

А.А. Семиколенных, А.А. Рахлеева, Т.В. Попутникова

**Оценка воздействия на окружающую среду от размещения отхода отработки
карбида кальция в пещерах и каменоломнях**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет почвоведения, Москва

Введение

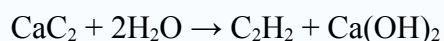
Проблема размещения и утилизации отходов в последние годы резко обострилась из-за роста народонаселения, промышленного производства и накопления критической массы вредных отходов прошлых лет. Карстовые пещеры и горные выработки не исключение. Они также являются местом размещения отходов группами туристов, исследовательскими экспедициями спелеологов. Остатки снаряжения, старые веревки, неиспользованные продукты и топливо в некоторых пещерах образуют значительные навалы. Таким образом, коммунальные и бытовые отходы спелеологических экспедиций являются серьезным фактором негативного антропогенного воздействия на пещеры и могут представлять химическую и санитарно-эпидемиологическую опасность для экосистем пещер, новых групп посетителей, менять санитарные показатели подземных вод, которые в ряде случаев играют важную роль в водоснабжении регионов. С экологической точки зрения размещение отходов и иные виды предельных антропогенных нагрузок могут вызвать негативные изменения и деградацию подземных экосистем и иных компонентов окружающей среды подземных пространств.

В данной работе мы рассматриваем негативные воздействия на биоту и окружающую среду в целом такого отхода как отработка карбида кальция, широко применяющегося в промышленном производстве и в спелеологии для получения осветительного ацетилена.

Карбид кальция (углеродистый кальций, ацетеленид кальция, карбит) — CaC_2 — в чистом виде белое кристаллическое вещество. В настоящее время промышленная технология получения заключается в прокаливании смеси оксида кальция с коксом:



Хранят без доступа влаги. При соединении с водой карбид кальция разлагается, образуя ацетилен.



Технический карбид кальция (ТУ 6-01-1347-87 «карбид кальция специальный») - вещество, прошедшее промышленную переработку с использованием некондиционного сырья (прокаленных кристаллических известняков, высокозольного сланцевого и доменного кокса и других). Были предложены методы утилизации твердых органических отходов, которые в смеси с окисью кальция переводятся в карбид кальция. Полученный по таким технологиям технический карбид кальция имеет грязную окраску из-за загрязнения углём и другими красящими примесями. Он содержит также примеси фосфида и сульфида кальция, вследствие чего такой карбид кальция и полученный из него ацетилен имеют неприятный запах.

Карбид кальция специальный предназначается для промышленного получения ацетилена, для изготовления реагента карбидного порошкового, кальция цианамид (при нагревании с N_2), карбидно-карбамидного регулятора роста растений, десульфуратора, карбидной извести, для восстановления щелочных металлов. Наибольшая масса отходов образуется при получении ацетилена для сварочных работ.

В соответствии с Федеральным Классификационным Каталогом Отходов (ФККО) отход отработки карбида кальция классифицируется как «ил карбидный» и относится к «минеральным шламам» (код ФККО – 316 000 00 00 00 0) или «отходам окислов и гидроокислов» (код ФККО – 513 000 00 00 00 0). В качестве основы состава в паспортах опасного отхода указывается – гидроксид кальция и примеси (от 3 до 22% по разным данным), опасные свойства могут быть указаны иногда как – «острая токсичность для окружающей среды», а иногда как - «не установлены»; класс опасности отхода - четвертый. Следует отметить, что класс опасности отхода, как правило, устанавливается расчетным способом на основе данных технических условий на карбид кальция и химизма образования отхода, аналитические испытания образцов конкретной партии отхода и тестирование на биологических объектах – не проводятся.

В пещерах карбид кальция активно применяется для производства осветительного ацетилена с 40-х годов. Отходы (отработка карбида кальция) обычно размещаются спелеологами непосредственно в пещере на месте перезарядки газогенератора. В некоторых пещерах имеются существенные залежи отходов, накопленные за многие годы.

Базовым исследованием токсического действия отхода карбида кальция на пещерных жуков *Ptomaphagus hirtus* является работа Реск (Реск, 1969). Яйца жуков экспонированные в отработке карбида кальция были подвержены токсическому воздействию. Большинство личинок жука, появившихся из яиц, погибло, в то время как контрольная популяция развивалась нормально.

Исследования токсического действия карбида на микроорганизмах были выполнены впервые Агагабяном (Агагабян, 1955). Водный раствор отхода в концентрации 0,5% (разведение 1:200) вызывал гибель бактерий в течение 10 минут. Отмечено также, что грамположительные бактерии отличались несколько более повышенной резистентностью к токсическому действию, по сравнению с грамотрицательными.

Серьезная попытка анализа токсичности отхода карбида кальция по воздействию на гетеротрофные микроорганизмы в пещерах была предпринята Лавои (Lavoie, 1980). Автор выполнил ряд опытов *in situ* и *in vitro*. Было показано, что отход карбида кальция вызывает гибель большинства клеток микроорганизмов в течение 10 минут уже в концентрации 0,1% (разведение 1:1000). При этом в условиях пещеры в грунтах под отходом численность микроорганизмов почти не отличается от показателей для контрольного участка. Такой феномен автор связывает с тем, что главнейшим агентом токсичности является высокое значение водородного показателя (рН около 11,2), и при экспонировании в окружающей среде за счет реакции с углекислотой воздуха происходит «нейтрализация» токсичности. В эксперименте по нейтрализации рН отхода изменился с 11,2 до 6,3 за 25 дней естественным образом и за 10 дней при дополнительной принудительной аэрации. Повторный опыт с «нейтрализованным» карбидом до рН 6,3 показал отсутствие токсичности на протяжении 60 минут для культуры *E.coli*. В целом автор пришел к выводу, что отход очень токсичен, но быстро теряет токсичность со временем и зона проявления эффекта в пещере носит локальный характер.

Задачи нашей работы состояли в том, чтобы в серии экспериментов установить токсичность для живых организмов отработки промышленного карбида кальция, производимого по техническим условиям, действующим в Российской Федерации (ТУ 6-01-1347-87), который широко применялся советскими и российскими спелеологами и обратить особое внимание на процессы изменения токсичности во времени, в том числе для отходов, размещенных в пещере годы и десятилетия тому назад.

Для оценки воздействия на окружающую среду отхода карбида кальция мы применили следующие подходы:

- определение общего токсического действия карбида при нахождении в составе грунтов (исследовалось методом биотестирования на проростках семян овса; изучения количества гетеротрофных микроорганизмов в грунтах, на которых в пещере

располагался отход);

- определение способности токсичных компонентов карбида переходить в водную среду с последующей оценкой токсичности водной среды (использовались методы биотестирования различных разведений отхода с водными организмами (простейшие, ракообразные, рыбы); проводилось изучение изменений химического состава отхода после экстракции компонентов в водный раствор);

- определение изменения химического состава карбида и его токсичности во времени под действием естественных причин (использовались методы химического анализа и биотестирования в модельном опыте с размещением отхода в пещере на установленный срок и в образцах различного возраста).

Объекты

Для опыта по установлению токсичности отработки карбида кальция и степени распространения в окружающей среде ее токсичных продуктов использовались две серии образцов:

I серия:

Образец «исходный» («свежая отработка карбида») (**образец 1а**). Образец был произведен непосредственно перед экспериментами путем реакции карбида кальция с водой в газогенераторном бачке, предназначенным для получения осветительного ацетилена. Устройство газогенераторного бачка таково, что размолотые до размера 10-30 мм кусочки карбида кальция находятся в герметичной емкости под капельницей с водой, выделяющийся ацетилен отводится газоотводной трубкой, а реакционная смесь периодически встряхивается. Реакция продолжается до полного окончания выделения газа.

Свежий образец имеет вид влажного порошка с отдельными более плотными агрегатами, разрушающимися при слабом надавливании, светло-серого цвета с отдельными мелкими темными и белыми вкраплениями, резким неприятным запахом.

Влажность после стекания гравитационной воды составляла 25% (0,25 г воды на 1 г образца).

На основе «исходного» образца (образец 1а) был проведен модельный опыт. Модельный опыт был заложен в Никитской каменоломне (Московская область, Подольский район, село Никитское). Для этого была выбрана ровная площадка, покрытая глиной, куда насыпался свежеполученный отход (образец 1а) в количестве около 100 грамм. Перед размещением отхода отбирался образец глины для определения количества микроорганизмов. Экспозиция отхода продолжалась 1 месяц, после чего для микробиологических анализов были повторно отобраны пробы грунта в слое 0-1 см непосредственно под навалом отхода, а также средняя контрольная проба, смешанная из нескольких образцов не ближе 1 метра от места расположения отхода. Также был отобран образец отхода для повторного определения токсичных свойств и химического состава после экспозиции в окружающей среде (*образец 1б*). Кроме того, определение химического состава карбида было проведено в образце 1б после приготовления водной вытяжки (*образец 1в*).

II серия:

Образцы разного возраста, отобранные в пещерах, экспонированные в окружающей среде. Данные образцы были отобраны непосредственно в каменоломнях и пещерах. Пробоотбор проводился из кучек отхода, оставленных спелеологами в местах, относительно которых имелась информация о сроках экспонирования отхода в подземном пространстве (персональные комментарии).

Образец 2 – Образец из Никитской каменоломни (Московская область), зал Амфитеатр, 150 метров от входа. Срок экспозиции 1-2 года.

Образец 3 – Образец из Никитской каменоломни (Московская область), отобранный в проходе пещеры 300 метров от входа. Срок экспозиции 3-4 года.

Образец 4 – Образец из пещеры Снежная (Бзыбский хребет, Абхазия), окрестности зала Гремячий. Срок экспозиции 2 недели.

Образец 5а – Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht) (Швейцария), с глубины 550 метров, в районе полусифона. Срок экспозиции 13 лет.

Образец 5б – Образец 5а после приготовления водной вытяжки без предварительной растирки образца.

Образец 5в – Образец 5а после приготовления водной вытяжки с растиркой образца в фарфоровой ступке.

Для контроля изменения рН был использован образец чистой гидроокиси кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) квалификации – чистый для анализа (чда).

Методы

Валовой анализ в порошке (РФА). Анализ образцов проводился рентген-флуоресцентным методом на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе ТЕФА.

Определение полиароматических веществ методом высоко-эффективной жидкостной хроматографии выполнялось в спиртовой вытяжке в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.170-2000.

Изготовление водной вытяжки и определение ее рН. Для приготовления водных вытяжек из отходов карбида кальция, предварительно определяли влажность образцов стандартным методом. С учетом влажности готовили водную вытяжку из соотношения (твердая фаза : жидкость) равном (1:10) (Вавилова, Терехова, 2009). В качестве жидкости использовали культивационную воду Bon Aqua. Часть проб отходов из пещеры Бареншахт предварительно растирали в фарфоровой ступке в воздушно-сухом состоянии. Остальные отходы анализировали без дополнительной растирки. Определение рН водной вытяжки проводили на приборе Hanna рН 211.

Биотестирование. Биотестирование полученных водных вытяжек проводили на трех тест-объектах: дафниях (*Daphnia magna* Straus) (ФР.1.39.2007.03222), инфузориях

(*Paramecium caudatum* Ehrenberg) (Рахлеева, Терехова, 2009)*, а также рыбах (*Danio rerio* Hamilton-Buchanan). Биотестирование на рыбах проводилось в целом по методике «Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов» (2002), с изменением вида тест-объекта (данио вместо гуппи) и возраста (рыбья молодь возрастом 2 недели вместо мальков возрастом 2-е суток).

Вегетационные опыты. Вегетационные тесты ставились с семенами овса (*Avena sativa*) по следующей методике. В горшочки объемом 100 мл насыпалась смесь отработки карбида кальция и плодородного грунта. Плодородный грунт промышленного производства для рассады имел следующие характеристики: азот (N) – 150-250 мг/л, (P₂O₅) – 120-150 мг/л, (K₂O) – 150-300 мг/л, рН – 5,5-6,0. Было приготовлено 4 варианта опыта в двойной повторности. Вариант 1 (контроль) – 100% плодородный грунт; вариант 2 – 90% грунта и 10% отхода (в объемных долях); вариант 3 – 75% грунта и 25% отхода; вариант 4 – 50% грунта и 50% отхода. В горшочки было заделано на глубину 3-5 мм по 20 семян овса, грунт увлажнен до 60% влажности. Инкубация проводилась при 23°C. Контролировались сроки появления проростков и показатели их роста на 3, 7 и 11 день.

Определение содержания углерода карбонатов и органического выполнялось методом сухого озоления при температуре 1000°C с последующим измерением выделившейся углекислоты путем кулонометрического титрования с помощью автоматического анализатора Ан-7529. Для определения карбонатов отдельная навеска образца обрабатывалась предварительно концентрированной соляной кислотой, затем определялось содержание общего углерода. Количество карбонатов рассчитывалось по разнице содержания углерода в варианте без и с обработкой кислотой.

* данные методики применяются в лаборатории экотоксикологического анализа www.letap.ru МГУ, ф-т почвоведения

Микробиологические анализы. Количество микроорганизмов определялось методом посева разведений почвенной суспензии на мясо-пептонный агар («общее микробное число») по стандартной методике (ГОСТ 19444.15-94, МУ 1446-76).

Результаты и обсуждение.

Результаты определения валового химического состава отработки карбида кальция представлены в таблице 1.

Таблица 1. Валовой химический состав исследуемых вариантов отработки карбида кальция.

Элемент	Единицы измерения	Средний состав отхода*	Никитская каменоломня			Образец из Никитской каменоломни (зал Амфитеатр)	Образец из Никитской каменоломни с прохода	Образец из пещеры Снежная	Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht)		
			Исходный карбид	Исходный карбид	Исходный карбид после приготовления водной вытяжки				Исходный образец из пещеры	Исх. образец после приготовления водной вытяжки без растирки	Исх. образец после приготовления водной вытяжки с растиркой
Образец			1а	1б	1в	2	3	4	5а	5б	5в
Возраст			0	1 месяц	1 месяц	1-2 года	3-4 года	2 недели	13 лет		
Al ₂ O ₃	%	0,721	1,145	0,943	1,093	0,522	0,634	0,737	0,568	0,764	0,845
SiO ₂	%	5,411	5,892	7,827	7,494	6,006	5,291	5,272	4,595	6,818	6,003
P ₂ O ₅	%	0	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
SO ₃	%	0,429	0,207	0,285	0,183	0,605	0,223	0,474	0,638	0,593	0,761
Cl	%	0,123	<0,001	0,078	0,073	0,437	0,050	0,026	0,104	0,109	0,091
K ₂ O	%	0,187	0,122	0,226	0,106	0,404	0,188	<0,001	0,222	0,178	0,132
CaO	%	45,170	45,478	44,432	42,669	45,499	45,540	45,176	44,155	42,877	43,135
MgO	%	0,561	1,281	0,587	0,655	0,060	0,410	0,639	0,416	0,569	0,706
TiO ₂	%	0,106	0,098	0,160	0,126	0,113	0,071	0,177	0,069	0,126	0,086
Cr ₂ O ₃	%	0,002	0,007	0,001	0,001	0,003	<0,001	<0,001	0,001	<0,001	<0,001
MnO	%	0,003	0,003	0,002	0,002	0,010	0,009	<0,001	<0,001	0,006	0,004
Fe ₂ O ₃	%	0,342	0,327	0,381	0,515	0,315	0,337	0,257	0,472	0,637	0,458
Ni	мкг/г	9	45	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cu	мкг/г	6,6	5	<1	12	<1	<1	17	11	<1	<1
Zn	мкг/г	10,2	8	50	15	21	<1	11	11	13	26
As	мкг/г	3,4	<1	9	<1	6	<1	5	6	<1	<1
Br	мкг/г	0	<1	6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Pb	мкг/г	0,8	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Sr	мкг/г	1532	500	422	447	2685	270	3932	272	226	219
Y	мкг/г	7,2	9	11	9	7	10		10	14	6
Zr	мкг/г	38,8	6	60	54	52	44	50	42	61	39

* Средний состав отхода карбида кальция рассчитан как среднее для образцов 1а, 2, 3, 4, 5а

Химический валовой состав исследованных образцов отработки карбида кальция характеризуется содержанием нерастворимого и инертного осадка, состоящего из соединений кремния, алюминия и железа на уровне 5-7%. Массовую долю около 90% занимают соединения кальция и в меньшей степени магния (вероятно гидроокислы). Обнаружено заметное содержание серы и хлора. Обращает на себя внимание отсутствие фосфора в химическом составе отхода, хотя ожидалось, что он должен присутствовать в составе исходного карбида кальция. Практически во всех образцах выявляется высокое содержание стронция, большая часть которого вероятнее всего присутствует в соединениях с серой (в виде малорастворимого минерала целестин). Содержание тяжелых металлов в целом не значительно.

При обработке осадка водой происходит сравнительная незначительная потеря калия и части стронция и незначительная относительная аккумуляция алюминия, кремния и магния, как в образце исходной отработки карбида, так и в образце из пещеры Бареншахт. В целом состав осадка после взбалтывания в воде сильно не изменяется.

Сравнительное содержание углерода карбонатов и органического вещества приводится в таблице 2. Содержание органического вещества в образцах составляет около 1,5 – 2%, за исключением образца, отобранного в пещере Бареншахт, где содержание органического углерода составило 3,55 %. Ожидалось, что большая часть органического углерода представлена углистыми частицами, и после растворения в воде содержание органического углерода не должно существенно изменяться. Это действительно так для исходной отработки карбида (1а, 1б и 1в). Однако, заметно, что в образце из пещеры Бареншахт (5а, 5б и 5в) часть органического вещества переходит в водный раствор.

В свежем образце отработки карбида карбонатов не выявлено. Карбонатизация гидроокиси кальция начинается через некоторое время, но процесс этот медленный. После экспозиции 1 месяц в атмосфере пещеры содержание углерода карбонатов возросло с 0 до 1,08 %. В образцах возрастом 3-4 года углерод карбонатов характеризовался содержанием

чуть более 4 %, а в самом старом образце из пещеры Бареншахт возрастом 13 лет – составлял около 6,5 %. Обработка водой комков отхода увеличивает скорость карбонатизации, однако незначительно. При предварительном измельчении отхода в порошок - углерод связывается в карбонат быстрее.

Таблица 2. Содержание общего углерода, углерода карбонатов и углерода органического вещества (%) в исследованных образцах отработки карбида кальция. Образцы сортированы сверху вниз, в зависимости от срока экспозиции в пещере

№	Образец	Возраст	С общ., %	С карб., %	С орг., %
1а	Исходный карбид	0	1,55	0	1,55
4	Образец из пещеры Снежная	2 недели	1,76	0,41	1,35
1б	Исходный карбид	месяц	3,26	1,08	1,68
1в	Исходный карбид после приготовления водной вытяжки	месяц	4,89	3,31	1,58
3	Образец из Никитской каменоломни, с прохода	3-4 года	6,21	4,31	1,9
5а	Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht)	13 лет	9,96	6,41	3,55
5б	Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht) после приготовления водной вытяжки без растирки	13 лет	8,34	6,51	1,83
5в	Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht) после приготовления водной вытяжки с растиркой	13 лет	9,38	9,25	0,13

Результаты измерений водных значений рН исследованных образцов отработки карбида кальция представлены в таблице 4. Водородный показатель исходных вытяжек всех исследованных образцов лежит в области резко щелочных значений. Все образцы (за исключением образца, отобранного в Никитской каменоломне с прохода – рН10,5) имеют значения рН выше 12, что само по себе – крайне неблагоприятный фактор для окружающей среды. Это можно объяснить прежде всего тем, что в составе отхода преобладает гашеная известь ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), которая в чистом виде имеет значение рН 12,8. Ранее отмечалось (Lavoї, 1980), что нескольких недель достаточно для снижения рН по естественным причинам. Однако эти наблюдения проводились в жидкой среде для

водного раствора отхода. Наши данные, построенные на наблюдении за свойствами твердого осадка, свидетельствуют, что на протяжении, по крайней мере, десятилетия отход не превращается в карбонат кальция, и даже через 13 лет рН отхода все еще остается сильно щелочным. Только при разведении исходных вытяжек из образцов в 1000 раз наблюдается снижение значений водного рН до безопасных величин, что показано в таблице 3.

Таблица 3. Водородный показатель (рН) различных разведений водной вытяжки из исследованных образцов отработки карбида кальция.

разведение	Никитская каменоломня		Образец из Никитской каменоломни с прохода	Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht)		Гашеная известь Ca(OH) ₂ , чда
	Исходный карбид	Исходный карбид после экспозиции в пещере		Исх. образец после приготовления водной вытяжки без растирки	Исх. образец после приготовления водной вытяжки с растиркой	
образец	1а	1б	3	5б	5в	
возраст	0	1 месяц	3-4 года	13 лет	13 лет	0
1:10 (исходное)	12,5	12,8	10,5	12,4	12,7	12,8
1:100	9,6	11,6	8,8	11,3	11,6	11,3
1:1000	8,7	7,4	6,8	7,1	7,1	8,1

Данные о составе органического вещества для исходного образца отработки карбида кальция (1а) представлены в таблице 4. Для сравнения в правом столбце приводятся предельно-допустимые концентрации некоторых вредных веществ для почв. Данные химического анализа показывают, что в составе органики отхода присутствует сразу несколько токсичных веществ и по всем наблюдается превышение допустимых концентраций. Заметнее всего значительное содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). В настоящее время среди ПАУ только для бенз(а)пирена, с выраженными канцерогенными свойствами установлено предельное содержание для почвы. В ходе нашего исследования было выявлено, что содержание бенз(а)пирена превышает нормативы содержания в 50 (!) раз.

Таблица 4. Состав органического вещества для исходного образца отработки карбида кальция.

Показатель	Ед. изм.	Значение	ПДК для почв в соответствии с ГН 2.1.7.2041-06
Фенолы (суммарно)	мг/кг	22,80	не установлено
Крезолы (суммарно)	мг/кг	11,00	не установлено
Бензол	мг/кг	0,54	0,3
Толуол	мг/кг	2,06	0,3
Эфиры карбоновых кислот	мг/кг	9,50	не установлено
Полиароматические соединения (ПАУ) (суммарно). В том числе:	мг/кг	11,48	не установлено
Флуорен	мг/кг	10,40	не установлено
Антрацен	мг/кг	0,17	не установлено
Пирен	мг/кг	0,30	не установлено
Бенз(а)пирен	мг/кг	1,05	0,02
Прочие	мг/кг	0,56	не установлено

Биотестирование образцов отработки карбида кальция проводили в серии разведений водных вытяжек из образцов. При определении степени токсичности образцов отходов пробы анализируют при разведениях 1:10, 1:100, 1:1000, 1:10000. В результате устанавливается соответствие класса опасности и кратности разбавления водной вытяжки из опасного отхода, при котором вредное воздействие отсутствует. В таблице 5 представлены результаты биотестирования образцов отработки карбида кальция с использованием ракообразных *Daphnia magna*, инфузорий *Paramecium caudatum*, а также пресноводных рыб *Danio rerio*. Во всех образцах отработки карбида кальция летальная кратность разбавления, при которой наблюдалась гибель более 50% экспериментальных особей (ЛКР) составила 1:100. Лишь для образца гашеной извести летальная кратность разбавления составила 1:10. На основании полученных результатов все исследованные образцы отработки карбида кальция необходимо относить к III классу опасности отходов.

Характеристика общей токсичности отхода в составе грунтов по развитию проростков семян овса приводится в таблице 6. Действующей может быть признана такая

Таблица 5. Определение токсичности исследуемых образцов отработки карбида кальция по смертности (%) *Daphnia magna*, *Paramecium caudatum*, а также рыб *Danio rerio*.

Разведение	Никитская каменоломня		Образец из Никитской каменоломни с прохода	Образец из пещеры Баренштахт (Barenschacht)	Гашеная известь Ca(OH) ₂ , чда
	Исходный карбид	Исходный карбид			
Образец	1а	1б	3	5а	-
Возраст	0	месяц	3-4 года	13 лет	0
Биотестирование с <i>Daphnia magna</i>					
H ₂ O контроль	0	0	0	0	0
1:10 (10%)	100	100	100	100	100
1:100 (1%)	70	83	54	55	0
1:1000 (0,1%)	40	10,3	0	41,4	0
1:10000 (0,001%)	0	0	0	0	0
Биотестирование с <i>Paramecium caudatum</i>					
H ₂ O контроль	0	0	0	0	0
1:10 (10%)	100	100	100	100	100
1:100 (1%)	70	98	51	78	30
1:1000 (0,1%)	40	0	0	32	12
1:10000 (0,001%)	0	0	0	0	0
Биотестирование с <i>Danio rerio</i>					
H ₂ O контроль	0	не проводилось			
1:10 (10%)	100	не проводилось			
1:100 (1%)	100	не проводилось			
1:1000 (0,1%)	0	не проводилось			
1:10000 (0,001%)	0	не проводилось			

концентрация вещества, которая вызвала торможение развития проростков не менее чем на 20% относительно контроля (МР 2609-82). Наблюдение за развитием проростков производилось по показателю количества проросших семян и по высоте побега. В контрольной повторности на 7 день наблюдалось развитие всех 10 проростков, достигающих средней высоты 12 см, а на 11 день - 21 см.

При выращивании овса в грунте с добавлением свежего отхода карбида кальция наблюдается выраженный эффект подавления роста растений. Уже при наличии в составе грунта отхода в количестве 10% в 2 раза уменьшилось как количество проросших семян, так и их морфометрические характеристики (высота проростков снизилась на 40% относительно контроля, табл. 6) . Внесение 50% отхода в грунт полностью подавило развитие семян овса в течение 2 недельного опыта. При экспозиции карбида кальция в течение 1 месяца в подземных условиях – токсичность грунта с отходом несколько

снизилась (отклонение от нормы при содержании в грунте 25% отхода стало меньше), однако в повторности с 50% отхода сохранилась 100% гибель проростков. В опыте, где после изготовления водной вытяжки супернатант был отброшен, а отход внесен в грунт, показатели токсичности резко снизились. В повторности с 50% отхода, где во всех других опытах проростки погибали полностью – наблюдалось лишь незначительное торможение роста, а в повторности с 10% отхода вообще не удалось обнаружить достоверно значимого угнетения развития проростков. Образец из пещеры Бареншахт возрастом 13 лет оказался токсичным после длительного периода экспозиции в пещере, значения его показателей токсичности оказались сопоставимыми со свежим образцом.

Таблица 6. Вегетационный опыт с влиянием отработки карбида кальция на развитие проростков овса.

Содержание отработки карбида в почвогрунте	Торможение развития на 11 день (% от контрольного показателя)	Никитская каменоломня			Образец из пещеры Бареншахт (Barenschacht)
		Исходный карбид	Исходный карбид	Исходный карбид после приготовления водной вытяжки	
Образец		1а	1б	1в	5а
Возраст		0	1 месяц	1 месяц	13 лет
0 % контроль	Высота	0	0	0	0
	Количество	0	0	0	0
10%	Высота	40	10	0	30
	Количество	45	10	0	40
25%	Высота	85	40	10	70
	Количество	90	50	85	70
50%	Высота	100	100	25	100
	Количество	100	100	95	100

В условиях Никитской каменоломни изучалось воздействие отхода карбида кальция на количество гетеротрофных микроорганизмов. Результаты определения общего микробного числа представлены в таблице 7.

Полученные данные свидетельствуют, что под навалом отхода происходит некоторое угнетение пула гетеротрофных бактерий, однако, этот процесс проявляется слабо. Более существенное угнетение микробного населения имеет место под навалом

Таблица 7. Количество микроорганизмов, выделенных на мясопептонном агаре (МПА).

Точки отбора проб в Никитской каменоломне	Возраст	Число колониеобразующих единиц (КОЕ) на 1 грамм сухого грунта		
		До размещения отхода	Под навалом отхода	В 1 метре от навала отхода
Зал Амфитеатр	1-2 года	нет данных	$1,2 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$
С прохода	3-4 года	нет данных	$1,0 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^4$
Исходный карбид	1 месяц	$1,3 \cdot 10^5$	$0,4 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^5$

свежего отхода, однако со временем токсический эффект отхода практически исчезает. Эти данные полностью соответствуют данным Лавои (Lavoie, 1980), за исключением оценок временного периода. По нашим данным для стабилизации численности бактерий в грунте под навалом отхода требуются не дни, а недели или вероятнее даже месяцы.

Заключение

Проведенные исследования показали, что для всех тест-объектов, использованных в работе отход отработки карбида кальция, как исходный, так и экспандированный в природной среде длительный срок оказывает токсическое воздействие. «Четвертый» класс опасности для окружающей среды «ида карбидного», определяемый в настоящее время для отхода в соответствии с системой, принятой для ведения федерального классификатора отходов – не соответствует действительности. Результаты биотестирования, а именно гибель более 50% тест-организмов в разведении отхода 1:100, свидетельствуют о том, что отход данного вида соответствует «третьему» классу опасности, в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к определенному классу опасности» (Приказ МПР РФ № 511 от 15 июня 2001 г.). Токсичность отхода изменяется со временем в сторону уменьшения, что связано с трансформацией гидроксида кальция в карбонат кальция. Однако, при размещении отхода в подземном пространстве навалом на грунте, этот процесс естественной нейтрализации занимает годы и десятилетия.

К токсичным компонентам отхода отработки карбида кальция следует отнести: 1) гидроксид кальция (гашеная известь), создающий резко щелочные условия при контакте отхода с водной средой; 2) стронций, крайне высокое содержание которого обнаружено в отходе в составе неустановленных соединений; 3) наличие в составе органического вещества токсичных продуктов высокотемпературного синтеза, в частности полициклических ароматических углеводородов в высоких концентрациях.

В связи с высокой токсичностью отходов отработки карбида кальция серьезной проблемой представляется поиск оптимальных решений по утилизации отхода. Разумеется, наиболее предпочтительный путь исключения вредного воздействия отхода – в полном отказе от использования спелеологами карбида кальция, который имеет несколько неблагоприятные экологические аспекты: выбросы токсичных газообразных примесей в продуктах горения (в первую очередь водородистый фосфор), сильное изменение температурного режима в некоторых пещерах, токсическое действие отработки карбида на биоту пещеры и ухудшением санитарных показателей подземных вод. Многие общественные рекомендации призывают спелеологов к использованию электрических осветителей вместо использования ацетилена (например: декларация по охране пещер New Zealand Speleologica; Society - caves.org.nz). Однако рекомендации по утилизации отхода должны быть в любом случае сделаны для тех, кто пока не в состоянии найти возможность и моральные силы – полностью отказаться от этого вида топлива.

Другой хороший способ прекратить негативное воздействие отхода на экосистемы пещер и гигиеническое состояние зоны формирования подземных вод – вынос отработки на поверхность. Однако, проблема дальнейшей утилизации отхода актуальна как в случае размещения в подземном пространстве, так и в случае размещения на поверхности.

Лавои (Lavoï, 1980) рекомендовала размещение отхода в мокрых глинах для скорейшей нейтрализации гидроокислов и полагала неудачным решением – размещение отхода в сухих местах, где он долгое время мог бы сохранять исходные свойства. Мы

пришли к несколько иным выводам на основании данных о том, что отход, расположенный навалом в комках без измельчения и перемешивания – годами сохраняет высокий уровень рН и токсичные свойства. С этой точки зрения, важнейшим требованием по обращению с отходом карбида кальция является исключение его перехода в водную среду и распространение в пространстве с капиллярными или свободно текущими водами.

Наихудший вариант утилизации отхода – высыпание его в водный поток. Действительно, в бурлящем водном потоке нейтрализация гидроксида произойдет быстро, однако, выброс загрязняющих веществ будет также единовременным и максимальным. Кроме того, потенциальную опасность представляет дальнейший транспорт и кумулятивный эффект от аккумуляции устойчивых токсичных органических соединений, таких как бенз(а)пирен.

В свете вышеизложенного, мы можем рекомендовать в качестве способа захоронения отхода – сооружение хранилищ с изоляцией от действия воды и с низким риском быть размытыми текущими водами. Способом полной утилизации отхода может считаться использование отработки карбида кальция в составе строительных смесей (например, в смеси с цементом), которые после отвердевания прочно связывают токсичные компоненты и изолируют их от размывания.

Выводы:

1. Отход отработки карбида кальция оказывает токсическое действие на окружающую среду, в частности среду пещерных экосистем, и соответствует III классу опасности в соответствии с «Критериями отнесения опасных отходов к определенному классу опасности».
2. В составе выявленных компонентов, оказывающих токсическое действие на компоненты окружающей среды, необходимо отметить гидроксид кальция, стронций и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

3. Токсичность отхода несколько снижается со временем в связи с постепенной фиксацией гидроксидом кальция углекислоты воздуха и переходом комков отхода в малорастворимый карбонат, однако процесс этот очень медленный и через 13 лет III класс опасности образцов сохраняется.
4. Крайне нецелесообразно утилизировать отходы отработки карбида кальция в водной среде. Оптимальный способ сохранения пещерных экосистем в естественном состоянии – отказ от применения карбида кальция. Для временного хранения или захоронения отходов отработки карбида кальция могут быть использованы специально обустроенные хранилища, исключающие перенос компонентов отхода в водной среде. Также утилизация отхода возможна в составе строительных смесей, нерастворимых в воде после отвердевания.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность Татьяне Шабаровой и Олегу Моренкову за предоставление образцов из пещеры в Швейцарии, Сергею Гусакову за консультации по Никитской каменоломне, Юрию Евдокимову за изготовление образца свежего отхода, Светлане Андреевой за предоставленные образцы из пещеры Снежная, Зухре Гайнуллиной и Анастасии Горленко за консультации по обращению с отходами производства и потребления.

Список литературы

1. Агагабян М.М. О бактерицидных свойствах остатков карбида. Труды Ереванского зоологического института, том 19, 1955. Стр. 5-12.
2. Вавилова В.М., Терехова В.А. Условия отбора и подготовки проб для некоторых методов биотестирования вод, почв и отходов. М. 2009.

3. ГН 2.1.7.2041-06. Гигиенические нормы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. 2006.
4. ГОСТ 10444.15-94. Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов. 1994
5. Критериями отнесения опасных отходов к определенному классу опасности. Утв. Приказом МПР РФ № 511 от 15 июня 2001 г.
6. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. М.: Акварос. 2007. 51 с.
7. МР 2609-82. Методические рекомендации по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве. Утв. зам. главного государственного санитарного врача СССР В.Е.Ковшило, 5 августа 1982 г.
8. МУ 1446-76. Методические указания по санитарному микробиологическому исследованию почвы. 1976.
9. ПНД Ф 14.1:2:4.170-2000. Методика количественного химического анализа питьевых, хозяйственно-бытовых и поверхностных вод на содержание фенола методом жидкостной хроматографии. 2005
10. Рахлеева А.А., Терехова В.А. Методика определения токсичности отходов, почв, осадков сточных вод, сточных, поверхностных и грунтовых вод методом биотестирования с использованием равноресничных инфузорий *Paramecium caudatum* Ehrenberg. ФР. 1.39.2006.02506, ПНД Ф 14.1:2:3-06 16.1:2.3:10-06 М. 2009. 34 с.
11. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. - М.: РЭФИЯ, НИА-Природа, 2002.
12. ТУ 6-01-1347-87. Карбид кальция специальный. 1987.

13. ФР.1.39.2007.03222. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. 2007.
14. Environmental health criteria. Chapter 73: Phosphene and selected metal phosphides. World Health Organization. Geneva. 1988. pp. 6776
15. Lavoie K.H. Toxicity of carbide waste to heterotrophic microorganisms in caves. *Microbial Ecology*. Springer. Vol. 6, Num 2. pp 173-179. 1980.
16. Marguard J. Carbide and Phosphene data. In: electronic preprint Elsevier Science's *Subterranean Biota (Ecosystems of the World series)*. 1998.
17. Peck Steward B. Spent carbide – a poison to cave fauna. *NSS Bulletin*. 1969: 31(2). pp. 53-54.
18. Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual. International Technical Information Institute. 1975. pp. 41314.
19. <http://caves.org.nz/pmwiki/pmwiki.php/CCGExample/EthicalGuidelines>