bundeswasserstraßen auf den Schlackensteinen lebenden Makrozoobenthosorganismen erfasst und nicht Tiere, die auf den Wasserbausteinen nur äußerst selten anzutreffen sind wie *Lymnea stagnalis*. Eine Beschränkung auf Schnecken ist generell wenig sinnvoll, da sie oftmals über entsprechende Mechanismen zur Entgiftung und Eliminierung von Metallen verfügen. Besser ist daher, die Auswahl der zu untersuchenden Organismen weiter zu fassen. Sie sollte sowohl den Biofilm auf den potenziellen Wasserbausteinen, als auch verschiedene Nahrungstypen der darauf siedelnden Tiere umfassen. Die Schnecken sind dabei als Weidegänger ohne Zweifel ein sehr wichtiger Organismus, aber es fehlen wichtige Multiplikatoren wie Filtrierer und Räuber, über die die Metalle letztendlich auch die Fische und damit den Menschen als Ende der Nahrungskette erreichen. Dieser Zusammenhang wurde in den hier zusammengefassten Ergebnissen ohne Zweifel berücksichtigt.

Ein weiterer Schwachpunkt der Untersuchungen in der INUF Studie (WITTEN & HARTWIG 2000) sind die fehlenden Aussagen zum Bleigehalt in den Tieren. Neben der selbst richtig

geäußerten Methodenkritik der mangelnden Quantifizierung ist dies ein erheblicher Nachteil gegenüber der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), da die Elutionsversuche laut BERTSCH (1997) neben Kupfer und Zink auch vergleichsweise hohe Bleikonzentrationen bei den Kupferschlacken aufwiesen. Anders als die essenziellen Spurenelemente Kupfer und Zink sind Blei und auch Cadmium bereits in kleinsten Konzentrationen stark toxisch.

Verfügbarkeit und Bedeutung der Metalle im tierischen Stoffwechsel

Zahlreiche Untersuchungen befassen sich mit der Bioakkumulation von Schwermetallen in Benthosorganismen (TRAUNSPURGER & DREWS 1996, RAINBOW 2002) und viele Autoren versuchen daraus Rückschlüsse auf die Lebensbedingungen der untersuchten Tiere zu ziehen, ganz im Sinne eines Umweltmonitorings. Allerdings sagt die biologische Verfügbarkeit (Akkumulation) noch wenig über die Toxizität der Metalle aus, die u. U. relativ unproblematisch als Granula in bestimmten Zellkompartimenten gespeichert werden.

Viele Metalle, besonders Eisen, Kupfer und Zink, sind aber auch essenzielle Spurenelemente im tierischen Stoffwechsel und z. B. als Co-Faktoren in unterschiedlichsten Enzymsystemen unverzichtbar. In hohen Konzentrationen wirken sie aber stark toxisch auf den Organismus, insbesondere die körperfremden Metalle Blei und Cadmium. Metalle wirken vielfach carcinogen oder mutagen, sie erzeugen kritische Konzentrationen an sehr reaktiven Radikalen, die viele biologische Strukturen (Membranen, Proteine, DNA etc.) angreifen, Zink-Proteine beeinflussen unmittelbar die Genexpression. Noch sind viele Einzelheiten der Regulation der unterschiedlichen Metalle und ihrer Entgiftungswege unbekannt, dass aber die sogenannten Metallothioneine eine wichtige Rolle spielen, steht außer Frage. Mittels dieser komplexen Proteine erfolgt der kontrollierte Transport der Metallionen, auch deren Speicherung oder eventuelle Entgiftung. Sie sind bereits für viele Organismen nachgewiesen, neben den Wirbeltieren auch für Mollusken (COSSON 2000, ISANI et al. 2000) und Crustaceaen (STILLMAN 1995).

Trotz dieser vielen biochemisch und toxikologisch motivierten Arbeiten gibt es bisher nur sehr wenig experimentelle Befunde zu den physiologischen Wirkungen von Schwermetallen und deren Einfluss auf die Fitness der Makrozoobenthosorganismen (ANANDRAJA et al. 2002). Eine hohe Exposition von Metallen hat aber aufgrund deren sehr aufwendigen Regulationsmechanismen großen Einfluss auf den Energiestoffwechsel der Tiere. Diese auf Zellebene ablaufenden stressvollen Änderungen des Metabolismus der Metalle können in ihrer Summe anhand des Gesamtumsatzes eines Tieres gemessen werden.

Bedeutung der Akkumulation von Schwermetallen im Körper von Makrozoobenthosorganismen für die Nahrungskette

Die Arten und Populationen innerhalb einer Lebensgemeinschaft sind durch ein Netzwerk von Interaktionen miteinander verbunden (LAMPERT & SOMMER 1999). Die wichtigsten Interaktionen sind dabei trophischer Natur, d. h. „Fressen“ und „Gefressen werden“. Daraus entsteht eine Nahrungskette. Vereinfacht ausgedrückt werden in den Lebensgemeinschaften der Bundeswasserstraßen die auf den Substraten wachsenden Biorasen (Aufwuchs aus Bakterien, Algen und Pilzen) von Weidegängern (z. B. Schnecken und viele Eintagsfliegen) gefres-

sen. Filtrierer ernähren sich von der Kleinpartikelfracht im Gewässer. Diese Ernährungstypen werden wiederum von „fleischfressenden“ Tieren (Räubern) gefressen. So ergibt sich in Bundeswasserstraßen eine Nahrungskette vom Mikrophytobenthon (Aufwuchs) über benthische Invertebraten (u. a. Weidegänger, Zerkleinerer, Filtrierer, Räuber), benthische Fische hin zu den Raubfischen, die wiederum von Vögeln und Menschen verzehrt werden. Letztendlich können sich Stoffe, z. B. Schwermetalle, die in Invertebraten akkumulieren, in dieser Nahrungskette weiter anreichern und letztendlich als „Fischmahlzeit“ auch auf dem Speiseplan des Menschen stehen. Zu beachten ist hier auch, dass es in der Nahrungskette zu einer erhöhten und beschleunigten Anreicherung kommen kann. Sind die Schwermetallkonzentrationen in Makrozoobenthosorganismen z. B. um das 100fache erhöht, dann nimmt ein Fisch, der 10 dieser Tiere frisst im Vergleich zum Fressen unbelasteter Tiere bereits 1000fach höhere Schwermetallmengen auf. Da Fische die Makrozoobenthosorganismen als komplettes Tier fressen ist, es unerheblich in welchem Teil des Tieres eine erhöhte Konzentration vorliegt. Dazu reicht es auch aus, wenn die Schwermetalle nur im Verdauungstrakt vorliegen. Aus diesem Grund ist eine Ganztier-Analyse der Schwermetallgehalte einer gewebespezifischen Analyse vorzuziehen.

5 Ausblick und zusammenfassende Bewertung

Eine umweltverträgliche Verwendung bestimmter Schlacken als Wasserbaustein ist im Hinblick auf die Fauna und die tierökologischen Aspekte grundsätzlich dann gegeben, wenn im Vergleich zur Verwendung natürlicher Materialien keine nachteiligen Effekte auf die Organismen, die Besiedlungsstruktur und die Nahrungskette vorliegen. Im vorliegenden Versuch wurden im Vergleich zur Kontrolle keine Unterschiede in der Besiedlung auf den getesteten Schlackensteinen (NAS und LDS) gefunden. Trotzdem wurden in allen untersuchten Makrozoobenthosorganismen erhebliche Anreicherungen von Schwermetallen im Körper der Tiere gemessen. Daraus kann aber nicht der Schluss gezogen werden, dass die akkumulierten Schwermetalle ungefährlich für die Gesundheit und die Fitness der Makrozoobenthosorganismen sind. Es muss davon ausgegangen werden, dass die verhältnismäßig kleinen Versuchsfelder mit Schlackensteinen permanent einem sehr hohen Besiedlungsdruck durch Tiere aus den umliegenden, besonders den Fluss aufwärts gelegenen Bereichen des Rhein ausgesetzt waren. Tiere auf Schlackensteinen, die möglicherweise durch die hohen Schwermetallbelastungen im Körper in ihrer Fitness (Fortpflanzung) subletal oder letal geschädigt werden, würden dann wahrscheinlich permanent durch neu zuwandernde Individuen ersetzt. Im Gleichgewicht der Besiedlung würde dann kein Unterschied zur Besiedlung der Kontrollsteine beobachtet werden können. Gäbe es allerdings in dieser Situation keine permanente „Nachbesiedlung“ aus dem Umfeld, dann würde sich die Besiedlung insbesondere der NA-Schlacke, aber auch der LD-Schlacke unter Umständen wesentlich schlechter entwickeln als bisher angenommen. Sollte sich darüber hinaus bestätigen, dass eine Akkumulation insbesondere von NA-Schlacke bürtigen Schwermetallen in dem hier gefundenen Ausmaß stattfindet, dann wäre, insbesondere bei großflächiger Verwendung von NA-Schlacke als Wasserbaustein eine konsekutive Akkumulation in der Nahrungskette sehr wahrscheinlich. Solange dieser Wirkungszusammenhang nicht durch einschlägige Untersuchungen widerlegt werden kann, ist aus tierökologischer Sicht daher ein großvolumiger bzw. -flächiger Einsatz insbesondere von NA-Schlacke in Bundeswasserstraßen nicht uneingeschränkt zu empfehlen. In

jedem Fall sollte eine sorgfältige Prüfung der Umweltverträglichkeit auch unter den hier dargestellten Aspekten der Akkumulation von NA-Schlacke bürftigen Schwermetallen in Makrozoobenthosorganismen und in der Nahrungskette voran gestellt werden.

Auf der Basis der hier gefundenen zusammengefassten Ergebnisse sind daher für die Beurteilung der oben genannten Auswirkungen bei der Verwendung von Kupfer- und Stahlwerksschlacken im Wasserstraßenbau folgende Untersuchungen zu empfehlen:

1. Exponierung von Schlackenwasserbausteinen und von natürlichen Wasserbausteinen (Kontrolle) in einer oder mehreren Inland-Bundeswasserstraßen über mindestens 6 Monate im Frühjahr oder Herbst/Winter. Vergleich und statistische Absicherung der qualitativen und quantitativen Besiedlung.
2. Wiederholung dieser Versuche in Fließgerinnen (Mesokosmen), um die Rolle der Nachbesiedlung für die Aufrechterhaltung der Besiedlungsstruktur zu bewerten.
3. Überprüfung, ob auf, zwischen oder in der Nähe dieser Exponate lebende Makrozoobenthosorganismen während dieser Zeit im Gewebe Schlacke bürftige Stoffe akkumulieren. Als Voraussetzung müssen die aus den Schlackenmaterialien eluierbaren bzw. mobilisierbaren Stoffe bekannt sein.
4. Bilanzierung der potenziellen Akkumulation in der Nahrungskette.

6 Literatur

- ANANDRAJA, A., MARSHALLB, D.J., GREGORYC M.A., T.P. MCCLURGD (2002): Metal accumulation, filtration and O₂ uptake rates in the mussel *Perna perna* (Mollusca: Bivalvia) exposed to Hg²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 132: 355–363
- BEBIANNI, M. J., W.S. LANGSTON (1998): Cadmium and metallothionein turnover in different tissues of the gastropod *Littorina littorea*. *Talanta* 46, 301-313.
- BERTSCH, W. (1997) Über das Auslaugverhalten von Stahl- und Eisenhüttenschlacken-Steinen. Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken, Heft 4: Schlacken im Wasserbau, 75-88, Duisburg.
- BfG-1359 (2002): Schöll, F.: Biologisch-ökologische Untersuchungen zum Besiedlungsverhalten (Makrozoobenthos) auf Schlackesteinen: Freilandversuche im Rhein. (Kurzbericht Teil 1). Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht
- BfG-1522 (2008): Müller, A., M. Erhardt, D.-S. Wahrendorf und F. Krebs: Freisetzung prioritärer Schadstoffe aus Wasserbausteinen. Chemische und ökotoxikologische Untersuchungen, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht, 25. Februar 2008
- BfG-1582 (2008): Koop, J. H. E. & C. Ortmann: Biologisch-ökologische Untersuchungen zum Einfluss von Schlackensteinen auf die Besiedlung von Bundeswasserstraßen: Zusammenfassung der in der Bundesanstalt für Gewässerkunde vorliegenden Ergebnisse zur Akkumulation von Schwermetallen im Körper und im Gewebe von auf oder an Schlackesteinen lebenden Makrozoobenthosorganismen, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht, Februar 2008

- BROUGH, C. N., K. N. WHITE (1990): Localization of metals in the gastropod *Littorina saxatilis* (Prosobranchia: Littorinoidea) from a polluted site. *Acta Zool* 71, 77-88
- COSSON R. P. (2000): Bivalve metallothionein as a biomarker of aquatic ecosystem pollution by trace metals: Limits and perspectives. *Cellular and molecular Biology* 46, 295-309
- DAMM-BÖCKER, S., & H. MICHAELIS, H. (2005): Metalle in marinen Bewuchsorganismen von Schlacken aus der Kupfererz-Verhüttung, Expertise im Auftrag des Landes Niedersachsen, Wasserwirtschaftsverwaltung, 26 S.
- FEILER, U. , I. KIRCHESCH & P. HEININGER (2004): A New Plant-based Bioassay for Aquatic Sediments. *JSS - J. Soils & Sediments* 4 (4), 261-266.
- FÖRSTNER, U. & L. KARBE (1984): Umweltverträglichkeit von Eisensilikatschlacke bei der Verwendung im Wasserbau. Gutachten im Auftrage der Hamburger Wirtschaftsbehörde / Amt für Strom und Hafenausbau und ergänzende Befundberichte.
- ISANI G, G. ANDREANI, M. KINDT, E. CARPENE (2000): Metallothioneins (MTs) in marine molluscs. *Cellular and Molecular Biology* 46, 311-330.
- LANGECKER, T.G. & E. HARTWIG (1998): Akkumulation und Effekte von Schwermetallen bei weidenden Makrozoobenthosarten (hier: *Littorina littorea*, die Gemeine Strandschnecke) auf Natur und Schlackesteinen im Wasserwechselbereich (Bericht 2). Unveröffentl. Bericht des INUF im Auftrag der Peute Baustoff GmbH, Hamburg.
- LAMPERT, W. & U. SOMMER (1999): *Limnoökologie*. Thieme-Verlag Stuttgart, 489 S.
- MARIGOMEZ, I., M. SOTO, M. P. CAJARAVILLE, E. ANGULO, L. GIAMBERINI (2002): Cellular and subcellular distribution of metals in molluscs. *Microscopy Research and Techniques* 56, 358-392.
- MARIGOMEZ, J. A., M. P. CAJARAVILLE, E. ANGULO (1990a): Cellular distribution of cadmium in the common winkle *Littorina littorea* (L.) determined by X-ray microprobe analysis and histochemistry. *Histochemistry* 94, 191-199.
- MARIGOMEZ, J. A., M. P. CAJARAVILLE, E. ANGULO (1990b): Histopathology of the digestive gland-gonad complex of the marine prosobranch *Littorina littorea* (L.) exposed to cadmium. *Dis Aquat Organ* 9, 229-238.
- MARIGOMEZ, J. A., M. P. CAJARAVILLE, E. ANGULO (1990c): Ultrastructural alterations in the renal epithelium of cadmium treated *Littorina littorea* (L.) *Arch Environ Contam Toxicol* 19, 863-881.
- MASON, A. Z., K. SIMKISS, K. P. RYAN (1984): The ultrastructural localization of metals in specimens of *Littorina littorea* (L.) collected from clean and polluted sites. *J Mar Biol Assoc UK* 64, 699-720.
- MICHAELIS, H., F. JAEKEL & D. STEFFEN (2000): Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus Schlacken, Gläsern und Gesteinen. Zur Umweltverträglichkeit im Seewasserbau verwendeter Metallhüttenschlacken. Nachhaltiges Niedersachsen Heft 9; Niedersächsisches Landesamt für Ökologie 2000, 2. Teilbericht: Metallabgabe an umliegende Sedimente.
- MICHAELIS, H. (2006): Metallanreicherungen und Gewebeveränderungen in marinen Organismen aus dem Einflussbereich von NA-Schlacke (als Baumaterial verwendete

Rückstände aus der Kupfererzverhüttung), Norderney, März 2006, Expertise im Auftrag des Landes Niedersachsen, Wasserwirtschaftsverwaltung.

- RAINBOW P. S. (2002): Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environmental Pollution* 120 (3): 497-507
- RONDELAUD, D., C. CHAISEMARTIN, D. BARTHE (1976) : Données histologique et histochemique sur le transfer de deux métaux (Fe^{3+} , Cu^{2+}) chez *Lymnea* (*Galba*) *truncatula* Muller (Mollusquea gastéropodes Pulmonés). *Ann Limnol* 12, 269-281.
- SOTO, M., M. P. CAJARAVILLE, E. ANGULO, I. MARIGOMEZ (1996): Autometallographic localization of protein-bound copper and zinc in the common winkle, *Littorina littorea*: a light microscopical study. *Histochem J* 28, 1-13.
- STILLMAN, M. J. (1995): Metallothioneins. *Coordination Chemistry Reviews* 144, 461-511.
- TAYLOR, M. G. (1995): Mechanisms of metal immobilization and transport in cells. In: *Cell Biology in environmental toxicology*. Cajaraville, M.P. (editor). Bilbao, Spain: University of the Basques Country Press, pp. 155-170.
- TITTIZER, T. (1997): Vergleichende Untersuchungen zur Besiedlung von Schlackensteinen durch höhere wirbellose Tiere (Makrozoobenthos).- In: Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e.V. (Hrsg.): *Schlacken im Wasserbau. Referate der 6. Vortragsveranstaltung am 16. April 1997 in Duisburg*. Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e.V. Heft 4, 89-122.
- TITTIZER, T. & M. RÜTTEN (1997): Vergleichende Untersuchungen zur Besiedlung von Kupferhüttenschlacke und Naturstein an der Elbe und Elbe-Havel-Kanal.- Bericht U4-370, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, unveröffentlicht
- TRAUNSPURGER W., DREWS C. (1996): Toxicity analysis of freshwater and marine sediments with meio- and macrobenthic organisms: a review. *Hydrobiologia* 328 : 215-261
- WITTEN, P.E. & E. HARTWIG (2000): Naturnahe Laborsimulation zur Analyse von Elution, Akkumulation und Effekten von Schwermetallen bei Schnecken auf Natur- und Schlackesteinen im limnischen Milieu. Unveröffentl. Bericht des INUF im Auftrag der Peute Baustoff GmbH



Kontakt:

PD Dr. rer. nat. habil. Jochen H.E. Koop
Bundesanstalt für Gewässerkunde
Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz
Tel.: 0261/ 1306 5404
Fax: 0261/ 1306 5152
E-Mail: koop@bafg.de

Kurzbiographie

1977 – 1982

Polizeibeamter der Wasserschutzpolizei NRW

1982 – 1989

Studium der Biologie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit Abschluss als Diplom-Biologe

1994

Promotion zum Dr. rer. nat.

1995 – 2002

Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Hydrobiologie der
TU Dresden

seit 2002:

Leiter des Referates *Tierökologie* der
Bundesanstalt für Gewässerkunde

2008

Habilitation und Privatdozent
an der Universität Koblenz-Landau

Langzeitverhalten von Eisensilikat-Gestein

Reza Khorasani

1 Einleitung

Das Eisensilikat-Gestein der Norddeutschen Affinerie Hamburg ist ein Mineralstoff, der bei der Kupferproduktion aus natürlich entstandenen Kupfererzen als industrielles Nebenprodukt hergestellt wird und gemäß DIN 4301-MHS-1 seit Jahrzehnten als Baustoff im Straßen-, Wege- und Erdbau sowie vor allem im Wasserbau eingesetzt wird. Die Herstellung von Eisensilikat-Gestein hängt eng mit den natürlichen gesteinsbildenden Prozessen zusammen, daher werden in dieser Studie immer wieder Vergleiche mit natürlichen Gesteinen angestellt.

Bei der Bildung der magmatischen, sedimentären und metamorphen Gesteine können Kupfererz-Lagerstätten entstehen, die die Kupferkonzentrate (mit bis zu ca. 30 % chemisch gebundenem Eisen) liefern. Unter Zusatz von natürlichem Quarzsand wird dem Kupferkonzentrat dieses Eisen entzogen und bei einer Temperatur von ca. 1.250 °C pyrometallurgisch aufgeschmolzen. Aus dieser Eisensilikatschmelze erstarrt nach einem speziellen Abkühlverfahren ein kristallines, zähes und ausgesprochen dichtes Gestein.

Wasserbausteine müssen gemäß DIN-EN 13383-1 und TLW (Technische Lieferbedingungen) eine hohe Trockenrohichte aufweisen und verwitterungsbeständig sein. Sie müssen gegen chemische Einflüsse des Grund- und Oberflächenwassers unempfindlich und gegen mechanische Beanspruchung widerstandsfähig sein. Neben den bautechnischen Kennwerten sind also bei im Wasserbau eingesetzten Eisensilikat-Gesteinen und Natursteinen vor allem die Faktoren Verwitterungsbeständigkeit und damit verbunden Umweltverträglichkeit, d. h. ein optimales Langzeitverhalten von großer Bedeutung.

2 Mineralogisch-petrographisch-geochemische Charakterisierung

Das Eisensilikat-Gestein weist sowohl durch die Ausgangsstoffe und Entstehungsprozesse als auch in Chemismus, Mineralogie und Petrographie Parallelen zu natürlich entstandenen magmatischen Gesteinen wie Basalt, Diabas oder Gabbro/Norit auf, die ebenfalls aus einer vorwiegend silikatisch/oxidischen Schmelze entstanden sind (Abb. 1-8). Im Gegensatz zu einem natürlichen Magma ist die Eisensilikat-Schmelze jedoch in ihrem Chemismus und damit in ihrem Mineralbestand relativ einheitlich. Obwohl die Abkühlungszeit nur einen Bruchteil der in der Natur üblichen ausmacht, erstarrt die Schmelze zum größten Teil kristallin. Die dabei kristallisierte, überwiegend (ca. 95 %) silikatische Mineralphase Olivin fayalitischer Zusammensetzung (Eisenolivin, $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$) und die mineralische Erzphase Magnetit/Magnesioferrit

($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$) verleihen dem Eisensilikat-Gestein ein grobkristallin magmatisches Gefüge. Sehr häufig bilden die Olivine ausgesprochen gut miteinander verwachsene und verschweißte „Megakristalle“. Die Magnetitkristalle sind z. T. darin eingeschlossen, z. T. füllen sie die Zwickelräume zwischen den Olivinen.

Die wesentlich kleiner ausgebildeten sulfidischen Mineralphasen (Bornit Cu_5FeS_4 , Kupferkies CuFeS_2 , Kupferglanz Cu_2S , Cubanit CuFe_2S_3 , Sphalerit ZnS , Bleiglanz PbS) gehören zu den stark untergeordneten Gefügebestandteilen und werden sehr häufig von Olivin- und Magnetitkristallen eingeschlossen (Abb. 9-14).

Auch Gesteinsgläser sind nur stark untergeordnet vertreten.

Da in der zuerst kristallisierenden Mineralphase Magnetit nur Spuren von SiO_2 eingebaut werden, kommt es in der Schmelze im Verlauf der Kristallisation zu einer Kieselsäureanreicherung. Zum Teil während der Magnetitausscheidung und zum Teil nachfolgend kristallisiert Olivin aus. Ausgehend von den mikroskopischen Untersuchungen des Eisensilikat-Gesteins ist festzustellen, dass sich außer Olivin kein weiteres kieselsäurehaltiges Mineral bilden kann. In der Kristallisationsabfolge eines natürlichen Magmas kommt es während und nach der Olivinkristallisation normalerweise zur Bildung von anderen, z. T. verwitterungsempfindlichen Mineralen wie Pyroxen, Amphibol und Glimmer. Das Fehlen dieser Mineralgruppen im Eisensilikat-Gestein ist auf das mangelnde Angebot an den dafür erforderlichen Elementen, vor allem Ca und Mg, zurückzuführen, wie die Analysendaten deutlich belegen. So lässt sich auch erklären, dass sich ein Teil der Kieselsäure der ursprünglichen Schmelze als Glasphase ausscheidet. Erwähnenswert ist der Erhaltungszustand der genannten silikatischen, oxidischen und sulfidischen Mineralphasen. Sie weisen keinerlei Umwandlungerscheinungen auf und sind absolut frisch.

Vor dem Hintergrund der chemischen Zusammensetzung der Schmelze und ihrer Kristallisationsabfolge ergibt sich eine für das Eisensilikat-Gestein charakteristische Elementverteilung und -bindung, wobei Si neben Fe das dominierende Element ist.

Ausgehend vom SiO_2 -Gehalt kann man das Eisensilikat-Gestein entsprechend der chemisch-mineralogischen Klassifizierung der Gruppe der ultramafischen bis mafischen magmatischen Natursteine zuordnen. Dem hohen Gehalt an Mg (Mg-Olivin, Forsterit) in manchen magmatischen Gesteinen entspricht im Eisensilikat-Gestein, aufgrund der starken Beteiligung von Fe im Ausgangsmaterial Kupfererz, der hohe Eisengehalt (Fe-Olivin, Fayalit).

Der Mineralbestand und die Gefügeeigenschaften sind verantwortlich für die baustoffrelevanten Eigenschaften des Eisensilikat-Gesteins, wie charakteristisch hohe Rohdichte ($3,6\text{-}3,9 \text{ kg/dm}^3$), sehr hohe Druckfestigkeit (235 N/mm^2), optimale Oberflächenrauigkeit, vollkommene Raumbeständigkeit, äußerst geringe Wasseraufnahme ($< 0,1 \text{ Gew.-%}$), Frost- und Witterungsbeständigkeit (Absplitterung bei Frost-Tauwechsel $< 0,1 \text{ Gew.-%}$) und hoher Verschleißwiderstand (Micro-Deval-Koeffizient 5,0).

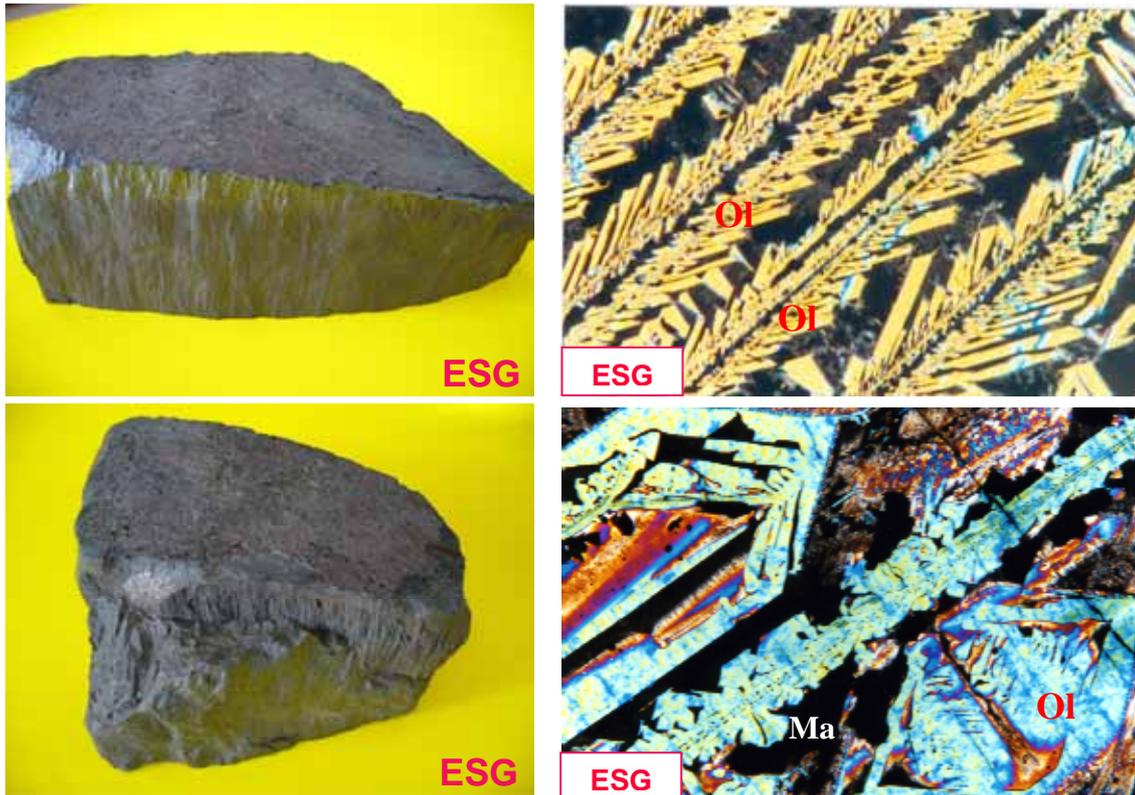


Abb. 1-4: Eisensilikat-Gestein; durchlichtmikroskopische Aufnahme (mit Analysator, Bildbreite: 2,2 mm); große Olivine (OI), die vereinzelt Magnetit (Ma) einschließen

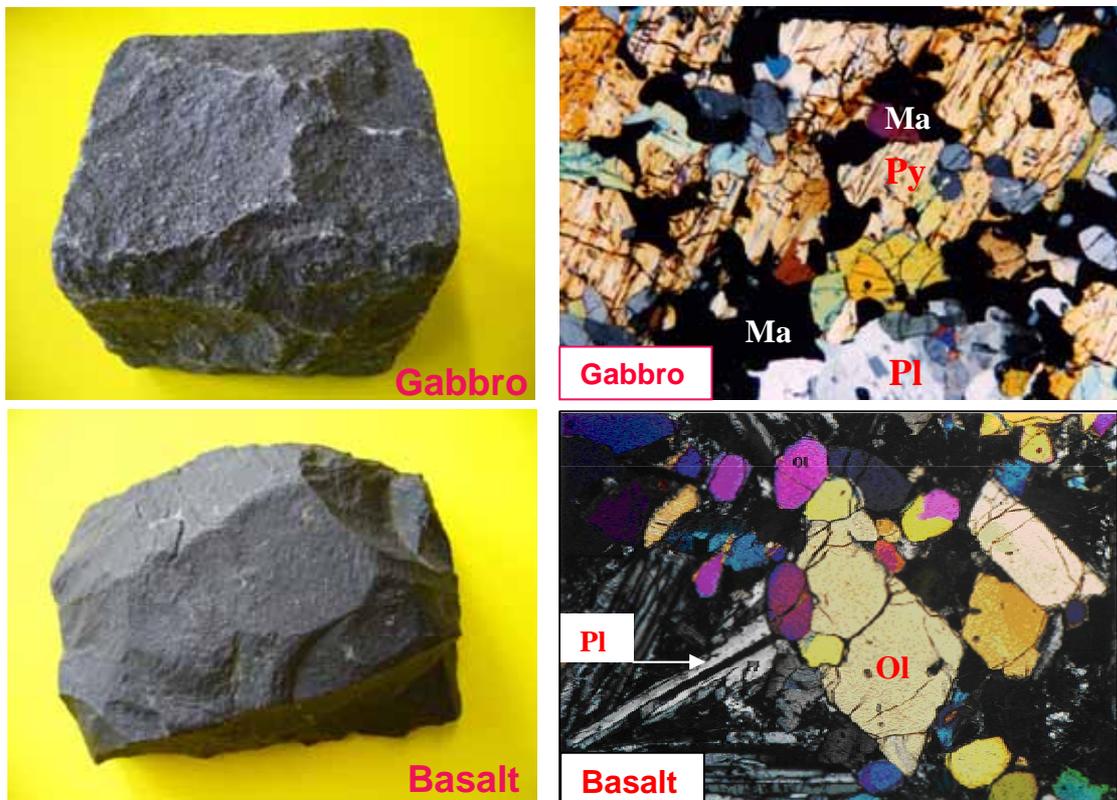


Abb. 5-8: Gabbro, Basalt; durchlichtmikroskopische Aufnahme (mit Analysator, Bildbreite: 2,2 mm); körniges magmatisches Gefüge aus Plagioklas- (Pl), Pyroxen- (Py) und Magnetit-Kristallen (Ma)

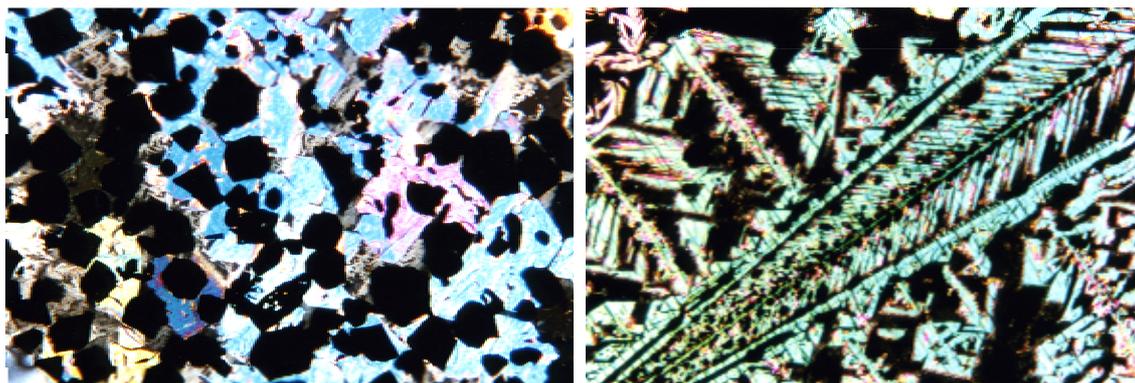


Abb. 9, 10: Typisches kristallines Gefüge des Eisensilikat-Gesteins mit frischen, z. T. langgestreckten, ineinander gewachsenen großen Olivinkristallen; in und zwischen den Olivinkristallen verstreut, eingeschlossene Magnetitkörner (schwarze Körner); durchlichtmikroskopische Aufnahme (mit Analysator, Bildbreite: 2,2 mm)



Abb. 11: Große Magnetitkristalle und gefärbte Glaseinlagerungen, umwachsen von einem Olivinkristall; durchlichtmikroskopische Aufnahme (ohne Analysator, Bildbreite: 0,56 mm)

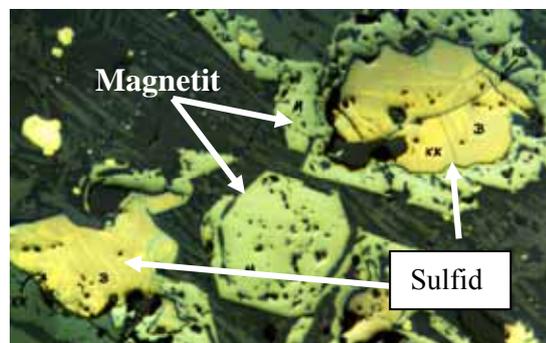


Abb. 12: Große, absolut frische Magnetitkristalle (M), die die sulfidischen Minerale Bornit (B), Kupferkies (KK) und Kupferglanz (KG) einschließen; auflichtmikroskopische Aufnahme (ohne Analysator, Bildbreite: 0,67 mm)

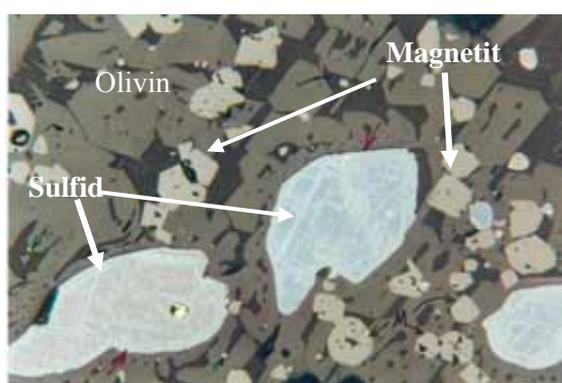
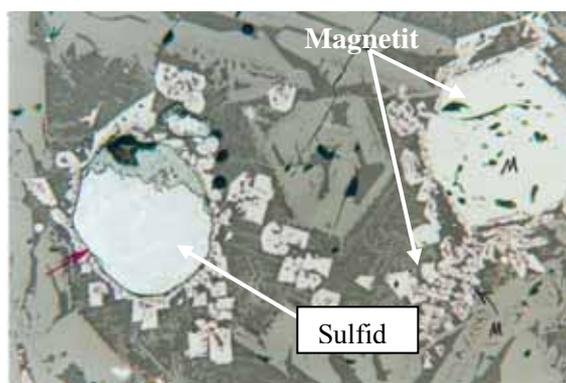


Abb. 13, 14: Große u. kleine Magnetitkristalle in den Olivinkristallen eingeschlossen; Schmelztropfen aus Sulfiden Bornit/Kupferglanz, die von Olivin- und Magnetitkristallen umgeben sind; auflichtmikroskopische Aufnahme (ohne Analysator, Bildbreite: 0,55 mm)

3 Verteilung und Bindungsformen der umweltrelevanten Schwermetalle

Der Anteil der Spurenelemente im Eisensilikat-Gestein, zu denen auch die Schwermetalle zählen, geht zurück auf das Ausgangsmaterial, den natürlichen Rohstoff sulfidisches und oxidisches Kupfererz. In natürlichen Gesteinen sind Spurenelemente in der Regel mit einer deutlich niedrigeren Konzentration vertreten.

Im für das Eisensilikat-Gestein wie auch die natürlichen Wasserbausteine maßgeblichen System Wasser/Gestein ist die ökologische Relevanz von Schwermetallen weniger durch deren Gesamtgehalte bestimmt als vielmehr durch die Faktoren Löslichkeit, Mobilität und Bioverfügbarkeit. Zu ihrer Beurteilung sind weitreichende Kenntnisse über Einbau und Verbleib der Schwermetalle in den mineralischen Phasen, d. h. ihre Bindungsform bzw. -festigkeit, und die Wechselwirkungen zwischen der Lösung und den verschiedenen Phasen der Feststoffe erforderlich. Die Umweltverfügbarkeit der Schwermetalle hängt von der Beständigkeit dieser mineralischen Phasen ab. Wird das Mineral durch Verwitterungsprozesse angegriffen und umgewandelt, kann es auch zur Mobilisierung und Umlagerung der Schwermetalle kommen.

Im Eisensilikat-Gestein sind die Schwermetalle nicht in elementarem Zustand vertreten – abgesehen von sporadischen winzigen Kupferkristallen – sondern bilden entweder selbst Minerale oder sind an bestimmte Wirtminerale gebunden. Sie sind also fest in den Kristallstrukturen der silikatischen und oxidischen Mineralphasen mit ihrer hohen Bindungsstabilität und geringen Wasserlöslichkeit eingebaut (Abb. 15, 16).

Es folgt eine kurze Darstellung über den Verbleib der wichtigsten Schwermetalle während der mineralbildenden Prozesse bei der Entstehung eines Gesteins bzw. des Eisensilikat-Gesteins:

Arsen tritt in der Natur am häufigsten als Sulfid auf. Es ist daher an die – sulfidischen – Erzminerale gebunden. In den Eisensilikat-Gesteinen kommt es in Verbindung mit sekundär ausgeschiedenen sulfidischen Erzphasen vor. In den oxidischen Mineralphasen Magnetit und Magnesioferrit, sowie in dem silikatisch zusammengesetzten Mineral Olivin ist Arsen in sehr geringen Mengen verteilt. Auch im glasig erstarrten Anteil des Gesteins kann Arsen vorkommen.

Für **Blei** besteht eine sehr geringe Möglichkeit der Substitution in den Mineralphasen des Eisensilikat-Gesteins. Bei der Abkühlung der Eisensilikatschmelze beispielsweise besteht im Frühstadium der Kristallisation keine gute Einbaumöglichkeit etwa in den oxidischen und silikatischen Mineralphasen wie Magnetit und Olivin, so dass sich Blei in der Schmelze anreichert. Im späteren Stadium konzentriert es sich dann in der Glasphase und in den ausgeschiedenen Sulfidmineralen (z. B. Bleiglanz PbS) als letzter Möglichkeit der Ausfällung.

Cadmium kommt in der Natur sulfidisch (Cadmiumblende CdS) und karbonatisch (Otavit CdCO_3) gebunden vor, und zwar fast immer als Begleiter von Zinkblende ZnS. Auch andere Sulfide können Cd enthalten.

Da Cadmium einen ähnlichen Ionenradius wie Calcium besitzt, sind für Cadmium Substitutionsmöglichkeiten in Ca-Mineralen gegeben. Bei fehlenden Einbaumöglichkeiten wird der Cd-Gehalt in der Restschmelze angereichert, aus der heraus er dann in die sulfidischen Minerale eingebaut wird. Der sehr geringe Cd-Gehalt des Eisensilikat-Gesteins dürfte sich ähnlich verhalten haben. In natürlichen Gesteinen kann Zinksulfid bis 0,5 % Cd enthalten.

Die Trägerminerale von **Chrom** sind in den Natursteinen in der Regel die akzessorischen, relativ resistenten chromhaltigen Erzphasen, z. B. Chromspinell, die sich aus magmatischer Gesteinsschmelze während der Abkühlung als Frühkristallite bilden und nicht selten von Olivinen ultramafischer und mafischer Gesteine umschlossen sind. Dies ist auch in den Eisensilikat-Gesteinen zu beobachten. Weiterhin kann Chrom in den Eisensilikat-Gesteinen aufgrund der ähnlichen Ionenradien und Elektronegativitäten von Fe^{3+} , Mg^{2+} und Cr^{3+} in den Eisenmineralen (z. B. Magnetit) Eisen vertreten. In den silikatischen Mineralen der Natursteine (z. B. in Fe-Mg-reichen Pyroxenen) kann Eisen ebenfalls durch Chrom substituiert sein. Pyroxene können bis 1,2 Gew.-% Cr_2O_3 enthalten.

Der sehr geringe Cr-Gehalt des Eisensilikat-Gesteins ist fast ausschließlich in der oxidischen Phase gebunden. Die mineralchemischen Analysen der Olivine im Eisensilikat-Gestein dagegen beweisen, dass Cr in die Olivinkristallstruktur nicht eingebaut wird. Die Glasphase ist ebenfalls frei von Chrom.

Die Bindungsform von **Kupfer** hängt ab vom Schwefelgehalt, von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck der Schmelze. Kupfer wird selten in der Kristallstruktur der silikatischen Minerale angereichert, vielmehr fällt es sulfidisch gebunden in einem späteren Stadium der Kristallisation aus. Demzufolge kommt es in den früh ausgeschiedenen mineralischen Phasen des Eisensilikat-Gesteins, wie Chromspinell, Magnetit und Olivin, zu keinem nennenswerten Einbau von Kupfer. Es muss sich also in der Eisensilikatrestschmelze angereichert haben, um sich später als Kupfersulfid (Kupferkies und Buntkupferkies) und vereinzelte Kupferkristalle auszuscheiden.

Nickel konzentriert sich wie Chrom überwiegend in den Ferromagnesium-Mineralen. In den eisenreichen und magnesiumhaltigen Gesteinen erfolgt der Einbau von Ni hauptsächlich in den auskristallisierten mineralischen Phasen Magnetit (z. B. Trevorit NiFe_2O_4), Olivin und Pyroxen. Im Eisensilikat-Gestein kommt heute herstellungsbedingt Pyroxen nicht vor. Zwischen Nickel und Eisen besteht aufgrund ähnlicher Ionenradien und gleicher Ladung eine gute Korrelation. Das kann durchaus zur Tarnung bzw. zu substituierendem Einbau von Ni in die obengenannten Minerale führen. Den Eisenmineralen kommt also als Ni-Wirt besondere Bedeutung zu.

Zink wird in verschiedene mineralische Phasen des Eisensilikat-Gesteins, wie Magnetit und Olivin, eingebaut. Auch die Glasphase schließt Zn ein. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien von Fe^{2+} und Zn^{2+} bietet die Kristallstruktur der Fe-reichen Olivine – wie auch der Magnetite – gute diadoche Substitutionsmöglichkeiten (Tarnung). Die Zn-Gehalte der Olivine können bis 3 Gew.-% erreichen. Weiterhin kann Zink in der letzten Phase der Kristallisation der Schmelze in sulfidische Mineralphasen, z. B. in Magnetkies FeS, eingebunden werden, wobei ein Teil des Fe durch Zn ersetzt wird. Zink scheidet sich auch als selbständiges Mineral Sphalerit (Zinkblende ZnS) aus.

In zahlreichen Versuchen nach dem Trog- und dem S4-Verfahren wurde das Elutionsverhalten des Eisensilikat-Gesteins geprüft, u. a. in den Fraktionen 5/22 mm und < 0,25 mm. Dabei zeigten die für das Eisensilikat-Gestein relevanten Schwermetalle folgende Durchschnittswerte: As 7 µg/l, Pb 8 µg/l, Cu 26 µg/l, Ni 4 µg/l, Zn 35 µg/l. Diese Ergebnisse bestätigen die oben beschriebene feste Einbindung der Schwermetalle in den mineralischen Phasen.

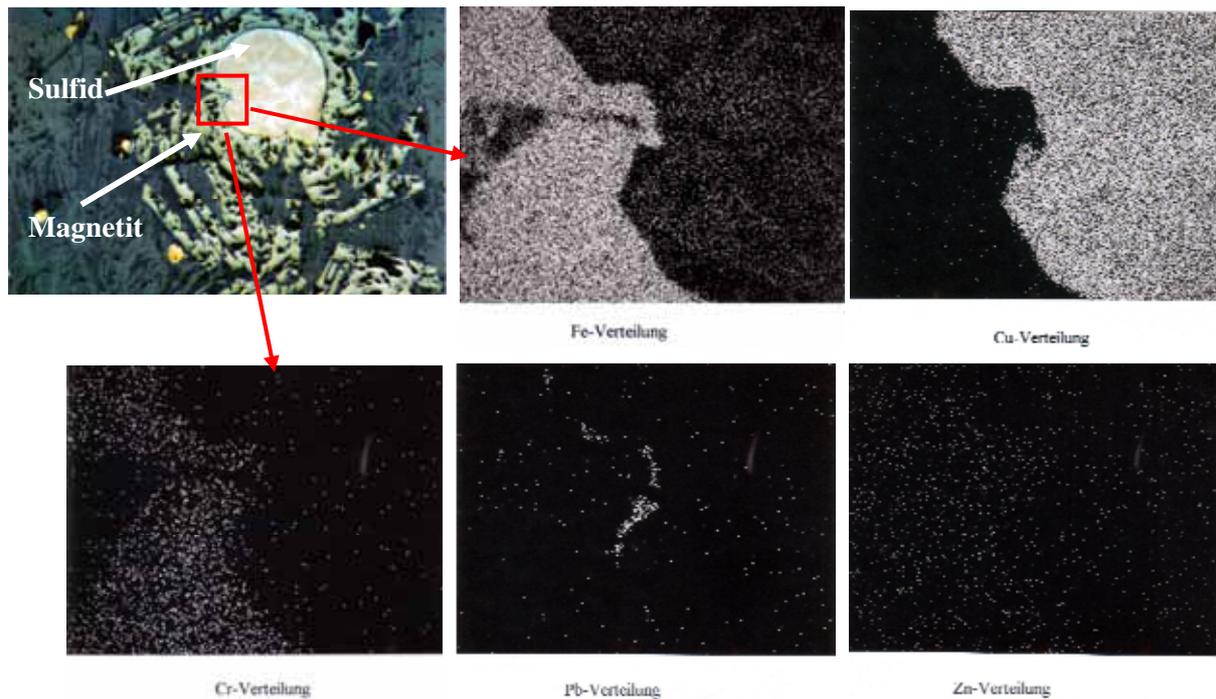


Abb. 15: Mineralchemische Analyse von Magnetit und Sulfid einer Eisensilikat-Gesteinsprobe; Flächenscanning-Aufnahme der Fe-Cu-Cr-Pb-Zn-Verteilung am Kontakt zwischen einem Sulfidkorn und Magnetit; Sulfid ist in einem großen Magnetitkristall eingeschlossen. Zn und Cr sind stärker in Magnetit angereichert; am Kontakt zwischen beiden Mineralen kommt es zu Pb-Anreicherung. Vergrößerung: 600fach

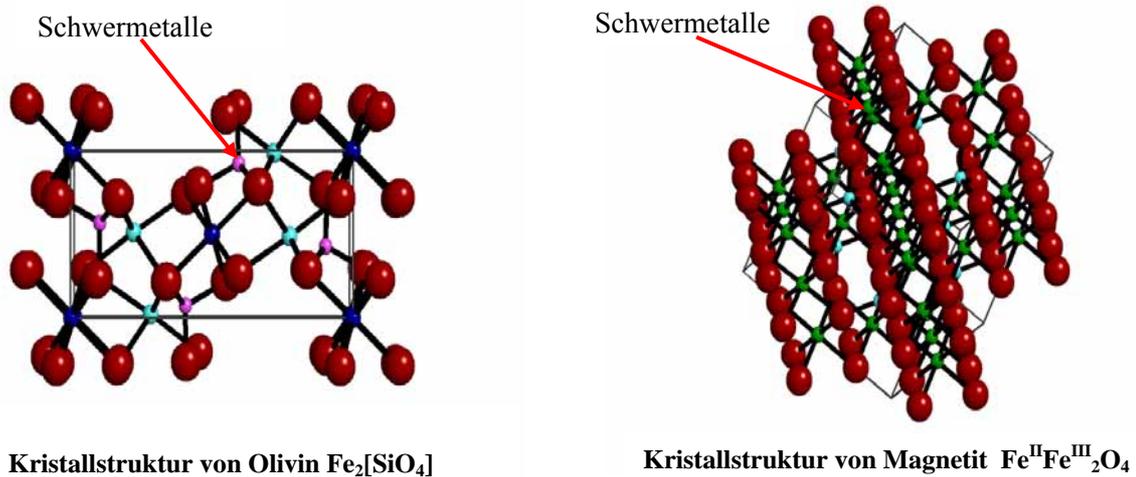


Abb. 16: Einbau von Schwermetallen in Kristallstrukturen von Olivin und Magnetit

4 Zur Problematik der Verwitterungsbeständigkeit

Bei der Verwitterung von Gesteinen arbeiten physikalisch-mechanische (Temperatur-, Feuchte-, Frost-Tau-, Salzverwitterung, Abrieb sowie biologisch-physikalische Verwitterung) und chemische Prozesse (Lösungs- und Oxidationsverwitterung, hydrolytische und biologisch-chemische Verwitterung sowie Kolloidbildung und Neubildung von Verwitterungsmineralen aus Lösungen und Kolloiden) Hand in Hand, wobei im Wasserbau spezielle Faktoren eine Rolle spielen, nämlich pH-Wert, Redoxverhältnisse, Temperatur und Salzgehalte des Milieus. Die Verwitterungsstabilität bzw. -anfälligkeit wird entscheidend bestimmt durch die Gefügemerkmale (Verteilung und Orientierung der Minerale, Korngröße und -form, Schichtung, Schieferung und Klüftung, Porengehalt etc.) – die Verwitterungsvorgänge finden nämlich vorwiegend im Porensystem der Gesteine statt – und die Stabilität der mineralischen Phasen des jeweiligen Gesteins.

Die verschiedenen Minerale silikatischer Zusammensetzung sind in unterschiedlichem Maße resistent gegen chemische Verwitterung. Grob verallgemeinernd kann man sie in einer Reihe mit steigender Verwitterungsresistenz wie folgt anordnen: Olivin, Pyroxen, Ca-reicher Plagioklas, Hornblende, intermediärer Plagioklas, Biotit, Albit-reicher Plagioklas, K-Feldspat, Muskovit, Quarz. Die Minerale Feldspat, Hornblende, Biotit usw. verwittern u. a. zu Tonmineralen. Davon sind vor allem feldspatreiche Natursteine, wie etwa Granit, Gabbro, Norit, Basalt und Diabas betroffen.

Die in den meisten magmatischen Gesteinen enthaltenen sulfidischen Minerale können bei Verwitterungsvorgängen, d. h. unter Einfluss von Wasser und Sauerstoff, leicht oxidieren und zersetzt werden. Sie bilden dann häufig leicht wasserlösliche Sulfate, Hydroxide, Oxide und Karbonate.

Auch die Gesteinsgläser, vor allem in den natürlichen Vulkaniten, können, je nach Gefüge, gegenüber Verwitterungsagentien recht anfällig sein. Dies liegt zum einen in ihrer chemischen Zusammensetzung begründet, zum anderen in der natürlichen, altersbedingten Entglasung, die durch spätmagmatisch-hydrothermale Prozesse begünstigt wird.

Da die chemischen Verwitterungsvorgänge mit Mineralum- und -neubildungen und in der Folge auch mit Mobilisation und Umlagerung der chemischen Elemente verbunden sind, können bei diesen Umsetzungsreaktionen durchaus die vorher in den mineralischen Phasen gebundenen umweltrelevanten Schwermetalle freigesetzt werden. In der Umkehrung und angewandt auf die im Wasserbau eingesetzten Gesteine bedeutet dies, dass deren heutiger Zustand von Gefüge und Mineralbestand Rückschlüsse auf abgelaufene Prozesse (z. B. die Wechselwirkung zwischen dem umgebenden Wasser und den verschiedenen mineralischen Phasen) erlaubt.

In den meisten magmatischen Natursteinen werden bereits bei der Genese viele während der Kristallisationsphasen entstandene Minerale (außer Quarz) in einem spätmagmatisch-hydrothermalen Stadium angegriffen und umgewandelt. Diese Umwandlungsprozesse laufen auf Kosten der instabileren Mineralphasen ab und haben die Bildung sekundärer Minerale, d. h. Umwandlungsprodukte, zur Folge. Nicht selten ist in den magmatischen Gesteinen die Umwandlung so weit fortgeschritten, dass man die primären Minerale nur noch anhand ihrer Umrisse identifizieren kann. Solchen Mineralveränderungen (z. B. Kaolinisierung, Sericitisierung, Propylitisierung, Chloritisierung, Viriditisierung, Karbonatisierung etc.) geht der Austausch von chemischen Elementen in Form von diffusivem Ionenaustausch voraus.

Häufig werden bei den Umwandlungsreaktionen die Schwermetalle der ursprünglichen Minerale von den Umwandlungsmineralen nicht übernommen und eingebaut, so dass es zur Ausscheidung von sekundären Erzmineralen kommt, die gegenüber Verwitterungsagentien oft unbeständig sind.

Es versteht sich, dass die Verwitterungsbeständigkeit der natürlichen magmatischen Gesteine durch solcherart spätmagmatisch angegriffene mineralische Phasen empfindlich herabgesetzt ist. Als Beispiel seien Sekundärminerale karbonatischer Zusammensetzung genannt, die sich bei Kohlensäureverwitterung zersetzen, und quellfähige Tonminerale, die gegenüber Feuchtigkeit anfällig sind und zu Gefügesprengungen führen.

Der Mineralbestand des Eisensilikat-Gesteins dagegen, der sich aus einer Schmelze, die frei von überkritischem Wasser und leichtflüchtigen Bestandteilen ist, innerhalb von 2-3 Tagen ausgeschieden und kein „spätmagmatisches Stadium“ durchlaufen hat, ist absolut frisch und zeigt keinerlei Umwandlungserscheinungen. Das Hauptmineral Olivin liegt nur in der verwitterungsresistenten – und in natürlichen magmatischen Gesteinen kaum vertretenen – Variante Fayalit (Fe-Olivin) vor.

5 Verwitterungsbeständigkeit und Stabilität der mineralischen Phasen (Langzeitverhalten)

Die wichtige Frage der Umweltverträglichkeit von Eisensilikat-Gestein, aber auch von Naturstein, ist gleichzeitig eine Frage der langfristigen Beständigkeit.

Die Stabilität der mineralischen Phasen und der Einbau der Schwermetalle in ihnen wurde daher auch an dem Eisensilikat-Gestein untersucht, das bereits seit mehr als 25 Jahren im Wasserbau eingesetzt ist. Eisensilikat-Gestein aus unterschiedlichen Milieus (Salzwasser, Brackwasser, Süßwasser, anoxisch) wurde mineralogisch-petrographisch-geochemisch untersucht und analysiert.

Zu diesem Zweck wurden an mehreren Lokalisationen repräsentative Proben (Elbinsel Lühesand, Elbe/Brokdorf, Insel Pellworm, Wyk auf Föhr) ausgewählt und von außen nach innen in 4 Scheiben von ca. 1-2 cm Stärke gesägt (Abb. 17, 18).



Abb. 17, 18: Probenentnahmestelle Wyk auf Föhr; Eisensilikat-Gesteine, zum Teil stark mit Seepocken bewachsen, in 4 Scheiben von ca. 2 cm Stärke zersägt

In ihnen wurde die Stabilität der mineralischen Phasen und der Einbau der Schwermetalle erfasst und das Augenmerk vor allem auf stoffliche Veränderungen und Alterungs-/Verwitterungseinflüsse gerichtet. Die Untersuchungsergebnisse der 4 Gesteinsscheiben wurden untereinander sowie mit denen frischer, noch nicht verbauter Gesteine verglichen.

Die einzige silikatische Mineralphase (Olivinkristalle) lässt in den einzelnen Scheiben einer Probe keinerlei verwitterungsbedingte Umwandlungserscheinungen erkennen. Die Olivinkristalle sind bei allen untersuchten Proben der verschiedenen Lokalitäten in allen Scheiben absolut frisch.

Auch bei den oxidischen und sulfidischen Erzphasen sind keine Veränderungen zu beobachten, die auf eine Umwandlung durch äußerere Einflüsse schließen lassen. Der Erhaltungszustand der Erzphasen ist bei allen untersuchten Proben in den einzelnen Scheiben mehr oder weniger gleich und unabhängig vom umgebenden Milieu.

Die 36 chemischen Gesteinsvollanalysen und 550 mineralchemischen Analysen auf Spurenelemente und Elementverteilung in den silikatischen, oxidischen und sulfidischen Mineralphasen sowie in der stark untergeordnet vorkommenden Glasphase belegen, dass in den Proben keine analytisch fassbare Veränderung und Verschiebung der Elementkonzentration stattgefunden hat.

Der, von außen nach innen, gleichbleibende, gute Erhaltungszustand der mineralischen Phasen, das gleichbleibende, dichte Gefüge sowie die relative Konstanz der 40 untersuchten Elemente ohne signifikante Unterschiede sind ein eindeutiger Beweis dafür, dass Verwitterungseinflüsse, und zwar hier speziell Wasser, weder eine strukturelle noch eine stoffliche Veränderung bzw. Umwandlung im Eisensilikat-Gestein haben herbeiführen können. Eine nennenswerte und ökologisch bedenkliche Freisetzung der chemischen Elemente, also auch der umweltrelevanten Schwermetalle, ist daher nicht zu erwarten. Damit bestätigen die Untersuchungen das äußere Erscheinungsbild der Proben, nämlich das eines auch nach mehr als 25 Jahren im Wasserwechselbereich verwitterungsbeständigen und intakten Gesteins.

Eine weitere Studie zum Langzeitverhalten wurde im Auftrag des Niedersächsischen Landesamts für Ökologie, Forschungsstelle Küste / Norderney im Jahre 1999 durchgeführt (KHORASANI 2000a). 10 Nordsee-Sedimentproben aus der „Surfbucht“ am Südstrand der Insel Norderney wurden mineralogisch-petrographisch-geochemisch daraufhin untersucht, ob und in welchem Umfang es im Sediment zu einer Anreicherung von durch den Schüttvorgang oder die Brandung mechanisch zerkleinertem Eisensilikat-Gestein aus der Schüttung gekommen war. Diese Untersuchung sollte auch dazu dienen herauszufinden, ob es zu einem Austrag von Schwermetallen aus dem zerkleinerten Material gekommen war und falls ja, ob sie sich in den Sedimenten hatten anreichern können. Die Sedimentproben wurden also auf ihre stoffliche Bilanz im Zusammenhang mit den benachbarten Eisensilikat-Gesteinen hin analysiert.

Während in einer der beiden Proben direkt aus den Schüttungen (Sediment aus den Lücken zwischen den Eisensilikat-Gesteinen) absolut kein Eisensilikat-Gestein nachgewiesen werden konnte, war es in der Fraktion $> 0,25$ mm der zweiten Probe eindeutig enthalten. In der Fraktion $< 0,25$ mm hingegen war es nicht vorhanden. In der Probe vom Fuße der Schüttung trat Eisensilikat-Gestein nur vereinzelt in 2 gröberen Fraktionen auf. In der Probe 100 m vom Fuß der Schüttung entfernt war es ebenfalls nicht vertreten.

Die geochemischen Analysen der Sedimentproben ohne Eisensilikat-Gestein wiesen keinerlei Anzeichen von Schwermetallanreicherung auf. Vielmehr zeigten sie die Zusammensetzung eines durchschnittlichen, überwiegend sandigen Sedimentes, sog. Background-Werte. Dies lässt darauf schließen, dass kein Eintrag von Feinstmaterial des Eisensilikat-Gesteins in das Sediment stattgefunden hat.

Dort, wo Eisensilikat-Gestein vorhanden war, zeigte es unter dem Mikroskop keinerlei Verwitterungserscheinungen und damit keinerlei Anzeichen für stoffliche Veränderungen, die mit einer Freisetzung von Schwermetallen verbunden wären. Dieser Zusammenhang zwischen dem intakten Äußeren des Eisensilikat-Gesteins und seinem dichten Gefüge sowie den stabilen Bindungsformen der Schwermetalle in den mineralischen Phasen wurde in zahlreichen anderen Untersuchungen des Autors bestätigt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Eisensilikat-Gestein ist seit mehr als 13 Jahren Gegenstand zahlreicher vom Autor durchgeführter wissenschaftlicher Studien und materialkundlicher Untersuchungen, wobei immer wieder speziell die Verwitterungsbeständigkeit und Umweltverträglichkeit im Fokus standen. Soweit dem Verfasser bekannt ist, gibt es derart exakte und detaillierte Untersuchungsergebnisse über das Langzeitverhalten von Natursteinen bislang nicht, wenngleich Erfahrungswerte existieren, wie etwa die sehr gute Meerwasserresistenz von rheinischem Basalt (seit ca. 100 Jahren im Deichbau in Holland eingesetzt). Dort wo exakte Werte für Natursteine vorliegen, sind sie schwer zu verallgemeinern aufgrund der Heterogenität innerhalb der Gesteinssippen, z. T. sogar innerhalb eines Vorkommens. Das Eisensilikat-Gestein mit seiner quasi „genormten“ Zusammensetzung kennt diese Schwierigkeiten nicht.

Insgesamt weisen Eisensilikat-Gestein und Natursteine neben zahlreichen Ähnlichkeiten und sogar Gemeinsamkeiten vor allem zwei markante Unterschiede auf, die bei einer Bewertung sehr differenziert in Betracht gezogen werden müssen:

- > Natursteine enthalten weniger Schwermetalle als Eisensilikat-Gestein.
- > Natursteine sind aufgrund ihres Mineralbestandes und ihres Gefüges leichter verwitterbar als Eisensilikat-Gestein. Schließlich sind sie, im Gegensatz zum eben frisch entstandenen Eisensilikat-Gestein, u. U. bereits einige Mio. Jahre alt und bringen teilweise bereits genetisch bedingte Alterationserscheinungen mit.

Bislang hat man bei der Beurteilung der Umweltverträglichkeit des Eisensilikat-Gesteins teilweise nur den im Vergleich zu Naturstein erhöhten Schwermetallgehalt im Feststoff als Problem gesehen und ist von seiner Auslaugbarkeit ausgegangen. Dabei aber hat man die mineralogische Dimension völlig außer acht gelassen: Da für die Umwelt nur die freigesetzten Schwermetalle belastend sind und nicht die gebundenen, ist für die Bewertung der Umweltverträglichkeit, wie immer wieder zu betonen ist, weniger die Quantität als vielmehr die Bindungsform der Schwermetalle von Bedeutung.

Bei der Entstehung des Eisensilikat-Gesteins haben offensichtlich im Verlauf der Genese die umweltrelevanten Schwermetalle relativ stabile Bindungsformen durch „mehrfache Absicherung“ gefunden: Sie sind vor allem gebunden in Mineralen (z. B. Sulfiden), die in anderen Mineralen (z. B. Magnetiten) eingeschlossen sind, die ihrerseits eingekapselt in oder gut geschützt zwischen den verwitterungsresistenten Olivinkristallen vorliegen.

Die stabilen Bindungsformen der Schwermetalle finden sich bestätigt in niedrigen Elutionswerten, selbst in der Fraktion 5/22 mm und < 0,25 mm.

Dass Schwermetalle aus dem Eisensilikat-Gestein eluiert werden, wird als reiner Oberflächeneffekt angesehen. Keines der im Eisensilikat-Gestein enthaltenen Minerale ist wasserlöslich, es kann also nicht zur Auswaschung und Auflösung einzelner Minerale kommen. Außerdem ist das Eisensilikat-Gestein aufgrund seiner Gefügeeigenschaften quasi wasserundurchlässig (Wasseraufnahme < 0,1 Gew.-%).

Mit fortgesetzter Elution von Schwermetallen ist nur dann zu rechnen, wenn durch mechanische Beanspruchung/Zerstörung immer neue Oberflächen geschaffen werden. Dabei fragt es sich, wie ausgeprägt dieser Mechanismus bei einem Gestein wie dem Eisensilikat-Gestein sein kann, das einen ausgezeichneten – und vielen Natursteinen im Wasserbau überlegenen – Verschleißwiderstand aufweist (Micro-Deval-Koeffizient 5,0) und laut DIN EN 13383-1 geeignet ist für „sehr stark abriebbelastetes Umfeld, z. B. häufige Sturmfluten mit Einwirkungen von Kies auf das Bauwerk, Wildbäche, dynam. Sicherungskonzept“.

Der Micro-Deval-Koeffizient ist aber letztlich auch nur ein Laborwert, und die Frage, ob und in welchem Maße es tatsächlich zur mechanischen Zerkleinerung von im Wasserbau befindlichem Eisensilikat-Gestein kommt, bleibt offen. Erst wenn dies quantifizierbar ist, lassen sich Prognosen über die Schwermetallfrachten in natürlichen Gewässern aufstellen. Isolierte Elutionsversuche werden der Komplexität des Problems nicht gerecht.

Literatur

- BERTSCH, W., M. HAMANN, R. KHORASANI, T. KREUSCHER, H.-M. SEEHAUS, T. ZANTZ (2002): Bewertung von Elutionsversuchen an Wasserbausteinen – dargestellt anhand von Ringversuchen. – Hydrologie und Wasserbewirtschaftung 5/2002, S. 220-224 (auch als Sonderdruck)
- DIN 4301: Eisenhüttenschlacke und Metallhüttenschlacke im Bauwesen, Beuth Verlag Berlin, Ausgabe 1981
- DIN EN 13383-1: Wasserbausteine - Teil 1: Anforderungen, Beuth Verlag Berlin, 2002
- GEBAUER, S., H.-T. GRUNDER, M. IDEL, R. KHORASANI, H.-P. LÜHR, U. RIETH (2001): Eisensilikat-Gestein und Natursteine im Wasserbau. – Zeitschrift für Binnenschifffahrt und Wasserstraßen 3/2001, S. 82-88 (auch als Sonderdruck)
- KHORASANI, R. (1995): Mineralogisch-petrographische Untersuchungen an Eisensilikat-Gesteinen der Norddeutschen Affinerie Hamburg. – Untersuchungsbericht, Hamburg 1995, 112 S.
- KHORASANI, R. (1997a): Mineralogisch-petrographisch-geochemische Untersuchungen an Schüttungsmaterial (Norderney Inselwatt/ Wattscheide). – Untersuchungsbericht, Hamburg 1997, 36 S., Kooperationspartner: Staatl. Amt für Insel- und Küstenschutz, Norden, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Forschungsstelle Küste, Norderney

- KHORASANI, R. (1997b): Bindungsformen und Verteilung von Elementen am Beispiel der Eisensilikatschlacke. – Veröffentlicht in: Schlacken im Wasserbau, Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e.V., Heft 4, Duisburg 1997, S. 55-74
- KHORASANI, R. (1997c): Umweltverträglichkeit von Wasserbausteinen aus Stahlwerks- und Metallhüttenschlacken. – Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e.V., Report des Forschungsinstituts, 4. Jg. Nr. 1, April 1997, S. 3f.
- KHORASANI, R. (1998a): Mineralogisch-petrographisch-geochemische Untersuchungen an im Wasserbau eingesetzten Eisensilikat-Gesteinen der Norddeutschen Affinerie Hamburg zur Beurteilung von Verwitterungsbeständigkeit, Langzeitverhalten und Umweltverträglichkeit. – Untersuchungsbericht, Hamburg 1998, 88 S.
- KHORASANI, R. (1998b): Mineralogisch-petrographisch-geochemische Untersuchungen zu Verwitterungsbeständigkeit, Langzeitverhalten und Umweltverträglichkeit von Eisensilikat-Gesteinen der Norddeutschen Affinerie Hamburg im anoxischen Milieu (Insel Norderney). – Untersuchungsbericht, Hamburg 1998, 102 S.; Kooperationspartner: Staatl. Amt für Insel- und Küstenschutz, Norden, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Forschungsstelle Küste, Norderney
- KHORASANI, R. (1998c): Feststoff- und Eluatanalysen an Eisensilikat-Gesteinen der Norddeutschen Affinerie in Hamburg (Rohhütte Werk Ost), 1. Ringversuch. – Untersuchungsbericht, Hamburg 1998, 6 S.
- KHORASANI, R. (1998d): Eluatanalysen an Eisensilikat-Gesteinen der Norddeutschen Affinerie in Hamburg und an Natursteinen (Basalt, Diabas und Norit), 2. Ringversuch. – Untersuchungsbericht, Hamburg 1998, 3 S.
- KHORASANI, R. (1999a): Vergleichende Bewertung der Verwitterungsbeständigkeit von Eisensilikat-Gestein der Norddeutschen Affinerie Hamburg und Naturstein mit daraus resultierenden Rückschlüssen auf die Eluierbarkeit von Schadstoffen (Teil 1). In: Eisensilikat-Gestein und Naturstein im Wasserbau. Vergleichende Gegenüberstellung der Umweltauswirkungen (Produkt-Ökobilanz). Hrsg. Spiekermann GmbH & Co. Düsseldorf 1999, 16 S.
- KHORASANI, R. (1999b): 3. Eluat-Ringversuch zur Bestimmung der Schwermetall-Konzentration. – Untersuchungsbericht, Hamburg 1999, 2 S.
- KHORASANI, R. (1999c): Die Beurteilung der Verwitterungsbeständigkeit und Umweltverträglichkeit von metallurgischen Schlacken. – Veröffentlicht in: Schlacken in der Metallurgie, Schriftenreihe der GDMB Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik, Heft 83, Aachen 1999, S. 237-248
- KHORASANI, R. (1999d): Die Beurteilung der Verwitterungsbeständigkeit und Umweltverträglichkeit von metallurgischen Schlacken.- 35. Metallurgisches Seminar, Schlacken in der Metallurgie. Kurzfassungen der Fachvorträge, Aachen 1999, S. 14f.
- KHORASANI, R. (2000a): Mineralogisch-petrographisch-geochemische Untersuchungen an Sedimentproben aus der „Surfbucht“ am Südstrand der Insel Norderney. – Untersuchungsbericht, Hamburg 2000, 64 S., Kooperationspartner: Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Forschungsstelle Küste, Norderney

- KHORASANI, R. (2000b): Auswirkungen der pH4-Elution auf Chemismus und Mineralogie von Eisensilikat-Gestein im Vergleich zu Diabas und Norit im Hinblick auf Beständigkeit und Umweltverträglichkeit im Wasserbau. – Untersuchungsbericht, Hamburg 2000, 88 S.
- KHORASANI, R. (2001): Elutionsversuche und Bestimmung der Schwermetall-Konzentrationen im Eluat von zwei Eisensilikat-Gesteinen der Norddeutschen Affinerie in Hamburg. – Untersuchungsbericht, Hamburg 2001, 5 S.
- KHORASANI, R. (2005): Schwermetallgehalte in Feststoff und Eluat verschiedener Baustoffe im Vergleich zum Eisensilikat-Gestein, Untersuchungsbericht. – Hamburg 2005, 6 S., 8 graphische Darstellungen
- TLW: Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine , Ausgaben 1976, 1984, 1997 und 2003, Drucksachenstelle bei der WSD Mitte, Am Waterlooplatz 9, 30169 Hannover



Kontakt:

Prof. Dr. rer. nat. Reza Khorasani
HafenCity Universität Hamburg
Department Bauingenieurwesen
Labor für Baustofftechnologie u.
Bauchemie
Hebebrandstr. 1 / 22297 Hamburg
Tel.: 040-42827 5717
Fax: 040-42827 5779
E-Mail:
reza.khorasani@hcu-hamburg.de

1968 – 1978

Chemie- und Mineralogiestudium an der Westfälischen
Wilhelms-Universität Münster und an der Rheinischen
Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Abschluss: Diplom-Mineraloge

1978 – 1983

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Mineralogisch-
Petrographischen Institut der Universität Hamburg in
einem deutsch-iranischen Forschungsvorhaben (DFG-
Schwerpunktprogramm *Plattentektonik, Orogenese und
Lagerstättenbildung am Beispiel der Iraniden*)
2.8.1983: Promotion im Fach Mineralogie (Dr. rer. nat.)

1983 – 1985

Wissenschaftlicher Angestellter im Forschungsprojekt
Kupferlagerstätte La Granja (Peru) der Bundesanstalt
für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover im
Rahmen eines deutsch-peruanischen Projektes der tech-
nischen Zusammenarbeit

1985 – 1989

Wissenschaftlicher Angestellter der Freien und Hanse-
stadt Hamburg im Arbeitsbereich Umweltschutztechnik
der TU Hamburg-Harburg

1985 – 1987

verantwortlicher Projektbearbeiter im Projekt: Behand-
lung von Baggergut zur Festlegung von Schadstoffen
(Finanzierung durch Umweltbundesamt/BMFT)

1987 – 1989

verantwortlicher Projektbearbeiter im Projekt: Weiter-
entwicklung und vergleichende Bewertung von Verfes-
tigungsverfahren für Sonderabfälle im Rahmen der
Sanierung der Deponie Georgswerder, Hamburg, Ver-
bundvorhaben der Baubehörde der Freien und Hanse-
stadt Hamburg und der TU Hamburg-Harburg (Finan-
zierung durch BMFT)

seit SS 1989

Professor für Bauchemie und Baustofftechnologie - seit
2002 zusätzlich für Bauschäden/Bauwerks-sanierung in
den Departments Architektur und Bauingenieurwesen
der FH/HAW/HCU Hamburg;
Leiter des Labors für Baustofftechnologie und Bau-
chemie

Umweltfreundliche Herstellung von Eisensilikat-Gestein

Manfred Hamann und Karin Hinrichs-Petersen

1 Einleitung

Wasserbausteine aus Eisensilikat-Gestein werden im Zuge der Kupferproduktion bei der Norddeutschen Affinerie AG in Hamburg industriell hergestellt. In diesem Vortrag werden die umweltverträgliche und Ressourcen schonende Herstellung sowie die Verwendung der Gesteinskörnungen im Vergleich zu den Felsgesteinen aus dem Abbau natürlicher Rohstoffquellen beschrieben.

Neben den Fragen der ökologischen Verträglichkeit sind auch Aspekte der umfassenden Nutzung der eingesetzten Kupfererzkonzentrate, Ressourcenschonung sowie die Fortführung von Untersuchungen aufgrund der aktuellen Gesetzesentwicklung zu beachten.

2 Die Norddeutsche Affinerie AG als führender Kupferproduzent

Die Norddeutsche Affinerie AG (NA) ist ein im MDax börsennotiertes Unternehmen, das in einem integrierten Hüttenbetrieb vor allem Kupfer aus Kupfererzkonzentraten, Altkupfer und Recyclingstoffen gewinnt und in eigenen Anlagen zu Halbfertigwaren wie Draht und Stranggussprodukten weiterverarbeitet. Aus nahezu allen Rohstoffen werden verkaufsfähige Produkte hergestellt. So produziert die NA neben Kupfer auch Schwefelsäure, Eisensilikatgestein, Strahlmittel, Blei und Edelmetalle.

Die NA ist führend im industriellen Umweltschutz sowie im Bereich der Ressourcenschonung. Sie setzt in ihren Produktionsprozessen auf umweltfreundliche Verfahren. Emissionen werden vermieden oder auf ein Mindestmaß reduziert. Anlagen werden energieeffizient betrieben und Abwärme möglichst vollständig genutzt.

Die Norddeutsche Affinerie AG, besteht seit mehr als 140 Jahren in Hamburg. Seit Anfang des 20. Jahrhunderts liegt das Werk auf der Peute und umfasst heute ein Areal von etwa 1 Mio. m² Betriebsgelände. Die NA ist die größte und modernste Kupferhütte in Europa, weltweit nimmt die NA eine Spitzenposition im Umweltschutz ein.

Die NA verfügt, wie die meisten Hütten weltweit, über keine eigenen Rohstoffquellen, sondern bezieht diese von verschiedenen Minen weltweit. Hauptlieferländer sind Chile, Peru, Argentinien und Brasilien mit zusammen ca. 77 %. Die Kupfererze mit max. 2 % Kupferinhalt werden bereits bei den Minen zu einem Kupferkonzentrat aufbereitet, das zum größten

Teil aus dem Kupfermineral Chalkopyrit besteht. Das Mineral setzt sich aus etwa jeweils 30 % Kupfer, Eisen und Schwefel als chemische Verbindung zusammen.

In der Rohhütte Werk Ost werden auf pyrometallurgischem Weg Kupfererzkonzentrate und geeignete Sekundärmaterialien im Schwebeschmelzofen (Outokumpu-Verfahren) verhüttet.

Die Kupfererzkonzentrate werden nach den Misch- und Trocknungsanlagen dem Schwebeschmelzofen zugeführt. Der mit Feuerfestmaterial ausgekleidete Schwebeschmelzofen besteht aus einem Reaktionsschacht, einem Herd (Unterofen) und einem Abgasschacht. Im Reaktionsschacht werden die eingetragenen Feststoffpartikel mit sauerstoffangereicherter Luft im Schwebestand geröstet und geschmolzen. Durch die Reaktionen entstehen Kupferstein und Schlacke, die sich im Unterofen sammeln, in zwei Schichten flüssig absetzen und in regelmäßigen Zeitabständen abgestochen werden. Durch die Oxidation von im Konzentrat enthaltenem Schwefel und Eisen verläuft der Prozess autogen.

Die aus dem Schwebeschmelzofen abgestochene Schlacke fließt zur weiteren Entkupferung in einen Schlackenreinigungs-Ofen (Elektroofen), wo noch Kupferstein separiert wird. Die hier produzierte Eisensilikatschmelze kann gem. DIN 4301 sowohl in Töpfe abgegossen, als auch im Wasserstrahl granuliert werden.

Der Kupferstein aus dem Schwebeschmelzofen wird in weiteren Verhüttungsprozessen zu Kupferanoden vergossen. Diese werden dann in einer der modernsten Elektrolysen der Welt zu hochreinem Kupfer (99,99 % Cu) in Form von Kupferkathoden umgewandelt. Diese Kupferkathoden sind die Basis für Halbfertigerzeugnisse wie Kupferdraht, Stranggussprodukte für die Industrie.

Die in diesen Verhüttungsprozessen erzeugten SO₂-reichen Abgase werden nach entsprechender Vorreinigung in einer Doppelkontakanlage zu Schwefelsäure verarbeitet und weltweit als chemisches Produkt verkauft.

So entstehen aus dem Rohstoffeintrag in den vorher berichteten Verarbeitungsschritten drei Hauptaustragslinien mit den Produkten Kupfer und Edelmetalle, Schwefelsäure und Eisensilikat-Gestein. Die gesamten Produktionsprozesse werden von ständigen Qualitätskontrollen begleitet. Dazu betreibt die NA ein umfangreich ausgestattetes analytisches Labor auf dem Werksgelände.

3 Die Entstehung von Schlacke bzw. Eisensilikat-Gestein

Der häufig negativ besetzte Begriff „Schlacke“ ist ein historischer Begriff. Da es in früheren Zeiten noch keine Hochtemperaturprozesse gab, hat man einen Teig aus Metall und Begleitmineralen erschmolzen, aus dem nach dem Erkalten Metall von Nichtmetall durch „Schlagen“ abgetrennt wurde. In der Vergangenheit hat sich daraus das Wort Schlacke abgeleitet. Georgius Agricola, Chemnitzer Stadtarzt und Bürgermeister hat sich sehr intensiv wissenschaftlich mit dem Thema Berg- und Hüttenwesen beschäftigt und sein Wissen im 16. Jahrhundert als Erster in 12 Büchern niedergeschrieben (AGRICOLA). Er wird deshalb auch als Vater der Mineralogie bezeichnet.



Georg Agricola



Vom Berg- und Hüttenwesen (vor 1600)

In unserer heutigen, modernen Zeit wird das für viele technische Anwendungen benötigte Kupfer hochtechnologisch und effizient hergestellt. Aus einem dem Schwebeschmelzverfahren nachgeschalteten Elektroofen wird die Eisensilikatschmelze bei 1.250 °C in gusseiserne Spitztöpfe abgegossen, in denen diese dann innerhalb von 3 Tagen langsam an der Luft abkühlen kann. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung eines kristallinen Gesteins, analog eines natürlich entstandenen Basaltes, den man beispielsweise im Harz oder am Vogelsberg bei Frankfurt antreffen kann.



Abgießen der Eisensilikatschmelze



Erkalten in den Spitztöpfen



Kristallines Gestein

Nach dem Erkalten wird das kristalline Eisensilikat-Gestein mit Kantenlängen bis zu 1.000 mm, das zu > 90 % aus dem Mineral Olivin besteht, in eine Lagerbox ausgekippt.

Das Eisensilikat-Gestein wird zur Weiterverarbeitung von der NA zur nahe gelegenen Peute Baustoff GmbH (PBG) transportiert. Dort wird es in einer nach BImSchG genehmigten Brech- und Siebanlage zu genormten Baustoffprodukten mit unterschiedlichen Größen und Gewichtsklassen verarbeitet.



Hier werden die Gesteinskörnungen gelagert und für die verschiedenen Bauobjekte verladen. Etwa 80-90 % der Gesamtmenge werden per Schiff über eine werkseigene Förderbandanlage mit einer Leistung von ca. 1.000 t/h verladen. Auf diese Weise wird das Material mit minimalen Zwischentransporten größtenteils auf dem umweltfreundlichen Wasserweg optimal transportiert.

4 Die Anwendungsgebiete für Eisensilikat-Gestein

Eisensilikat-Gestein hat aufgrund des enthaltenen oxidierten Eisens eine hohe Rohdichte, die im Durchschnitt mit $3,7 \text{ kg/dm}^3$ deutlich über den im Verkehrsbau verwendeten Natursteinen liegt. Diese hohe Rohdichte prädestiniert dieses baustofftechnologisch hochwertige Gesteinsmaterial für den Einsatz im Wasserbau. Durch das vorher beschriebene spezielle Herstellungsverfahren können ca. 75 % der Gesteinsmenge zu Wasserbausteinen produziert werden. Weitere Einsatzgebiete sind im Wesentlichen der Straßenbau und Zuschlag für Schwerbeton für die Gesteinskörnungen $< 45 \text{ mm}$ und untergeordnet der Landschaftsbau mit kleinen Wasserbausteinen wie z. B. CP_{45/125} oder CP_{63/180}.



Wasserbau



Straßenbau



Landschaftsbau

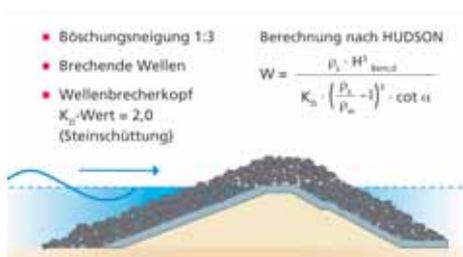
4.1 Technische Grundlagen für den Einsatz im Wasserbau

Die steigenden Anforderungen an die Uferauskleidungen und Sohlensicherungen in den Bundeswasserstraßen, an Flüssen und in Häfen erfordern eine sorgfältige Bemessung und Auswahl der einzusetzenden Steinschüttung. Dabei hat die Gesteinsrohichte entscheidenden Einfluss auf die Bauweise. Mit steigender Rohdichte kann die Dicke der Böschungsauskleidung gemäß den GBB (BAW 2004) sowie den zurzeit im Gelbdruck befindlichen MAR (BAW 2008) entsprechend reduziert werden. Hier spielen Wasserbausteine aus Eisensilikat-Gestein ihre Stärke voll aus. Die hohe Rohdichte ermöglicht unter Auftrieb eine um ca. 40 % reduzierte Deckschichtdicke. Daraus kann im Einzelfall auch eine Einsparung von Bodenaushub resultieren. Weiterhin ist ein Verguss mit z. B. Beton im Regelfall nicht erforderlich, was auch ökologisch ein Vorteil ist. So ergeben sich aus dieser raumsparenden Bauweise einige positive Effekte, d. h. technische, ökologische und wirtschaftliche Vorteile.



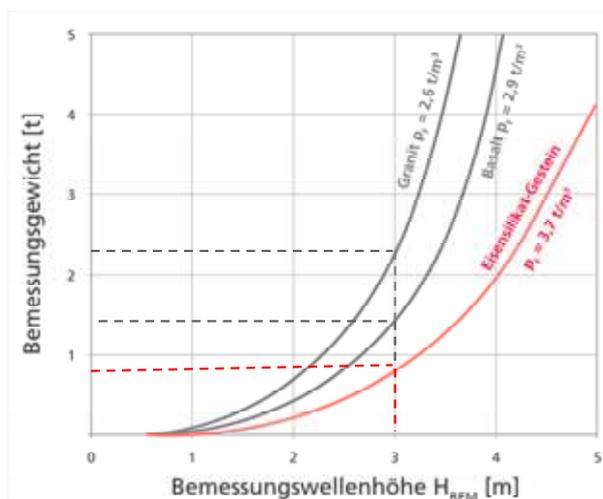
Kriterium	Einh.	Eisensilikat-Gestein	Naturstein (Beispiel)
Trockenrohdichte	kg/dm ³	~3,75	2,65
Schüttgewicht	kg/dm ³		
- trocken		~2,06	1,46
- unter Auftrieb		~1,51	0,91
bei Flächengewicht unter Auftrieb in kg/m ²		<u>Einbaudicke in cm</u>	
		25	42
		30	50
		40	67
		50	83
		60	100

Nimmt man beispielhaft als Belastung eine Wellenhöhe von 3 m an, so ergibt sich daraus folgendes Bild im Vergleich von Eisensilikat-Gestein, Basalt und Granit, die in der Praxis sehr oft Verwendung finden:



Einzelsteingewichte bei einer Wellenhöhe von ~ 3 m:

Eisensilikat-Gestein:	0,9 t
Basalt	1,5 t
Granit	2,2 t



4.2 Beispiele für den Einsatz von Eisensilikat-Gestein im Wasserbau

Anhand von 2 Beispielen soll der Einsatz von Eisensilikat-Gestein im Wasserbau veranschaulicht werden.

4.2.1 Einsatz im Hafen Hamburg

Im Hamburger Hafen wird seit ca. 40 Jahren Eisensilikat-Gestein erfolgreich eingesetzt. Für die Auskleidung von Uferböschungen gilt als Bemessung für ein Regeldeckwerk ein Flächengewicht von ca. 800 kg/m² trocken. Bei einer Rohdichte von ca. 3,7 kg/dm³ entspricht das einem Flächengewicht unter Auftrieb von ca. 600 kg/m² und einer Deckwerksdicke von 40 cm ohne Verguss.

Bei Einsatz von Granit-Wasserbausteinen mit einer Rohdichte von ca. 2,65 kg/dm³ ergibt sich bei gleicher Bemessung ein Liefergewicht von knapp 1.000 kg/m² und eine Deckwerksdicke von 65 cm.

5.2 Registrierung unter der europäischen Chemikalienverordnung REACH

Die neue europäische Chemikalienverordnung REACH ist am 1.6.2007 in Kraft getreten (REACH 2007). Alle in der EU hergestellten oder in die EU importierten Stoffe müssen in einem Zeitraum von Juni bis Dezember 2008 vorregistriert und bei großen Stoffströmen bis Ende 2010 registriert werden. Die Registrierung stellt eine umfassende Datenaufnahme zur Herstellung und Verwendung eines Stoffes dar. Dabei werden Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit umfassend geprüft, Risiken identifiziert und gegebenenfalls Maßnahmen zur Minderung von Risiken veranschlagt.

Die Norddeutsche Affinerie AG und die Peute Baustoff GmbH haben die ersten Schritte zur Registrierung der Eisensilikat-Gesteine und –granulate unter REACH eingeleitet. Im Juni 2008 wurde die Vorregistrierung der Eisensilikat-Gesteine und –granulate an die Europäische Chemische Behörde (ECHA) in Helsinki weitergeleitet.

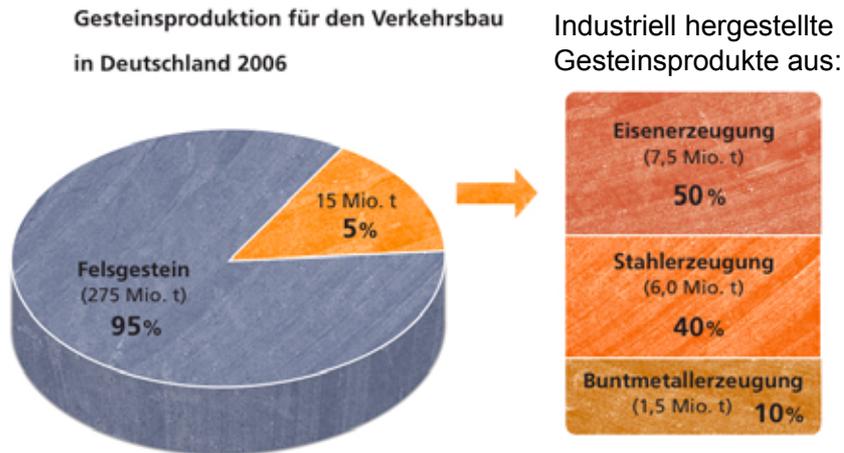
In einer Initiative der europäischen und internationalen Kupferindustrie (ECI Kupferkonsortium) wird seit 2006 die gemeinsame Registrierung von Eisensilikat-Gestein aller europäischen Kupferproduzenten vorbereitet. Es ist geplant, in den kommenden zweieinhalb Jahren Auswirkungen auf Umwelt und Gesundheit umfassend und laut den Vorgaben der Verordnung zu untersuchen.

Bis Ende 2010 wird die Norddeutsche Affinerie AG und die Peute Baustoff GmbH gemeinsam mit anderen europäischen Kupferhütten ein Registrierungsossier sowie einen Stoff sicherheitsbericht vorlegen, der umfassend über dieses umweltfreundliche Produkt informieren wird.

5.3 Eisensilikat-Gestein und Umwelt

Der Nachweis der Umweltverträglichkeit ist für alle Produkte, so auch für Eisensilikat-Gestein, regelmäßig zu prüfen und bei Bedarf zu aktualisieren. Die sich ständig verändernden gesetzlichen Rahmenbedingungen im Umweltschutz sowie neue Erkenntnisse und Untersuchungsmethoden erfordern auch für Eisensilikat-Gestein eine ständige Überprüfung und neuere Untersuchungen. Neben diesen Untersuchungen ist auch der im europäischen Umweltrecht verankerte integrierte Umweltschutzansatz in die Beurteilung zum Einsatz von Eisensilikat-Gesteinen im Wasserbau mit einzubeziehen. Gemeint ist insbesondere der Verbrauch bzw. die Schonung der natürlichen Ressourcen. Durch den Einsatz von Felsgesteinen aus dem Abbau natürlicher Vorkommen werden natürliche Ressourcen verbraucht. Auch wenn die Gesteinsbaustoffe aus natürlichen Vorkommen für die Bauwirtschaft unverzichtbar sind, so ist doch ein sparsamer Umgang mit dieser endlich zur Verfügung stehenden Ressource dringend geboten. Aus diesem Grund sind hinsichtlich der Beurteilung für den Einsatz industriell hergestellter Wasserbausteine alle Parameter zu berücksichtigen. Der Einsatz dieser industriell hergestellten Gesteinsbaustoffe im Wasserbau sollte daher nach gründlicher Prüfung grundsätzlich positiv berücksichtigt werden.

Zur Verdeutlichung von Ressourcenverbrauch bzw. -schonung und Nachhaltigkeit dient die folgende Grafik:



Beim Abbau von Felsgestein aus natürlichen Vorkommen sind einige negative Folgen zu berücksichtigen:

- > Rodung des Geländes
- > Oberboden abschieben, transportieren, aufhalden
- > Sprengung mit Emissionen (Chemie, Erschütterung, Staub, Lärm)
- > Gesteinsabbau (endlich)
- > Grundwasserabsenkung
- > Rekultivierung inkl. Transportvorgängen

Jeder Kubikmeter Eisensilikat-Gestein im Einsatz vermeidet den Abbau von etwa 1,4 m³ Felsgestein und damit Naturverbrauch einer nicht erneuerbaren Ressource!



Sprengung in einem Steinbruch für den Abbau von Felsgestein

6 Zusammenfassung und Ausblick

Eisensilikat-Gestein wird unter nahezu gleichbleibenden Bedingungen industriell hergestellt und besteht zu ca. 95 % aus dem Mineral Olivin. Seine hervorragenden baustofftechnologischen Eigenschaften wie hohe Dichte, absolute Raumbeständigkeit, hohe Verwitterungsbeständigkeit und Langlebigkeit ergeben für den Einsatz im Wasserbau besondere Vorteile.

Durch den Einsatz von Eisensilikat-Gestein können folgende Argumente Berücksichtigung finden:

- > umfassende Nutzung der Eingangsrohstoffe
- > Ressourcenschonung durch Einsatz von Eisensilikat-Gestein. Jeder Kubikmeter Eisensilikat-Gestein vermeidet den Abbau von ~ 1,4 m³ Felsgestein und damit Naturverbrauch.
- > Vermeidung zusätzlicher Verkehre und somit auch CO₂-Ausstoß
- > zusätzlicher Verguss mit Unterwasserbeton i. d. R. nicht erforderlich
- > Günstige Oberflächenstruktur ergibt optimales Lückensystem für aquatischen Lebensraum.

So leistet Eisensilikat-Gestein einen wichtigen Beitrag zur Nachhaltigkeit und Erhaltung der natürlichen Ressourcen.

Für einen gesicherten Absatz und zur Akzeptanzerhöhung im Wasserbau ist die Anerkennung der zuständigen Behörden erforderlich. Daraus leiten wir folgende Zielsetzung ab:

- > Wissenslücken im Bereich ökotoxikologischer Auswirkungen sind aufzuklären.
- > Eine Stigmatisierung darf es nicht geben!
- > Offene Fragen zur ökotoxikologischen Risikoabschätzung sind zu klären.
- > PBG und NA unterstützen ausdrücklich eine wissenschaftliche Klärung zusammen mit der BfG und dem Fraunhofer-Institut!

Literatur

BImSchG: Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz) in der Fassung der Bekanntmachung vom 26. September 2002 (BGBl. I S. 3830), zuletzt geändert durch Art. 1 vom 23.10.2007 (BGBl. I S. 2470)

AGRICOLA, G.: De re metallica libri XII (Die 12 Bücher vom Berg- und Hüttenwesen), 1556

BAW (2004): Grundlagen zur Bemessung von Böschungs- und Sohlensicherungen an Bundeswasserstraßen (GBB). Mitteilungsblatt Nr. 87 der Bundesanstalt für Wasserbau, Karlsruhe, Mai 2004

BAW (2008): Merkblatt Anwendung von Regelbauweisen für Böschungs- und Sohlensicherung an Binnenwasserstraßen MAR, Gelbdruck Bundesanstalt für Wasserbau, Karlsruhe

DIN 4301: Eisenhüttenschlacke und Metallhüttenschlacke im Bauwesen, Beuth Verlag Berlin, Ausgabe 1981 (Eine neuere Fassung ist derzeit in Arbeit und wird vorauss. 2009 eingeführt.)

DIN EN 13383-1: Wasserbausteine - Teil 1: Anforderungen, Beuth Verlag Berlin, 2002

DIN EN 13043: Gesteinskörnungen für Asphalt und Oberflächenbehandlungen für Straßen, Flugplätze und andere Verkehrsflächen, Beuth Verlag Berlin, Dezember 2002

DIN EN 13242: Gesteinskörnungen für ungebundene und hydraulisch gebundene Gemische für den Ingenieur- und Straßenbau, Beuth Verlag Berlin, März 2008

REACH (2007): Berichtigung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission, Amtsblatt der Europäischen Union L 136 vom 29.05.2007

TL Gestein-StB 04: Technische Lieferbedingungen für Gesteinskörnungen im Straßenbau, Ausgabe 2004, FGSV-Verlag GmbH Köln

TLW: Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine, Ausgaben 1976, 1984, 1997 und 2003, Drucksachenstelle bei der WSD Mitte, Am Waterlooplatz 9, 30169 Hannover



Kontakt:

Manfred Hamann
Peute Baustoff GmbH
Peutestr. 79, 20539 Hamburg
Tel.: 040/ 789160-11
Fax: 040/ 789160-19
E-Mail: m.hamann@peute.de

Kurzbiographie

1966 – 1969

Ausbildung zum Industriekaufmann bei der NA-AG, Hamburg

1969 – 1970

Wehrdienst

1970

Sachbearbeiter bei der NA-AG, Abt. Baustoffe, Hamburg

1975 – 1978

Weiterbildung, Studium der Betriebswirtschaft an der Wirtschaftsakademie Wiesbaden

1992

Prokurist der PBG

seit 1995

Geschäftsführer der PBG



Kontakt:

Dr. Karin Hinrichs-Petersen
Norddeutsche Affinerie AG
Hovestr. 50, 20539 Hamburg
Tel.: 040/ 7883-3609
Fax: 040/ 7883-2255
E-Mail: k.petersen@na-ag.com

Kurzbiographie

1981 – 1986

Studium der Naturwissenschaften, Universität Hamburg

1986 – 1990

Promotion , Dr. rer. nat., Universität Bremen

1991 – 2006

Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt, Hamburg

- Sachverständige und Ausbilderin
- Interne Verwaltungsabläufe
- Mitglied der IPPC Gruppe für Nichteisenmetalle
- Umsetzung der IPPC-Richtlinie,
- EU-Partnerschaftsprojekte in der Republik Tschechien (2003/2004) und in der Türkei (2004-2006)

seit 2006

Leiterin der Umweltabteilung, Norddeutsche Affinerie AG

Umweltrisiko industrieller Wasserbausteine - Vorstellung eines Untersuchungskonzepts

Christoph Schäfers

1 Einleitung

Wasserbausteine werden zum Zweck der Uferbefestigung eingesetzt und sind insbesondere für die Sicherung von Wasserstraßen von großer Bedeutung. Neben Felsgesteinen, deren Gewinnung mit signifikanten Umweltveränderungen einhergeht, werden industriell erzeugte Materialien verwendet. Die Motivation kann sich aus so unterschiedlichen Aspekten zusammensetzen wie Material- und Kostenersparnis, Eignungsvorteilen, Entsorgungsmöglichkeiten oder Verfügbarkeit. Unabhängig von allen wirtschaftlichen Aspekten muss der Einfluss der Einbaumaterialien auf die Umwelt abgeschätzt und bewertet werden, vor allem in Bezug auf die Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie und des Verschlechterungsverbots der Gewässerqualität. Dies umfasst sowohl die aquatischen Lebensgemeinschaften als auch die potenziellen Auswirkungen einer Gewässerbelastung auf die menschliche Gesundheit.

Da für Wasserstraßen eine Nutzung festgelegt ist, die einen Einbau von Befestigungsmaterial und Änderungen der Gewässerstruktur und Strömungsdynamik erfordert, sind Veränderungen der aquatischen Lebensgemeinschaften gegenüber dem natürlichen Zustand akzeptiert. So können spezifische Belastungen durch industrielle Wasserbausteine nur anhand des Vergleichs mit Felsgestein als Wasserbaustein erfasst werden.

2 Ökotoxikologische Bewertungskonzepte

Die ökotoxikologische Bewertung anthropogener Einflüsse bewegt sich gesetzlich, konzeptionell und methodisch zwischen der prospektiven Bewertung stofflicher Risiken für bestimmte Ökosysteme und der feststellenden Bewertung der Qualität von Umweltmedien.

2.1 Stoffbewertung

Für den Gewässerschutz sind auf Seiten der Stoff- und Produktbewertung ökotoxikologische Studien mit repräsentativen aquatischen Organismen durchzuführen, um das Gefährdungspotenzial des Stoffs oder Produkts festzustellen. Die Komplexität der geforderten Studien steigt mit der Zunahme der potenziellen Exposition. Für Stoffe und Produkte, deren Einsatz mit Gewässerbelastungen einhergeht (z. B. Pflanzenschutzmittel bei Ausbringung, Arzneimittel über Kläranlagen), wird die intrinsische Toxizität, ausgedrückt als Konzentration im Wasser,

zu der durch Modelle abgeschätzten Gewässerkonzentration in Beziehung gesetzt, um ein Risiko für die repräsentierten Populationen beurteilen zu können. Ist das vermutete Risiko unverträglich, wird es durch Anwendungsbestimmungen oder Verbraucherhinweise minimiert. Ist bei Pflanzenschutzmitteln das nach Ausschöpfung aller Möglichkeiten der Minimierung (Anwendungszeitpunkt und -häufigkeit, Abstandsauflagen, Anwendungstechnik) verbleibende Risiko nach wie vor unverträglich, erhält die geplante Anwendung keine Zulassung. Im spezifischen Bewertungsfall sind somit folgende Fragen zu klären:

Exposition

- > Welche toxischen Stoffe treten auf?
Sind sie alle erfassbar? Sind Abbau- oder Reaktionsprodukte toxisch?
- > Wie hoch ist die relevante Exposition?
(Zeitprofil, Bioverfügbarkeit)

Wirkung

- > Welche Testarten, Lebensstadien/-leistungen sind repräsentativ für hohe Empfindlichkeit ?
In Bezug auf die Eigenschaften des Prüfmaterials
 - Toxikokinetik (Aufnahme, Transport, Elimination)
 - Toxikodynamik (Wirkmechanismus, betroffene Leistung)In Bezug auf die potenzielle Exposition
 - Biotop, Habitat
- > Welche Testarten, Lebensstadien/-leistungen sind repräsentativ hinsichtlich der Bedeutung für
 - Populationsdynamik
 - Funktion in Stoffkreisläufen
- > Sind Interaktionen im Nahrungsnetz beeinträchtigt?
Indirekte Effekte durch verminderten Fraßdruck, Konkurrenzverschiebungen

Das Verhältnis der in ökotoxikologischen Tests erzielten Wirkkonzentration zur modellhaft abgeschätzten Gewässerkonzentration dient der Charakterisierung des jeweiligen Risikos. Der Abstand zwischen Expositions- und Wirkkonzentration muss ein Sicherheitspolster beinhalten, dessen Größe von der Unsicherheit der Datenlage abhängt. So dürfen Aspekte des wirtschaftlichen Nutzens zwar keine Rolle bei der wissenschaftlichen Bewertung der Umweltgefährdung spielen, verringern aber über die Erhöhung des Untersuchungsaufwands die Unsicherheit der Datenlage und damit den zumutbaren Abstand zwischen Expositions- und empfindlichster Wirkkonzentration.

2.2 Medienbewertung

Auf Seiten der Bewertung der Gewässerqualität wird durch zeitlich und räumlich repräsentative Probenahmen (Monitoring) überprüft, ob vereinbarte Qualitätsziele eingehalten werden. Dies können chemische Qualitätsziele sein, die je nach Schutzziel aus intrinsischen Ökotoxizitäts- oder Toxizitätsdaten abgeleitet wurden. Zur Erfassung der relevanten Belastung natürlicher Lebensgemeinschaften, die mögliche Kombinationswirkungen unbekannter Mischungen einschließt und nur die bioverfügbaren Anteile berücksichtigt, können strukturelle und funktionelle Eigenschaften der Lebensgemeinschaften untersucht werden. Weichen Monito-

ringergebnisse mehrmals von der angestrebten Güteklasse der aquatischen Lebensgemeinschaft ab, sollte die wesentliche Ursache ermittelt werden. Dabei ist das standortspezifische Kausalgeflecht zwischen Gewässer- und Uferstruktur, Strömungsverhältnissen, physikalisch-chemischen Wasserwerten, Nährstoffsituation, landwirtschaftlicher Umlandnutzung und punktuellen Belastungsquellen (Zuflüsse und Einleitungen, Uferbaumaßnahmen) ebenso zu berücksichtigen, wie das Wiederbesiedlungspotenzial für potenziell betroffene Organismen. Kann eine Ursache identifiziert werden, die zu einer Verschlechterung der Gewässerqualität führt oder die Erreichung eines angestrebten Ziels verhindert, müssen Management-Maßnahmen zu ihrer Bekämpfung eingeleitet werden.

2.3 Monitoring zur Anwendungsbewertung

Wird ein Monitoring zur Bewertung eines spezifischen Produkteinflusses eingesetzt, ergeben sich folgende Fragen:

Standortauswahl

- > Können geeignete Referenzstandorte einbezogen werden?
 - Einbau von Felsgestein als Wasserbaustein
 - möglichst vergleichbar bezüglich aller anderen relevanten Einflüsse
- > Ist die Belastungssituation bezüglich des fraglichen Materials eindeutig?
 - Berücksichtigung des Einbaus im Wasserstraßenverlauf, Belastung stromab
 - Alter nach Einbau
- > Sind alle potenziell relevanten Einflussparameter in die Erfassung einbezogen?
 - bei Einbeziehung mehrerer Parameter: adäquate Erhöhung der Standortzahl zur sauberen statistischen Trennung von Einflüssen nötig

Biologische Indikationssysteme

- > Ist die Antwort allgemein genug, um alle Produkteinflüsse zu erfassen?
Kausalanalyse schwierig, da Antwort auf viele Stressoren
- > Ist die Antwort spezifisch für die relevanten Inhaltsstoffe des Produkts?
Relevanz aller Inhaltsstoffe oft nicht klar, Verfügbarkeit spezifischer Indikatoren häufig nicht gegeben
- > Wie bewerte ich Antworten, die sich nicht in biozönotischen Strukturunterschieden niederschlagen?

Biozönotische Beschreibung und Analyse

- > Sind signifikante Veränderungen feststellbar?
 - Kausalanalyse schwierig, hoher statistischer Aufwand nötig
 - unterschiedlich Kaschierung durch standortspezifisches Wiederbesiedlungspotenzial möglich
- > Wie bewerte ich nicht signifikante Trends?

Um die Auswirkung von chemischen Stoffen präzise zu bewerten, muss der Einfluss aller anderen maßgeblichen Faktoren bekannt sein. Das ist in komplexen Systemen wie Wasserstraßen nahezu unmöglich. So können nur dort biozönotische Wirkungen identifiziert werden, wo der Einfluss des Produkts alle anderen Einflüsse dominiert. Nicht signifikante Trends können mit Hypothesen unterlegt werden, die mithilfe von Bioindikatoren und chemischen Messungen unterstützt oder widerlegt werden können. Ziel der Bewertung ist letztlich die

Frage, ob eine ökologisch unvertretbare, also nachhaltige Wirkung vorliegt, die auf das fragile Produkt zurückzuführen ist. Das Schutzziel in der Ökotoxikologie ist die Population. Es muss also sichergestellt sein, dass populationsrelevante Parameter wie stadienspezifische Überlebensraten oder die intrinsische Wachstumsrate einer Population (bestimmt durch Zeitraum bis zur Reproduktion, Anzahl produzierter Nachkommen pro Weibchen und Geschlechterverhältnis) nicht über einen relevanten Zeitraum beeinträchtigt sind.

2.4 Risikobasierte Testverfahren

In intrinsischen ökotoxikologischen Tests werden die Exposition und der zu beobachtende biologische Endpunkt kontrolliert. Im Monitoring wird die reale Situation bezüglich multipler und interaktiver Expositionen einer komplexen Lebensgemeinschaft gegenüber verschiedensten Einflüssen untersucht. Besteht die Notwendigkeit einer kausalanalytisch scharfen und umweltnahen Untersuchung, wie es bei der Bewertung von unvermeidlichen Gewässerbelastungen der Fall ist, ist der Einsatz risikobasierter ökotoxikologischer Testverfahren üblich, um die ökologische Vertretbarkeit des Einsatzes des fraglichen Produkts abzu prüfen. Die Festlegung ökologischer Vertretbarkeit geht grundsätzlich von der Akzeptabilität geringer kurzfristiger Wirkungen aus. Um sicherzustellen, dass diese mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit nicht überschritten werden, kann für jeden Aspekt der Belastung (Exposition, Empfindlichkeit, Wiedererholung) ein *worst case* einbezogen werden. Diese Annahmen treffen nie gemeinsam zu. So hat sich der Begriff des *realistic worst case* für ein Szenario etabliert, welches unter realen Bedingungen die für das zu bewertende Produkt ungünstigsten Annahmen vereint.

3 Risiko des Einbaus von industriellem Eisensilikat-Gestein aus der Kupfergewinnung

Seit Jahrzehnten werden so genannte Schlackebausteine zur Uferbefestigung schiffbarer Gewässer mit Erfolg eingesetzt. Mit Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie und des Verschlechterungsverbots der Gewässerqualität wurde eine vertiefende spezifische Bewertung der Umweltverträglichkeit des Einbaus unumgänglich. Im Februar 2008 erschienen zwei Berichte der BfG, die ein Gefährdungspotenzial wegen der Auswaschung von Schwermetallen nahelegten.

Die wesentlichen Bedenken waren die Bioakkumulation von Schwermetallen in der Nahrungskette (BfG-1582) sowie die akute Ökotoxizität der Eluate aus vergleichenden Elutionsversuchen (Korngrößen; Schlackesteine und Felsgestein mittels Algen-, Daphnien- und Leuchtbakterientests (BfG-1522)).

Die Auswaschung von Schwermetallen kann unterschiedliche Auswirkungen haben, die methodologisch und bewertend unterschiedlich adressiert werden müssen. Die **akute Toxizität**, vor allem durch Kupferionen, die **chronische Toxizität**, wo Blei eine besondere Rolle spielt, und die **Bioakkumulation**, die vor allem für die nicht regulierten, nicht essenziellen Metalle und im Besonderen für Organometallverbindungen von Bedeutung ist. Dabei sind als Schutzziele sowohl die aquatische Lebensgemeinschaft (Ökotoxizität) als auch die Gesundheit von Mensch und Tieren als Endkonsumenten (Bioakkumulation in der Nahrungskette)

betroffen. Im Rahmen eines Untersuchungsprogramms sollen zunächst erste Risikoeinschätzungen für die drei Aspekte anhand der Datenlage vorgenommen und Datenlücken identifiziert werden. Im Weiteren sollen zusätzliche Daten erhoben werden, die in eine definitive Risikobewertung münden. Schließlich soll eine Überprüfung der Bewertung anhand von Monitoringdaten geleistet werden.

3.1 Risiko akuter Toxizität

Schwermetalle entfalten akute Toxizität vor allem über die Interaktion freier Metallionen in der Wasserphase mit biologischen Membranen. Sie schädigen den Membrantransport und hemmen wichtige Enzyme, auch nach Eintritt in die Zelle. Essenzielle Metalle wie Kupfer sind lebenswichtig und wirken nur in unphysiologisch hohen Konzentrationen toxisch; bei Kupfer ist die akute Toxizität dominant. Die Möglichkeit einer akut bedeutsamen Spitzenbelastung besteht vor allem zum Zeitpunkt des Einbaus der Wasserbausteine.

Verglichen mit Labortests ist in natürlichen Systemen von einer Dämpfung der akuten Toxizität auszugehen, da die Verfügbarkeit freier Metallionen aufgrund der Komplexbildung durch anorganische und organische Stoffe reduziert ist. Für die Aufnahme an Kiemen ist die Konkurrenz durch Wasserinhaltsstoffe durch das *Biotic Ligand Model* (ALLEN 2002) beschrieben. In Sedimenten spielt gerade bei Kupfer die Bindung an organische Substanz eine wichtige Rolle. Im Körper wird die Entgiftungsfunktion durch organische Komplexbildung durch Metallothioneine übernommen. Deren Bedeutung wird auch daraus ersichtlich, dass Forellen nach der Nahrungsumstellung von Dotter- auf Fremdernahrung gegenüber Kupfer um ein bis zwei Größenordnungen unempfindlicher werden: Erst mit Vollentwicklung der Leberfunktionen werden Metallothioneine produziert (SELIGMAN & ZIRINO 1998).

3.1.1 Untersuchung der Exposition

Das Untersuchungskonzept fokussiert auf die Erfassung der Exposition unter *realistic worst case* Bedingungen.

Im BfG-Bericht 1522 werden Kurzzeittests mit Leuchtbakterien, Algen und Wasserflöhen und Eluat aus vergleichenden wässrigen Elutionsversuchen mit Schlackesteinen und Felsgesteinen beschrieben. Das Verhältnis von granuliertem Steinmaterial zu Wasser betrug 1:10. Die empfindlichste Wirkung zeigte *Daphnia magna* mit 80 % Immobilisierung nach 48 Stunden im unverdünnten Eluat der Schlackebausteine, während im Eluat der Felsgesteine keine Toxizität beobachtet wurde. Im 1:1 verdünnten Eluat, welches einem Verhältnis von Steinmaterial zu Wasser von 1:20 entspricht, wurde keine Wirkung mehr festgestellt. Der Versuchsansatz ist integrierend, da er alle wässrig-eluierbaren Substanzen enthält und etwaige Kombinationswirkungen mit erfasst. Er stellt bezüglich der Elution *worst-case* Bedingungen dar, da er nicht mit Wasser durchgeführt wurde, das hinsichtlich der Inhaltsstoffe (vor allem DOC) für Wasser aus Wasserstraßen repräsentativ ist. Zudem verursacht die Zerkleinerung in 0 - 2 mm große Partikel eine gewaltige Oberflächenvergrößerung, die angesichts des Einbaus großer Steinfraktionen und der Dauerhaftigkeit des Materials (potenzielle Abriebmenge pro passierende Wassermenge) unrealistisch ist. Die Untersuchungsergebnisse können daher für eine erste Abschätzung genutzt werden, ob ein realistisches Risiko für die repräsentierte Lebensgemeinschaft mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass keine Gefahr für Daphnien besteht, wenn das Elutionsverhältnis von gemahlene Schlackebausteinen zu Wasser 1 : 20 beträgt. In erster Abschätzung werden zwei Szenarien angenommen, ein großräumig bilanzierendes und ein lokales *worst-case* Szenario. Bei der Annahme, dass die gesamte eingebaute Menge an Schlackebausteinen aus der Produktion der Norddeutschen Affinerie von (lt. BfG) 300 000 t in der Elbe eingebaut wurde und mit dem mittleren Elbabfluss in trockenen Jahren in Beziehung gesetzt werden kann (20 Mio m³ in 24 h), ergibt sich ein Verhältnis von Schlackebausteinen zu Wasser von 1 : 67. Großräumig bilanzierend kann also ein Risiko für die repräsentierte Lebensgemeinschaft ausgeschlossen werden. Das lokale *worst case* Szenario stellt ein kleiner Kanal ohne Strömung dar, welcher an beiden Ufern mit Wasserbausteinen befestigt ist. Bei einer Breite von 100 m, einer Uferneigung von 45° und einer Blockstärke von 50 cm (bei einer Dichte von 3,33) wird ein Verhältnis von 1 : 20 erreicht. Geringere Breiten und stärkere Blöcke sowie zusätzliche Belegung des Gewässergrundes führen zu größeren Verhältnissen. Für einen Ausschluss des Risikos bedarf es deshalb der Einbeziehung von *realistic worst case* Szenarien. Hierbei ist auch zu berücksichtigen, dass in der Praxis nicht 100 % der Steinmengen an der Uferböschung mit Wasser benetzt sind.

Der Schlüssel für die realistische Einschätzung der Elution liegt in der Feststellung ihrer Abhängigkeit von der Oberfläche, der Elutionswasserqualität und ihrem zeitlichen Verlauf nach Einbau. Der BfG-Bericht 1522 erwähnt Versuche mit verschiedenen Korngrößen und verweist auf nicht reproduzierbare Ergebnisse mit größeren Steinen, die auf anhaftenden metallhaltigen Staub zurückzuführen seien. Dies sollte systematisch untersucht und quantifiziert werden. Bezüglich der Dauerhaftigkeit der Schlackebausteine unter *realistic worst case* Bedingungen bestehen unterschiedliche Einschätzungen oder Befürchtungen, die systematischer Klärung bedürfen.

Nach der Abschätzung von Metallkonzentrationen im Wasser, die durch natürliche Elution erzeugt werden, sind diese mit den Hintergrundwerten für schiffbare Gewässer zu vergleichen, um ihre relative Bedeutung zu beurteilen.

3.1.2 Überlegungen zur akuten Wirkung

Bezüglich der Repräsentativität der Wirkdaten können folgende Überlegungen angestellt werden: Das Wissen um die Metallgehalte der Schlackebausteine und die Ergebnisse der chemischen Analysen des Eluats sprechen dafür, dass Kupfer die für die akute Toxizität bestimmende Komponente im Eluat ist. *Daphnia magna* als empfindlichster Standard-Testorganismus ist für seine Sensitivität gegenüber Kupfer bekannt. Zahlreiche Studien wurden zum Einfluss der Interaktion zwischen Kupfer und Wasserinhaltsstoffen auf die Toxizität bei *Daphnia magna* durchgeführt; die ersten *Biotic Ligand* Modelle wurden für diese Art erstellt. Die umfangreiche Datenbasis zur Kupfertoxizität wurde für die Erstellung von Art-Empfindlichkeits-Verteilungen genutzt. Auf Basis der relativen Empfindlichkeit können die Daten zur Daphnientoxizität der Eluate von Wasserbausteinen auf empfindliche Taxa der Wasserstraßen extrapoliert werden (vor allem auf Eintagsfliegen). Für das lokale *worst case* Szenario eines Kanals ohne Strömung sind die zahlreichen statischen Mesokosmosstudien repräsentativ, welche zumeist Cladoceren (wie *Daphnia magna*) als empfindlichste Taxa identifizierten. Das in diesen Studien vorhandene Phytoplankton sorgte zugleich für einen hohen DOC und eine hohe Kupfer-Komplexierungskapazität, so dass die empfindlichste (weil nährstoffärmste) Studie 20 µg gelöstes Kupfer/L als Schwellenwert für akute Wirkungen identifizierte (SCHÄFERS & DELBEKE 2003).

Nach vorläufiger Abwägung aller genannten Aspekte ist von der Elution der industriellen Eisensilikat-Gesteine aus der Kupfergewinnung kein ernsthaftes Risiko einer akut toxischen Belastung zu erwarten. Eine Ausnahme könnte der Einbauvorgang darstellen, falls relevante Mengen zerkleinerten Gesteinsmaterials aus den Transportvorgängen an der Einbaustelle in gering bewegtes Wasser gelangen.

3.2 Risiko chronischer Toxizität

Langfristige Wirkungen geringer Dosen werden vor allem durch nicht essenzielle Metalle hervorgerufen, da essenzielle Elemente reguliert werden. Mit zunehmender Generationsdauer und steigendem Grad der biologischen Organisation werden nervöse und hormonelle Regulationsprozesse bedeutender; die Bandbreite chronischer Wirkungen wird größer. Für Cadmium und Blei sind Interaktionen mit der DNS und Schädigungen im Zentralnervensystem beschrieben. Wenn sich Organometallverbindungen bilden, können diese aufgrund ihrer Lipophilie in Membranen oder Fettgeweben akkumulieren.

Für die Ausprägung chronischer Wirkungen bedarf es einer langfristigen Belastung, wie sie durch ständige Auslaugung der Wasserbausteine entstehen kann. Auf Seiten der Exposition können neben Extrapolationen aus Elutions-Zeitreihen Monitoringdaten aus dem unmittelbaren Umfeld der Steinoberflächen hilfreich sein. Sie müssten mit den gleichzeitig zu erhebenden Daten aus fernem Umgebungswasser verglichen werden.

3.2.1 Untersuchungen zu langfristigen Wirkungen

Wirkungsstudien sollten die realistische Exposition und damit Elution einschließen. Sie sollten alle wesentlichen Lebensstadien und -leistungen der Testorganismen abdecken. Die Testorganismen sollten die betroffenen natürlichen Lebensgemeinschaften repräsentieren bezüglich der produktspezifischen physiologischen Empfindlichkeit und der wesentlichen bioökologischen Interaktionen. Dabei sind sowohl die *realistic worst case* Bedingungen der Exposition (Steingröße, -behandlung, -alter; Wasserbewegung und -austausch) als auch die notwendigerweise zu repräsentierenden Organismen zu diskutieren und mit der BfG abzustimmen. Außerdem ist zu klären, ob die Untersuchungen unter GLP stattfinden sollen. Es bieten sich zwei ergänzende Studientypen an:

- > Aquatische Mesokosmosuntersuchung mit Plankton, Aufwuchs, Sediment und Wasserpflanzen. Es stehen Indoor-Systeme (16 * 1 m³, Sonnenlichtsimulation) und Freilandssysteme (bis 18 Enclosures, 2 m³) zur Verfügung. Unter Hinzunahme einer entsprechenden Expositionsbedingung können auch indirekte Effekte infolge akuter Wirkungen untersucht werden.
- > Lebenszyklus-Test mit Fischen (*Danio rerio*) in 270 L-Aquarien unter Einbeziehung der frühen Lebensstadien, der Juvenilentwicklung, der Reproduktion und der Entwicklung der Folgegeneration
Zur Repräsentation einheimischer Salmoniden kann ein *Early Life Stage*-Test mit Regenbogenforellen durchgeführt werden.



Abb. 1: Versuchsanlagen zur Untersuchung der Elution und langfristigen Auswirkungen von Eisensilikatgestein aus der Kupfergewinnung. Oben: *Enclosure*-Anlage der Mesocosm GmbH, unten: *Fish Full Life Cycle Test* am Fraunhofer IME

Diese komplexen Studien sind risikobasiert, simulieren somit Exposition und Wirkung unter natürlichen Bedingungen. Diese Simulation hat ihre Grenzen bezüglich der Dauer (Alterung des Prüfmaterials, Zahl der erfassten Generationen) sowie des Austausches von Wasser und migrierenden Organismen und kann diesbezüglich ein einflussbezogenes Monitoring der benthischen Lebensgemeinschaft nicht ersetzen. Sie schafft aber klare kausale Zusammenhänge über Dosis-Wirkungszusammenhänge und definierte Materialbehandlungen, kann über Ansatz von im Vergleich zum Freiland homogenen Replikaten statistisch scharfe Ergebnisse liefern und baut auf eine breite methodische Erfahrung aus der Pflanzenschutzmittelprüfung. Der zusätzliche Einsatz von Biomarker-Untersuchungen als Brücke zu Freilandstudien sollte diskutiert werden.

3.2.2 Erkenntnisse aus Mesokosmosuntersuchungen zur Kupfertoxizität

Kupfer, zumeist in Form von Kupfersulfat, ist eine der am häufigsten in Mesokosmen getesteten Stoffe. In einem Review (SCHÄFERS et al. 2004) wurden 11 Studien in stehenden und 10 Studien in fließenden Mesokosmosystemen verglichen. Die Empfindlichkeiten unterschieden sich von Studie zu Studie sehr stark, wenn auf Gesamtkupfer-Konzentrationen bezogen wird. Bei Bezug auf Konzentrationen gelösten Kupfers bewegen sich die Unterschiede nur noch im Rahmen einer Größenordnung, wobei Fließgewässer-Mesokosmen generell empfindlicher zu sein scheinen als stehende Gewässer. Messungen oder Berechnungen der Konzentration freier Kupferionen als der im Wesentlichen aktiven Fraktion liegen nur für zwei Studien vor, die gleichzeitig auch die empfindlichsten repräsentativen Studien für stehende und fließende Gewässer darstellen. In einem nährstoffarmen stehenden System traten erste Wirkungen ab 20 µg gelöstes Cu/L auf (SCHÄFERS & DELBEKE 2003). Die empfindlichsten Organismen waren *Daphnia longispina* (Phyllozoa) und Algen der Familie Cryptophyceae. In einem nährstoffarmen Fließgewässersystem waren klare Effekte ab 5 µg Cu/L auf das Periphyton messbar (LELAND & CARTER 1985). Mit Bezug auf die Konzentration freier Kupferionen liegen beide Systeme gleichauf (stehend: Effekte oberhalb 0,01 µg/L, fließend: Effekte ab 0,012 µg/L).

Der Vergleich verdeutlicht die Bedeutung der Bioverfügbarkeit von Kupferionen. Nährstoffarme Systeme reagieren empfindlicher, da weniger Kupferionen organisch komplexiert werden. In Gewässern mit höherem DOC, wie zum Beispiel in den großen Entwässerungsgräben des Alten Landes, kann davon ausgegangen werden, dass Gesamtkupfer-Konzentrationen erst oberhalb von 100 µg/L Wirkungen hervorrufen (SCHÄFERS 2005).

3.3 Risiko von Bioakkumulation

Die Bioakkumulation wird bei der Stoff- und Produktbewertung unabhängig von der Toxizität erfasst und bewertet. Die Anreicherung in Organismen kann über die Biokonzentration über die Wasserphase erfolgen, was einer Verteilung zwischen Wasserphase und (zumeist respiratorischer) Membran aufgrund lipophiler Eigenschaften entspricht. Aufgenommene Stoffe werden ins Blut überführt und gelangen von dort überall in den Körper. Werden sie dem Blut entzogen (in Fettspeicher oder durch Metabolismus und Ausscheidung), führt dies zu weiterer Aufnahme. Ist ein Gleichgewicht zwischen Aufnahme und Ausscheidung erreicht, bezeichnet man das Verhältnis der Konzentration im Organismus zur Konzentration im Wasser als Biokonzentrationsfaktor (BCF). Ein Kontakt zwischen abiotischen und bioti-

schen Oberflächen (Membranen) führt ebenfalls zur Verteilung adsorbierter Stoffe zwischen den Kompartimenten. Der weitere wesentliche Aufnahmeweg verläuft über die Ingestion, also über den Darm durch Trinken und Nahrungsaufnahme. Persistente Stoffe, die kaum ausgeschieden werden, reichern sich in der Nahrungskette an und belasten vor allem Endkonsumenten wie Wasservögel, Otter oder Menschen.

Essenzielle Metalle werden reguliert. Bezüglich Ladung und Atomhüllengröße ähnliche aber nicht essenzielle Metalle können koreguliert werden. So wird in Fisch-Biokonzentrationsstudien mit Metallen häufig ein konzentrationsabhängiger BCF ermittelt, da die Konzentration im Fisch weitgehend konstant gehalten wird, was bei niedrigen Wasserkonzentrationen einen hohen BCF und bei hohen Wasserkonzentrationen einen niedrigeren BCF ergibt. Kann bei schwerlöslichen Metallen Ingestion von Partikeln experimentell nicht ausgeschlossen werden, treten im Darm häufig höhere Konzentrationen auf, die jedoch nicht in den Organismus aufgenommen werden (SCHÄFERS 2008). Der aktuelle Darminhalt ist für die aktuelle Belastung des Organismus irrelevant, wird aber von einem tierischen Konsumenten mit aufgenommen.

Ein Risiko zur Bioakkumulation ist damit nur für Metalle gegeben, die zu einem geringeren Maße ausgeschieden als aufgenommen werden. Dies betrifft Metalle, die im Organismus Organometallverbindungen eingehen oder ungenügend reguliert sind. Letzteres ist in Pflanzen und Invertebraten eher der Fall als in Fischen. Besonderes Augenmerk ist auf Blei zu richten.

3.3.1 Untersuchungen zur Bioakkumulation

Der risikobasierte Ansatz der geplanten langfristigen Toxizitätsstudien erlaubt die Erfassung der Konzentration von Metallen in ausgewählten Organismen als zusätzliche Information. Für die spezifische Untersuchung der Anreicherung über die Nahrungskette können in die Mesokosmen geringe Anzahlen kleiner, nicht reproduzierender Fische eingesetzt werden (z. B. Bitterlinge).

Alternativ kann bei geeigneter Wahl der Probenahmestandorte ein passives (Beprobung der Organismen vor Ort) oder aktives (Einsatz geeigneter Organismen in Käfigen) Monitoring die reale Expositionssituation vor Ort umfassender abbilden. Allerdings werden Einträge aus anderen Quellen mit erfasst.

Im Rahmen der jährlichen Routineuntersuchungen der Umweltprobenbank des Bundes werden unter anderem an verschiedenen Standorten in Rhein und Elbe Gewebeproben von Dreikantmuscheln (aktiv) und Brassenlebern auf Gehalte an Schwermetallen untersucht. Kupfer, Blei, Cadmium und Chrom zählen dazu. Anhand eines standort- und zeitscharfen Abgleichs von Daten aus der Umweltprobenbank und Einbaumengen von Schlackebausteinen in der Elbe wird nach Zusammenhängen zwischen Akkumulation und Einbau gesucht. Die Daten aus dem Rhein, wo überwiegend Felsgesteine als Wasserbausteine eingesetzt werden, können verwendet werden, um allgemeine und vom Einbau der Schlackesteine unabhängige Trends der Belastung mit den untersuchten Schwermetallen zu erfassen und aus den Elbedaten herauszurechnen. Allerdings wird die besondere Situation der Elbe mit der Belastung aus Zeiten der DDR und deren starkem Rückgang nach dem Zusammenbruch der dortigen Industrie eine Interpretation der Daten erschweren.

4 Schlussfolgerungen

Das Umweltrisiko industrieller Wasserbausteine muss anhand der Exposition infolge des Einbaus und ihrer akuten sowie langfristigen Auswirkung auf die aquatische Lebensgemeinschaft abgeschätzt werden. Somit reicht eine pauschale Gefährdungseinstufung auf Basis akuter ökotoxikologischer Tests nicht aus. Stattdessen ist über eine gewässerspezifische Einbaugenehmigung nachzudenken. Wie bei der Bewertung von Pflanzenschutzmitteln, deren Anwendung mit einer Gewässerbelastung einhergeht, sollten akute und langfristige Risiken sowie das Potenzial zur Bioakkumulation ausgewaschener Bestandteile getrennt bewertet werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Risikobewertung industrieller Eisensilikat-Gesteine aus der Kupfergewinnung ist die Klärung relevanter Expositionsszenarien essenziell. Der Einfluss der Dauerhaftigkeit des Gesteins und der Zeitverlauf der Elution von Schwermetallen in Abhängigkeit von der Oberfläche sind Aspekte, die untersucht und/oder dargestellt werden müssen, um sie in risikobasierten Ökotoxizitätsstudien zu adressieren.

Im ersten Überschlag von *worst case* Situationen scheint das Risiko akuter Toxizität vertretbar zu sein. Es wird eine Fokussierung der Datenerhebung auf Langzeittoxizität und Bioakkumulation unter realitätsnaher Exposition (Ökotoxikologie und Monitoring) empfohlen. Dabei sollten verschiedene Mengen von Steinen im ökotoxikologischen Testsystem eluiert werden.

Es werden getrennte Tests mit aquatischen Invertebraten-Lebensgemeinschaften (Mesokosmen) und Fischen (Lebenszyklustest) empfohlen, sowie eine Nutzung der retrospektiven Monitoringdaten der Umweltprobenbank des Bundes nahegelegt.

Es sollte eine enge Abstimmung zwischen BfG, dem Fraunhofer-IME und ggf. anderen Experten zusammen mit den betroffenen Herstellern erfolgen bezüglich der zu prüfenden Expositionsszenarien, der Auswahl geeigneter Organismen/Lebensgemeinschaften, der zu überprüfenden Endpunkte und der zu messenden Metalle.

Literatur

ALLEN, H. E.: The Biotic Ligand Model addresses effects of water chemistry on metal toxicity. ICMM, international Council on Mining and metals. Fact sheet on environmental Risk Assessment No 7, 2002.

BfG-1522: Müller, A., M. Erhardt, D.-S. Wahrendorf und F. Krebs: Freisetzung prioritärer Schadstoffe aus Wasserbausteinen. Chemische und ökotoxikologische Untersuchungen, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht, 25. Februar 2008

- BfG-1582: Koop, J. H. E. & C. Ortmann: Biologisch-ökologische Untersuchungen zum Einfluss von Schlackensteinen auf die Besiedlung von Bundeswasserstraßen: Zusammenfassung der in der Bundesanstalt für Gewässerkunde vorliegenden Ergebnisse zur Akkumulation von Schwermetallen im Körper und im Gewebe von auf oder an Schlackesteinen lebenden Makrozoobenthosorganismen, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht, Februar 2008
- LELAND, H. V., J. L. CARTER: Effects of copper on production of periphyton, nitrogen fixation and processing of leaf litter in a Sierra Nevada, California stream. *Freshwater Biology* 15: 155-173, 1985.
- SCHÄFERS, C.: Abschätzung möglicher Auswirkungen von Kupferkonzentrationen, die in Gräben des Alten Landes gemessen wurden. Gutachten für die Bundesanstalt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2005.
- SCHÄFERS, C: Sind die spezifischen Ergebnisse aus Biokonzentrationstests mit Metallen auf die Anwesenheit von Nanopartikeln zurückzuführen? Jahresbericht 2007 des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie, Schmallenberg, 52-53, 2008.
- SCHÄFERS, C., K. DELBEKE: Community level study with copper sulphate, permanent exposure, in aquatic microcosms. Final Study report for the International Copper Association (ICA), 2003.
- SCHÄFERS, C., U. HOMMEN, P. WELLMANN, P. VAN SPRANG, S. COMBER, K. DELBEKE: Aquatic community effects of copper exposure. Poster presentation at the 13th SETAC Europe Annual Meeting, Prague, Czech Republic, 2004.
- SELIGMAN, P. F., A. ZIRINO (Hg): Chemistry, toxicity, and bioavailability of copper and its relationship to regulation in the marine environment. Office of Naval Research, Workshop Report (technical document 3044), p. 39, 1998.



Kontakt:

Christoph Schäfers
Fraunhofer-Institut für Molekular-
biologie und Angewandte Ökologie
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg
Tel.: 02972/ 302 270
Fax: 02972/ 302 319
E-Mail:
christoph.schaefers@ime.fraunhofer.de

Jahrgang: 1961

1981 – 1988

Studium Diplombiologie an den Universitäten
Münster und Mainz

1989 – 1991

Promotion an der Universität Mainz (Schwerpunkte
Populationsökologie und Ökotoxikologie)

1992 – 1995

Angestellt am Institut für Biochemische Forschung
und Analytik (IBFA) in Quedlinburg. Konzeption
und Durchführung von Fortbildungskursen, Aufbau
eines ökotoxikologischen Testlabors

seit 1994

Wissenschaftlicher Angestellter des Fraunhofer-
IME in Schmallenberg

Aufgaben:

1994-1995: Postdoc (künstliches Fließgewässer)
seit 1996: Laborleitung
seit 2001: Abteilungsleitung Ökotoxikologie
seit 2002: Stellvertretender Bereichsleiter Ange-
wandte Ökologie

Der Einbau von Eisensilikatschlackesteinen aus der Kupferproduktion (CUS) an Hamburger Gewässern

Burkhard Stachel und René Schwartz

1 Einleitung

Der Einbau von CUS zur Uferbefestigung von Fließgewässern erfolgt im Wasserbau bereits seit mehr als 60 Jahren (TITTIZER & SCHLEICHERT 1994). Neue Zahlen von einem in Hamburg ansässigen Hersteller und Vertreiber von CUS-Wasserbausteinen lassen erkennen, dass die Produktionszahlen kontinuierlich gestiegen sind. Im Jahr 2007 waren es schätzungsweise 800.000 t (HAMANN & WALTEMATHE 2007). Aus ingenieurtechnischer Sicht sind die guten baustofftechnischen Eigenschaften dieser künstlichen Steine durchaus hervorzuheben. Aufgrund der hohen Dichte von >3 g/mL sind sie vergleichsweise lagestabil und werden zur Sicherung von Küstenstreifen, Leitdämmen, Hafenbecken und Molen sowie in Übergangsgewässern und an Uferabschnitten großer Flüsse verbaut, um die Erosionswirkung durch anthropogene und natürliche Einwirkungen herabzusetzen. Allein im Elbeabschnitt zwischen Schnackenburg und Cuxhaven wurden bis Mitte der siebziger Jahre ca. 70.000 t CUS verbaut (Norddeutsche Affiniererei, Zitat in FÖRSTNER & KARBE 1984).

Mineralogische Untersuchungen von CUS zeigen, dass die Hauptphasen aus Fayalit (Fe_2SiO_4), Olivin/Inselnsilikat, großen Spinifex-Kristallen (z. T. Fe durch Mg oder Ca ersetzt) und einer bis zu 20%-igen amorphen Glasphase bestehen. In Spuren werden Cu-Sulfide, Cu-Fe-Sulfide, durchwachsen mit Sb, As, Mo, Ni, Zn, Zinnstein (SnO_2) und Korund (Al_2O_3) angegeben (MEDERER & ZÖRKENDÖRFER 1999).

Durch Verwitterungsvorgänge können sich Minerale in ihrer Struktur verändern, umwandeln oder zersetzen. Betroffen ist das Gefüge des Steins, seine mineralogische und chemische Zusammensetzung und in der Folge auch die Abnahme der Verwitterungsbeständigkeit. Bei den Umsetzungsreaktionen können die in mineralischen Phasen gebundenen umweltrelevanten Schwermetalle freigesetzt werden. Grundsätzlich lassen sich diese Prozesse und Erscheinungen auch auf metallurgische Schlacken übertragen (KHORASANI 1999).

Auf Grundlage dieses Wissens ist unter Fachleuten die Umweltverträglichkeit von CUS nicht unumstritten. Im Vordergrund der Diskussion steht dabei die Abgabe von Metallen aus der mineralischen Matrix in die Wassersäule, ihre Akkumulation in autotrophen Organismen und in Invertebraten (Makrozoobenthos, Mollusken). Diese Befunde haben eine hohe Bedeutung in Bezug auf die nachgeschaltete Fraßkette, insbesondere für Folgekonsumenten wie die Fische. Am Ende der Nahrungskette stehen die Wasservögel und der Mensch.

Über Jahre hinweg war der Einbau von Schlackesteinen zur Uferbefestigung an der Elbe bei den verantwortlichen Behörden und Dienststellen heftig umstritten. Begleitet von Pressemeldungen und politischen Anfragen wurden von der Wasser- und Schifffahrtsdirektion Ost, den Ämtern der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung sowie von der Bezirksregierung Lüneburg die Verwendung von Schlackesteinen im Wasserbau versagt oder deren Einbau nur unter strengen Auflagen erteilt. Nach der Veröffentlichung eines von Strom- und Hafenausbau Hamburg (heute Hamburg Port Authority) in Auftrag gegebenen Gutachtens von FÖRSTNER & KARBE im Jahr 1984 hatte die Elbministerkonferenz ein Jahr später keine grundsätzlichen Bedenken gegen die Verwendung dieser künstlichen Wasserbausteine geäußert. Es folgten weitere wissenschaftliche Studien und Expertisen, um offensichtliche Wissenslücken schließen und neue Denkanstöße bei der Abschätzung eines Umweltrisikos durch den Einbau von Schlackesteinen geben zu können.

Ein Ziel dieser Arbeit ist, den Einsatz künstlicher Wasserbausteine aus der Kupferproduktion in Hamburger Oberflächengewässern (mit Ausnahme des Elbestroms) darzustellen. Diskutiert werden mögliche Umweltrisiken, die von diesen Steinen ausgehen können. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Simulierung des Langzeitverhaltens von Schlackesteinen durch Elutionsstests, verbunden mit der Forderung der Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen.

2 Biologische und ökotoxikologische Untersuchungen

Um mögliche biologische und ökotoxikologische Effekte durch die Auslaugung von Schlackeinhaltsstoffen erfassen und bewerten zu können, wurden Freiland- und Laboruntersuchungen durchgeführt. Eine Auswahl von Ergebnissen wird im Folgenden dargestellt und diskutiert.

In der Diplomarbeit von DANNENBERG (1982) wurde die Umweltverträglichkeit von CUS bei der Verwendung im Wasserbau untersucht. Es handelte sich um vergleichende Untersuchungen im Labormaßstab, in denen a) ein CUS-Stein mit Elbewasser, b) ein CUS-Stein mit synthetischem Süßwasser (ein spezifisches Kulturmedium für den Testorganismus *Hydra littoralis*) und c) ein Kontrollansatz mit Elbewasser durchgeführt wurden. Als Testorganismen dienten *Daphnia magna* und *Hydra littoralis*. Beide Testorganismen repräsentieren zwei völlig unterschiedliche Organismengruppen. Die Auslaugungsphase der CUS-Steine dauerte bis zu 22 Tagen. Um eine Dosis-Wirkungsbeziehung erhalten zu können, wurden mit den Eluaten verschiedene Verdünnungsreihen angesetzt. Beide Testorganismen zeigten bereits nach 24 h deutliche Effekte (Beeinträchtigung der Schwimmfähigkeit (*Daphnia magna*) und der Reproduktionsrate (*Hydra littoralis*)), die ursächlich auf eluierte Substanzen aus der CUS zurückzuführen sind. Einzelne Ergebnisse waren eine Grundlage für die von FÖRSTNER & KARBE (1984) durchgeführte Studie.

In dem Gutachten von FÖRSTNER & KARBE (1984) wurden Untersuchungen mit CUS und Natursteinen durchgeführt. Wesentliche Ergebnisse dieser Studie waren, dass a) die Kupferauslaugung mit Elbewasser aus CUS vier mal so hoch war wie aus Granit, b) der Zusatz des Komplexbildners Nitritotriessigsäure zum Elutionswasser bei den Schlackesteinen zu einer vielfach toxischeren Wirkung führt als bei natürlichen Steinen (Kriterium Hydroidenvermehrung), c) der Aufwuchs einer Primärbesiedlung mit Organismen auf den Schlackesteinen

deutlich geringer ausgeprägt ist als auf den Natursteinen und d) die Schwermetallgehalte in den Organismen auf den Schlacken z. T. um ein Vielfaches höher sind als in denen, die auf Natursteinen siedelten.

Die Autoren gelangten zu der Schlussfolgerung, dass sich die Unterschiede bei der Akkumulation von Schwermetallen in Aufwuchsorganismen unabhängig von dem Zeitraum, über den die Schlackesteine seit der Verbauung in der Elbe lagern, nachweisen lassen. Es scheint sich demnach bei der Anreicherung von Schwermetallen um ein zeitlich nicht begrenztes Phänomen zu handeln. Entsprechend der Akkumulation von Schwermetallen in den auf Schlackesteinen siedelnden Organismen erlangen diese Untersuchungsergebnisse eine hohe Bedeutung in Bezug auf die nachgeschaltete Fraßkette für die Sekundär- und Folgekonsumenten (Fische). Langfristig bedeutet dies, dass mit einem Metalleintrag aus CUS in den Fischbestand (hier Elbe) zu rechnen ist. Die Beobachtungen von KOOP & ORTMANN (BfG-1582, 2008) bestätigen die Anreicherung von Schwermetallen in Organismen.

LUCK & MICHAELIS (1984) von der Forschungsstelle für Insel- und Küstenschutz führten Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit von im Seewasserbau verwendeten CUS durch. Bestimmt wurden u. a. Schwermetalle im Miesmuschelbewuchs (*Mytilus edulis*). Die Proben stammten teils von CUS aus verschiedenen Bühnenfeldern der Insel Norderney, teils von Basaltsteinen der Bühnen und teils von Muschelbänken des Norderneyer Watts. Des Weiteren wurde in orientierenden Freilandversuchen die Bewuchsentwicklung auf den unterschiedlichen Substraten CUS, Sandstein, Beton und Basalt beobachtet.

Die Untersuchung der Miesmuscheln ergab, dass die auf den CUS wachsenden Muscheln höhere Gehalte an Kupfer, Zink und Chrom aufwiesen als die auf den Vergleichssubstraten wachsenden Tiere. Die Freilandversuche zur Bewuchsentwicklung zeigten, dass sämtliche getesteten Materialien in dem marinen Milieu nahezu unterschiedslos von gleichen Bewuchsgemeinschaften besiedelt wurden. Auf der Grundlage von Elutionsuntersuchungen gelangten die Autoren zu der Schlussfolgerung, dass die CUS unter realen Bedingungen langfristig ein Depot zur potenziellen Abgabe von Schwermetallen bilden.

Vergleichende Elutionsuntersuchungen von JÄHRLING (1995) mit CUS im Labormaßstab (Elution im Aquariumbecken) zeigten eine deutliche Herauslösung von Schwermetallen aus der CUS im Vergleich zu Elbkieseln. Eine sessile (dauerhafte) Algenflora konnte sich selbst nach elf Monaten Versuchsdauer auf dem Schlackestein nicht ausbilden.

LANGECKER & HARTWIG (1998) führten Untersuchungen zur Bioakkumulation von Schwermetallen und evtl. sich daraus ableitenden histopathologischen Effekten (krankhafte Veränderungen bestimmter Gewebe) bei weidenden Makrozoobenthosarten (gemeine Strandschnecke) durch. Die CUS-Steine stammten von der Nordseeinsel Pellworm. Die Morphologie und Ultrastruktur der untersuchten Zellen und des Gewebes ließen keine signifikanten Unterschiede zwischen dem möglichen Einfluss durch CUS oder Natursteinen erkennen. Nach Angaben der Autoren sollten die erhaltenen Schlussfolgerungen für die Umweltverträglichkeit der Schlackesteine jedoch nicht ohne weitere Prüfung auf andere Gewässertypen übertragen werden.

KARBE & RINGELBAND (1995) konnten in einer vergleichenden Feld- und Laborstudie mit Steinen aus Elektroofenschlacke, von CUS und Natursteinen (Diabas) Unterschiede zum Bewuchs und der Akkumulation von Metallen in autotrophen Organismen (Algen) zeigen. So

kann der Einsatz von CUS – ebenso von Elektroofenschlacken – zu qualitativen Veränderungen der Artenzusammensetzung epiphytischer Algenzoenosen (auf Pflanzen lebende Algen-gemeinschaft) führen. Aufwuchsalgen nehmen aus dem Besiedlungssubstrat Schwermetalle auf. Algen, die auf CUS siedelten, wiesen gegenüber auf Natursteinen gewachsenen Algen etwa zehnfach höhere Bleigehalte auf. Darüber hinaus waren die Kupfer- und Zinkgehalte erhöht.

Experimentelle Untersuchungen zum autotrophen Aufwuchs zeigten nach achtwöchiger Ex-positionszeit deutliche Unterschiede im Besiedlungsmuster. Während auf den CUS-Steinen ca. 50 % des Bewuchses aus Blaualgen bestanden, lag dieser Anteil bei den Natursteinen und Elektroofenschlacken nur bei ca. 5 %. CUS als Hartsubstrat führt in diesem Fall zu einer be-vorzugten Ausbildung einer bestimmten Algenart.

Vergleichende Untersuchungen von ROTTER & DREYER (1996) zum Makrozoobenthos auf CUS und natürlichen Steinen ergaben eine geringere Besiedlung der Schlacke mit einigen Artengruppen. Funktionsstörungen innerhalb der Nahrungskette und die Bioakkumulation von Schadstoffen sind nach Meinung der Autoren vorstellbar. Ebenso muss in Bereichen massiver Schlackeeinbringung mit einer Dezimierung von Mikrofauna und -flora gerechnet werden.

Auch wenn es sich z. T. um Ergebnisse aus Vorstudien handelt und im Detail unterschiedli-che Fragestellungen bearbeitet wurden, so ergibt die Schlussfolgerung, dass durch die Ver-wendung von CUS im Wasserbau Beeinträchtigungen für das betrachtete Ökosystem, insbe-sondere bei stehenden und langsam fließenden Oberflächenwasserkörpern, nicht ausgeschlos-sen werden können. Entsprechend dem Vorsorgegrundsatz ist auf der Grundlage der EG-WRRL (Verschlechterungsverbot), des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG, Besorgnisgrundsatz) und des Hamburgischen Wassergesetzes (HWaG, Bewirtschaftungsziele) der Einbau von CUS in Hamburger Gewässern nur sehr eingeschränkt möglich (s. Kapitel 4).

3 Langzeitverhalten von Schlackesteinen in einem Gewässer

Grundsätzlich stellt der Eintrag von künstlichen Wasserbausteinen wie den Schlackesteinen in einem naturnahen System einen problematischen Aspekt dar (ROTTER & DREYER 1996). Zu berücksichtigen ist das Langzeitverhalten im Gewässer, ein anderer Punkt ist die Bestim-mung der Verfügbarkeit von Schlackeeinhaltsstoffen. Um das Langzeitverhalten abbilden zu können, sind prinzipiell zwei unterschiedliche Ansätze denkbar. Ausgehend vom Gesamtge-halt an Inhaltsstoffen in einem Schlackestein kann prinzipiell auch diese Menge in die Was-sersäule langfristig abgegeben werden. Daraus folgt, dass zur Abschätzung eines Umweltrisikos im Sinne eines *worst case* Szenarios das gesamte Stoffinventar zu betrachten ist. Hin-sichtlich einer Bewertung stehen die Elementgehalte im Vordergrund, die chemisch-analy-tisch mittels zerstörungsfreier Analysemethoden wie z. B. der Röntgenfluoreszenz bestimmt werden können.

Die Schlackesteine im Gewässer sind sich verändernden chemisch-physikalischen und me-chanischen Randbedingungen ausgesetzt, die zur Verwitterung der Steine und damit zu einer Veränderung ihrer Struktur führen. Veränderungen der Schlackesteine werden hervorgerufen durch die Einwirkung anthropogener und natürlicher Wellenbewegungen, durch Temperatur-

einflüsse (Frost-Tau-Wechsel) sowie durch Änderungen des pH-Werts, des Redoxpotenzials und der Salzkonzentration. Dies bedeutet, dass die vollständige Freisetzung des Stoffinventars eine Frage der Zeit ist. Für die Gefährdungsabschätzung ist demnach der Gesamtgehalt relevant, da künstliche und natürliche Wasserbausteine in aller Regel in ein Gewässer eingebracht, aber nicht wieder aus diesem entfernt werden.

Ein anderer Ansatz besteht darin, die potenziell freisetzbaren Schlackeinhaltsstoffe zu bestimmen. Zur Verfügung stehen Kurzzeittests, die methodisch ein weites Spektrum aufweisen und im Labor durchgeführt werden. Es handelt sich um für die Fragestellung nur bedingt geeignete Elutionsverfahren, bestimmt und bewertet wird eine Auswahl von Stoffen, deren Konzentrationen im Eluat analysiert werden. Nachgewiesen ist, dass die Wahl der Elutionsmethode, der Eluent (Umgebungswasser vs. destilliertes Wasser) und die zu untersuchende Korngrößenbandbreite die Stoffkonzentrationen im Eluat bestimmen (FÖRSTNER & KARBE 1984, NLÖ 2000, BfG-1522). Dies bedeutet, dass durch Veränderung einzelner Parameter im Prinzip jeder Wert erzeugt und somit die Bewertungsgrundlage beliebig gestaltet werden kann.

Häufig verwendete Elutions- und Extraktionsverfahren sind:

- > der Elutionstest nach DIN 38414-4 (S4-Test),
- > die Königswasserextraktion nach DIN 38414-7 (S7-Test),
- > das BCR-Verfahren (sequentielle Extraktion),
- > die Extraktion nach DIN 19730 (Bestandteil der BBodschV),
- > das Trogverfahren gemäß FGSV-Arbeitsblatt 28/1,
- > das Perkolationsverfahren (DIN 19528) und
- > das pH-Stat-Verfahren (LAGA EW 98P)

3.1 Vergleich zweier Elutionsverfahren

Methodisch bedingt führen die verschiedenen Elutionsverfahren zu unterschiedlichen Ergebnissen. Dies bedeutet, dass bei der Anwendung unterschiedlicher Verfahren die Bewertungsgrundlage zur Einschätzung eines Umweltrisikos sehr heterogen und uneinheitlich sein kann. Die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung von CUS sollen dies verdeutlichen (s. Tabelle 1).

Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, dass sich die Elementkonzentrationen im Eluat in Abhängigkeit vom Elutionsverfahren deutlich unterscheiden. Mit Ausnahme von Blei sind die Konzentrationen im pH-Stat-Eluat deutlich höher als im S4-Eluat, der Unterschied kann zwei bis drei Größenordnungen betragen. Ergebnisse anderer Autoren bestätigen diese hohen Differenzen (MEDERER & ZÖRKENDÖRFER 1999, BfG-1522). Zur Beschreibung eines *worst case* Szenarios wäre demnach dem pH-Stat-Verfahren der Vorzug vor dem S4-Test zu geben.

Tabelle 1

Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung von Schwermetallen und Arsen in Eluaten einer Kupferhüttenschlacke aus der Primärkupfergewinnung, Stückform; Körnung 0-35 mm. <Wert: Wert unterhalb der Bestimmungsgrenze (NLÖ 2000)

Element	Gesamtgehalt (g/kg)	pH-Stat (pH 4) (mg/L)	S4-Test (mg/L)
Fe	370 - 387	61 ± 1,6	0,28 ± 0,07
Zn	13 - 17	4,2 ± 0,44	0,035 ± 0,004
Pb	0,38 - 1,1	0,73 ± 0,11	0,024 ± 0,009
Cd	0,005 - 0,015	0,033 ± 0,008	< 0,001
Cu	4 - 13	28 ± 0,5	0,093 ± 0,009
Cr	0,04 - 1,94	0,006 ± 0,001	< 0,001
Ni	0,02 - 0,27	0,21 ± 0,022	0,001 ± 0,001
As	0,19 - 0,2	0,081 ± 0,001	0,015 ± 0,001

3.2 Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen

Für die Abschätzung eines Umweltrisikos durch den Einbau von Schlackesteinen in ein Gewässer nimmt derzeit die Konzentration von Metallen im Eluat eine herausragende Rolle ein. Unabhängig von den in diesem Kapitel genannten methodischen Unzulänglichkeiten ist die Forderung nach einer Vergleichbarkeit von Ergebnissen eine Grundvoraussetzung für eine objektive und belastbare Bewertung des von Ihnen ausgehenden Umweltrisikos, zumal neben dem Anspruch einer möglichst objektiven Begutachtung anhand wissenschaftlicher Kriterien auch finanzielle Aspekte nicht zu unterschätzen sind.

Für die Metallbestimmung in unterschiedlich hergestellten Eluaten (S4-Test, pH-Stat, DIN EN 12457-1) wurden von MÜLLER et al. (BfG-1522) Variationskoeffizienten in Abhängigkeit von der Kornbandbreite des Probenguts bestimmt. Die Ergebnisse lassen sich in unterschiedliche Gruppen zusammenfassen. Für die Kornfraktion < 1 mm bzw. 0 - 2 mm weisen nach dieser Untersuchung die meisten Messgrößen einen Variationskoeffizienten von bis zu 50 % auf.

Neben den internen Qualitätssicherungsmaßnahmen sind externe Qualitätssicherungsmaßnahmen eine relevante Beurteilungsgröße in der Analytik. Die Durchführung von Ringversuchen mit einer hohen Teilnehmerzahl ($n > 12$) und die statistische Auswertung nach genormten Verfahren erlauben im Allgemeinen eine gute Einschätzung der Qualität der angewandten Analysemethoden. Die Praxis hat gezeigt, dass die einfache Bezugnahme auf ein genormtes Verfahren nicht ausreicht, um die gute Qualität von Daten sicherstellen bzw. voraussetzen zu können.

Im Folgenden werden Ergebnisse einer Vergleichsanalyse zur Bestimmung von Schwermetallen und Arsen in Eluaten von Eisensilikatgestein dargestellt. Nähere Angaben über die Durchführung der Analysen fehlen (gesamte Probenaufarbeitung oder die Bestimmung der Analytkonzentrationen im Eluat).

Metall	Arithm. Mittel	Standardabw.
Cu	15	7,8
Pb	5,6	4,6
Ni	1,4	0,47
Zn	19	4,0
As	1,8	0,96

Tabelle 2

Vergleichsanalyse zur Bestimmung von Schwermetallen und Arsen in Eluaten von Eisensilikatgestein, in µg/L. Eluatherstellung nach dem Trogverfahren; 5 Labore. Kornbandbreite der Probe=50-100 mm (SPIEKERMANN 1999)

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen für die Metallbestimmung in der wässrigen Lösung hohe Standardabweichungen, sie liegen umgerechnet zwischen 21 % (Zn) und 81 % (Pb). Ebenfalls bestimmt wurden Chrom, Cadmium und Quecksilber. Wegen zu hoher Bestimmungsgrenzen waren die Befunde allerdings nicht auswertbar. Die Kupfer- und Chromkonzentrationen im Eluat sind lt. den Technischen Lieferbedingungen für Wasserbausteine (TLW 2003) wichtige Entscheidungskriterien zur Beurteilung des Umweltrisikos von Schlackesteinen.

Für die Verwendung von Schlackesteinen im Wasserbau von Bundeswasserstraßen erarbeitet die Bundesanstalt für Gewässerkunde einen Leitfaden (BfG 2008). Neben der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Werts sind die Bestimmung von Kupfer oder Chrom im Eluat wichtige Beurteilungskriterien. Für Kupfer wird ein Wert von 50 µg/L genannt (CUS), für Chrom jeweils Werte von 20 µg/L (LD-Schlacke) bzw. 30 µg/L (Elektrofenschlacke). Das Eluat wird nach DIN EN 1744-3 hergestellt.

Vor einer Veröffentlichung der Vorgehensweise zur Erfassung des Umweltrisikos, ausgehend von emittierten Schlackeeinhaltsstoffen, sollte der Nachweis einer Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen mittels Ringversuchen erbracht werden. Eine Methodenharmonisierung, verbunden mit der Erstellung und Veröffentlichung einer detaillierten Arbeitsanweisung (SOP - *Standard Operating Procedure*) wären aus hiesiger Sicht ebenfalls notwendig.

3.3 Weitere Stoffe

Zur Abschätzung des Langzeitverhaltens von Schlackesteinen ist ihre stoffliche Zusammensetzung eine wichtige Beurteilungsgrundlage. Das Vorkommen von Metallen und Nährstoffen im Feststoff sollte daher neben der Durchführung von Elutionstests bei einer Bewertung ebenfalls berücksichtigt werden. Elementanalysen von Schlackesteinen verschiedener Autoren zeigen, dass außer Chrom und Kupfer noch weitere Schwermetalle, Metalloide und Phosphat enthalten sind (BfG-1522, NLÖ 2000, MEDERER & ZÖRKENDÖRFER 1999, TITTIZER & SCHLEICHERT 1994). Dies sind die Elemente Blei, Cadmium, Zink, Vanadium, Molybdän, Cadmium, Zinn, Silizium (Silikatbildung), Antimon und Phosphor. Ob die Erfassung und die Beurteilung dieser Elemente in einem Eluat sinnvoll ist, müssten weitergehende Untersuchungen mit empfindlicher Analytik zeigen (z. B. HR-ICP-MS).

4 Vorgehensweise in Hamburg

Für die Verwendung künstlicher Wasserbausteine in Hamburger Gewässern gilt die „Richtlinie für den Ausbau von Gewässern“ der Freien und Hansestadt Hamburg. Sie wurde 1994 von der ehem. Baubehörde – Amt für Wasserwirtschaft – veröffentlicht. Der Geltungsbereich dieser Richtlinie bei der Bewirtschaftung Hamburger Oberflächengewässer regelt die Aufgabenwahrnehmung der Bezirksämter, soweit sie als verantwortliche Träger von Gewässerbau-

vorhaben die Ausbaubefugnis wahrnehmen und als Wasserbehörden gegenüber Dritten tätig sind. Der Anwendungsbereich der Richtlinie erstreckt sich auf den Ausbau von Gewässern erster und zweiter Ordnung.

Ziel der Richtlinie ist, „natürliche oder naturnahe Gewässer als lebenswichtige, den Naturhaushalt und das Landschaftsbild prägende Bestandteile zu schützen, neue Gewässer landschaftsgerecht und nach ökologischen Grundsätzen zu gestalten und naturfern ausgebaute Gewässer wieder in einen naturnahen Zustand zurückzusetzen oder zu entwickeln. Erreicht werden soll dieses Ziel durch eine abwägende und wertende Zusammenarbeit zwischen Wasserwirtschaftlern, Landschaftsgestaltern, Ökologen, Biologen und Chemikern.

Für technische Baustoffe, dazu zählen auch die künstlichen Wasserbausteine, gilt, dass „diese Baumaterialien keine toxischen Stoffe enthalten oder abgeben dürfen“. In der Konsequenz bedeutet dies, dass die Nennung von Richtwerten, sei es im Feststoff oder Eluat, obsolet ist.

4.1 Fallbeispiel Gose/Dove Elbe

Im Süden Hamburgs verläuft die Gose/Dove Elbe, die in einem bestimmten Bereich Ufererosionen durch Wellenschlag aufweist. Um die Ufererosion nachhaltig zu unterbinden, wurden im Rahmen einer durchzuführenden Ersatzmaßnahme die Uferzonen abgeflacht. Auf diese flachen Uferzonen sollten anschließend auf einer Strecke von mehreren hundert Metern Geotextillagen verlegt sowie eine Schicht CUS aufgebracht werden. Als Abschluss war die Aufbringung einer Deckschicht aus Natursteinen vorgesehen. Die Ausgleichsmaßnahme sollte in unmittelbarer Nähe zum Flora-Fauna-Habitat-Gebiet „Die Hohe“ bzw. dem Natura 2000-Gebiet „Die Reit“ durchgeführt werden. Es handelt sich dabei um einen sensiblen Gewässerabschnitt, der im Verhältnis zur Elbe durch einen nur geringen Wasseraustausch geprägt ist.

Die begonnene Maßnahme wurde von der zuständigen Wasserbehörde untersagt unter Bezugnahme auf § 64 Abs. 2 und 3 des Hamburgischen Wassergesetzes (HWaG) in Verbindung mit § 1a des Wasserhaushaltsgesetzes (Schadensvorsorge) sowie §§ 28a und 49a HWaG. Der Nichteinbau der CUS wurde von der Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt Hamburg – Amt für Umweltschutz – fachlich begründet: Langfristig ist eine Beeinträchtigung der Biozönose auch durch Akkumulationsprozesse infolge des Einbaus von CUS in dem betrachteten Gewässerabschnitt nicht auszuschließen.

5 Klimawandel

Durch die Auswirkungen des Klimawandels ist zukünftig mit einer Zunahme der Frequenz und Intensität von Starkwindereignissen, Änderungen des Wasserstands sowie einer Verschiebung der Salz- bzw. Brackwasserzone zu rechnen. In der Folge dürften die Wasserbausteine einer erhöhten mechanischen Beanspruchung und damit verstärktem mechanischen Verschleiß ausgesetzt sein. Die Veränderung der Gesteinsoberfläche durch Zerkleinerung könnte dann zu einer Erhöhung von Umweltrisiken führen. Denkbar ist darüber hinaus eine Verschiebung von physikalisch-chemischen Bedingungen wie der Veränderung des Redoxpotenzials, des pH-Werts oder des Ionengleichgewichts (Gewässerchemismus). Diese Veränderungen können sich ungünstig auf die Gewässerökologie auswirken.

6 Zusammenfassung

Im Schlackestein befinden sich außer Chrom und Kupfer weitere Elemente, weshalb das zu analysierende Stoffspektrum im Eluat um die Elemente Blei, Cadmium, Antimon, Nickel, Zink, Vanadium, Molybdän, Silizium (Silikatbildung) und Phosphor zu erweitern wäre. Für eine Langzeitbetrachtung ist der Stoffgehalt nicht nur im Eluat zu bestimmen, sondern auch im Feststoff. Die Feststoffgehalte wären ebenfalls in die Bewertung einzubeziehen.

Nach bisherigem Kenntnisstand stellt die Bestimmung von Metallen in Eluaten eine wichtige Bewertungsgrundlage zur Einschätzung des Umweltrisikos durch die Verwendung von Eisensilikatschlacken im Gewässerbau dar. Aus diesem Grund ist der Nachweis der Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen von besonderer Bedeutung. Hierfür eignen sich Ringversuche, durchgeführt über das Gesamtverfahren. Erst wenn die Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen gegeben ist, wäre die Veröffentlichung einer Handlungsanweisung zum Einbau von Schlackesteinen im Wasserbau sinnvoll.

Fazit: Die Verwendung von künstlichen Wasserbausteinen in Oberflächengewässern kann durch die Auslaugung von Schwermetallen und Metalloiden unerwünschte ökologische und ökotoxikologische Folgen haben. Ihr Einsatz sollte daher restriktiv gehandhabt werden. Natursteinen ist aus Sicht der Schadstofffreisetzung der Vorzug zu geben.

Literatur

- BfG - Bundesanstalt für Gewässerkunde: Leitfaden zur umweltverträglichen Verwendung von Eisen- und Metallhüttenschlacken als Wasserbausteine, Entwurf, Arbeitspapier der BfG, 2008, unveröff.
- BfG-1522: Müller, A., M. Erhardt, D.-S. Warendorf und F. Krebs: Freisetzung prioritärer Schadstoffe aus Wasserbausteinen. Chemische und ökotoxikologische Untersuchungen, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht, 25. Februar 2008
- BfG-1582: Koop, J. H. E. & C. Ortmann: Biologisch-ökologische Untersuchungen zum Einfluss von Schlackensteinen auf die Besiedlung von Bundeswasserstraßen: Zusammenfassung der in der Bundesanstalt für Gewässerkunde vorliegenden Ergebnisse zur Akkumulation von Schwermetallen im Körper und im Gewebe von auf oder an Schlackesteinen lebenden Makrozoobenthosorganismen, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Bericht, Februar 2008
- DANNENBERG, R.: Untersuchungen zur Freisetzung und biologischen Wirkung von Schwermetallen aus Eisenschlacke bei Wasserkontakt. Diplomarbeit an der Universität Hamburg, Institut für Hydrobiologie und Fischereiwissenschaft (1982)
- DIN 19528: Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm - Grundlegende Charakterisierung mit einem ausführlichen Säulenversuch und Übereinstimmungsuntersuchung mit einem Säulenschnelltest, Juli 2007
- DIN 19730: Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung; Beuth Verlag Berlin, Juni 1997

- DIN 38414-4: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4); Beuth Verlag Berlin, Okt. 1984
- DIN EN 1744-3: Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 3: Herstellung von Eluaten durch Auslaugung von Gesteinskörnungen; Beuth Verlag Berlin, Nov. 2002
- DIN EN 12457-1: Charakterisierung von Abfällen – Auslaugung; Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen – Teil 1: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg und einer Korngröße unter 4 mm; Beuth Verlag Berlin, Jan. 2003
- FGSV – Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen: Arbeitspapier der FGSV Nr. 28/1 „Umweltverträglichkeit von Mineralstoffen, Teil: Wasserwirtschaftliche Verträglichkeit“, 1991
- FÖRSTNER, U. und L. KARBE: Gutachten zur Umweltverträglichkeit von Eisensilikatschlacke bei Verwendung im Wasserbau. Auftraggeber: Strom- und Hafengebäudebau FHH, Juli 1984
- HAMANN, M. und M. WALTEMATHE: Herstellung und Vermarktung von Eisensilikat-Produkten der NA-AG und PBG. Vortrag der Peute Baustoff GmbH zum Workshop in der Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt am 08.02.2007
- HWaG - Hamburgisches Wassergesetzes in der Fassung vom 29. März 2005 (HmbGVBl. 2005, S. 97)
- JÄHRLING, K. H.: Ein Beitrag zum Einsatz künstlicher Wasserbausteine bei der Gewässerunterhaltung aus Sicht der Ökologie. Staatliches Amt für Umweltschutz Magdeburg, Juni 1995
- KARBE, L. und U. RINGELBAND: Auswirkungen von in der Elbe im Wasserbau eingesetzter Elektroofenschlacke (sEOS) der Hamburger Stahlwerke auf aquatische Lebensgemeinschaften. Abschlussbericht einer Studie im Auftrag der Freien und Hansestadt Hamburg, Umweltbehörde, Amt für Umweltschutz - Gewässer- und Bodenschutz -. Universität Hamburg, Institut für Hydrobiologie und Fischereiwissenschaft, Sept. 1995
- KHORASANI, R.: Die Beurteilung der Verwitterungsbeständigkeit und Umweltverträglichkeit von metallurgischen Schlacken. Schriftenreihe der GDMB, Heft 83 (1999)
- LAGA EW 98: Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen Untersuchungen von Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich (2002). LAGA-Mitteilung 33, ISBN 978-3-503-07038-1
- LANGECKER, T. G. und E. HARTWIG: Akkumulation und Effekte von Schwermetallen bei weidenden Makrozoobenthosarten (hier: Littorina littorea, die Gemeine Strandschnecke) auf Natur- und Schlackesteinen im Wasserwechselbereich. 2. Bericht, im Auftrag der Peute Baustoff GmbH, Februar 1998
- LUCK und MICHAELIS: Umweltverträglichkeit von im Seewasserbau verwendeten Kupferschlacken-Steinen. Forschungsstelle für Insel- und Küstenschutz Norderney, Februar 1984

- MEDERER, J. und E. ZÖRKENDÖRFER: Die Schwermetallmobilität kristalliner und glasiger NE-Metallschlacken im Vergleich mit basischen und ultrabasischen Natursteinen. Schriftenreihe der GDMB, Heft 83 (1999)
- NLÖ - Niedersächsisches Landesamt für Ökologie: Die Mobilisierbarkeit von Schwermetallen und Arsen aus Schlacken, Gläsern und Gesteinen - Anwendung des pH-Stat-Verfahrens für Sonderfragestellungen bei Verwertungsvorhaben -. Nachhaltiges Niedersachsen (2000)
- ROTTER, K. und U. DREYER: Auswirkungen von Schlackesteinen auf die Makrozoobenthosbesiedlung der Elbe. Wasser & Boden, 48. Jahrgang, Nr. 12 (1996)
- SPIEKERMANN GmbH: Eisensilikat-Gestein und Natursteine - Vergleichende Gegenüberstellung der Umweltauswirkungen (1999)
- TLW: Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine, Ausgaben 1976, 1984, 1997 und 2003, Drucksachenstelle bei der WSD Mitte, Am Waterlooplatz 9, 30169 Hannover
- TITTIZER, T. und U. SCHLEICHERT: Erfassung und Bewertung der ökologischen Verhältnisse an Bundeswasserstraßen - Kriterien für die Verwendung von Schlackesteinen und Bergematerial im Wasserbau. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Jahresbericht 1994
- WHG - Wasserhaushaltsgesetz: Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts vom 19. August 2002 (BGBl. I Nr. 59 vom 23.8.2002 S. 3245); zuletzt geändert durch Art. 2 G. v. 10.05.2007 BGBl. I S. 666



Kontakt:

Dr. Burkhard Stachel
Behörde für Stadtentwicklung und
Umwelt Hamburg, Amt für Umweltschutz, Abt. Gewässerschutz
Billstraße 84, 20539 Hamburg
Tel.: 040/ 42845 2245
Fax: 040/ 42845 2482
E-Mail:
burkhard.stachel@bsu.hamburg.de

Kurzbiographie

1971 – 1975

Studium an der Fachhochschule Hamburg, Chemieingenieurwesen

1975 – 1985

Chemiestudium und Promotion an der Universität Bremen

1985 – 1993

Umweltbehörde Hamburg, Laborleiter Analytik organische Schadstoffe in Feststoffen

1993 – 2004

Wassergütestelle Elbe der Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe

seit 2004

Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt Hamburg, Amt für Umweltschutz

Projekte:

1999 – 2003: Endokrin wirksame Stoffe und Arzneimittelrückstände in der Elbe

2003 – 2004: Dioxine in den Elbauen, in Sedimenten und Fischen aus der Elbe

Umweltverträglichkeit von Schachtofenschlacken

Klaus Kessler, Michael Kühn und Dirk Mudersbach

1 Einleitung

In der nachfolgenden Betrachtung zur Umweltverträglichkeit von Schachtofenschlacken wird die Entwicklung einer kristallinen Schlacke vorgestellt, die aus dem OxyCup®-Prozess gewonnen wird.

Ziel dieser Entwicklungsarbeit der ThyssenKrupp Steel AG war es, eine hochwertige kristalline Schachtofenschlacke zu erzeugen, die im Wasserbau eingesetzt werden kann und über hervorragende wasserwirtschaftliche Merkmale verfügt.

Vor dem Hintergrund der Schonung von Rohstoffressourcen soll das neue, qualitativ hochwertige Produkt einen nachhaltigen Beitrag zur Umweltschonung leisten.

Die Arbeiten stehen somit in direktem Einklang mit dem Art. 174 des EG-Vertrages.

Nach Art. 174 Abs. 1,3. liegt eines der grundlegenden Ziele der Gemeinschaft im Bereich Umweltpolitik in der umsichtigen und rationellen Verwendung der natürlichen Ressourcen.

In dem Folgenden werden

- > anhand des Stoffflusses in einem integrierten Hüttenwerk die Entwicklung des OxyCup®-Verfahrens vorgestellt,
- > ein Überblick über die eingesetzten Rohstoffe geben,
- > die in den einzelnen Prozessstufen der Eisen- und Stahlherstellung sowie der Weiterverarbeitung entstehenden Kreislaufstoffe betrachtet, die den wesentlichen Anteil der Einsatzstoffe für das OxyCup®-Verfahren darstellen,
- > das Produkt „Schachtofenschlacke“, die Erzeugung und anschließende Aufbereitung sowie die Eignung hinsichtlich der Nutzung als Wasserbaustein vorgestellt,
- > konkrete Anwendungsbeispiele und positiven Erfahrungen mit der Schachtofenschlacke anhand eines Versuchsbauwerkes im Wasserbau untermauert.

2 Stofffluss eines integrierten Hüttenwerkes

Um die Umweltverträglichkeit eines Produktes aus Schlacken beurteilen zu können, ist es wichtig, die zum Einsatz kommenden Stoffe zu kennen.

In den Hauptproduktionsanlagen der ThyssenKrupp Steel AG sind dies nur *virgin materials*. Diese werden mit großem logistischem Aufwand aus allen Teilen der Welt herantransportiert

(s. Abb. 1). Dies ist erforderlich, da Deutschland selbst über keine entsprechenden Rohstoffbasis verfügt.

Im Europort von Rotterdam erfolgt der Umschlag auf kleinere Schubverbände und der Transport nach Duisburg.

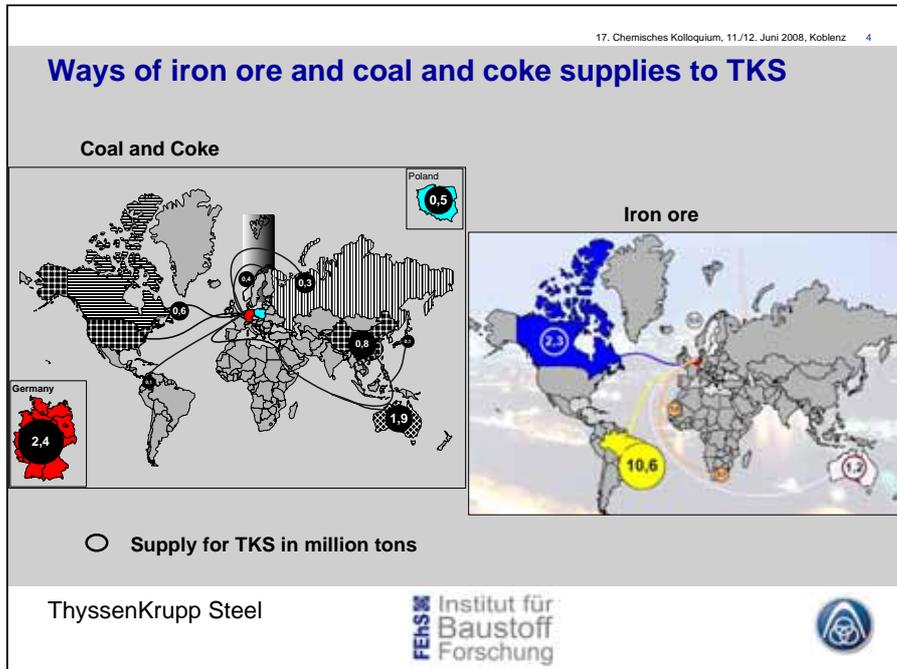


Abb. 1: Rohstoffversorgung der ThyssenKrupp Steel AG

Um die Stahlproduktion eines Jahres am Standort Duisburg darzustellen, sind allein für die Erz- und Kohleversorgung ca. 24 Mio. Tonnen erforderlich, die aus weltweiten Abbaustätten herantransportiert werden müssen.

Jede Ladung, die Deutschland erreicht, wird beprobt und analysiert und mit den Vorgaben verglichen. Die Zusammensetzung ist damit zu 100 % definiert.

Während der Verarbeitung in den Hauptproduktionsanlagen werden Fraktionen dieser Einsatzstoffe ausklassiert. Je nach Wahl des Abscheideverfahrens fallen diese Fraktionen staub- oder schlammförmig an und sind in dieser Form, obwohl hoch eisen- und kohlenstoffhaltig, normalerweise nicht mehr bei der Produktion von Roheisen und Stahl zu verwenden.

Aus diesem Grund wurde das *OxyCup Shaft furnace* Verfahren entwickelt.

Die Einbindung dieses Verfahrens in den Stofffluss des Hüttenwerk stellt sich wie folgt dar (s. Abb. 2).

Bei der Erzeugung und Weiterverarbeitung von Eisen und Stahl entstehen in den einzelnen Prozessstufen Nebenprodukte und Kreislaufstoffe. Zur mengenmäßig größten Gruppe gehört die Produktgruppe der Schlacken aus den Schmelzprozessen im Hochofen- und Stahlwerk. Diese Produkte werden als Baustoffe und als Düngemittel weitgehend genutzt und werden daher nicht weiter betrachtet.

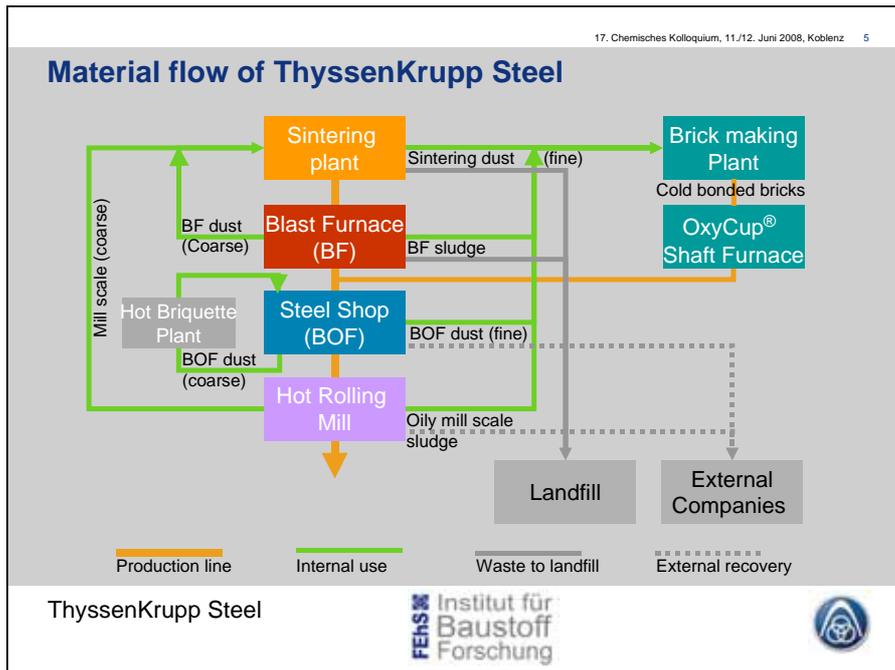


Abb. 2: Stofffluss in einem integrierten Hüttenwerk am Beispiel der ThyssenKrupp Steel AG

Besonders interessant sind jedoch die eisenhaltigen Rückstände Stäube, Schlämme, Walzunder und Bären, die in den Rohstoffkreislauf des Hüttenwerkes nicht zurückgeführt werden können. Dies liegt teilweise an den physikalischen, aber auch an den chemischen Eigenschaften der Stoffe. Sie sind aber idealerweise als Rohstoff für das OxyCup®-Verfahren geeignet.

Die OxyCup®-Technologie dient also der Ressourcenschonung.

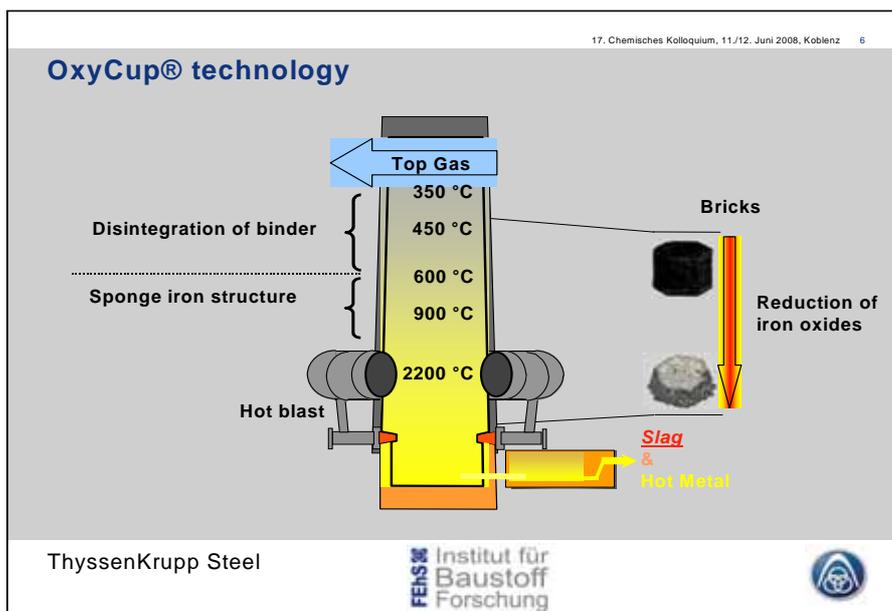


Abb. 3: Schematische Darstellung des OxyCup®-Verfahrens

Das OxyCup[®]-Schachtofen Verfahren (s. Abb. 3) ist ein kombiniertes Verfahren zur Agglomeration von Stäuben und Schlämmen in einer Steinfabrik und der Erzeugung von Roheisen und Schlacke in einem speziell für diese Einsatzstoffe entwickelten Kupolofen.

Zur Rückgewinnung von Eisen werden die Kreislaufstoffe aus den Hauptproduktionsanlagen wie der Sinteranlage, den Hochöfen und Stahlwerken sowie den Walzwerken des integrierten Hüttenwerks der ThyssenKrupp Steel AG eingesetzt.

Wie die Abb. 3 zeigt, werden diese Stoffe in einer Steinfabrik zusammengeführt und agglomeriert. Zusammen mit der metallischen Fraktion aus der Schlackenaufbereitung, den sog. Bären, werden die Agglomeratsteine dann im OxyCup[®]-Schachtofen verhüttet.

Die Produkte aus dem OxyCup[®]-Prozess sind flüssiges Roheisen und eine flüssige Schlacke. Das Roheisen wird der Hauptprozesslinie der Eisen- und Stahlerzeugung direkt wieder zugeführt und zum Endprodukt verarbeitet.

3 Einsatzstoffe für den OxyCup[®]-Prozess

Der gesamte Materialeinsatz besteht aus Kreislaufstoffen der ThyssenKrupp Steel AG, wie z. B. der metallischen Fraktion aus der Schlackenaufbereitung, den sog. Bären, mit einer Korngröße von 80 - 400 mm. Die verwendeten Kreislaufstoffe sind je nach Herkunft mehr oder weniger eisen- und kohlenstoffhaltig. In gleicher Weise variieren auch die nicht reduzierbaren oxidischen Anteile in den Stoffen, sie können bis zu 41 % in der Gesamtmenge betragen.

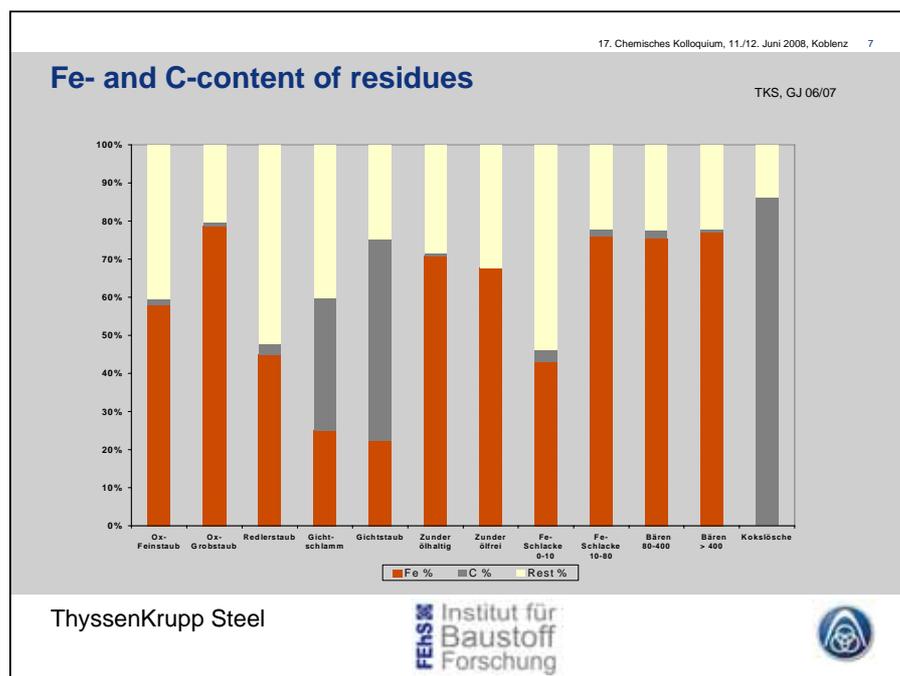


Abb. 4: Eisen und Kohlenstoffgehalte in den Einsatzstoffen des OxyCup[®]-Verfahrens

Eine Besonderheit des OxyCup[®]-Verfahrens stellen die Agglomeratsteine als Einsatzstoff für den Schachtofen dar. Die sehr feinen Kreislaufstoffe sind oxidisch und müssen für den Einsatz in den OxyCup agglomeriert werden. Die ThyssenKrupp Steel AG hat dafür ein speziel-

les Agglomerationsverfahren entwickelt, mit dem sogenannte *kalt gebundene selbst reduzierende Agglomeratsteine* hergestellt werden können.

Diese Agglomeratsteine werden beim Niedergehen im Ofen zu direkt reduzierten Eisen umgesetzt und schließlich aufgeschmolzen.

Zusätzlich zu den Agglomeratsteinen aus Kreislaufstoffen werden in den Schachtofen weitere Reststoffe aus dem Kreislauf eines integrierten Hüttenwerks eingesetzt. Dies sind im Wesentlichen:

- > Bären, d. h. der metallische Anteil aus der Schlackenaufbereitung
- > Schrott
- > Koks als Wärmelieferant und Reduktionsmittel
- > Kies zur Einstellung der Basizität der Schlacke

Alle Einsatzstoffe werden laufend beprobt und sind deshalb in ihrer Zusammensetzung bekannt.

Neben dem Roheisen wird im OxyCup-Schachtofen eine spezifische Schlackenmenge von 350 - 450 kg/t Roheisen erzeugt. Diese vergleichsweise zu anderen Reduktionsverfahren (Hochofen) hohe spez. Schlackenmenge resultiert aus dem hohen Anteil nicht reduzierbarer Stoffe (Schlackenbildner) in den Kreislaufstoffen.

Die Erzeugung von 60.000 - 80.000 t Schachtofenschlacke im Jahr erklärt das Interesse der ThyssenKrupp Steel AG, aus diesem Rohstoff ein qualitativ hochwertiges und marktfähiges Produkt zu entwickeln, das im Bereich des Bauwesens mit sehr hohen Anforderungen eingesetzt werden kann.

4 Das Produkt Schachtofenschlacke

Schlacken sind für ThyssenKrupp Steel kein neues Thema! Bei allen schmelzflüssigen Prozessen der Eisen- und Stahlproduktion werden Schlacken erzeugt. Über Jahrzehnte hat die

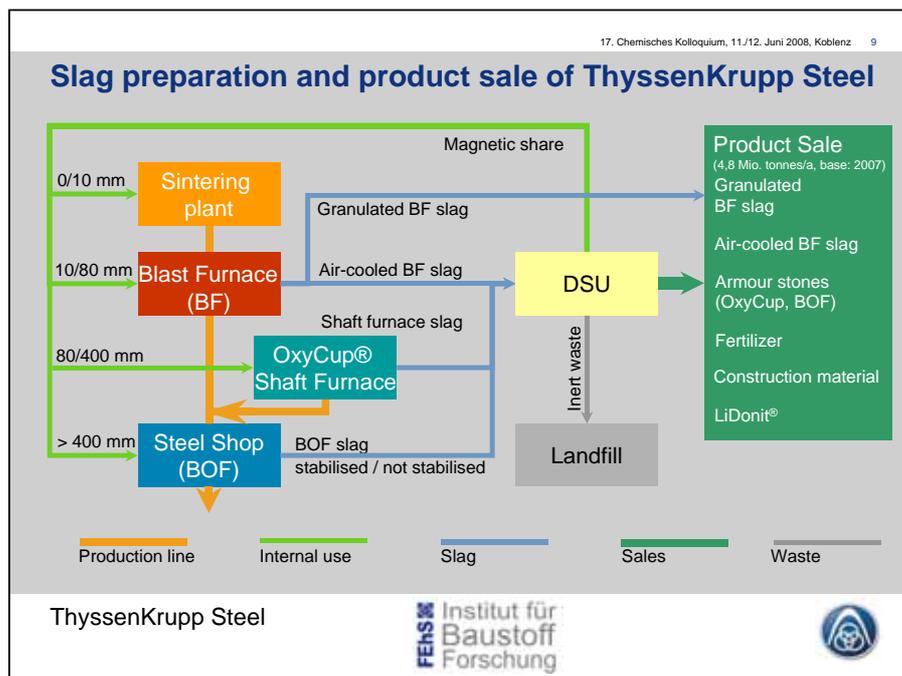


Abb. 5: Schlackenaufbereitung und Schlackenproduktvermarktung bei der ThyssenKrupp Steel AG

ThyssenKrupp Steel AG gemeinsam mit den anderen Stahlerzeugern daher viel Energie darauf verwendet, aus den Schlacken qualitativ hochwertige Produkte zu erzeugen.

Aus Stahlwerksschlacken beispielsweise werden Baustoffe für den Verkehrswegebau produziert, das sind Gesteinskörnungen für:

- > alle Bereiche im Straßen- und Wegebau,
- > Gleisschotter und
- > Wasserbau.

Darüber hinaus wird Konverterkalk als Kalkdünger für die Landwirtschaft erzeugt.

Insgesamt wurden dem Markt von unserem Unternehmen im Jahr 2007 ca. 4,8 Mio. Tonnen an Produkten zugeführt, die auf der Ausgangsbasis von Schlacken hergestellt wurden.

Die Schlacken aus dem Hochofen und Stahlwerk sind basisch, d. h. das Verhältnis von CaO/SiO_2 ist größer als 1. Dem gegenüber ist die aus dem OxyCup *Shaft furnace* Verfahren gewonnene Schlacke mit einer CaO/SiO_2 -Basizität von 0,6 - 0,9 sauer. Saure Schlacken neigen bei zu schneller Abkühlung dazu, glasartig zu erstarren. Das erzeugte Produkt ist dann sehr spröde und die Anwendungsmöglichkeiten sind stark eingeschränkt.

17. Chemisches Kolloquium, 11./12. Juni 2008, Koblenz 16

OxyCup® slag data – technological properties

		OxyCup slag	HOS standards acc. to RAL-GZ 510	
			HOS-A	HOS-B
C/S basicity	weight %	0.56 – 0.70	0,98-1,25	0,98-1,25
Apparent density	g / cm ³	3.24 – 2.30	> 2.4	> 2.1
Compression strength	N / mm ²	320 – 150	> 80	> 70
SZ 8/12	weight %	13.2 – 24.5	< 25	< 34

ThyssenKrupp Steel  

Abb. 6: Eigenschaften der Schachtofenschlacke im Vergleich zu Hochofenschlacken

Ziel einer 4 Jahre dauernden Forschungs- und Entwicklungsarbeit war es daher, die Erstarrungsbedingungen so zu beeinflussen, dass eine dichte, kristallin erstarrte Schachtofenschlacke entsteht. Bei CaO/SiO_2 -Basizitäten von 0,56 - 0,7 und Abkühlgeschwindigkeiten von kleiner 2 K/min wird eine gerichtete kristalline Erstarrung erreicht.

Kristallin erstarrte Schlacken weisen – analog den natürlichen magmatischen Gesteinen – sehr hohe Festigkeiten und Dichten auf, also Vorteile für ein hochwertiges Produkt, das im Wasserbau genutzt werden soll.

Der Vergleich mit Hochofenschlacken ist in Abb. 6 dargestellt.

Zur Herstellung von Wasserbausteinen aus Schachtofenschlacke wird die Schlacke in 13 - 17 m³ fassende Pfannen abgestochen. Die Schlacke erstarrt als Folge des Kontaktes mit dem kalten Gusseisen des Behälters zunächst in einem schmalen Saum glasartig und bildet somit eine sehr gute Isolationsschicht aus. Beim Abgießen in die großen Schlackenpfannen wird durch den kontinuierlich laufenden, ca. 1500 °C heißen Schlackenstrahl ständig Wärmeenergie nachgeliefert. Dadurch wird die Abkühlgeschwindigkeit auf kleiner 2 K/min abgesenkt.



Abb. 7: Abkippen der erstarrten Schachtofenschlacke in das Schlackenbeet

So geschützt vor weiteren übermäßigen Wärmeverlusten erstarrt die übrige Schlacke nach innen gerichtet in kristalliner Form.

Nach einer Abkühldauer von 3 - 4 Tagen kann die Pfanne dann zur weiteren Aufbereitung gekippt werden, wobei der innere Kern zumeist noch rot glühend ist (s. Abb. 7). Aufgrund dieser Restwärme und der dadurch induzierten Spannungsrisse sowie einer durch das Gießen hervorgerufenen Schichtung zerbricht der Monolith meistens bereits beim Kippen in felsartige Blöcke. Der nachfolgende Bearbeitungsaufwand des harten Gesteins in Brechern wird dadurch entscheidend verringert. Die Abbildungen veranschaulichen die gerichtete kristalline Erstarrung der Schlacke.

In Abb. 8 ist als Beispiel ein Schlackenstück aus den Versuchen abgebildet. Hier ist besonders gut die gerichtete Erstarrung zu erkennen, beginnend mit dem glasartigen Saum im unteren Teil des Bildes, an den sich dann ein kristallines Gefüge zum oberen Rand anschließt. Bezogen auf die Gesamtmasse der Schlacke nach dem Entleeren beträgt der glasige Anteil weniger als 5 % und wird bei der Aufbereitung abgetrennt.

In den Aufbereitungsstufen werden aus der erstarrten Schachtofenschlacke über

- > ein Eingangssieb,
- > einen Brecher
- > und die nachfolgenden Endabsiebung

Wasserbausteine der Gewichtsklassen 5 - 40 kg oder 10 - 60 kg erzeugt.



Abb. 8: Anschliff einer langsam erstarrten Schachtofenschlacke

Da dieses Segment der Gewichtsklassen im Portfolio der ThyssenKrupp Steel AG bisher durch kein anderes Produkt abgedeckt wird, könnte hiermit ein neuer Marktbereich erschlossen werden.

Die komplexen Zusammenhänge der Erstarrung der Schachtofenschlacke sind nicht trivial und im Rahmen dieser Veröffentlichung auch nicht erschöpfend zu erläutern. Da es sich um eine über das BMBF geförderte Forschungsarbeit handelt, sind detaillierte Informationen über die Internetseite des BMBF (Förderkennzeichen: = 01RW0125) abrufbar.

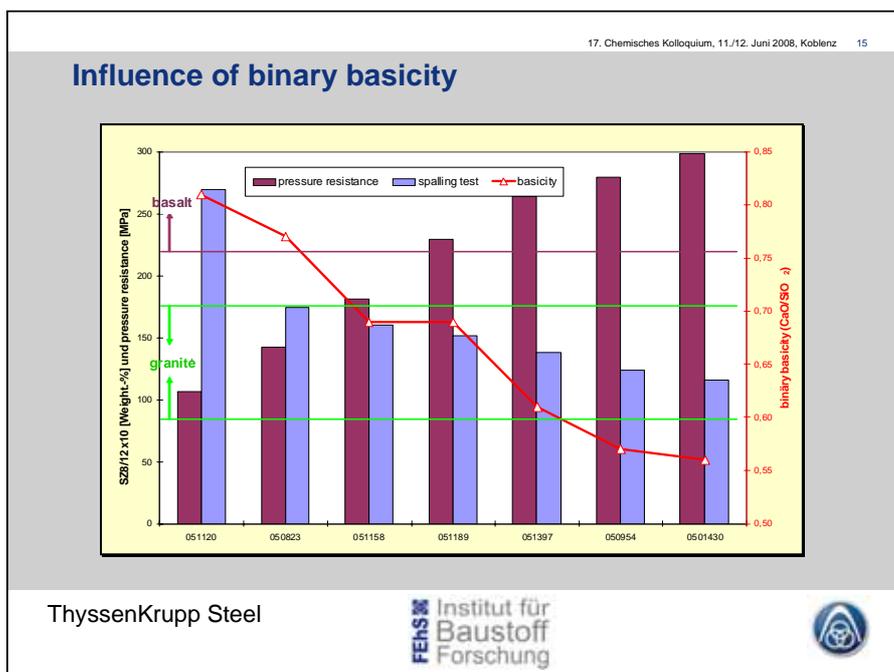


Abb. 9: Einfluss der Basizität auf die Festigkeitseigenschaften der Schachtofenschlacke

Vereinfachend lassen sich die Einflussparameter für eine kristalline Erstarrung der Schlacke auf die:

- > Basizität
- > und die Abkühlgeschwindigkeit beim Erstarren

zurückführen (s. Abb. 9). Mit sinkender Basizität, steigt die Druckfestigkeit.

Zum Vergleich der Druckfestigkeitswerte der Schachtofenschlacke mit denen von natürlichem Gestein sind die üblichen Druckfestigkeiten von Basalten und Graniten in Abb. 10 mit aufgeführt.

17. Chemisches Kolloquium, 11./12. Juni 2008, Koblenz 17

Technical inquiries according to TLW*

Inspection	Result	Category
Bulk density (DIN EN 383-2 chapter 8)	2,741 Mg/m ³	≥ 2,3 Mg/m ³
Compression strength (DIN EN 1926 appendix A)	223,6 MPa	CS ₈₀
Water absorption (DIN EN 13383-2 chapter 8)	0,38 weight-%	WA _{0,5}
Chill/thaw resistance (DIN EN 13383-2 chapter 9)	0 weight-%	FT _A
Durability against weathering (C ₂ S-breakup of HOS)	0	SB _A
Durability against weathering (Iron-breakup of HOS)	0	SB _A

• Sample FEhS-No.: 060242, Testing range 210 rocks, 2.51 t, DIN-Standard (DIN EN)
 • grain size 45/125 mm
 • Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine

ThyssenKrupp Steel

Institut für
Baustoff
Forschung

Abb. 10: Festigkeiten von Schachtofenschlacken und Natursteinen

Im Bereich einer Basizität der Schachtofenschlacke von 0,56 - 0,68 werden die hohen Druckfestigkeiten erreicht, die denen von Basalt entsprechen und Werte von ca. 300 MPa erreichen.

Der Schlagzertrümmerungswert ist ein genormtes Verfahren im Straßenbau. Er ist ein Maß für die Beanspruchbarkeit eines Steines. Bei fallender Basizität und damit zunehmender Härte der Schlacke sinkt der Splitteranteil von 27 Gew.% auf 13 Gew.% ab.

Als Fazit der langen Entwicklungsarbeit lässt sich Folgendes festhalten:

Bei CaO/SiO₂-Basizitäten von 0,56 - 0,7 und Abkühlgeschwindigkeiten von < 2 K/min werden physikalische Werte erreicht, die vergleichbar mit denen des Natursteinmaterials Basalt sind.

Wie bereits erwähnt, war es das Ziel, sich mit den Eigenschaften des neuen Produktes aus Schachtofenschlacke an dem Natursteinmaterial Basalt zu messen.

Mit den vorstehenden Werten halten wir diesem Vergleich stand.

Auch weitergehende Untersuchungsparameter der Schachtofenschlacke wie:

- > die Wasseraufnahme
- > die Frost/Tauwechselbeständigkeit
- > Volumenstabilität

zeigten durchgehend positive Ergebnisse.

Alle Anforderungen wurden problemlos erreicht.

Die an der Körnung 45/125 mm durchgeführten Laugungen im Trogversuch zeigten die aufgrund der physikalischen und chemischen Eigenschaften erwarteten positiven Ergebnisse. Nach aufwändigen Untersuchungen des Auslaageverhaltens – zur Einstufung der Schachtofenschlacken durch das UBA – wurde die Schachtofenschlacke aus dem OxyCup®-Verfahren als „nicht wassergefährdender Stoff“ eingestuft. Als Vergleich sind in der anstehenden Tabelle die Anforderungen aus der TLW (2003) angegeben, die an industriell hergestellte Wasserbausteine aus LD- oder EOS-Schlacken gestellt werden.

Es kann also gezeigt werden, dass die Schachtofenschlacke sowohl die an Wasserbausteine gestellten mechanischen Anforderungen erfüllt, als auch die für einen Einsatz in Wasser erforderlichen Umweltmerkmale aufweist.

17. Chemisches Kolloquium, 11./12. Juni 2008, Koblenz 18

Results of hutch eluat tests for SOS-slag

Parameters	Hutch-eluat concentration of SOS-Probe 060242	Requirements according to TLW LD-slag* LDS	Requirements according to TLW EO-slag* EOS
1	2	3	4
pH-value	7,5	≤ 11,5	≤ 11,0
elec. conductivity [µS/cm]	15	≤ 100	≤ 80
Cr [mg/l]	< 0,01	≤ 0,02	≤ 0,03
Cu [mg/l]	< 0,01	not relevant	not relevant

SOS-slag
Classified by KBwS as **“not hazardous to water”**
CAS-No. 65996-69-2
ID-No. 7147,
Reference IV 2.6
DAW7147P2

•Permissible eluat concentrations in relation to the sustainable use of industrially produced water blocks (TLW: table B)
 •Leaching by hutch-method according to DIN EN 1744-3 (grain size 45/125 mm)

Abb.11: Resultate der Auslaageuntersuchungen an Schachtofenschlacken im Trogversuch nach DIN EN 1744-3

5 Anwendungsbeispiele

Auf der Basis dieser Untersuchungsergebnisse wurde in Zusammenarbeit mit dem Wasser- und Schifffahrtsamt Duisburg der Bau einer Buhne realisiert. Bei diesem Projekt wurden 4000 t Wasserbausteine der Gewichtsklasse 5 - 40 kg aus Schachtofenschlacke als Substitut für Naturgestein eingebaut. Der Einbau des Materials und die weitere Betreuung liegen dabei in der Verantwortung des FEhS-Instituts für Baustoff-Forschung. Die pH-Messungen im Uferbereich und im Interstitialwasser der Buhne, an den in der Abb. 12 dargestellten Messstellen, zeigten keine Auffälligkeiten.

Eine Probenahme für die Zulassung der Schachtofenschlacke als Wasserbaustein wurde 2008 durchgeführt. Die Ergebnisse der Gewichtsverteilung in der Gewichtsklasse 5 - 40 kg zeigt die in Abb. 12 dargestellte Graphik in der Mitte des Bildes. Die gewünschte Verteilung der Klasse 5 - 40 kg wurde eingehalten. Hinsichtlich der Dichte, die mit $2,64 \text{ Mg/m}^3$ im Mittel bestätigt wurde, als auch der Ergebnisse bzgl. der Wasseraufnahme und der Festigkeit wurden Werte erreicht, die den vorangegangenen Beprobungen entsprachen.

Damit kann die Schachtofenschlacke der ThyssenKrupp Steel AG als vollwertiges Substitut für Natursteine als Wasserbaustein eingesetzt werden.

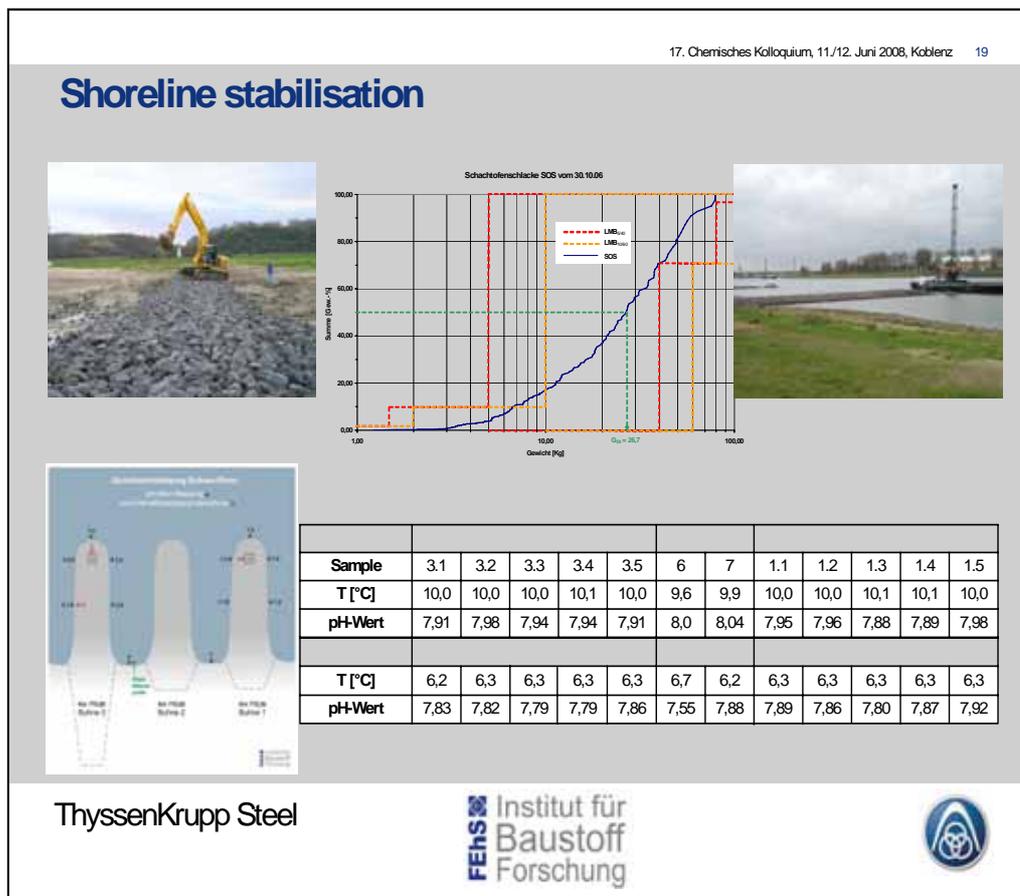


Abb. 12: Bau einer Buhne mit Schachtofenschlacke und Messergebnisse zur pH-Wert-Entwicklung vor der Buhne und im Interstitialwasser



Abb. 13: Nutzung der Schachtofenschlacke im Landschaftsbau

Alternativ kann das neue Produkt auch gestalterisch im Gartenbau oder Landschaftsbau eingesetzt werden, wie die aufgeführten Beispiele zeigen (s. Abb. 13). Dass die Konkurrenz zu Natursteinen auch in anderen Segmenten nicht gescheut werden muss, zeigen die optisch schön gestalteten Gabionen und Trockenmauern aus Schachtofenschlacke.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Als Fazit lässt sich feststellen, dass es der ThyssenKrupp Steel AG gelungen ist, mit einem großen Forschungs- und Entwicklungsaufwand ein qualitativ hochwertiges Produkt aus der sauren Schachtofenschlacke zu erzeugen, das hervorragende physikalische und chemische sowie auch umweltrelevante Eigenschaften aufweist. Aufgrund der hier dargestellten Eigenschaften ist diese speziell hergestellte Schlacke ein dem Naturstein vergleichbares Produkt für den Wasserbau.

Der Einsatz von Wasserbausteinen aus Schachtofenschlacke fördert damit in idealer Form die Schonung natürlicher Ressourcen in Kombination mit weiteren ökologischen Vorteilen, wie z. B. kurzen Transportwegen.

Im Sinne der Vernunft ist nun zu entscheiden, welchen Weg man zukünftig einschlägt:

- > den klassischen, der natürliche Ressourcen unnötig ausbeutet, oder
- > den ingenieurmäßigen, der ein qualitativ hochwertiges Produkt liefert und damit zur Ressourcenschonung beiträgt.

Literatur

BMBF gefördertes Thema: Integrierter Umweltschutz in der Metallerzeugung: "Trockene Granulation von flüssigen Schlacken aus schmelzmetallurgischen Schachtofenprozessen durch Beeinflussung morphologischer Abläufe während der Abkühlphase", Förderkennzeichen: 01RW0125,

<http://foerderportal.bund.de/foekat/jsp/StartAction.do>

DIN EN 1744-3: Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 3: Herstellung von Eluaten durch Auslaugung von Gesteinskörnungen; Beuth Verlag Berlin, Nov. 2002

EG-Vertrag: Vertrag zur Gründung der Europäischen Gemeinschaft in der Fassung vom 02.10.1997, zuletzt geändert durch den Vertrag über den Beitritt der Republik Bulgarien und Rumäniens zur Europäischen Union vom 25.04.2005 (ABl EG Nr. L 157/11) m.W.v. 1.1.2007

TLW: Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine, Ausgaben 1976, 1984, 1997 und 2003, Drucksachenstelle bei der WSD Mitte, Am Waterloopplatz 9, 30169 Hannover



Kontakt:

Klaus Kessler
ThyssenKrupp Steel AG
200 DB Roheisen
Kaiser-Wilhelm-Straße 100
47166 Duisburg
Tel.: 0203/ 52 43249
Fax: 0203/ 52 25114
E-Mail: klaus.kessler@thyssenkrupp.com

Dipl.-Ing. Klaus Kessler

Jahrgang: 1959

Study: University of Dortmund, Chemistry and Process technology, Finished 1986, Degree: Dipl.-Ing.

Professional live:

Start: **1986**

Hoesch Stahl Dortmund, Process technology and energy supply

1992:

Krupp Hoesch Dortmund, Manager Power plant and energy supply for BF and BOF

1999 -:

ThyssenKrupp Steel Duisburg, Manager Process development. Development, build up and operation of OxyCup Shaft furnace.

Research and development of new techniques for the recycling of iron and carbon bearing residues to the main production lines.



Kontakt:

Dr. Michael Kühn
FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V.
Bliersheimer Str. 62
47229 Duisburg
Tel.: 02065/ 994553
Fax.: 02065/ 994510
Email: m.kuehn@fehs.de

Dr.-Ing. Michael Kühn

Jahrgang: 1944

Ausbildung: Modellbauer

Studium:

1966 – 1971

Eisenhüttenkunde an der TU Berlin

Abschluss: Dipl.-Ing.

1971 – 1974

Promotion: Verzunderung von Stahl in CO₂-Atmosphären mit geringen Sauerstoffanteilen

Abschluss: Dr.-Ing.

Berufliche Karriere

1974 – 1978

Hoesch Hüttenwerke AG Forschung und Entwicklung - Metallurgische Verfahrenstechnik

1974 – 1981

Hoesch Hüttenwerke AG – Betriebsleiter Umwelttechnik

1982 – 1999

Krupp Koppers GmbH – Kohledruckvergasung

1999 – 2009

FEhS-Institut für Baustoff-Forschung, Abteilungsleiter Hüttenreststoffe / Düngemittel / Metallurgie



Kontakt:

Dr. Dirk Mudersbach
FEhS-Institut für Baustoff-Forschung e.V.
Bliersheimer Str. 62
47229 Duisburg
Tel.: 02065/ 994547
Fax.: 02065/ 994510
Email: d.mudersbach@fehs.de

Dr.-Ing. Dirk Mudersbach

Jahrgang: 1965

Studium:

1986 – 1994

Studium der Metallurgie und Werkstofftechnik – Vertiefung Werkstoffwissenschaften - Eisen an der RWTH Aachen

Abschluss: Dipl.-Ing.

1995

Zusatzstudium: Umweltwissenschaften

2003

Promotion: Verbesserung der Eigenschaften von Elektroofenschlacken aus der Herstellung von nichtrostenden Stählen zur Nutzung dieser Schlacken im Verkehrsbau

Abschluss: Dr.-Ing.

Berufliche Karriere:

Seit 1995

FEhS-Institut für Baustoff-Forschung, Leiter der Schlackenmetallurgie / Schmelzlabor / Werkstatt

Qualitätssicherung bei der Schlackeherstellung, beim Vertrieb und Einbau

Thomas Merkel

1 Einleitung

In vorindustrieller Zeit wurde im Zuge der Metallerzeugung ein zähes Gemisch aus Metall und Gestein erzeugt, bei dem die Gesteinsanteile durch Schlagen und Schmieden vom Metall abgetrennt werden mussten. Von diesem Schlagen leitete sich seinerzeit auch der Begriff "Schlacke" ab. Im Zuge der Entwicklung der metallurgischen Prozesstechnik hat sich die Bedeutung der Schlacke jedoch entscheidend geändert: Bei den modernen metallurgischen Verfahren fungiert die Schlacke als gezielt eingestelltes Reaktionsmittel, an das höchste Ansprüche gestellt werden. Gleichzeitig verlor sie auch den Charakter eines lästigen Abfalls; die Schlacke wurde als wertvolles Nebenprodukt erkannt, das neben dem Hauptprodukt "Metall" erzeugt wird.

Gemeinsam ist den Produkten aus Stahlwerksschlacke – LD-Schlacke (LDS) und Elektroofenschlacke (EOS) – sowie Eisensilikatgestein aus der Kupfererzeugung (CUS) eine im Vergleich mit den meisten Naturgesteinen deutlich höhere Rohdichte, weshalb sie seit vielen Jahren durch die Wasser- und Schifffahrtsverwaltung gern als Wasserbausteine eingesetzt werden.

2 Qualitätssicherung bei der Herstellung

Die im Zuge der Produktion zu Wasserbausteinen eingesetzten Maßnahmen zur Sicherung der Qualität unterscheiden sich im Detail wegen der grundlegend unterschiedlichen Metallerzeugungsverfahren. Gemeinsam ist den Prozessen aber die enge Verknüpfung zwischen Metall und Schlacke. Die Bedingungen der hochgradig automatisierten metallurgischen Prozesse führen zu weitgehend konstanter chemisch-mineralischer Zusammensetzung der erzeugten Schlacken und damit einhergehend zu gleichbleibenden Eigenschaften.

Da die chemische Zusammensetzung der Schlackenprodukte bereits in der schmelzflüssigen Phase festgelegt wird, beginnen auch hier bereits die Maßnahmen zur Sicherung der geforderten Qualitäten. Zu unterscheiden ist hier zwischen kontinuierlichen Prozessen und solchen Prozessen, bei denen die Herstellung von Metall und Schlacke in einzelnen Chargen erfolgt.

Bei kontinuierlichen Prozessen erfolgen z. B. zweistündliche Beprobungen der Schlackenschmelze mit nachfolgender Analyse auf Hauptbestandteile und relevante Spurenelemente.

Eine umfassende chemische Analyse erfolgt in größeren Abständen, beispielsweise monatlich.

Bei diskontinuierlicher Herstellung erfolgt für jede Charge vorab eine Kalkulation der Stoffmengen und -analysen, die sich sowohl auf das Metall als auch auf die Schlacke bezieht. Zusätzlich sind Beprobungen und Kontrollanalysen der Schmelze in engem Zeitraster üblich, bei denen eine Untersuchung auf Haupt- und Nebenbestandteile erfolgt.

Nach dem Erstarren der Schlackenschmelze in Beeten bzw. gusseisernen Töpfen erfolgen weitere Beprobungen und chemische Analysen der erkalteten Schlacke bereits vor der Aufbereitung.

Für die Prüfung und Beurteilung der zu Wasserbausteinen aufbereiteten Schlackeprodukte sind in Deutschland im Jahr 2004 die „Technischen Lieferbedingungen für Wasserbausteine“ (TLW 2003) auf Basis einer europäischen harmonisierten Norm (DIN EN 13383) überarbeitet eingeführt worden. Grundlage dieser Norm ist die europäische Bauproduktenrichtlinie (89/106/EWG), die in Deutschland durch das Bauproduktengesetz (BauPG 1998) umgesetzt wurde. Durch die auf der Bauproduktenrichtlinie basierenden Normen sind europaweit Regelungen hinsichtlich der Prüfbestimmungen und der Anforderungen für Bauprodukte erarbeitet worden. Hierdurch soll als Voraussetzung für den freien Warenverkehr in der EU die Vergleichbarkeit der Prüfergebnisse und damit der relevanten Eigenschaften erreicht werden. Auf Basis von Normungsaufträgen der Europäischen Kommission, sogenannter Mandate, wurden in den vergangenen Jahren eine ganze Reihe europäischer Normen für Bauprodukte erarbeitet, unter anderem auch für Wasserbausteine.

Bei der Umsetzung der Anforderungen aus der europäischen Norm in das nationale Regelwerk, die TLW, wurde versucht, diese Anforderungen so auszuwählen, dass hinsichtlich der technischen Eigenschaften im Wesentlichen die bisherigen Anforderungen beibehalten werden konnten. Im Hinblick auf die wasserwirtschaftlichen Parameter sind allerdings in der ersten europäischen Normengeneration aufgrund fehlender Rahmenbedingungen keine Anforderungen festgelegt worden. Daher wurden in die Neuausgabe der TLW (2003) die stoffspezifischen Anforderungen an LDS, EOS und CUS aus der vorherigen Ausgabe (1997) übertragen. Die Wasserbausteine sind im Trogversuch in Anlehnung an DIN EN 1744-3 (DIN 1744) auszulaugen (vgl. Abb. 1) und auf relevante Parameter zu untersuchen. Abweichend von der für Gesteinskörnungen bis 32 mm entwickelten europäischen Norm soll die Probe möglichst nicht zerkleinert werden. Um den Prüfaufwand in Grenzen zu halten, ist, wenn unterschiedliche Steinklassen geliefert werden, die ausschließliche Prüfung der kleinsten Steinklasse zulässig. Wenn diese Klasse die Anforderungen erfüllt, kann auch bei den größeren Steinklassen von einer Eignung ausgegangen werden.

Die im Eluat ermittelten Konzentrationen müssen die in Tabelle 1 angegebenen Grenzwerte einhalten. Wie bisher ist die Einhaltung dieser Werte Grundvoraussetzung für die Verwendbarkeit im Wasserbau.

Tabelle 1

Zulässige Eluatwerte entsprechend den TLW (2003)

	pH-Wert [-]	elektr. Leitf. [mS/m]	Chrom [mg/l]	Kupfer [mg/l]
LD-Schlacke (LDS)	≤ 11,5	≤ 100	≤ 0,02	nicht relevant
Elektroofenschlacke (EOS)	≤ 11,0	≤ 80	≤ 0,03	nicht relevant
Kupferhüttenschlacke (CUS)	nicht relevant	nicht relevant	nicht relevant	≤ 0,05

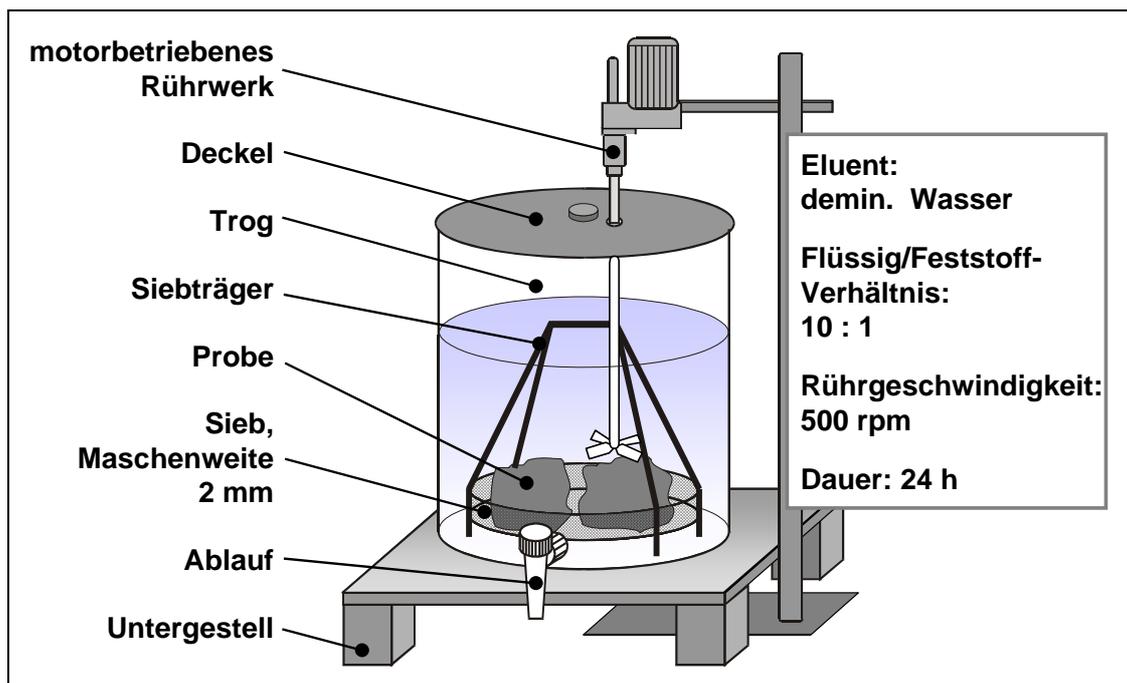


Abb. 1: Prinzip des Trogverfahrens zur Auslaugung von Wasserbausteinen

Im Gegensatz zu den bau- und umwelttechnischen Anforderungswerten haben sich die Verfahren zur Sicherung der Qualität der durch den Aufbereitungsprozess erzeugten Wasserbausteine durch die Einführung der Ausgabe 2003 der TLW auf Basis der europäischen Wasserbausteinnorm (DIN EN 13383) grundlegend geändert. Bis zum 31. Mai 2004 wurden auf der einen Seite durch den Produzenten regelmäßig Prüfungen zur Eigenüberwachung durchgeführt, daneben war eine anerkannte neutrale Stelle verantwortlich für die Erstprüfung des Produkts, für eine Betriebsbeurteilung, für die Kontrolle der Eigenüberwachung und vor allem auch für eine regelmäßige Prüfung der auszuliefernden Produkte. Der Prüfumfang war in den TLW vorgegeben.

Dieses bisherige System der Güteüberwachung aus Eigen- und Fremdüberwachung wurde nun abgelöst durch ein sogenanntes Konformitätsnachweisverfahren. Heute soll dem Hersteller eine deutlich größere Verantwortung für die Qualität seiner Produkte übertragen werden. Entsprechend den neuen Regelungen erfolgt sowohl die Erstprüfung des Produkts als auch die werkseigene Produktionskontrolle (WPK) durch den Hersteller, der auch für die Eignungsbeurteilung verantwortlich ist. Mindestprüfhäufigkeiten, Dokumentationspflichten etc. sind durch das Konformitätsnachweissystem festgelegt. Ist durch eine anerkannte Stelle die WPK des Herstellers zertifiziert worden, erstellt der Hersteller eine Konformitätserklärung, die ihn dazu berechtigt, das CE-Kennzeichen auf den betreffenden Lieferscheinen anzubringen.

Festzuhalten bleibt, dass die WPK wesentlich umfangreicher ist als die bisherige Eigenüberwachung. Ihr Umfang entspricht ungefähr der Summe der Prüfungen aus bisheriger Eigen- und Fremdüberwachung. Ein erheblicher Unterschied zum bisherigen System der Güteüberwachung liegt jedoch darin, dass die anerkannte Stelle im neuen System keinerlei stoffliche Produktprüfung mehr durchführt.

Im Zuge der Bestrebungen, eine größere Produktsicherheit zu erzielen, haben sich jedoch sämtliche in Deutschland ansässige Produzenten von Schlackesteinen für den Wasserbau entschlossen, auf freiwilliger Basis weiterhin eine Güteüberwachung mit Fremdprüfungen durchzuführen. Diese freiwillige Überwachung erfolgt über die Gütegemeinschaft Eisenhüttenschlacken e.V. bzw. die Gütegemeinschaft Metallhüttenschlacken e.V. In Zusammenarbeit mit RAL - Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V. und den betroffenen Fach- und Verkehrskreisen wurden Güte- und Prüfbestimmungen (RAL GZ 510, RAL GZ 511) entwickelt, denen sich die Mitglieder unterwerfen, um zu dokumentieren, dass sie bereit sind, für die Qualität ihrer Produkte mehr zu tun, als in den TLW vorgeschrieben ist. Dies betrifft sowohl technische Merkmale als auch Umwelanforderungen. Entsprechend diesen Vorgaben gütegesicherte Wasserbausteine werden mit dem Gütezeichen der jeweiligen Gütegemeinschaft gekennzeichnet (Abb. 2). Von dieser Steigerung des Sicherheitsniveaus sollen Hersteller, ausschreibende Stellen und Baufirmen gleichermaßen profitieren.



Abb. 2: Gütezeichen der Gütegemeinschaft Eisenhüttenschlacken e. V. (links) und der Gütegemeinschaft Metallhüttenschlacken e. V. (rechts)

3 Qualitätssicherung beim Vertrieb und Einbau

Nachdem die Wasserbausteine aus Stahlwerksschlacke oder Eisensilikatgestein für den Versand freigegeben sind, erfolgt im Zuge der Verladung jeder Lieferung immer auch eine Kontrolle nach Augenschein. Regelmäßige Schulungen des Personals tragen dazu bei, dass Verunreinigungen oder Fehllieferungen vermieden werden. Daneben werden turnusmäßig Stichproben vom Verladeband genommen und hinsichtlich der relevanten Parameter analysiert.

Insofern kann die Qualitätssicherung beim Einbau auf die gleichen Fragen der Eigenüberwachung beschränkt werden, die auch bei Wasserbausteinen aus Naturstein üblich sind. Von Interesse ist bei Verwendung der kalkreichen LD-Schlacken darüber hinaus die Einhaltung des maximalen pH-Werts im betreffenden Gewässer. Hierzu wurden in umfangreichen Untersuchungen die Zusammenhänge zwischen Menge und Eigenschaften der eingesetzten Schlacke sowie den Randbedingungen des Einbaus herausgearbeitet (GUNKEL 1996, BIALUCHA & SCHLÜTER 1996). Abb. 3 zeigt beispielhaft die Ergebnisse von Versuchen zur Entwicklung des pH-Werts bei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten. Die durchgeführten Untersuchungen bildeten seinerzeit die Grundlage für das nordrhein-westfälische Merkblatt zum Einsatz von Stahlwerksschlacke im Wasserbau (Landesumweltamt NRW 1996).

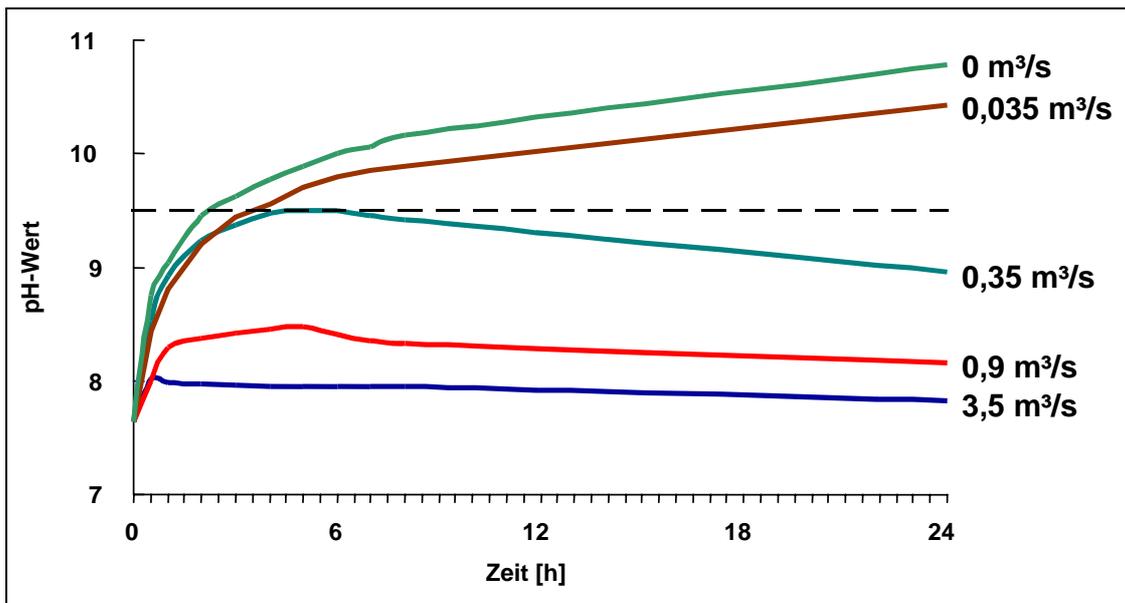


Abb. 3: Abhängigkeit des pH-Werts von der Fließgeschwindigkeit

Durch eine entsprechende Steuerung des Einbaus kann sichergestellt werden, dass die pH-Werte im betreffenden Gewässer im unkritischen Bereich bleiben. In-situ-Messungen zeigen (vgl. Abb. 4), dass bei Beachtung der Randbedingungen der kurzfristige moderate Anstieg des pH-Werts durch die Baumaßnahme deutlich geringer ist als die natürlichen Schwankungen im Verlauf des Jahres (KÜHN & DRISSEN 2000).

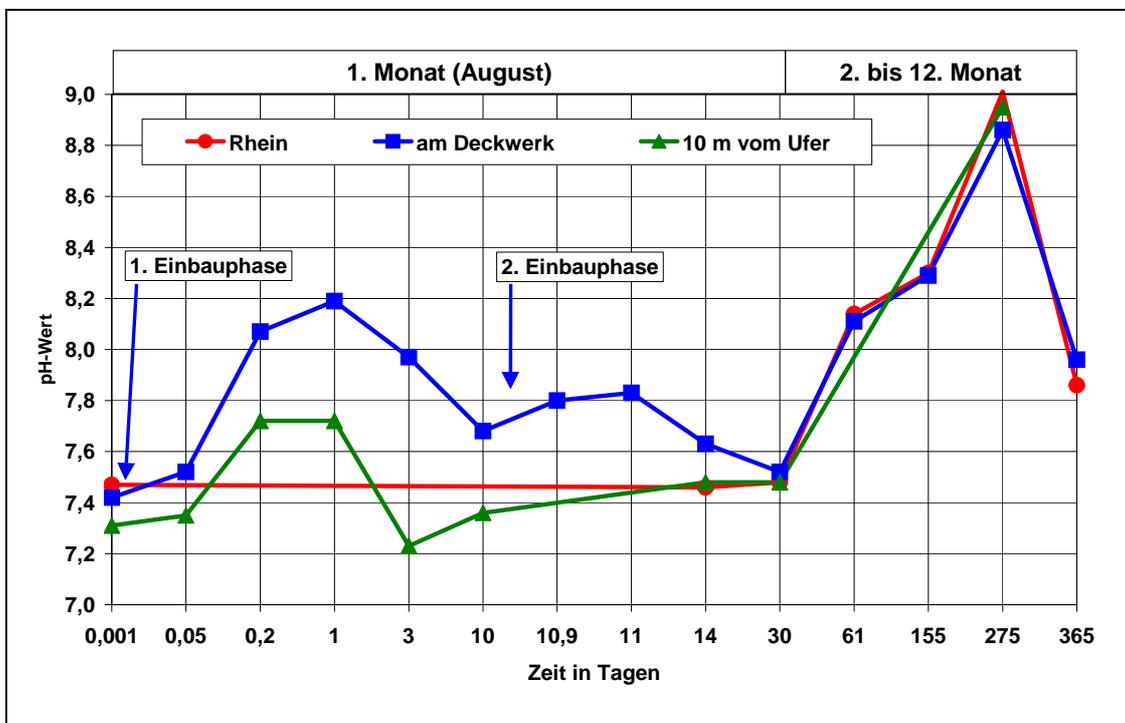


Abb. 4: In-situ-Messungen des pH-Werts bei einer Wasserbaumaßnahme am Rhein

4 Fazit

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Produktion von Schlackesteinen für den Wasserbau von Anfang an planmäßig und zielbewusst erfolgt. Dabei werden die Herstellung wie auch der Einsatz intensiv durch renommierte Forschungsinstitute begleitet. Eine systematische und sorgfältige Kontrolle der erzeugten Produkte durch die Produzenten ist selbstverständlich gegeben. Darüber hinaus sichern Prüfungen durch unabhängige neutrale Stellen die Produktion zusätzlich ab. Damit werden Wasserbausteine aus Stahlwerksschlacke und Eisensilikatgestein zu einer qualitätsgesicherten echten Alternative für den modernen Wasserbau.

Literatur

- 89/106/EWG: Richtlinie des Rates vom 21.12.1988 zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten über Bauprodukte (Bauproduktenrichtlinie - BPR)
- BauPG – Bauproduktengesetz: Gesetz über das Inverkehrbringen von und den freien Warenverkehr mit Bauprodukten zur Umsetzung der Richtlinie 89/106/EWG vom 28. April 1998 (BGBl. I S. 812), zuletzt geändert durch Art. 7 V. v. 31.10.2006 (BGBl. I S. 2407)
- BIALUCHA, R. und P. SCHLÜTER: Untersuchungen zur Eignung von Stahlwerksschlacken und sekundärmetallurgischen Schlacken im Wasserbau. FEhS - Report des Forschungsinstituts, 3(1996)1, S. 10-13
- DIN EN 1744-3: Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 3: Herstellung von Eluaten durch Auslaugung von Gesteinskörnungen; Beuth Verlag Berlin, Nov. 2002
- DIN EN 13383-1: Wasserbausteine - Teil 1: Anforderungen, Beuth Verlag Berlin, 2002.
- DIN EN 13383-2: Wasserbausteine - Teil 2: Prüfverfahren, Beuth Verlag Berlin, 2002.
- GUNKEL, P.: Untersuchungen zur pH-Wert-erhöhenden Wirkung von Stahlwerksschlacken bei Verwendung im Wasserbau. FEhS – Report des Forschungsinstituts, 3(1996)1, S. 7-10
- Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Merkblatt Nr. 7 – Anforderungen an die Verwendung von Stahlwerksschlacken im Wasserbau, 1996
- RAL – Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V. (Hrsg.): Güte- und Prüfbestimmungen für Eisenhüttenschlacken im Straßen- und Wegebau sowie im Wasserbau (RAL-GZ 510), Ausgabe 1999
- RAL – Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V. (Hrsg.): Güte- und Prüfbestimmungen für Metallhüttenschlacken (RAL-GZ 511), Ausgabe 2003
- TLW: Technische Lieferbedingungen für Wasserbausteine, Ausgaben 1976, 1984, 1997 und 2003, Drucksachenstelle bei der WSD Mitte, Am Waterlooplitz 9, 30169 Hannover
- KÜHN, M. und P. DRISSEN: Economical, Technical ad Ecological Utilisation of Treated Steel Slags in Civil Engineering of High Quality Demands. Brite-Euram-II-Project BE 3601, 2000



Kontakt:

Dr. Thomas Merkel
Fachverband
Eisenhüttenschlacken e. V.
Bliersheimer Straße 62
47229 Duisburg
Tel.: 02065/ 49220
Fax: 02065/ 900963
E-Mail: fvehs@fehs.de

Jahrgang 1961

1982 – 1988

Studium des Bauingenieurwesens an der Ruhr-Universität Bochum

1988 – 1993

Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Straßenwesen und Eisenbahnbau der Ruhr-Universität Bochum

1993 – 2003

Assistent der Geschäftsführung beim Fachverband Eisenhüttenschlacken e. V., Duisburg

seit 2001

Geschäftsführer der Gütegemeinschaft Metallhüttenschlacken e. V., Duisburg

seit 2004

Geschäftsführer des Fachverbands Eisenhüttenschlacken e. V. und der Gütegemeinschaft Eisenhüttenschlacken e. V., Duisburg

In der Reihe BfG-Veranstaltungen sind bisher u.a. erschienen:

- 1/2002 Abbau von Tributylzinn (TBT) in Sedimenten
- 2/2002 Neuartige toxische Effekte und ihre Relevanz für die Baggergutbeurteilung
- 3/2002 Rechtliche Vorgaben für den Umgang mit Baggergut – Aktuelle Entwicklungen
- 4/2002 Einsatz ökologischer Modellsysteme zur Unterstützung von Entscheidungen bei Eingriffen in Fließgewässern

- 1/2003 Modellgestützte Wasserbewirtschaftung mit hoher zeitlicher Auflösung
- 2/2003 Moderne Strategien zur Qualitätssicherung in der Gewässervermessung
- 3/2003 Schwebstoffe und Schwebstofftransport in Binnenwasserstraßen
- 4/2003 Staugeregelte Flüsse in Deutschland, wasserwirtschaftliche und ökologische Zusammenhänge (Impounded Rivers in Germany, Water Management and Ecological Interactions)
- 5/2003 Vorkommen und Analytik ausgewählter Schadstoffklassen der EU-Wasserrahmenrichtlinie
- 6/2003 Zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie bei Unterhaltungs- und Ausbaumaßnahmen von Wasserstraßen und Häfen
- 7/2003 Fluss und Wasserstraße – morphodynamische Charakteristik und zukünftige Entwicklung
- 8/2003 SENSPOL Technical Meeting on Problems related to Diffuse Pollution Sources: Characterization of Sediment, Dredged Material and Groundwater
- 9/2003 Anwendung umweltrelevanter Vorgaben für die WSV beim Umgang mit Baggergut im Küstenbereich, Aktuelle Entwicklungen

- 1/2004 Flussgebietsbewirtschaftung – quo vadis Modellierung
- 2/2004 Auswirkungen des Ausbaus deutscher Nordsee-Ästuar auf die Gewässergüte und das Baggergutmanagement
- 3/2004 Die Lahn, Betrachtungen zu einem Gewässer aus hydrologischer, wasserwirtschaftlicher und ökologischer Sicht
- 4/2004 Tracer- und Abriebversuche – Gewinnung morphologischer Basisdaten für die Bewirtschaftung defizitärer Flusssysteme
- 5/2004 Statusseminar – Sedimentkontakttests
- 6/2004 Wasserstands- und Abflussvorhersage in grenzüberschreitenden Flussgebieten. Stand und Weiterentwicklung von Vorhersagesystemen

- 1/2005 Praxisorientierte und vielseitig nutzbare Fernerkundungseinsätze an der Elbe
- 2/2005 Die Bedeutung von Baggergutrichtlinien für das Sedimentmanagement in Flussgebieten und für den Meeresschutz
- 3/2005 Anwendungen der weltweiten Sammlung von Abflussdaten des Global Runoff Data Centre (GRDC)
- 4/2005 Feststoffhaushalt und Sedimentbewirtschaftung – anthropogene Steuerung natürlicher Prozesse
- 5/2005 Erfahrungen zur Niedrigwasserbewirtschaftung

- 1/2006 Gewässerkundliche Untersuchungen für verkehrliche und wasserwirtschaftliche Planungen an Bundeswasserstraßen
- 2/2006 Wasserstands- und Abflussvorhersagen im Elbegebiet
- 3/2006 Niederschlag-Abfluss-Modellierung zur Verlängerung des Vorhersagezeitraumes operationeller Wasserstands- und Abflussvorhersagen
- 4/2006 Radiologische Untersuchungen an Bundeswasserstraßen als Teil der radiologischen Umweltüberwachung
- 5/2006 Messkonzepte und Modellierung in der Gewässermorphologie

- 1/2007 Höhenmessungen mit GPS – Status quo und Entwicklungstendenzen
- 2/2007 Röhricht an Bundeswasserstraßen (im norddeutschen Raum)

- 1/2008 Neue Wege der Schadstoffbekämpfung
- 2/2008 Ultraschall in der Hydrometrie: neue Technik – neuer Nutzen?
- 3/2008 Effektive und qualitätsgesicherte Abwicklung von Sediment-/Baggergutuntersuchungen in der WSV
- 4/2008 Saisonale Vorhersagesysteme in Meteorologie und Hydrologie