

## **Янин Е.П. Оценка состояния окружающей среды в районе Троицкого йодного завода // Экологическая экспертиза, 2007, № 5, с. 8-32.**

Троицкий йодный завод (ТЙЗ) расположен вблизи станицы Троицкой (Крымский район Краснодарского края). Промышленные объекты в районе участка его производственной деятельности представлены собственно йодным заводом (ныне принадлежащего ОАО «Троицкий йодный завод»), Троицким групповым водозабором (хозяйственно-питьевое водоснабжение городов и поселков Краснодарского края), нефтепромыслами (в 5-7 км от промзоны ТЙЗ располагается нефтеплощадка – комплекс инженерных и административно-бытовых сооружений ОАО «Роснефть-Краснодарнефтегаз», эксплуатирующего газонефтяное Анастасиевско-Троицкое месторождение). В литературе подробные сведения о состоянии окружающей среды в районе ТЙЗ, одного из основных производителей йода в России, практически отсутствуют. В настоящем обзоре предпринята попытка восполнить, хотя бы отчасти, это пробел.

### **Производство йода на ТЙЗ и его использование в России**

В ноябре 1959 г. на сессии экспертного совета Министерства геологии и охраны недр СССР были отмечены высокие перспективы использования йодобромных вод в Краснодарском крае и определена целесообразность строительства в ст. Троицкой завода по добыче и производству йода, что затем было закреплено постановлениями Совета Министров РСФСР (от 30 мая 1960 г. № 825) и Краснодарского совнархоза (от 9 июля 1960 г. № 161). В 1961 г. в составе НПУ «Приазовнефть» организуется гидрогеологическая партия, которая провела оценку запасов йодсодержащих вод и подготовила проект их разработки. Объединением «Краснодарнефтесинтез» была построена опытно-промышленная установка по переработке термальных йодобромных рассолов и извлечению из них йода (угольно-адсорбционным способом), которая 21 декабря 1964 г. вместе с промыслом была передана в ведение МХП СССР, а опытному предприятию присвоили статус завода.

В 1994 г. из-за финансовых трудностей ТЙЗ был остановлен, но в 1996 г. запущен вновь. В 1996 г. на ТЙЗ произведено около 8 т йода, в 1997 г. – 150 т (по сведениям [23], 72 т, по другим данным, – около 65 т), в 1998 г. – 148 т, в 2001 г. – 150 т, в 2002 г. – 160 т [2]. Продукция ТЙЗ поставляется в страны ближнего (СНГ) и дальнего (Австрия, Германия, Голландия, Индия, Польша, США, Чехия) зарубежья. До недавнего времени ТЙЗ производил в основном «сырьевой» йод, который вывозился за пределы страны, где осуществлялась его переработка, а затем уже потребительские товары ввозились в СССР (Россию). С 1997 г. ТЙЗ приступил к организации более глубокой переработки сырья. Завод имеет лабораторию, обеспечивающую контроль поступающего сырья и качества выпускаемой продукции, технологический и экологический контроль [38].

В Российской Федерации ежегодная потребность в йоде (уровень 2003 г.), оцениваемая в 1200 т, собственным производством обеспечивалась лишь на 20% [2]. Йод востребован в различных отраслях хозяйства: пищевая промышленность, сельское хозяйство (кормодобавки), здравоохранение, ветеринария, производство синтетического каучука, производство особо чистых солей для химического производства, получение редких металлов, анилиновых красителей, уксусной кислоты, йодисто-водородной кислоты, эмульгаторов. Особую роль йод играет в медицине. Медико-биологическая проблема йододефицитных заболеваний является глобальной для России, 60% которой (58 регионов) дефицитны по йоду. По экспертным оценкам, дефицит йода (в питании) привел к значительному росту в России йододефицитных заболеваний (замедленное развитие, умственная отсталость, кретинизм). Годовой спрос на йодированную соль оценивается не менее чем в 500 тыс. т, тогда так на рынок поступает только 120-250 тыс. т/год.

Внутреннее потребление йода российскими предприятиями в 2003-2004 гг. составляло около 400 т/год. Лидирующие позиции по потреблению йода занимают предприятия химической (особенно производство синтетического каучука) и химико-фармацевтической отраслей промышленности (Ефремовский завод СК, Воронежский завод СК, АО «Росфармация», ПХФО «Белвитамины», АО «Фармимекс», Курский комбинат лекарственных средств, АО «Анилин», АО «Спектр», ХФК «Акрихин», Заволжский химзавод и др.) [1]. Основной импорт йода в Россию осуществляется из Туркмении, Азербайджана, Чили, Японии. На мировых рынках стоимость йода колеблется в пределах 25-35 долл. за 1 кг.

## Источники и особенности гидроминерального сырья для получения йода

В состав ОАО «Троицкий йодный завод», расположенного на нескольких производственных площадях, входит горный отвод Троицкого (Славянско-Троицкого, Анастасиевско-Троицкого) месторождения йодсодержащих (йодо-бромных) подземных вод, являющихся основным сырьем для производства йода.

### *Гидрогеологические особенности территории*

Троицкое месторождение йодных вод расположено в центральной части Западно-Кубанского прогиба, который в гидрогеологическом отношении представляет собой самостоятельный (Азово-Кубанский) артезианский бассейн, простирающийся вдоль северных склонов Главного Кавказского хребта до Азовского моря и Нижнего Дона и обеспечивающий питьевые и хозяйственно-бытовые потребности населения многих городов и станиц Кубани [19]. К настоящему времени в пределах Азово-Кубанского артезианского бассейна установлено семь устойчивых очагов загрязнения подземных вод, возникших в результате воздействия хозяйственных объектов, а также подтягивания к водозаборам морских вод.

Азово-Кубанский артезианский бассейн приурочен к обширной Азово-Кубанской впадине, развившейся между альпийской геосинклинальной зоной Северо-Западного Кавказа и Донецкой складчатой системой [32]. На востоке он ограничивается Ергенинской возвышенностью и Ставропольским сводовым поднятием, а на западе погружается под акваторию Азовского моря. Площадь бассейна составляет почти 80 тыс. км<sup>2</sup> и включает почти всю равнинную часть Краснодарского края, крайнюю западную часть Ставропольского края и юго-западную часть Ростовской области. В орографическом отношении территория бассейна в основном принадлежит к Кубано-Приазовской низменности, представляющей собой слабо наклоненную к северо-западу равнину. Южнее р. Кубани простирается Закубанская предгорная наклонная террасированная равнина. Гидрографическая сеть территории принадлежит к бассейну Азовского моря. Климат региона умеренно континентальный; годовое количество осадков изменяется от 400 мм в его северо-восточной части до 1500 мм в предгорных районах.

Подземные воды в пределах Азово-Кубанского артезианского бассейна содержатся во всех стратиграфических горизонтах мезозоя и кайнозоя [32]. Особенности геолого-тектонического строения, гидрогеологических условий и палеогидрогеологии бассейна позволяют разделить бассейн на район прогибов и платформенный район. В пределах первого района выделяются подрайоны Западно-Кубанского и Восточно-Кубанского прогибов. Основная область питания водоносных горизонтов и комплексов находится на южном крыле бассейна, где интенсивно развитая гидрографическая сеть в сочетании с хорошей обнаженностью отложений, имеющих к тому же большую мощность и высокие фильтрационные свойства, создают весьма благоприятные условия для интенсивной инфильтрации атмосферных осадков и речных вод. Значительно меньшее питание получают водоносные комплексы за счет восточного и северного крыльев бассейна, где выпадает меньшее количество атмосферных осадков и существует меньшая эрозионная расчлененность территории, а в геологическом разрезе преобладают глинистые породы. Региональной областью разгрузки подземных вод артезианского бассейна является Азовское море. Пресные подземные воды приурочены в основном к четвертичным аллювиальным образованиям бассейна р. Кубани и плиоценовым отложениям, в меньшей степени – к верхнему и среднему миоцену. Наибольшее практическое значение в водоснабжении рассматриваемой территории имеют водоносные горизонты четвертичных и плиоценовых отложений. В общем случае в вертикальном строении бассейна можно выделить (сверху вниз) горизонты грунтовых вод, артезианских (питьевых) вод, нефтегазоносных слоев, йодсодержащих и йодо-бромных вод.

На территории Азово-Кубанского артезианского бассейна первыми от поверхности водоносными горизонтами являются [32]: четвертичный (в юго-западной части бассейна и локальные участки – в юго-восточной части), верхнеплиоценовый (в центральной части), киммерийский (в северной части), понтический (в северо-восточной и восточной части), сарматский (в юго-восточной части). Водоносный комплекс отложений понтического яруса (N<sub>2</sub>p) имеет широкое распространение в пределах бассейна. В Западно-Кубанском прогибе он вскрывается на глубинах 960-1420 м. Водовмещающими породами являются разнотекстурированные, часто глинистые пески. В погруженной части Западно-Кубанского прогиба подземные воды имеют хлоридный натриевый состав и высокую минерализацию (нередко до 40 г/л). Водоносный комплекс отложений мезотиче-

ского яруса ( $N_{1m}$ ) в виде узкой прерывистой полосы протягивается вдоль предгорий Северо-Западного Кавказа и круто погружается в сторону Западно-Кубанского прогиба. Он представлен глинами с прослоями известняков-ракушечников, песков и песчаников, общая мощность которых достигает 100-350 м. На территории Западно-Кубанского прогиба химический состав подземных вод изменяется от гидрокарбонатного кальциевого в области питания до гидрокарбонатно-хлоридного натриевого и хлоридного натриевого в зоне его наиболее глубокого погружения (1670-1830 м). Минерализация вод увеличивается от 0,4-0,8 г/л в зоне интенсивного водообмена до 1,5-4,6 г/л в зоне затрудненного водообмена (Абинская, Ильская, Зыбзинская, Калужская площади) и до 33 г/л в зонах замедленной циркуляции (Анастасиевская площадь). Водоносный комплекс отложений верхнего сармата ( $N_1S_3$ ) в юго-восточной и восточной частях бассейна приурочен к пескам, песчаникам, известнякам-ракушечникам с прослоями и линзами глин. В западном и северном направлениях глинистость разреза резко возрастает, пески и песчаники имеют подчиненное значение в толще глин. На погружении развиты напорные воды, которые вскрываются скважинами на глубинах от 40 м на площади, примыкающей к области поверхностного распространения вод, и до 2000 м в наиболее погруженной части Западно-Кубанского прогиба. В северо-западном направлении водоносный комплекс резко погружается и уже в районе ст. Ладожской вскрыт на глубине 880, а в районе ст. Новотитаровской – на глубине 1150 м. Еще дальше к западу глубина погружения превышает 2000 м (районы ст. Троицкой, Марьянской, Анастасиевской). На южном крыле Западно-Кубанского прогиба водоносный комплекс вскрывается на глубинах от первых десятков до 800-1000 м. Водоносный комплекс отложений среднего миоцена ( $N_2$ ) в Западно-Кубанском прогибе погружается на значительную глубину (1000-2600 м) и содержит преимущественно соленые воды. На большей части Азово-Кубанского артезианского бассейна воды отложений среднего миоцена имеют повышенную и высокую минерализацию; нередко являются термальными, отличаются высоким уровнем некоторых микрокомпонентов и значительной газонасыщенностью.

#### *Нефтегазоносность территории*

Газонефтяное Анастасиевско-Троицкое месторождение, расположенное в 125 км к западу от г. Краснодара, входит в Северо-Кавказско-Мангышлакскую нефтегазоносную провинцию [12]. Месторождение открыто в 1953 г., разрабатывается с 1954 г. Оно приурочено к брахантиклинали в пределах Анастасиевско-Краснодарской антиклинальной зоны. Складка осложнена двумя сводовыми поднятиями. Установлены 10 залежей в плиоцене и миоцене на глубине 750-1770 м. Горизонты I, Ia, II, III содержат газ, IV – нефть с газовой шапкой, V, VI, VIa, VII – нефть; залежи пластовые сводовые. Основной продуктивный горизонт – IV с эффективной толщиной до 50 м. Газонефтяной контакт 1502 м, водонефтяной – 1521-1532 м. Высота газовой шапки 100 м. Коллекторы поровые (пески, песчаники); пористость 20-30%, проницаемость до 900 мД. Начальное пластовое давление соответствует гидростатическому, температура 38-66°C.

Нефть Анастасиевско-Троицкого месторождения содержит серу до 0,3%, парафин до 3%. Плотность нефти 830-908 кг/м<sup>3</sup>. В середине 1980-х годов эксплуатация месторождения осуществлялась 900 скважинами. Центр добычи – пос. Ахтырский.

#### *Йодсодержащие воды и их особенности*

Йодобромные и бромные воды наиболее широкое распространение имеют в равнинной части Краснодарского края. К ним относятся воды с содержанием йода более 5 мг/л и брома более 25 мг/л при минерализации до 15 г/л и более. По газовому составу здесь наиболее распространены метановые (преобладают) и азотные воды [31]. Областями распространения глубокозалегающих горизонтов метановых вод являются: западная и северо-западная части Краснодарского края, тяготеющие к побережью Азовского моря и нижнему течению р. Кубани, южная равнинная и предгорная часть Краснодарского края (среднее течение р. Кубани и ее левых притоков – Псекупсе, Белой, Лабы, Урупа). Высокоминерализованные метановые воды представляют собой метаморфизованные древние воды морского типа, залегающие в глубоких впадинах и закрытых частях структур. Вследствие слабой растворимости метана в воде, большая часть его при выходе воды на поверхность спонтанно выделяется в виде газа. На Троицком месторождении глубина залегания йодсодержащих вод достигает 1,5 км и более. По данным [3], в водах Азово-Кубанского бассейна средние концентрации йода составляют 13-19 мг/л, бора – 29-32, брома – 60-122, стронция – 81-158 мг/л; минерализация вод – 70-135 г/л. Для сравнения: среднее содержание натрия в «нормальных»

водах зоны гипергенеза составляет 67,6 мг/л, кальция – 39,2 мг/л, гидрокарбонатов – 187 мг/л, йода – 8,02 мкг/л, брома – 85,2 мкг/л, бора – 77,9 мкг/л, стронция – 183 мкг/л, бария – 18,3 мкг/л, лития – 13 мкг/л, радия – 0,46 пг/л, минерализация – 469 мг/л [45].

Наиболее йодоносные воды в пределах Анастасиевско-Троицкой площади приурочены к мезотическим и сарматским отложениям [10]. По оценкам, в этих породах содержится около 60 км<sup>3</sup> воды, в которой растворено более 2900 тыс. т йода. Йодные воды Троицкого месторождения имеют довольно сложный солевой состав и характеризуются повышенной температурой (табл. 1-3).

Таблица 1. Состав подземных рассолов (буровых вод) Троицкого месторождения [18]

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Сумма солей, %	NaCl, %	CaCl <sub>2</sub> , %	Бром		Йод		НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup> , %	Нафтеновые кислоты, мг-экв/л
				кг/м <sup>3</sup>	%	кг/м <sup>3</sup>	%		
1036	4,43	4,21	0,47	0,12	0,012	0,034	0,0033	0,14	0,0081

Таблица 2. Химический состав вод мезотического и сарматского ярусов, ст. Троицкая [10]

Ярус	Жесткость, мг-экв/л	мг/л (%-экв)						Сухой остаток, мг/л
		Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	НСО <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
Мезотический	98,8	46098 (99)	32 (-)	61 (1)	39009 (96)	260 (1)	561 (2)	86000
Сарматский	34,42	30141 (97)	22 (-)	1098 (3)	19579 (98)	80 (1)	2133 (1)	50584

Таблица 3. Состав вод Троицкого месторождения (после извлечения йода) [26]

Показатель	Значение показателя
Br <sup>-</sup> , кг/м <sup>3</sup>	0,12
Cl <sup>-</sup> , кг/м <sup>3</sup>	30,40
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , кг/м <sup>3</sup>	1,13
Ca <sup>2+</sup> , кг/м <sup>3</sup>	0,40
Mg <sup>2+</sup> , кг/м <sup>3</sup>	0,21
Na <sup>+</sup> , кг/м <sup>3</sup>	19,44
Сумма солей, кг/м <sup>3</sup>	51,79
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1036
Галогенпоглощаемость воды, 1 м <sup>3</sup> воды, кг	0,287
Br <sup>-</sup> /галогенпоглощаемость воды	0,42

Так, хлоридно-натриевые воды мезотиса Анастасиевско-Троицкой площади содержатся до 58,9-70,8 мг/л йода, от 2,8 до 36,4 мг/л брома; в них присутствуют (в повышенных концентрациях) В, Li, F, As, Hg, Ge, In, аммонийный азот, другие вещества [10]. Минерализация вод изменяется от 0,3 до 86 г/л. Минерализация хлоридно-кальциевых вод сарматского водоносного комплекса в пределах Троицкой площади составляет 59-70 г/л. По данным [29], минерализация буровых (добываемых ТИЗ) вод изменяется от 42 до 67 г/л, содержание йода доходит до 70 мг/л. Кроме того, в воде присутствуют радионуклиды – радий-266, радий-228, торий-232, калий-40, а также тяжелые металлы и другие элементы – Cd, Hg, As, Sr, Br. Удельная активность радия-226 в воде – около 2 Бк/л [20]. Кроме того, йод-бромные воды содержат соли и ионы щелочноземельных элементов и, в частности, бария.

По данным [3, 11, 18, 24, 42], в буровых водах наблюдаются повышенные концентрации бария, цезия и органических кислот, точная природа которых окончательно не выявлена, но по аналогии с кислотами, содержащимися в нефти, их называют нафтеновыми кислотами. Нафтеновые кислоты представляют собой одноосновные карбоновые кислоты, содержащие 5- и 6-членные насыщенные циклы. В состав этих сложных смесей могут входить карбоновые кислоты различной структуры: жирные, нафтеновые (насыщенные алициклические), ароматические, а также фенолы и др. соединения. Это вязкие маслянистые жидкости от бесцветных до окрашенных в коричневый цвет, практически не растворимые в воде, хорошо растворимые в углеводородах и других органических растворителях. Они хорошо растворяют каучук, лаки и смолы, обладают высокой поверхностной активностью, вызывают коррозию металлов. Низкокипящие нафтеновые кислоты имеют неприятный запах. Известны разнообразные производные нафтеновых кислот – ангидриды, хлорангидриды, амиды, нитрилы и др. Соли и эфиры нафтеновых кислот называют нафтенатами (нафтенаты щелочных и щелочно-земельных металлов, нафтенаты тяжелых металлов). При подкислении рассолов нафтеновые кислоты выделяются в чистом виде и могут адсорбироваться ак-

тивным углем. В ходе технологических процессов (при подкислении буровой воды серной кислотой) барий выпадает в виде сульфата. Следует отметить, что техническая серная кислота, особенно получаемая на цинковых заводах, нередко характеризуется высокими содержаниями ртути [28] и, судя по всему, селена.

Водоносный комплекс мэотического яруса в пределах Анастасиевско-Троицкой структуры содержит несколько песчано-алевритовых прослоев с промышленными запасами нефти, что обуславливает наличие в буровых водах нефтепродуктов. Приуроченность йодобромных вод к пластам отложений, сложенных песками с содержанием пелитовой фракции до 40%, предопределяет также вынос песка из пластов с буровыми водами [17]. Соединения железа попадают в буровую воду в результате коррозии обсадных труб. Иногда оно в значимых количествах содержится и в пластовой воде. При выходе воды на поверхность двухвалентное железо окисляется кислородом воздуха и выпадает в виде гидроксида железа. В буровых водах содержится также сероводород.

Ориентировочные кондиции к месторождениям подземных йодобромных вод Азово-Кубанского бассейна: минимальные концентрации йода 22 мг/л, брома 350 мг/л; воды должны содержать нафтеновые кислоты в количестве не более 600 мг/л, нефти не более 40 мг/л, йода не менее 18 мг/л [3]. Наиболее перспективными на йодные воды являются водоносные горизонты в терригенных отложениях сарматского, мэотического и понтического ярусов неогена Азово-Кубанского артезианского бассейна. Концентрации йода в водах этих горизонтов достигают 50-68 мг/дм<sup>3</sup>. Йод Троицкого месторождения соответствует требованиям ГОСТ 5454-76 (йод технический) и ГОСТ 4159-79 (йод реактивный). Разведанные запасы Троицкого месторождения йодных вод позволяют добывать до 1360 т йода в год в течение 25 лет.

#### *Добыча йодсодержащих вод*

Обычно рассолопромыслы йодных и йодобромных заводов имеют большое число скважин (20-130) диаметром 150-200-250 мм, расположенных на расстоянии 500-1500 м друг от друга и удаленных от заводской площадки на расстояние до 20 км [18]. От подземных водозаборов питьевого и технического водоснабжения рассолопромыслы отличаются большой глубиной, более сложной конструкцией скважин, большими глубинами динамических уровней, высокими температурами и повышенной агрессивностью воды в отношении технологического оборудования.

В пределах Троицкого месторождения известно три участка и одна разведочная площадь. Участки Троицкий и Южный разрабатываются, участок Славянский подготавливается к освоению, Фрунзенская разведочная площадь находится в резерве. Месторождение содержит девять продуктивных горизонтов. Собственно добыча заключается в заборе подземных рассолов (буровых вод) из специальных эксплуатационных скважин мэотических и понтических горизонтов неогеновой системы, залегающих на глубине 1400-2170 м [29]. Забор буровой воды производится механизированным способом. Система сбора воды закрытая: от устья скважин до групповых сборных пунктов – по стальным нагнетательным трубопроводам в цех на обработку. В проектном режиме ТЙЗ перерабатывает почти 4,5 млн. м<sup>3</sup> буровой воды в год. При добыче и транспорте рассолов происходит активное солеотложение в трубопроводах и запорно-регулирующей арматуре [30]. Интенсивность солеотложения зависит от степени минерализации и температуры воды, расстояния от устья скважины до группового сборного пункта и др. Трубопроводы и запорно-регулирующая арматура периодически очищаются от солеотложений (осадок, очевидно, направляется в отвалы).

Согласно [18], извлекаемые буровые воды подвергаются определенной очистке, что способствует снижению в них количества взвешенных и растворенных веществ и, очевидно, определённому увеличению содержания йода. Можно предположить, что образующийся при очистке буровых вод осадок будет отличаться высокими содержаниями хлоридов, Na, сульфатов, органических веществ, в том числе нафтеновых кислот, Fe, As, некоторых тяжелых металлов и радионуклидов (осадок, судя по всему, также направляется в отвалы).

#### **Технология производства йода**

В свое время на ТЙЗ для извлечения йода из рассолов (буровых вод) был применен угольно-адсорбционный способ, имеющий ряд недостатков. В частности, из-за высокой температуры йодсодержащего рассола снижается адсорбционная способность активированного угля, а значительное содержание растворимых органических соединений приводит к сильному загрязнению йод-

ных концентратов и конечного продукта, выход которого на ТЙЗ не превышал 70%. Примерно с 1980 г. ТЙЗ перешел на получение йода воздушно-десорбционным способом, что позволило увеличить выход конечного продукта до 90-92%.

### *Угольно-адсорбционный способ*

Угольно-адсорбционный (угольный) способ извлечения йода в течение многих лет был основным способом извлечения йода из минерализованных вод в СССР. В его основе лежит фильтрация йодсодержащего рассола через слой зернистого (активного) угля. Поскольку скорость прохождения рассола через слой угля невелика, а концентрация йода в воде незначительна, то насыщение угля – процесс длительный. Отсюда большой объем аппаратуры и высокий уровень незавершенного производства. Активный уголь способен сорбировать, кроме йода, органические вещества, содержащиеся в буровой воде, что резко ухудшает его сорбционные свойства. Это, с одной стороны, приводит к снижению срока службы угля, т. е. уменьшению числа раз его повторного использования, а с другой – к загрязнению получаемого йода.

Угольно-адсорбционный способ получения йода состоит из следующих стадий [13, 18, 25, 40]: 1) подкисление буровой воды для нейтрализации ее естественной щелочности и создания необходимой кислотности, 2) выделение элементного йода с помощью окислителей; 3) адсорбция йода из раствора активным углем; 4) десорбция йода с угля раствором щелочи; 5) выделение йода-сырца из концентратов под действием кислоты и окислителя.

Вода, извлеченная из скважин, после очистки поступает в смеситель, где ее подкисляют серной (использовали на ТЙЗ до 1998 г.) или соляной (стали использовать на ТЙЗ с 1998 гг.) кислотами. К подкисленной воде добавляют окислитель (нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$  или хлор). При этом выделяется элементный йод, который из раствора адсорбируется активным углем в системе адсорберов. Насыщенный йодом уголь (йод-уголь) после промывки его водой направляют на десорбцию. Для десорбции йода уголь промывают раствором щелочи ( $\text{NaOH}$ ). Практикуется также отмывка раствором соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Полученные щелоки с йодидами и йодатами подкисляют и для выделения свободного йода обрабатывают в специальных кристаллизаторах окислителями (бертолетовой солью, двуххромовокислым калием, хлором и др.). На ТЙЗ окисление йодида осуществляли хлорированной водой (ее готовили в хлораторе-смесителе). После оседания кристаллы йода смываются на угольные уловители для адсорбции оставшегося в щелоках йода. Кристаллы йода промывают пресной водой на фильтрах, затем йод заворачивается в ткань и отжимается на гидравлических прессах. Йод-сырец очищается от водорастворимых солей промывкой. Для очистки от остальных примесей применяется сублимация йода или обработка йода-сырца концентрированной серной кислотой. Для получения 1 т йода перерабатывали десятки тыс. кубометров буровой воды. Кроме того, для выработки 1 т йода-сырца в зависимости от качества исходной воды расходовали 4-65 т серной кислоты, 1-3,6 т нитрита натрия, 1,1-2 т едкого натра, 0,23-0,27 т бертолетовой соли, 0,2-0,5 т сульфита натрия, 0,5-2 т глинозема сернокислого и квасцов, 1,2-4 т активного угля, 8-14 т топлива (условного), электроэнергии 5-8 тыс. квт.ч.

Необходимо отметить, что продолжительность работы активного угля (100-260 дней) и число допускаемых регенераций (от 2-3 до 4-6) зависят от степени чистоты воды и содержания в ней йода. Так, при работе с чистой водой уголь можно было регенерировать 4-6 раз, при работе с загрязненными водами – 2-3 раза. Затем уголь направляли на реактивацию. Реактивированный уголь после 2-3-кратного использования возвращали на повторную реактивацию. Дважды реактивированный уголь использовали еще 1-2 раза, а затем направляли в отвал. Активный уголь наряду с йодом поглощает содержащиеся в буровой воде органические вещества (особенно нафтенновые кислоты, идентифицированы также соли тере-, орто- и изофталевых кислот и фенолов, вещества нейтрального характера – альдегиды и кетоны, азотистые и сернистые соединения), которые затем при отмывке йода щелочью переходят в концентрат и загрязняют получаемый из него йод. Адсорбируясь вместе с йодом, нафтенновые кислоты засоряют поры угля, препятствуя тем самым дальнейшей адсорбции. Существующие способы очистки буровых вод от нафтенновых кислот недостаточно эффективны (обычно нафтенновые кислоты удаляют флотацией при продувке воздуха). Как правило, предварительная очистка буровой воды от нафтенновых кислот не практикуется, так как потом все равно пришлось бы проводить очистку концентратов. В процессе производства йода часть нафтенновых кислот выделяется или в виде пенки после подкисления в отстойном чане, или же при очистке растворов, идущих на выделение йода. Потенциально на 1 т йода можно уловить около 5 т нафтенновых кислот. Количество поглощенных нафтенновых кислот может достигать 10-

15% от массы угля, т. е. почти столько же, сколько сорбируется йода из загрязненных вод. На угле сорбируются также нитриты, оксиды азота, хлор и другие вещества. При кислом угольном способе извлечения йода весь барий выделяется при подкислении воды серной кислотой в виде сульфата бария (радиоактивного барита, радиобарита), выделяющегося в виде пасты высокой дисперсности. Из 1 м<sup>3</sup> воды получается BaSO<sub>4</sub> не менее 0,5 кг, а с учетом 20% потерь – 0,4 кг.

#### *Воздушно-десорбционный способ*

Воздушно-десорбционный способ извлечения йода из гидроминерального сырья основан на высокой упругости паров йода над водой, содержащей этот элемент, что позволяет осуществлять процесс его десорбции из воды потоком воздуха. Данный способ экономически оправдан при низкой температуре воды; считается, что эта технология высокоэффективна и безотходна [18, 39]. Технологическая схема производства йода включает следующие стадии: 1) очистка пластовых вод от примесей; 2) подкисление рассола кислотой (серной, соляной) для подавления гидролиза йода ( $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ); 3) подкисление йодида до элементарного йода ( $2\text{I}^- + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{Cl}^-$ ); 4) выдувание йода воздухом ( $\text{I}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{I}_{2(\text{p})}$ ); 5) поглощение йода из йодовоздушной смеси ( $\text{I}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ); 6) выделение элементарного йода из концентратов ( $2\text{HI} + \text{Cl}_2 = \text{I}_2 + 2\text{HCl}$ ); 7) отделение кристаллического йода от маточника; 8) сушка йода. Маточник смешивают с поступающим рассолом, благодаря чему содержащийся в нем йод не теряется, а кислота используется для нейтрализации рассола. Отработанный рассол идет на захоронение (на закачку в пласт).

Согласно технологической схеме, буровая вода из рассолоприемника собирается в отстойниках, где освобождается от взвешенных частиц, остатков нефти и масел. Иногда для ускорения отстаивания к рассолу добавляют коагулянт – раствор хлорида железа (III) или полиакриламид. Очистка от примесей дает возможность снизить потери йода. Осветленный рассол из отстойника насосами перекачивают в приемную емкость, а оттуда на десорбцию. По пути в трубопровод с помощью насоса подают 75-92%-ную серную кислоту (вместе с маточным раствором, образующимся после выделения йода); воду подкисляют до pH 2-3,5. Поддачу кислоты регулируют автоматически. При высоком содержании хлорида кальция в рассоле подкисление целесообразно вести не серной кислотой, а соляной, чтобы избежать выпадения сульфата кальция (гипса) в осадок. Это особенно необходимо, если в буровой воде содержится BaCl<sub>2</sub>. Предотвращение выпадения кальция и бария в осадок достигается добавкой 15-20 г/м<sup>3</sup> гексаметафосфата натрия. Хлор, необходимый для выделения йода, может подаваться либо в специальный аппарат, либо на всас насоса, либо в трубопровод, по которому рассол подается на десорбцию. Для поглощения йода из йодовоздушной смеси используется реакция, в ходе которой йод взаимодействует с диоксидом серы с образованием йодистоводородной кислоты HI и серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Внедрение на ТИЗ способа воздушной десорбции позволило улучшить качество технического йода при одновременном снижении его потерь. Внедрению указанного способа способствовали и свойства йодсодержащей воды (высокая концентрация йода 50-55 мг/л, высокая температура 40-50°C, сравнительно низкая минерализация 50-60 г/л), которые обеспечивают высокое значение коэффициента распределения йода между газовой и жидкой фазами, определяющего энергоемкость данного процесса. Особенностью технологической схемы производства этим методом на ТИЗ является то, что кислота и хлор подаются на всас титановых насосов в целях улучшения перемешивания этих реагентов с йодсодержащей водой. Подкисленная и окисленная вода с содержанием молекулярного йода не менее 94% исходной концентрации специальным насосом подается в верхнюю часть десорбера, заполненного деревянной хордовой насадкой. Применение насадки позволило увеличить плотность орошения более чем в 1,5 раза против ранее применяемых насадок. Распределение воды по сечению десорбера осуществляется вращающимся оросителем конструкции Б.Г. Холина. Десорбция йода производится воздухом, подаваемым вентилятором. Воздух, насыщенный парами йода и воды, поступает в адсорбер, заполненный кольцами Рашига. Абсорбция йода из парогазовой фазы осуществляется раствором смеси кислот, подаваемым на орошение насосом из сборника. Равномерность орошения обеспечивается трубчатым оросителем, расположенным под слоем сухой насадки, предохраняющей от брызгоуноса. В качестве восстановителя йода используется сернистый газ, полученный после сжигания серы в печи нестандартного изготовления. Воздух, после извлечения из него йода, выбрасывается в атмосферу. Особенностью процесса абсорбции йода является постоянство его концентрации в циркулирующем сорбенте, поддерживаемое за счет непрерывной дозировки питьевой воды в сборник сорбента. Вывод сорбента на кристаллизацию осуществляется после наработки достаточного его количества. Технологическая

схема кристаллизации и обезвоживания йода аналогична используемой при угольно-адсорбционном методе производства. В качестве окислителя на стадии кристаллизации используется бихромат натрия. Основные реагенты, используемый в данной технологии, – кислота, хлор, сернистый газ. Расход кислоты на подкисление составляет 200-300 л/ч, а хлора – 2-4 м<sup>3</sup>/ч.

Тем не менее данный способ сопряжен с определенными трудностями. Это, прежде всего, забивка насадки в десорбере вследствие образования нерастворимых сульфатов Ва и Sr при подкислении воды серной кислотой [39]. Для снижения скорости забивки насадки были исследованы комплексообразующие вещества, способствующие частичному связыванию ионов Ва и Sr в растворимые комплексы. Наиболее доступным является гексаметафосфат натрия (его оптимальная концентрация в йодсодержащей воде составляет 15-20 мг/л). В результате применения этого реагента срок службы насадки увеличился с 4 месяцев до 22. Дозировка гексаметафосфата осуществляется в щелочную воду, до подачи в нее кислоты. Для обеспечения очистки от осадка внутренней поверхности лучей оросителя их торцы были снабжены съемными крышками. После внедрения этого способа выход йода по проекту 81%, реально 82-83%. Снизились также потери йода на стадии кристаллизации благодаря его утилизации из маточных растворов. Особенность этого процесса заключается в осуществлении полного цикла (адсорбции и десорбции) в одном аппарате, представляющем собой эмалированную или титановую емкость объемом до 10 м<sup>3</sup>, в нижней части снабженную решеткой и заполненную активным углем в объеме 6-7 м<sup>3</sup>. Маточные растворы с содержанием йода 0,6-0,8 г/л из кристаллизатора самотеком поступают в верхнюю часть аппарата, выполняющего на первом этапе роль адсорбера. Отработанный раствор с содержанием йода не более 60-80 мг/л направляется на сброс или в исходную йодсодержащую воду. После насыщения угля до 120-150 г/л при достижении указанного выше содержания йода в отработанном растворе аппарат переключается на десорбцию йода, которая осуществляется сульфитным раствором. Адсорбция йода из маточных растворов продолжается 1-2 месяца, десорбция – 1-2 дня; выход готового продукта возрос с 68 до 82,5%.

#### *Очистка йода и получение его соединений*

Йод, получаемый из производственных концентратов, подвергается дополнительной очистке [18]. Наиболее эффективным способом очистки йода является сублимация, которую обычно проводят при атмосферном давлении или же в вакууме (50-100 Па). Сублимацию йода осуществляют в специальных печах, куда загружают стальные кюветы или керамические тигли с йодом. Печи имеют газовый обогрев. Пары йода, выходящие из печи, конденсируются в холодильниках, изготовленных из керамических или асбестоцементных труб, охлаждаемых воздухом. Для получения более чистого йода его подвергают многократной перегонке. По ГОСТ 545-76 выпускается йод технический двух сортов *A* (содержание йода не менее 99%) и *B* (не менее 97%), который используется для производства лекарственных препаратов, синтетического каучука, редких металлов, реактивов и других целей. Кроме того, по ТУ 6-22-21-84 вырабатывается йод для производства особо чистых солей (содержание йода не менее 99%).

Все процессы получения неорганических йодидов могут быть разделены на две группы: а) проводимые в отсутствие влаги, б) проводимые в водных растворах. Многие соединения йода изготавливаются в небольших количествах и используются главным образом как химические реактивы. В сравнительно больших масштабах производятся йодисто-водородная кислота, йодиды щелочных и щелочноземельных металлов. В настоящее время ТИЗ выпускает реактивы, лекарственные препараты, субстанции для приготовления лекарственных средств, ветеринарные препараты, препараты для химической, медицинской, пищевой, электронной промышленности и сельского хозяйства [38]. В 2000 г. начато производство калия йодновато-кислого реактивных квалификаций и йодата калия, применяемого для йодирования соли; в 2003 г. – препарата «Йодопирон», применяемого в качестве бактерицидного средства при ожогах I-II степени; в 2005 г. – йодистого калия, используемого при производстве химволокна.

#### **Краткая характеристика некоторых вредных веществ**

Йод и бром являются токсичными веществами, представляют опасность для работников йодных заводов и (в определенной степени и при особых условиях) для окружающей среды. В производстве йода используются такие опасные продукты, как хлор, серная и соляная кислоты и



др. В ходе технологических процессов в воздух рабочих помещений поступает йод: при десорбции в концентрациях от 6 до 18 мг/м<sup>3</sup>, при кристаллизации – до 60-115 мг/м<sup>3</sup> [37]. Пары йода обладают сильным раздражающим эффектом для теплокровных. Избыток йода в организме отражается на обмене ряда других минеральных веществ. Йод способен нарушать структуры двойной спирали ДНК и вызывать ее денатурацию; он обладает определенным прямым токсическим действием на фитопланктон, ухудшает условия его жизнедеятельности, меняет pH среды; наиболее чувствительны к йоду диатомовые водоросли. Симптомами отравления гидробионтов (особенно рыб) являются апатия, потеря равновесия, кровоизлияния у основания плавников, повреждение жабр.

Бром относят к группе раздражающих веществ; при длительном воздействии вызывает нарушение со стороны нервной системы [36]. Оказывает хаотропное действие на ткань мозга, нарушая структуру двойной спирали ДНК и вызывая ее денатурацию. У людей, занятых в производстве брома, обнаружено его повышенное содержание в крови, признаки нарушения углеводного обмена, изменения некоторых функций почек, тенденция к анемизации и тромбопении, снижение активности щитовидной железы, в крови – снижение содержания хлорид-иона и SH-групп. Бром оказывает негативное воздействие на гидробионтов (смертельная концентрация для рыб при 30-70-минутной экспозиции 400 мг/л; 100 мг/л вызывают гибель через 1-3 час., 20 мг/л – через 15-96 час; 10 мг/л для рыб безвредны, но дафнии гибнут, особенно в мягкой воде. При концентрации брома 7,8-78 мг/л и экспозиции 124 суток уменьшается количество новорожденной молоди рыб. Есть сведения, что караси гибнут при 20 мг/л.

Радий по химическим (геохимическим) свойствам близок к барию, но более активен [9, 43]. Все изотопы радия радиоактивны. Самый стабильный изотоп <sup>226</sup>Ra имеет период полураспада ~ 1600 лет. Радий и его соединения являются одним из основных источников естественного радиоактивного фона. Радий реагирует с водой с образованием сильного основания Ra(OH)<sub>2</sub>. Содержание <sup>226</sup>Ra в природных водах обычно составляет 0,3-8 пг/л, но имеются районы с высоким содержанием его в воде. Около 90% этого элемента поступает в организм с пищей и 10% с водой. Хорошо растворимостью в воде обладают такие соединения радия, как RaBr<sub>2</sub>, RaI, RaCl<sub>2</sub>; малорастворимыми соединениями являются сульфат RaSO<sub>4</sub>, йодат Ra(IO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, фторид, хромат, карбонат, оксалат. Радий сильно токсичен (из-за радиоактивности).

Сульфат бария BaSO<sub>4</sub> представляет собой бесцветные кристаллы; образует эвтектические смеси с сульфатами Cs, K, Li, Na, Rb, Tl, BaCl<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> [8, 41]. В природе встречается в виде минерала барита (тяжелый шпат), который содержит 65,7% BaO и 34,3% SO<sub>3</sub>. Характерны постоянно присутствующие примеси SrO и CaO (до 2%) [15]. Отмечаются также примеси цинка, ртути, серебра. Барит очень плохо растворим в воде и незначительно в серной и соляной кислотах, но хорошо растворяется в содовом растворе при повышенной температуре и давлении. Известны бариты, содержащие следы (изоморфную примесь) радия; его выделяют как радиобарит Ba(Ra)SO<sub>4</sub>. Барит используется (более 75% мирового производства) в качестве утяжелителя в нефтяной и газовой промышленности для придания необходимой плотности буровым растворам при бурении. Необходимо отметить, что воздействие пыли сульфата бария (барита) негативно сказывается на животных и человеке [8]. Эпидемиологические наблюдения показали, что в местностях с высоким содержанием бария в воде (2-10 мг/л) выше смертность от сердечно-сосудистых заболеваний. Подпороговая концентрация в водоеме для хлорида бария 4 мг/л, для карбоната и нитрата бария 5 мг/л. Барий накапливается в водорослях. Токсичной для водных растений является концентрация BaCl<sub>2</sub> 10 мг/л. Соли бария оказывают вредное действие на рыб.

Нафтенновые кислоты обладают антисептическими свойствами, действуют на патогенные организмы сильнее фенола, однако они токсичны по отношению к теплокровным [42]. Фенолы резко ухудшают общее санитарное состояние водных объектов, оказывают влияние на живые организмы не только своей токсичностью, но и значительным изменением режима биогенных веществ и растворенных газов (кислорода, диоксида углерода).

### **Ландшафтная характеристика участка производственной деятельности ТИЗ**

В пределах участка производственной деятельности ТИЗ естественные ландшафты практически отсутствуют, но широко представлены антропогенные ландшафты: сельскохозяйственные, промышленные, дорожные, селитебные, а также искусственные водоемы [29].

Так, сельскохозяйственные ландшафты занимают основную территорию в центральной и северной частях участка производственной деятельности ТИЗ и включают лугово-пастбищные,

садово-полевые и ландшафтно-инженерные системы. К садово-полевым ландшафтам относятся неорошаемые поля с севооборотом однолетних культур и дисперсные участки многолетних насаждений. Они занимают около 30% площади в основном в центральной части участка; для них характерны долинные (распаханные) черноземы с содержанием гумуса до 4%. Лугово-пастбищные ландшафты занимают около 30% площади преимущественно в северной и западной частях участка и представляют собой слабо заболоченные и сезонно заливаемые луга. Степень техногенной нарушенности относительно невелика. Ландшафтно-инженерные системы крайне незначительны по площади и представляют собой небольшие участки, окруженные сельскохозяйственными угодьями. Выделение данной подгруппы ландшафтов обусловлено накоплением в почвах специфических химических элементов, связанных с отходами животноводства.

Промышленные ландшафты занимают около 20% площади, создаются ТИЗ и горным отводом Анастасиевско-Троицкого нефтяного месторождения. Ландшафт ТИЗ занимает площадь порядка 1 км<sup>2</sup>; характеризуется постоянным накоплением специфических химических элементов, связанных с потерями при технологических процессах и разгрузкой (перегрузкой) сырья. Вынос поллютантов за пределы территории завода происходит в виде газов, водных растворов, а также физико-механического перемещения. Отличительной особенностью территории ТИЗ является наличие радиобаритов и повышенные значения гамма-фона. Ландшафт Анастасиевско-Троицкого нефтяного месторождения занимает около 10% площади в южной части участка. Здесь, на территории заболоченных лугов, находится сеть нефтяных скважин, связанных системами коллекторов, проводятся земляные работы, отмечается большое скопление техники. Воды ландшафта сильно загрязнены нефтепродуктами. Концентрация химических элементов чрезвычайно широка по спектру из-за опускания фронта буровых работ до глубины 1-2 км и вследствие этого подъема и накопления бурового шлама, подземных вод с больших глубин и стоков буровых растворов в поверхностной части разреза.

Дорожные ландшафты включают сеть автомобильных дорог и железную дорогу, а также территорию с сопровождающими их коммуникациями, мелкими предприятиями и дренажными каналами. В зонах влияния дорог может накапливаться широкий спектр поллютантов в связи с разнообразием перевозимых грузов и сильным загрязнением соседних территорий.

Ландшафты искусственных водоемов представлены прудом-накопителем ТИЗ и прилегающими к нему участками образованных водоемов и подтопляемых земель, вытянутых вдоль напорных коллекторов завода между нагнетательными скважинами, и сетью дренажных каналов, распространенных по всей территории и связанных происходящими из коллектора утечками. Накопление здесь специфических химических элементов, свойственных технологическим процессам на ТИЗ, объясняется непрерывностью поступления стоков отработанных вод в пруд-накопитель и перетеканием их во вновь образованные водоемы. В настоящее время площадь, занятая заливными (заболоченными) землями, составляет около 3,7 км<sup>2</sup>; наблюдается тенденция их увеличения.

Селитебные ландшафты занимают сравнительно небольшую территорию и распространены в крайней северо-восточной части участка, где расположена ст. Троицкая, небольшой населенный пункт с предприятиями сельскохозяйственного профиля.

### **Сточные воды и твердые отходы ТИЗ**

Для йодного производства серьезной проблемой является удаление отработанных рассолов, количество которых на предприятиях йодобромной промышленности исчисляется многими миллионами кубометров в год [18]. Например, в СНГ (в середине 1990-х гг.) годовой сброс стоков йодобромными заводами, перерабатывающих подземные воды, оценивался в 137 км<sup>3</sup>. Эти отработанные рассолы, содержащие более 17 млн. т солей, сбрасывались (нередко без какой-либо очистки) в р. Каму, в пески Кара-Кумов и Каспийское море, закачивались в пласт. Отработанные рассолы содержат все компоненты, бывшие в исходных буровых водах, только концентрации йода (и брома, если он также извлекался) в них значительно ниже, причем эти элементы в значительной части находятся в свободном состоянии – в виде Br<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>. Согласно [18], в отработанных рассолах содержится 0,004-0,005 кг/м<sup>3</sup> йода в виде I<sub>2</sub> и I<sup>-</sup> (примерно поровну), брома – 0,10-0,12 кг/м<sup>3</sup> (примерно поровну между Br<sub>2</sub> и Br<sup>-</sup>). Отработанные рассолы имеют кислую реакцию (pH=2-2,5), титруемая кислотность 2-3 мг-экв/л. Обезвреживание отработанных рассолов сводится к восстановлению свободных галогенов и последующей нейтрализации. Для восстановления обычно используется тиосульфит натрия (его низший сорт, являющийся отходом анилокрасочного производства)

в виде водного раствора. Можно применять также диоксид серы в виде газа или водного раствора, а также сульфит натрия или кальцинированную соду. Подачу раствора восстановителя регулируют автоматически по окислительно-восстановительному потенциалу, который при отсутствии свободных галогенов равен 520-560 мВ.

Для закачки отработанных рассолов в глубокие горизонты необходимо наличие пластов с хорошей проницаемостью и высокой пористостью, изолированных от продуктивных пластов и водных горизонтов, используемых для водоснабжения. При выборе места сброса необходимо, чтобы оно достаточно далеко отстояло от водозаборных скважин. Закачка вод в поглощающие пласты производится на глубину от нескольких сотен до 4000 м с помощью насосов высокого давления; затраты на нее соизмеримы с затратами на добычу промышленных вод. Так как закачка отработанной воды в пласт должна продолжаться много лет, то содержащиеся в ней механические примеси могут оказывать влияние на приемистость нагнетательных скважин, которая постепенно снижается из-за закупоривания пор призабойной зоны загрязняющими веществами, содержащимися в воде, поэтому содержание взвеси в закачиваемой воде должно быть минимальным.

### *Сточные воды*

На ТЙЗ применяется сброс отработанных вод в глубокие горизонты через нагнетательные скважины [16, 18]. Перед сбросом отработанные рассолы накапливаются в водоеме-отстойнике. Для нейтрализации сбросной воды используют кальцинированную соду ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [25] (по крайней мере, использовали до недавнего времени; в последние годы, судя по всему, для нейтрализации применяют аммиак [20]). В районе ТЙЗ пробурены сотни скважин, из которых выкачивается йодсодержащая вода и в которые закачиваются отработанные рассолы. Закачка производится с помощью насосов высокого давления. В водах содержатся нефть, окисное железо, включая коллоидный гидроксид железа, йод, различные соли и другие вещества.

Отработанные рассолы ТЙЗ нередко прорывают земляную дамбу водоема-накопителя и затопливают прилегающие территории [7, 23]. Так, согласно сообщениям в СМИ, весной 2001 г. отработанными рассолами ТЙЗ затопило примыкающую к нему территорию, причем в зону затопления попали ЛЭП, ряд объектов ОАО «Роснефть-Краснодарнефтегаз», около 200 га сельскохозяйственных угодий, земли защитной зоны ГУП «Троицкий групповой водопровод».

### *Твердые радиоактивные отходы*

На ТЙЗ в течение длительного времени в процессе получения йода (на стадии подкисления буровых вод, содержащих барий и целую группу радияктивных элементов, в том числе изотопы радия) использовалась серная кислота. Это приводило к образованию нерастворимых в воде сульфатов бария, в которых происходят изоморфные замещения радием бария в кристаллической решетке солей  $\text{BaSO}_4$  с образованием так называемых радиобаритов –  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  (сернокислый барий, или барит, в котором часть бария замещается радием), осаждающихся на стенках труб аппаратов и в насадках. По данным [29], в результате многолетней деятельности на ТЙЗ образовались твердые радиоактивные отходы с удельной эффективной активностью до 70000 Бк/кг, опасной для жизнедеятельности персонала. По данным [20], в результате 30-летней работы предприятия с использованием в технологическом процессе серной кислоты было накоплено около 5 тыс. слаборadioактивных отходов (радиобарита). Определенная часть этих отходов перемешена с грунтом, другая часть была размещена на временное хранилище на территории завода. Удельная активность радионуклидов в свежевыпавших отложениях (отходах) составляет: по радию-226 – 23000 Бк/кг, по радию-228 – 24700 Бк/кг, по торью-232 – 17000 Бк/кг, что в соответствии с ОСП-72/87 обязывает относить их к радиоактивным отходам. Большая часть отходов (по крайней мере, в 2002 г.) находилась на территории прудов-отстойников, а меньшая часть – на производственной территории завода. Эти радиоактивные отходы в основном (кроме природных факторов) определяли радиационную обстановку в районе ТЙЗ.

Радиоактивные бариты, содержащие аморфную примесь к ним  $\text{RaSO}_4$ , давно описаны в литературе. С начала XX в. известно о радиоактивности минеральных источников. Обогащение пластовых вод нефтяных месторождений изотопами радия и образование радиобарита – также хорошо известное для нефтяников явление. Как отмечал В.И. Вернадский [4], растворимые радиевые соединения способны концентрироваться в природе, в верхней коре выветривания, в разнообразных минералах, в том числе, в соединениях бария. Работами Радиевого института (в 1926-1932 гг.)

было установлено относительно высокое (по сравнению с другими водами) содержание радия в водах (особенно в глубоких теплых), которые сопровождают нефтяные месторождения (на севере России, на Северном Кавказе, в Фергане, в Прикаспийской низменности и др.) [5, 6, 44]. Уже тогда отмечалось, что уровни радия более устойчивы в водах, содержащих барий, чем в водах, содержащих сульфаты. Установлено [14, 46], что уровень радиоактивного загрязнения промышленного и технологического оборудования определяется, в первую очередь, изотопами  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ , содержащимися в сопутствующих пластовых водах нефтяных месторождений. Радиоактивные вещества накапливаются во внутренних полостях оборудования в форме солевых отложений, плотность которых лежит в пределах 3,0-3,9 г/см<sup>3</sup>. Основной составляющей подобных отложений являются радиобариты  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ .

В последние годы натурными исследованиями на объектах нефтегазодобычи некоторых производственных объединений и акционерных обществ установлено, что уровни излучений и радиоактивных загрязнений нередко могут существенно превышать фоновые значения. Например, на объектах нефтегазодобычи «Ставропольнефтегаз» мощность экспозиционной дозы от оборудования достигает значений 3000 мкР/ч и более [35]. Загрязнены естественными радионуклидами также нефть, пластовая вода и грунт, причем удельная активность воды в сотни раз превышает допустимые значения. Отсутствие радиационно-дозиметрического контроля повлекло разнос радиоактивных веществ с отработанными (использованными) трубами как по производственным территориям, так и за их пределы. На объектах нефтегазодобычи может накапливаться в опасных концентрациях также радон-222, в первую очередь в помещениях, где производится ремонт нефтегазового оборудования, имеющего отложения в виде радиобаритов. При нефтедобыче на нефтепромыслах «Ставропольнефтегаз» в нижней части скважин примерно на глубине 1000 м из жидкой фазы в результате снижения давления начинает выделяться газ, что приводит к резкому падению температуры, уменьшению растворимости солей и, как следствие, их отложению на внутренней поверхности насосно-компрессорных труб. Отложения в основном состоят из радиобаритов, содержание  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  в которых достигает 97%, или солей кальция и магния. Отложения радиобаритов являются радиоактивными и представляют собой сростки кристаллов серого цвета со стекляннным блеском. Кристаллы имеют типичный вид, бесцветные. При дальнейшем движении газожидкостной смеси от глубины 1000 м к устью скважины и далее через фонтанную арматуру и систему промысловых трубопроводов на центральный сборный пункт интенсивность отложений радиобаритов уменьшается, а интенсивность отложения углекислых солей кальция и магния при этом увеличивается. Кроме того, при снижении температуры газожидкостного потока на внутренней поверхности труб и другого промыслового оборудования откладываются парафин и различные смолы. Кристаллизующиеся углеводороды влияют на структуру и твердость солеотложений, уменьшая их твердость по мере увеличения количества углеводородов. Установлено, что в наземных коммуникациях содержание радиобаритов снижается до 5%, а содержание карбонатов кальция увеличивается до 60-87%. Таким образом, в ходе эксплуатации нефтепромыслов происходит постепенное накопление радиоактивных отложений на внутренних поверхностях труб, насосов и резервуаров, вследствие чего они становятся источниками радиоактивных излучений, осуществляемыми в процессе контакта с ними дополнительное облучение человека. Более интенсивными источниками облучения людей являются трубы, насосы и др., демонтированные с промыслов для замены или ремонта и складированные компактно.

Образование радиоактивных отложений типично и для йодобромных промыслов. Например, в районе бывшего завода по производству йода, расположенного в селе Раманы близ г. Баку (Азербайджан), уже больше десяти лет хранится под открытым небом 200 т радиоактивных отходов [27]. Местное население называет их «каменным углем» (судя по всему, это использованный активный уголь йодного производства). В советское время эти отходы вывозились для обезвреживания в Россию, а после распада СССР они накапливались в окрестностях указанного завода.

Как уже отмечалось, с 1998 г. на ТИЗ вместо серной кислоты стала использоваться соляная кислота, что, согласно технологической документации, практически полностью должно было исключить вероятность образования радиоактивных отходов (радиобаритов). Сообщалось также, что в последние годы на ТИЗ для снижения негативного радиоактивного влияния было сооружено временное бетонное хранилище для слаборадиоактивных отходов, в котором разместили около 100 т радиобарита  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  и загрязненного радионуклидами технологического оборудования. Для подавления пылерадиационного фактора проведена отсыпка территории завода слоем грунта с высадкой зеленых насаждений, отдельные участки территории забетонированы. Кроме того, в декабре 2001 г. вывезено на комбинат «Радон» (Ростовская область) около 15 м<sup>3</sup> твердых радиоак-

тивных отходов [33]. По другим сведениям, указанное хранилище радиоактивных отходов было ликвидировано после 2002 г. (остатки образовавшихся ранее радиоактивных отходов к этому времени были вывезены на обезвреживание). Тем не менее летом 2006 г. в различных СМИ появились сообщения о том, что 29 июля 2006 г. прокуратурой г. Крымска в отношении руководства ТЙЗ было возбуждено уголовное дело № 657078 по ст. 247 (ч. 1) УК РФ («нарушение правил обращения экологически опасных веществ и отходов») [34, 47, 50]. Поводом для его возбуждения послужила публикация в газете «Вольная Кубань» от 28 июля 2006 г. о незаконном размещении в районе ТЙЗ радиоактивных отходов. Сообщалось также, что в апреле 2006 г. генеральный директор ОАО «Троицкий йодный завод» М.В. Кравчук организовал очистку технологического оборудования завода от накопившихся в нем радиоактивных отходов, после чего «тонны скопившихся радиоактивных отходов были перевезены на территорию старого склада ГСМ, а затем захоронены в поле вблизи Троицкого йодного завода без экологической экспертизы и акта выбора земельного участка под захоронение отходов» [46, 48]. Согласно [22], в апреле 2006 г. на территории йодного завода в помещении старого склада ГСМ были свезены насадки десорбера (десорбер – элемент холодильной машины, участвует в технологии очистки йода, на нем оседают радиоактивные частицы), которые затем были размещены в бывшем амбаре из бентонитовой глины, расположенного недалеко от завода. В амбар было уложено 200 полипропиленовых мешков с отходами общим весом в 6 т. Мешки укрыли пленкой и засыпали землей. В конце июня, уже в ходе следственных действий, рядом с 4-й насосной станцией на территории, прилегающей к заводу, было обнаружено захоронение радиоактивных осадков (радиоактивный фон здесь составлял 400-520 мкР/час). Аналогичные несанкционированные размещения радиоактивных отходов (насадки десорберов и т. п.) были найдены и на других участках заводской территории. Радиоактивный фон возле металлической лестницы, ведущей на второй этаж технологической площадки завода, составлял 120-200 мкР/час, возле металлической трубы технологической вышки на первом этаже – 500-600 мкР/час. Служба Росприроднадзора по Краснодарскому краю считает, что факт накопления радиоактивных отходов в технологическом оборудовании завода за период работы по новой технологии может рассматриваться как несовершенство применяемой технологии, отклонение от регламентов процесса. Более того, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что опасные отходы постоянно образуются в результате деятельности завода. Есть сведения, что в августе 2006 г. Троицкий йодный завод передал ростовскому комбинату «Радон» около 7 м<sup>3</sup> солей бария. Как отмечает районное управление МЧС, сейчас радиационный фон на бывшем месте захоронения радиоактивных веществ не превышает 23 мкР/час, т. е. ниже допустимой нормы.

*Анализ возможности образования радиоактивных отходов при замене серной кислоты на соляную*

Механизм образования твердых радиоактивных отходов на ТЙЗ в процессе производства йода при замене серной кислоты на соляную на стадии подкисления буровых вод рассмотрен в работе П.И. Кузнецова и др. [20]. Авторы цитируемой статьи анализируют материалы исследований и заключений, выполненных сотрудниками НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Крымского НПО «Йодобром» и специалистами ТЙЗ, а также результаты собственных экспериментов.

Согласно отчетам сотрудников Радиевого института, на которые ссылаются авторы статьи [20], при подкислении буровой воды серной кислотой с целью нейтрализации естественной щелочности и создания необходимой кислотности и для предотвращения гидролиза йода и хлора образуются труднорастворимые при существующих технологических условиях (40°C) сульфаты щелочноземельных элементов, осаждающиеся на технологическом оборудовании или сбрасывающиеся с отработанной водой в пруды-отстойники. Поскольку по химическим свойствам радий очень близок к барию, то при подкислении воды серной кислотой радий образует изоморфный с барием сульфат и выпадает в осадок в виде радиобарита Ba(Ra)SO<sub>4</sub>. При этом было установлено, что в сбросной воде удельная активность радия-226 в растворенной (ионной) форме составляет 0,03-0,07 Бк/л, а основное количество радия содержится во взвешенном (сульфатном) осадке (взвесьях). Отсюда следует, что более половины всей активности природных радионуклидов, содержащихся в исходном сырье (йодсодержащей воде), попадает в виде взвешенных веществ вместе со сбросовой водой в пруды-отстойники, а оставшаяся часть осаждается в виде такого же осадка на поверхности технологического оборудования, особенно на винтовых насадках десорбера.

Основной целью замены серной кислоты на соляную кислоту в процессе получения йода на ТЙЗ было исключение образования твердых радиоактивных отходов. В специальном Заключении, составленном Крымским НПО «Йодобром», на которое ссылаются авторы статьи [20], утверждается, что «замена серной кислоты на соляную на стадии подкисления воды позволила предотвратить забивку насадки десорберов, повысить извлечение йода из пластовой воды, исключить образование и накопление твердых радиоактивных осадков на промплощадке завода» [20, с. 24]. Аналогичный вывод содержится и в Справке, подготовленной специалистами ТЙЗ. Как отмечают [20], этот вывод основан на данных о растворимости солей, образующихся при подкислении буровой воды соляной кислотой. В упомянутой Справке утверждается, что в силу хорошей растворимости солей нерастворимые радиоактивные соли образовываться не будут.

Сотрудники Радиевого института, которые исследовали устойчивость получаемых при использовании соляной кислоты растворов, делают более осторожный вывод. Так, основываясь на результатах своих экспериментов, они установили, что содержание радия в исходной и подкисленной воде одинаково в пределах погрешности определения радия. Образовавшийся же в результате подкисления осадок, который практически не содержал бария, имел содержание радия около 0,2 Бк на пробу осадка (отходов) из 5 л подкисленной соляной кислотой воды. Таким образом, практически вся активность как в исходной, так и в подкисленной соляной кислотой воде присутствовала в растворенной форме, что, как подчеркивают авторы [20], казалось бы, подтверждает выводы специалистов ТЙЗ об отсутствии твердых радиоактивных отходов. Тем не менее сотрудники Радиевого института не исключили вероятность образования таких отходов при возврате в начало технологического процесса даже небольших количеств серной кислоты с более поздних его стадий. Этот прогноз основан на результатах экспериментов, в которых в подкисленную необходимым по технологии количеством соляной кислоты буровую воду добавлялись различные количества серной кислоты (от 0 до 0,74 мл  $H_2SO_4$  на 5 л воды). При этом наблюдалась четкая тенденция роста содержания радия в образующемся в пробах осадке с примерно 0,2 Бк (без серной кислоты) до 6,1 Бк (при добавлении 0,74 мл серной кислоты).

Авторы [20] полагают, что прямым доказательством не образования твердых радиоактивных отходов могло бы служить отсутствие солевых отложений на элементах технологического оборудования или, при наличии отложений, не превышение их удельной активности существующих критериев отнесения к радиоактивным веществам и радиоактивным отходам, которые установлены нормативными документами, устанавливающих, что вещества или отходы считаются радиоактивными, если их удельная активность превышает 7,4 кБк/кг для альфа-активных веществ; 74 кБк/кг для бета-активных веществ; уровни загрязнения поверхностей превышают 5  $\alpha$ -частиц/см<sup>2</sup>/мин или 50  $\beta$ -частиц/см<sup>2</sup>/мин. Для выяснения возможности образования твердого солевого осадка на элементах технологического оборудования и установления (при образовании осадка) его удельной активности и интенсивности радиоактивного поверхностного загрязнения авторы цитируемой работы в десорбере экспонировали шесть титановых пластин площадью 20 x 10 см<sup>2</sup>. Было проведено две серии экспериментов. В первом эксперименте (май-июнь 1998 г.) пластины экспонировались в течение 45 дней непрерывной работы десорбера, после чего были извлечены и подвергнуты анализу. На пластинах визуально наблюдался твердый осадок желтовато-коричневого цвета, причем его количество было различным для разных пластин. Максимальный осадок наблюдался на пластине «Верх-1», где масса осадка на 100 см<sup>2</sup> поверхности составила 1,9 г (табл. 4). В первой колонке табл. 4 даны условные номера пластин в соответствии со схемой размещения их в десорбере. Как видим, для всех пластин, за исключением пластины «Низ-2», уровни загрязнения поверхностей альфа-излучающими радионуклидами превышают 5  $\alpha$ -частиц/см<sup>2</sup>/мин, а для пластин «Верх-1» и «Верх-2» – 50  $\beta$ -частиц/см<sup>2</sup>/мин.

Таблица 4. Результаты 1-го эксперимента [20] \*

Пластина	Плотность потока альфа-частиц ( $\alpha$ -частиц/см <sup>2</sup> /мин)	Плотность потока бета-частиц ( $\beta$ -частиц/см <sup>2</sup> /мин)
Верх-1	18,7	90,1
Верх-2	16,7	83,5
Верх-3	10,7	18,8
Низ-1	16,4	38,6
Низ-2	2,1	3,9
Низ-3	9,5	14,7
Норма, менее	5	50

\* Измерения проводились радиометром-дозиметром МКС-01Р.

Во втором эксперименте (сентябрь-октябрь 1998 г.) пластины экспонировались в течение 35 дней непрерывной работы десорбера, после чего были извлечены и подвергнуты анализу (табл. 5). Обращает на себя внимание резкое различие в степени радиоактивного загрязнения экспонированных в двух экспериментах пластин. Анализ данного различия показал, что в первом эксперименте причиной образования твердых радиоактивных отходов явился возврат в начало технологического процесса части маточного раствора, содержащего сульфат-ионы. Второй эксперимент проводился в условиях подкисления соляной кислотой без возврата маточника. Как следует из сравнения данных, приведенных табл. 4 и 5, исключение возврата маточника уменьшило загрязненность пластин до фоновых уровней.

Таблица 5. Результаты 2-го эксперимента [20] \*

Пластина	Плотность потока альфа-частиц ( $\alpha$ -частиц/см <sup>2</sup> /мин)	Плотность потока бета-частиц ( $\beta$ -частиц/см <sup>2</sup> /мин)
Верх-1	0,01	0,17
Верх-2	0,07	0,43
Верх-3	0,16	0,45
Низ-1	0,01	0,02
Низ-2	0,06	0,28
Норма, менее	5	50

\* Измерения проводились радиометром-дозиметром МКС-01Р.

Согласно информации, полученной [20] от руководства ТЙЗ, периодические осмотры десорбера показывают, что существенного отложения солей на винтовых насадках и других элементах технологического оборудования не наблюдается. Тем не менее, считают авторы [20], целесообразно провести экспонирование нескольких титановых пластин на пути следования сбросной (отработанной) воды со стадии ее нейтрализации аммиаком до стадии закачки в подземные горизонты. Авторы цитируемой работы пришли к следующим выводам: 1) исключение возврата маточника в голову технологического процесса резко уменьшает радиоактивное загрязнение экспонированных пластин практически до фоновых уровней; 2) для предотвращения образования радиоактивных отходов ((радиобарита) в технологической схеме необходимо исключить возврат и привнесение сульфат-ионов в голову процесса получения йода, 3) отработанная и нейтрализованная воды должна закачиваться в подземные горизонты, не смешиваясь маточником и другими технологическими сбросными водами, содержащими сульфат-ионы.

### **Радиометрическая характеристика территории ТЙЗ и загрязнение почв и грунтов радионуклидами**

Радиационная обстановка на территории ТЙЗ исследуется с 1991 г. Данные радиометрической съемки 1992 г. показывают, что на Троицком месторождении йодно-бромных вод практически все эксплуатационные скважины имели воду с повышенным содержанием радия. Интерпретация данных радиометрической съемки дает средние значения мощности гамма-излучения 12-13 мкР/ч [29]. Более низкие значения (7-11 мкР/ч) редки и приурочены к заболоченным участкам и асфальтированным покрытиям дорог и промплощадок. Поверхностные и грунтовые воды на территории ТЙЗ и вокруг него загрязнены радионуклидами в концентрациях, превышающих ПДК (для радия –  $1,2 \times 10^{-11}$  Ки, или 0,444 Бк/л) в сотни и тысячи раз [29]. Основными радиоактивными элементами являются радий-226 и торий-232. Удельная эффективная активность поверхностной воды, отобранной вдоль напорного коллектора, достигает 3749,2 Бк/л, грунтовой воды – 497,2 Бк/л. Повышенная активность была определена и в питьевой воде, отобранной из скважин.

Авторы [29] на карте гамма-поля территории ТЙЗ выделяют три аномалии, определяемые изолинией 50 мкР/ч, регламентирующей проведение дезактивации. Одна аномалия расположена в северной части пруда-отстойника ТЙЗ и имеет площадь около 20 м<sup>2</sup> и значения гамма-фона 75 мкР/ч. Две других аномалии генетически и пространственно связаны друг с другом и находятся в центральной производственной части завода. Генезис аномалий объясняется наличием на территории завода в насыпном грунте и почвах радиоактивных отходов йодного производства, состоящих в основном из нерастворимых радиобаритов (солей радия и бария).

Радиационная обстановка на территории ТЙЗ определяется содержанием в отходах изотопов радия-226, радия-228, тория-228, тория-232, калия-40, полония-210, урана-234, урана-238 [29]. По

степени радиационной опасности (в убывающем порядке) указанные радионуклиды распределяются следующим образом: группа А: торий-228, радий-226, радий-228; группа Б: калий-40; группа Г: торий-232. Наиболее высокие значения удельных активностей имеют радий и торий. Максимальные значения удельных активностей нуклидов следующие (Бк/кг): радий-226 – 33315, радий-228 – 25700, торий-228 – 17000, торий-232 – 23862, калий-40 – 31270, полоний-210 – 1270, уран-234, 238 – 2. Данные нуклиды относятся к рядам тория-232 и урана-238 и характеризуются  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучениями; при внешнем воздействии наибольшую опасность представляет  $\gamma$ -излучение, при внутреннем –  $\alpha$ -излучение. У радиоактивных отходов значения pH изменяются от 3,8 до 8.

Авторы [29] отмечают, что недостаточная изученность территории ТИЗ не позволяет указать границы загрязненных территорий, дать прогноз скорости продвижения этих границ и загрязнения соседних площадей; нет возможности также показать пути миграции и зоны геохимических барьеров, где идет накопление вредных веществ. Они отмечают, что при поступлении в окружающую среду радионуклидов, фенолов, тяжелых металлов, различных солей, кислот и нитратов требуются специальные исследования. С точки зрения авторов цитируемой работы:

1. Наличие радиоизотопов в растворимой форме в грунтовых и поверхностных водах будет вести к увеличению площади радиоактивного загрязнения.

2. Распад долгоживущих изотопов тория-232, калия-40, радия-226 и радия-228 на короткоживущие будет вести к повышению загрязнения грунтов.

3. На изученной территории будет продолжаться деградация почв, засоление и потеря ими плодородия.

4. В природной и сельскохозяйственной растительности будут накапливаться химические элементы (мышьяк, стронций, кадмий), радионуклиды и нитраты.

5. Загрязнение поверхностных и грунтовых вод будет распространяться в западном и северо-западном направлениях от горных отводов Анастасиевско-Троицкого нефтяного месторождения и ТИЗ. Поллютанты, особенно фенолы и нефтепродукты, уже поступают в р. Кубань. Эти поступления будут долговременными.

6. Наличие на загрязненной территории крупного Троицкого питьевого водозабора, формирование глубокой депрессионной воронки вокруг водозабора и подпитка поверхностными и грунтовыми водами приведет к продвижению зоны загрязнения в глубину к фильтрам эксплуатационных скважин.

7. Загрязненные территории и недра многие годы будут являться вторичными источниками поставки различных поллютантов.

Поскольку территория ТИЗ и его окрестности отличаются сильным загрязнением почв, поверхностных и грунтовых вод различными компонентами, в том числе радиоактивными веществами и, то, как справедливо считают авторы [29], необходимо проводить детальные исследования, направленные на разработку мероприятий по защите Троицкого водозабора и р. Кубани.

Авторы [20] отмечают, что радиационная обстановка в районе ТИЗ со временем меняется. С одной стороны, это связано с эволюцией естественных радионуклидов в радиоактивных отходах, т. е. с накоплением дочерних продуктов распада радия и соответствующим возрастанием удельной активности. С другой стороны, это связано с целенаправленными действиями руководства завода по улучшению радиационной обстановки путем отсыпки грунтом и бетонирования части территории завода, что уменьшает значимость пылерадиационного фактора и снижает мощность дозы внешнего гамма-излучения. К сожалению, приводимый выше материал свидетельствует о том, что так называемые «целенаправленные» действия руководства ТИЗ могут способствовать и ухудшению экологической обстановки, поскольку направлены на решение главной цели функционирования ОАО «Троицкий йодный завод» – получение прибыли (например, за счет экономии средств, необходимых для обезвреживания радиоактивных и прочих отходов). В любом случае, как подчеркивают [20], изменение радиационной обстановки на территории ТИЗ и в его окрестностях делает необходимым периодическое дозиметрическое обследование территории завода для корректировки картины распределения мощности дозы излучения.

### **О возможном влиянии ТИЗ на состояние р. Кубань**

Конкретные сведения, характеризующие состояние р. Кубань в створе Троицкого йодного завода (и Троицкой нефтеплощадки), в доступной литературе отсутствуют. В сообщении от 13.11.2006 г. говорится, что при разливах р. Кубани хранилища радиоактивных отходов на Троиц-



ком йодном заводе представляют серьезную угрозу [49]. До бетонного бункера вода не дошла всего несколько сотен метров. Во время следующего паводка бункер может размывь, и тогда зараженными окажутся самые плодородные земли юга России. Кроме того, нефтяники не исключают возможности разлива нефти из затопленных скважин. Все это грозит Кубани экологической катастрофой.

Согласно данным Кубанского БВУ [19], гидрохимический состав поверхностных водных объектов в зоне его деятельности (включая р. Кубань) формируется под влиянием естественных гидрохимических факторов, сброса загрязненных и недостаточно очищенных сточных вод промышленных предприятий, объектов жилищно-коммунального хозяйства, поверхностного стока с площадей водосбора, поступления загрязненных пестицидами сбросных вод оросительных систем. Значительное влияние на состояние поверхностных вод оказывают аварийные сбросы загрязняющих веществ с предприятий, разлив нефти и нефтепродуктов на промышленных объектах, осуществляющих добычу, транспортировку и переработку нефти и нефтепродуктов. Свой вклад в загрязнение водных объектов взвешенными веществами и в повышение минерализации воды вносят стихийные природные явления: паводки, оползни, экзогенные процессы, связанные с поднятием уровней грунтовых и подземных вод. Основными загрязняющими веществами природных вод бассейна р. Кубань являются: медьсодержащие (0,4-7 ПДК), фенолы летучие (0,4-2 ПДК), органические вещества, по БПК<sub>5</sub> (0,32-2,0 ПДК), железо общее (0,6-2,6 ПДК), нефтепродукты (0,7-4 ПДК), а также нитритный азот. К загрязнению биогенными веществами, солями тяжелых металлов и нефтепродуктами приводит сброс недостаточно очищенных вод из-за ненормативной работы муниципальных очистных сооружений в Армавире, Кропоткине, Лабинске, Гулькевичи. Кроме того, на качество вод р. Кубани и ее притоков большое влияние оказывают не прошедшие очистку ливневые стоки во всех городах и населенных пунктах края, расположенных непосредственно на берегах рек. Негативное влияние на состояние бассейна р. Кубань оказывают объекты сельского хозяйства, сбрасывающие сточные воды без очистки.

Исходя из выше приводимых сведений, можно предположить, что территория ОАО «Троицкий йодный завод» и территория Троицкой нефтеплощадки с учетом расположенных здесь отстойников-накопителей (включая несанкционированные) сточных вод и твердого осадка, мест размещения твердых отходов, загрязненных (в том числе в результате аварийных разливов) почв и т. д. будут (в той или иной мере) являться потенциальными источниками поступления в р. Кубань различных химических веществ (элементов и их соединений), которые: а) присутствуют в исходном сырье (буровых водах и продуктах их подготовки), б) образуются в ходе различных технологических процессов (в том числе, при осаждении на поверхности технологического оборудования и при его коррозии), в) целенаправленно используются (либо ранее использовались) в технологических процессах. К этим веществам могут быть отнесены (в том или ином количестве они присутствуют в растворе и взвесах отработанных вод, в составе образующихся промежуточных продуктов, в твердых отходах и т. д.): естественные радионуклиды (радий-266, радий-228, торий-232, торий-232, калий-40, полоний-210, уран-234, уран-238 и др.), I, Br, Ba, Cs, B, Sr, Li, As, Hg, Ge, In, Cd, Fe, соединения азота, Cr, Na, Ca, сульфаты, хлориды, Mg, K, радиобарит, органические (прежде всего, нафтеновые) кислоты и их производные и составляющие, фенолы, нефтепродукты. Поскольку значимые количества радионуклидов связаны с твердым веществом (взвесью и отходами), то, безусловно, не исключено накопление радиоактивных загрязнений в речных отложениях, т. к. дно водных объектов является местом депонирования радиоактивных веществ [19б].

Для установления полного состава, количества, интенсивности и особенностей поступления различных поллютантов с производственной территории ОАО «Троицкий йодный завод» необходимо выполнение специализированного комплекса эколого-геохимических и радиометрических исследований.

## Литература

1. Анализ рынка йода и его производных на территории России и выбор оптимальной технологической схемы извлечения компонента // <http://www.sibpatent.ru>.
2. БИКИ, 2003, № 113.
3. *Бондаренко С.С., Лубенский Л.А., Куликов Г.В.* Геолого-экономическая оценка месторождений подземных промышленных вод. – М.: Недра. 1988. – 203 с.
4. *Вернадский В.И.* Труды по радиогеологии. – М.: Наука, 1997. – 319 с.

5. Вернадский В.И. К вопросу о радиоактивности нефтяных буровых вод // ДАН СССР, серия А, 1930, № 15, с. 399-401.
6. Вернадский В.И., Хлопин В.Г. Об исследовании на радий нефтяных месторождений Союза // ДАН СССР, сер. А., 1932, № 3, с. 55-59.
7. Вести Отечества – Деловая России («Кубань сегодня», 29 октября 2001 г.) // <http://www.businesspress.ru>.
8. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп: Справ. изд. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
9. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: Справ. изд. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
10. Гидрогеология СССР. Т. IX: Северный Кавказ. – М.: Недра, 1968. – 488 с.
11. Гончаров А.И., Биншток Б.М., Жилин А.Г. Сравнение методов получения йода реактивной квалификации. – М.: НИИТЭХИМ, 1976. – 20 с.
12. Горная энциклопедия. Т. 1. – М.: Сов. энциклопедия, 1984. – 560 с.
13. Денисович Б.П. Йод и его производство. – М.: ГОНТИ НКТП, 1938. – 163 с.
14. Захарчук С.А., Крампит И.А., Мильчаков В.И. Радиоактивное загрязнение окружающей среды при нефтедобыче // АНРИ, 1998, № 4, с. 18-20.
15. Захарова Е.М. Минералогия россыпей. – М.: Недра, 1994. – 271 с.
16. Каспаров С.М., Минчук М.А., Сердюк Н.В., Штутман В.Л. Исследование возможности захоронения промышленных стоков Бакинского йодного завода // Химическая технология и инжиниринг производств неорганических соединений йода, брома и марганца. – М.: НИИТЭХИМ, 1989, с. 44-52.
17. Каспаров С.М., Штутман В.Л., Сердюк Н.В. и др. Новые пути снижения выноса песка из пласта // Химическая технология и инжиниринг производств неорганических соединений йода, брома и марганца. – М.: НИИТЭХИМ, 1989, с. 38-44.
18. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. – М.: Химия, 1995. – 432 с.
19. Кубанское бассейновое водное управление. Официальный сайт // <http://www.kbv-u-fgu.ru>.
20. Кузнецов П.И., Гращенко С.М., Дараган Ю.Г., Панюшкин В.Т. Анализ возможности образования твердых радиоактивных отходов на Троицком йодном заводе в процессе производства йода при замене серной кислоты на соляную на стадии подкисления йод-бромной воды // АНРИ, 2002, № 1, с. 23-26.
21. Марей А.Н. Санитарная охрана водоемов от загрязнений радиоактивными веществами. – М.: Атомиздат, 1976. – 224 с.
22. Металлическая лестница на радиоактивном кладбище (25.07.2006) // <http://www.metalhenk.ru>.
23. Мостовой А. Несостоявшаяся корпорация // Промышленные ведомости, 6.02.2002 // <http://www.promved.ru>.
24. Наметкин Н.С., Егорова Г.М., Хамаев В.Х. Нафтенновые кислоты и продукты их химической переработки. – М.: Химия, 1982. – 184 с.
25. Овчинников А.И., Молчанов В.И., Таран Ю.А. Разработка и промышленное освоение процесса окисления йодида хлорированной водой // Исследования в области получения магния, йода, брома и их соединений. – М.: НИИТЭХИМ, 1987, с. 30-33.
26. Овчинников А.И., Титова Г.М., Дубик Н.А. и др. Технологическая оценка йодобромных вод новых месторождений // Совершенствование технологических процессов йодобромной промышленности. – М.: НИИТЭХИМ, 1990, с. 3-5.
27. Оруджев Р. Государство не торопится избавляться от радиоактивных отходов... (11.08.2005) // <http://www.echo-az.com>.
28. Оценка поступлений ртути в окружающую среду с территории Российской Федерации, 2005 // <http://www.mst.dk>.
29. Панюшкина А.В., Тюрин В.Н., Чистяков В.И. Экологический анализ территории Троицкого йодного завода // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, 2002, № 2, с. 64-67.
30. Пичугин Л.А., Трофименко А.Г., Горный Б.Г. Автоматический контроль дебита скважин на водном промысле йодного завода // Автоматический и аналитический контроль в производстве йода и брома. – М.: НИИТЭХИМ, 1978, с. 139-144.
31. Природа Кубани: Минеральные воды // <http://www.priroda.kubangov.ru>.

32. Природа Кубани: Подземные воды // <http://www.priroda.kubangov.ru>.
33. Природа Кубани: Состояние окружающей среды // <http://www.priroda.kubangov.ru>.
34. Радиоактивное кладбище // <http://www.profligenza.ru>.
35. Рекомендации по нормализации радиационно-экологической обстановки на объектах нефтегазодобычи топливно-энергетического комплекса России. – Минтопэнерго РФ, 1996.
36. Русин В.Я. Бром и его соединения // Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: Справ. изд. – Л.: Химия, 1989, с. 386-396.
37. Русин В.Я. Йод и его соединения // Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: Справ. изд. – Л.: Химия, 1989, с. 397-405.
38. Сайт ОАО «Троицкий йодный завод» // <http://www.iod.ru>.
39. Таран Ю.А., Горный Б.Г., Овчинников А.И. и др. Опыт освоения производства йода методом воздушной десорбции на Троицком йодном заводе // Технология йода, брома и их соединений. – М.: НИИТЭХИМ, 1981, с. 88-96.
40. Требования к качеству минерального сырья. Справочник для геологов. Вып. 76. Йод и бром – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 48 с.
41. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 1. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – 623 с.
42. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 3. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. – 639 с.
43. Химическая энциклопедия: В 5 т. Т. 4. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995 – 639 с.
44. Хлопин В.Г., Никитин Б.А. К вопросу о содержании радия в нефтяных водах Грозненского района // ДАН СССР, сер. А, 1930, № 15, с. 393.
45. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
46. Четкин Ю.В., Соколов Е.И., Улюшкин А.М. Обращение с радиоактивными отходами на предприятиях нефтедобычи // Сб. докладов III Междунар. выставки и конф. «Радиационная безопасность: транспортирование радиоактивных материалов (АТОМТРАНС – 2000)», г. Санкт-Петербург, 31 октября – 4 ноября 2000 г. – СПб., 2000, с. 277-279.
47. Чуцкова Л. Радиоактивное кладбище // «Вольная Кубань», 28 июля 2006 г.
48. <http://rating.interfax.ru>.
49. <http://www.gzt.ru>.
50. <http://www.YUGA.RU>.