

Н. Г. Максимович

**ФОРМИРОВАНИЕ БАРИТА  
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИСКУССТВЕННЫХ  
ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ  
ДЛЯ ОЧИСТКИ КАРЬЕРНЫХ ВОД  
ХОЛБОЛЬДЖИНСКОГО УГОЛЬНОГО РАЗРЕЗА (БУРЯТИЯ)**

N. G. Maksimovich

**BARYTE FORMATION  
IN ARTIFICIAL GEOCHEMICAL BARRIERS CONSTRUCTION  
FOR INDUSTRIAL WATER PURIFICATION OF HOLBOLDZINSKY  
COAL OPENCAST MINE (BURYATIA)**

High sulphates content reaching 1200 mg/l prevented the use of industrial water collected in large reserves on Holboldzhinsky coal open-cast mine in Buryatia (arid zone) for watering. A special technological scheme was developed to reduce the sulphate content using barium compounds (Figure 1). In these experiments, the sulphates content decreased to 440 mg/l (at MPC of 500 mg/l). The content of other components did not exceed permissible values. Content of  $\text{SO}_4^{2-}$  decreased because of mineral  $\text{BaSO}_4$  formation. This mineral is highly solvent resistance in hypergene settings.

В последнее время искусственные геохимические барьеры все чаще используются для решения экологических проблем [5, 8, 11, 22], в том числе в угольной промышленности [9, 13, 17-21]. При создании таких барьеров происходит формирование техногенных минералов, являющихся концентраторами загрязняющих веществ. Одной из проблем, которую приходилось решать автору, было снижение содержания сульфатов в технических водах на Холбольджинском разрезе Гусиноозерского месторождении бурого угля в Бурятии. Для этой цели был применен сульфатный барьер.

Разрез находится в районе с резко континентальным климатом. Особенностью района является небольшое количество осадков, большая величина испарения при высоких летних температурах, малая мощность снежного покрова. Все эти факторы отрицательно сказываются на пополнении запасов подземных и поверхностных вод, поэтому актуальной является проблема очистки и использования сточных вод с помощью дешевых и эффективных методов.

Территория Забайкалья представляет собой гетерогенную складчатую область догерцинской и послегерцинской консолидации, интенсивно активизированную в мезозое, слабее – в кайнозое. На ней развиты допалеозойские и палеозойские метаморфические и магматические породы, которые слагают возвышенные части рельефа, а также служат ложем вулканогенным, осадочным безугольным и гленостным формациям мезозоя и кайнозоя, выполняющим разобширенные депрессии, совпадающие с долинными впадинами современных рек [3].

Угольные пласты Холбольджинского разреза мощностью 2-20 м залегают под углом 25-30° в направлении от оз. Гусиногo к Моностойскому хребту. В процессе угледобычи производится вскрытие угленосных пластов, отсыпка породных отвалов в береговой зоне оз. Гусиногo, входящего в водоохранную зону оз. Байкал. Разработка угля велась с 1963 г. Общий объем добычи составлял около 3 млн. т угля в год. Пласты вскрываются и отрабатываются несколькими траншеями максимальной глубиной до 110 м.

Средний элементарный состав углей Холбольджинского разреза, не затронутых процессами выветривания, следующий: углерод – от 69.3 до 73 %, водород – от 4.9 до 5.4 %, сумма кислорода и азота – от 22.0 до 25.8 %. По содержанию серы угли характеризуются как малосернистые: по отдельным пластам содержание серы изменяется от 0.3 до 0.7 % при среднем значении 0.5 %.

Горные выработки дренируют в основном подземные воды продуктивных угленосных отложений (угли, песчаники, алевролиты, аргиллиты). Водообильность угленосных отложений изменяется в широких пределах. Коэффициент фильтрации составляет 0.14-9.5 м/сут. Глубина залегания уровня подземных вод в естественных (до начала отработки угля) условиях составляла 0-40 м, в среднем 15-17 м от поверхности земли.

Поскольку атмосферные осадки весьма незначительны (260-320 мм/год), динамические притоки воды в бассейне составляют небольшую часть массы подземных вод (8-10 %). Основная часть запаса подземных вод относится к разряду статических, накопленных за длительный период существования бассейна. Это определяет химический состав подземных вод. Общая минерализация изменяется от 1 до 2.5 г/л, содержание сульфатов – от 350 до 1190 мг/л. Преобладают гидрокарбонатно-сульфатные и сульфатно-гидрокарбонатные типы вод. По своему химическому составу подземные воды не пригодны для хозяйственно-питьевого использования, а использование их для орошения невозможно в виду высокого содержания сульфатов [10].

В результате эксплуатации разреза уровни (напоры) подземных вод понизились на 2-56 м в зависимости от расстояния до центра дренажа. Изменилось направление движения и разгрузки подземного потока. В ненарушенных условиях разгрузка подземных вод происходила в оз. Гусиное. В настоящее время, областью разгрузки являются действующие горные выработки разреза, где формируются карьерные водоемы. Карьерные воды собирались в выработанном пространстве пластов и по мере накопления перекачивались в главный водосборник. Величина среднегодового водопритока в целом по разрезу составляла 300 м<sup>3</sup>/ч.

Карьерные воды, формирующиеся в основном за счет подземных вод угольных отложений, имеют такой же солевой состав, что и подземные воды (табл. 1). В формировании карьерных вод участвуют стоки с отвалов. Карьерные воды, пре перекачке, свободно стекают по бортам траншей, увеличивая содержание взвешенных частиц, а также сульфат-ионов и других компонентов.

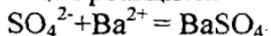
Использование для орошения технической воды, большие запасы которой сосредоточены в выработанном карьере, затруднено повышенным содержанием в ней сульфатов - до 1200 мг/л. Учитывая крайне высокую потребность в водах для орошения была проведена оценка возможности снижения содержания сульфатов.

Таблица 1

**Химический состав подземных, карьерных и озерных вод  
Холбольджинского угольного разреза, мг/л**

Показатель	Карьерные воды	Подземные воды	Воды оз. Гусиное
pH	6.5-8.9	6.9-8.5	7.4-9.1
HCO <sup>3-</sup>	31-622	265-719	128-171
SO <sup>4-</sup>	72-1200	156-693	8.6-232
Cl <sup>-</sup>	3-61.2	4-288	3.8-25.2
K <sup>+</sup> +Na <sup>+</sup>	3.3-349.8	96-457	22.6-42
Ca <sup>2+</sup>	14 -272	18-160	22.4-51
Mg <sup>2+</sup>	3-144	5-173	2-11
Взвешенные вещества	3-193	9-773	<3-18
Минерализация	167-2505	793-1920	254-300

Для этого был предложен способ внесения растворимых солей бария, которые в водной среде при взаимодействии с сульфат-ионом образуют сульфат-бария (барит), практически нерастворимое (произведение растворимости  $1.1 \cdot 10^{-10}$ ), химически устойчивое соединение в соответствии со следующей реакцией:



Ранее соединения бария использовались автором для борьбы с сульфатной агрессивностью подземных вод по отношению к бетонным конструкциям [7].

**Природные аналоги процессов осаждения.** Барит – устойчивый в гипергенных условиях минерал, обычно бесцветен или снежно-белый. Его химический состав: BaO – 65.7 %, SO<sub>3</sub> – 34.3 %. Характерна относительно высокая плотность – 4300-4500 кг/м<sup>3</sup> [2].

Низкое произведение растворимости показывает, что совместное нахождение в растворе ионов бария и сульфат-ионов практически невозможно. Эта особенность используется в аналитической химии для качественной реакции на нахождение сульфат-иона в растворе. При добавлении раствора бария мгновенно выпадает белый осадок сульфата бария и происходит помутнение раствора.

По данным исследователей, изучавших закономерности формирования барита [16], существует несколько принципиальных схем его образования.

- Смешение вод, несущих отдельно Ba<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;
- Раствор, содержащий Ba<sup>2+</sup>, воздействует на сульфатные породы;
- Раствор, содержащий SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, воздействует на барий-содержащие породы;
- Раствор, содержащий Ba<sup>2+</sup> и S<sup>2-</sup>, подвергается окислению с последующим осаждением барита.

В больших количествах (1-5 г/л) барий содержится в глубинных высокоминерализованных водах хлоридно-кальциевого состава. Известны минеральные источники с концентрацией BaCl<sub>2</sub>, достигающей 0.31 г/л. На острове Челекен глубокими скважинами вскрыты теплые рассолы (40-92 °С) с концентрацией Ba<sup>2+</sup> 8-50 мг/л [16].

Образование барита происходит в различных геологических обстановках. Основные его залежи сформировались в гидротермальных условиях – на больших глубинах, в области высоких температур и давлений [12]. Больше половины массы бария сосредоточено в метаморфических породах гранитно-гнейсового слоя – 64.08 %. В верхней части континентальной коры до 72 % всего бария сконцентрировано в виде барита [4].

Большой интерес представляет образование барита в приповерхностных условиях. В осадочных породах барит встречается, главным образом, в виде конкреций в глинистых и песчаных отложениях прибрежных зон морей. Растворимые соли бария приносятся с суши с поверхностными водами и при встрече с ионами сульфатов морской воды образуют практически нерастворимый сульфат бария. Желваки барита обнаруживаются среди илов и в современных осадках.

Барит может возникать при химическом выветривании пород. В зоне окисления сульфидных месторождений могут образовываться так называемые «баритовые сыпучки» в результате реакции солей бария с растворенными сульфатами или серной кислотой [14, 6].

Известен случай отложения барита при смешении вод минерального источника Ляутенталь в Гарце, содержащего  $Ba^{2+}$ , с сульфатными водами зоны окисления сульфидных жил. Барит может образовываться также в нефтяных скважинах при окислении поверхностными водами растворенного сульфида бария [2].

Формирование барита может происходить на месторождениях серы [15]. В условиях низких температур воздействие серной кислоты на ранее образовавшийся витерит  $BaCO_3$  приводит к его замещению баритом [14]. Процесс образования вторичного барита протекает также при воздействии растворов, содержащих барий на ангидрит  $CaSO_4$  [12].

В подземных водах, залегающих на небольших глубинах,  $Ba^{2+}$  практически отсутствует из-за наличия в них того или иного количества сульфатов. Очень редко незначительные концентрации  $Ba^{2+}$  (6-8 мг/л) отмечаются в хлоридных и гидрокарбонатно-хлоридных водах.

Таким образом, анализ природных условий образования барита указывает на необратимость процессов взаимодействия  $Ba^{2+}$  и сульфат-ионов.

Барит, как трудно растворимая соль сильной кислоты, практически нерастворим в кислотах. Влияние кислотности среды на процесс осаждения сульфатов выражено слабо. Из кислых растворов выпадает более крупнокристаллический осадок [1].

**Лабораторные и опытно-промышленные испытания.** Для осаждения сульфат-ионов выбраны гидроокись и хлорид бария (табл. 2). Названные соединения бария имеют различную растворимость, что позволяет варьировать скорость действия нейтрализующего реагента.

В лабораторных условиях было подобрано оптимальное количество реагентов для снижения содержания сульфатов до 500 мг/л

## Растворимость солей и гидроксидов бария

Формула	Растворимость в г на 100 г воды	Температура, °С
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	9.00	20
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	1.65	0
	101.4	80
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5.60	15
$\text{BaO}$	1.50	0
$\text{BaSO}_4$	0.000222	18
	0.000413	100
$\left. \begin{array}{l} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{array} \right\} \text{BaCO}_3$	0.0020	
	0.0022	18
	0.0022	18
$\text{BaCl}_2$	31.20	0
	57.10	100
$\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	38.40	20
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42.80	20

согласно требованию к качеству воды для орошения в этом регионе. Хорошо растворимый хлорид бария быстрее осаждает сульфат-ионы. В случае необходимости замедления процесса осаждения, рекомендуется гидроксид бария (баритовая вода).

Опыты по снижению сульфатов соединениями бария были проведены в естественных условиях на территории Холбольджинского угольного разреза.

Площадка проведения работ была выбрана на пологом (10-15°) восточном склоне одного из бортов карьера IX пласта, который использовался в качестве резервуара для хранения технических вод. Уменьшение количества сульфатов проводилось согласно технологической схеме, приведенной на рис. Для проведения опыта были созданы два искусственных водоема, объемом около 40 м<sup>3</sup>, один для предварительной очистки, другой – для окончательной. Для уменьшения фильтрации их донная часть и частично борта были выложены полиэтиленовой пленкой. Приготовление раствора проводилось порциями в смесителе объемом 1.4 м<sup>3</sup>. В первый водоем добавлено 20 кг  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и 36 кг  $\text{BaCl}_2$ . Во второй было засыпано 24 кг  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , затем 45 кг  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В результате опытных натурных работ содержание сульфатов снизилось до 400 мг (при максимально допустимой концентрации

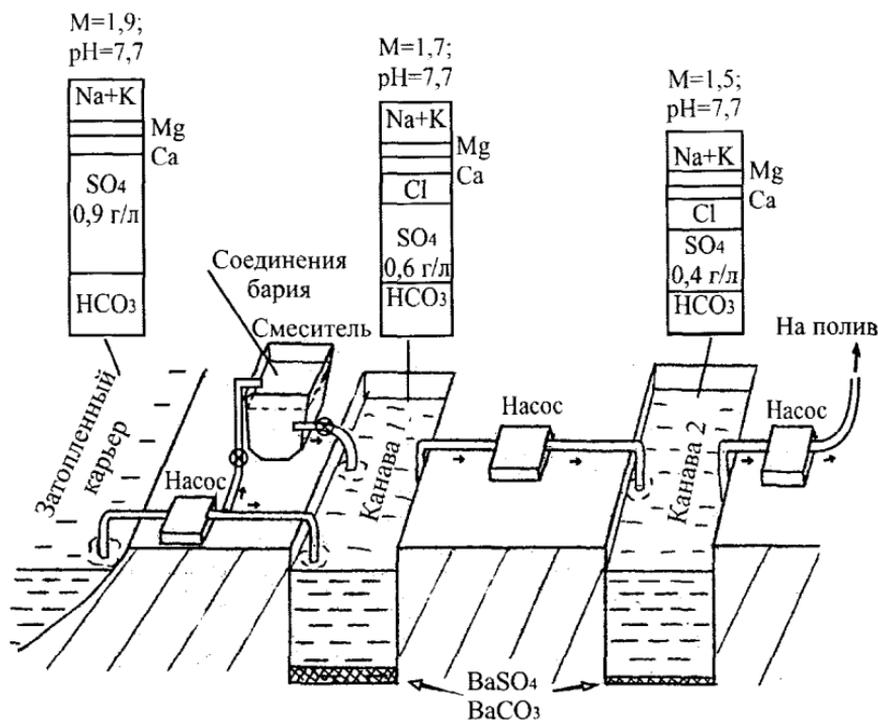


Рис. Схема снижения сульфатов в технической воде разреза Холбольжинский.

500 мг/л). Содержание остальных компонентов не превышало нормативных значений, при которых возможно использование вод для орошения (см. рис.).

Рентгенометрическое исследование образовавшегося осадка, выполненное в лаборатории Геологического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова В. Г. Шлыковым, показало, что он состоит в основном из барита  $BaSO_4$  с примесью витерита  $BaCO_3$ . Образование последнего достаточно хорошо известный процесс при искусственном получении  $BaCO_3$  с использованием  $Ba(OH)_2$  [2].

Таким образом, проведенные работы показали, что с помощью достаточно простой технологии можно решать проблему очистки карьерных вод, использовать их для орошения, а образовавшийся осадок, состоящий в основном из барита, использовать, например, как утяжелитель буровых растворов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания № 2014/153 № 269 в сфере научной деятельности.*

## Литература

1. *Алексеев В. Н.* Количественный анализ. М., 1963.
2. *Бетехтин А. Г.* Минералогия. М.: Госгеолыздат, 1950. 957 с.
3. Геология СССР, 1964. Т. 35, Бурятская АССР. Часть I. Геологическое описание / ред. Н. А. Флоренсов. М.: Недра, 1964. 630 с.
4. *Григорьев Н. А.* Распределение масс стронция и бария в верхней части континентальной коры // Уральский геологический журнал. 2006. № 4 (52). С. 81-91.
5. *Зонхоева Э. Л., Санжанова С. С., Дампилова Б. В.* Создание искусственных геохимических барьеров на основе природных материалов для очистки сточных вод Джидинского вольфрамо-молибденового комбината // Вестник ВСГУТУ. 2014. № 3 (48). С. 28-34.
6. *Кравченко С. М., Багасаров Ю. А., Кириченко В. Т.* К геохимии бариеносных кор выветривания массива Ессей // Геохимия. 1986. № 2. С. 206-218.
7. *Максимович Н. Г.* Новые возможности защиты подземных конструкций от агрессивных сред // Промышленное и гражданское строительство. 2007. № 10. С. 45-46. <http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/2007/0331.pdf>.
8. *Максимович Н. Г.* Очистка сточных вод россыпных месторождений с помощью механических геохимических барьеров // Горный журнал. 2007. № 4. С. 77-78. <http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/2007/0324.pdf>.
9. *Максимович Н. Г.* Создание геохимических барьеров для очистки кислых стоков породных отвалов // Уголь. 2006. № 9. С. 64. <http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/2006/0305.html>.
10. *Максимович Н. Г., Блинов С. М.* Влияние Холбольджинского угольного разреза (Бурятия) на геоэкологическую обстановку // Природные ресурсы Забайкалья и проблемы природопользования: материалы науч. конф. (Чита, 10-15 сентября 2001 г.). Чита, 2001. С. 138-140. [http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/ng\\_0236.html](http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/ng_0236.html).
11. *Максимович Н. Г., Хайрулина Е. А.* Геохимические барьеры и охрана окружающей среды. Пермь: изд-во ПГУ, 2011. 248 с. <http://nsi.psu.ru/labs/gtp/stat/2011/0381.pdf>.
12. *Малинин С. Д., Учамейшвили Н. Е., Куровская Н. А.* Физико-химические условия формирования месторождений барита и флюорита // Условия образования рудных месторождений. М.: Наука, 1986. С. 395-399.
13. *Маслобоев В. А., Макаров Д. В., Светлов А. В., Корнева Е. А., Нестеров Д. П., Баюрова Ю. Л.* Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач // Вестник Мурманского государственного технического университета, 2013. Т. 16. № 3.
14. *Петров В. П., Делицин И. С.* Барит. М.: Наука, 1986. 253 с.
15. *Сребродольский Б. И.* Генерации барита в Роздольском месторождении серы. ДАН СССР. 1986. 289. № 5. С. 1215-1216.
16. *Учамейшвили Н. Е., Малинин С. Д., Хитаров Н. И.* Геохимические данные к процессам формирования баритовых месторождений М.: Наука. 1980. 124 с.