

УДК 543.6:546.9

Платиновые металлы в окружающей среде: содержание, определение, поведение в природных системах

И. В. КУБРАКОВА, А. В. НИКУЛИН, И. Я. КОЩЕЕВА, О. А. ТЮТЮННИК

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва 119991 (Россия)

E-mail: kubrakova@geokhi.ru

(Поступила 26.07.12)

Аннотация

Рассмотрены современные аналитические методы исследования платиносодержащих объектов, в том числе особенности и возможности комбинированных методов определения следовых содержаний платины и палладия в поверхностных водах, почвах и породах. Приведены данные о содержании металлов, формах их нахождения в геохимических системах и источниках техногенного поступления в окружающую среду. Рассмотрено миграционное поведение различных форм платины и палладия в условиях, характерных для природных систем, а также результаты модельных исследований сорбционного поведения этих элементов на геохимических барьерах.

Ключевые слова: платина, палладий, содержание и формы нахождения в природных системах, методы определения, моделирование поведения на геохимических барьерах

Оглавление

Введение	645
Природные содержания палладия и платины, источники и формы их поступления в природные экосистемы	646
Методы исследования следовых содержаний ЭПГ	647
Изучение форм нахождения и миграционного поведения ЭПГ в геохимических системах	651
Растворенные формы платины и палладия в водных средах	651
Взаимодействие растворенных форм ЭПГ с компонентами природных геохимических барьеров	652
Заключение	654

ВВЕДЕНИЕ

Химия, геохимия, методы определения элементов платиновой группы (ЭПГ) традиционно привлекают повышенное внимание российских исследователей. Это связано, в первую очередь, с огромными запасами этих металлов и с актуальностью поиска и оценки новых месторождений и исследования альтернативных источников сырья. Большое внимание уделяется фундаментальным исследова-

ниям геохимических процессов, индикаторами которых служат сидерофильные элементы, в том числе платиновые. В последние годы резко возросла роль исследований техногенного загрязнения окружающей среды платиновой и другими ЭПГ в зонах разработки рудных месторождений и в больших городах. Это определяет необходимость развития методов исследования и получения новых данных о содержании и миграционном поведении ЭПГ в природных системах.

ТАБЛИЦА 1

Содержание палладия и платины в окружающей среде [4, 7, 8]

Объекты окружающей среды	Палладий	Платина
Земная кора	0.4 нг/г	0.4 нг/г
Хондрит	1 мкг/г	0.5 мкг/г
Руды	до 10 n мкг/г	до 10 n мкг/г
Поверхностные воды	0.4–40 нг/л	0.1–75 нг/л
Донные отложения	0.1–61 нг/г	0.2–100 нг/г
Аэрозоли городов	0.1–280 пг/м ³	0.02–2700 пг/м ³
Дорожная пыль	1–500 нг/г	0.3–680 нг/г
Почвы	0.9–1760 нг/г	0.03–500 нг/г

В обзоре представлена информация о природных и техногенных содержаниях платины и палладия, источниках их поступления в окружающую среду, формах нахождения и миграционной способности, а также методах исследования поведения ЭПГ в природных условиях.

ПРИРОДНЫЕ СОДЕРЖАНИЯ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ, ИСТОЧНИКИ И ФОРМЫ ИХ ПОСТУПЛЕНИЯ В ПРИРОДНЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ

Несмотря на существование крупных и суперкрупных месторождений ЭПГ, обычно эти металлы встречаются в природе редко (табл. 1) и характеризуются низкой миграционной способностью [1]. Вместе с тем расширение добычи и переработки ЭПГ неизбежно оборачивается тем, что в окружающую среду попадает огромное количество этих металлов. Основные источники их техногенного поступления в экосистемы – автомобильные и промышленные катализаторы, а также отходы горнодобывающих, металлургических предприятий и радиохимических производств [2–4]. Кроме того, свой вклад в распространение платины и палладия в природных систе-

мах вносят электронная и ювелирная промышленность, отходы медицинских центров. Как следствие, фоновые уровни ЭПГ в почвах, донных отложениях и поверхностных водах за последние десятилетия существенно выросли [5, 6]. В то же время данных о поведении техногенных ЭПГ в природных условиях и их влиянии на экосистемы крайне мало.

Миграционная способность элементов определяется как формами поступления, так и окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами природных сред, их солевым составом, присутствием природных комплексообразующих веществ, процессами коагуляции и сорбции элементов на взвешенном веществе и донных осадках, гидродинамическими характеристиками водных систем и многими другими факторами.

Сведения об основных формах поступления палладия и платины в атмосферу, водные системы и почвы приведены в табл. 2. Ниже рассмотрены превращения ЭПГ в природных условиях, процессы переноса и накопления данных элементов, а также методы изучения этих процессов.

ТАБЛИЦА 2

Формы и источники поступления палладия и платины в окружающую среду

Формы поступления	Источники
Тонкодисперсные металлические частицы (микро- и наноразмерные)	Руды, породы, промышленные выбросы, автомобильные катализаторы
Оксиды, хлориды, металлоорганические соединения	Катализаторы, отходы медицинских центров
Частично растворенные и гидролизированные формы	Вскрышные породы, промышленные отходы, медицина

МЕТОДЫ ИСЛЕДОВАНИЯ СЛЕДОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭПГ

Возможность исследования поведения ЭПГ и их роли в геохимических и экологических процессах напрямую связана с возможностями аналитических методов определения следовых количеств этих элементов в природных объектах.

Помимо низких содержаний и разнообразия минеральных форм ЭПГ, эти объекты характеризуются сложным матричным составом, влияющим на инструментальное определение. Кроме того, благородным металлам присуще разнообразие химических форм в растворах и кинетическая инертность. В результате даже наиболее современные и чувствительные инструментальные методы элементного анализа (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, МС-ИСП), электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия (ЭТААС), детально рассмотренные в работах [9–11]) не обеспечивают возможности прямого определения общих содержаний ЭПГ в породах, почвах, пыли, водах и других природных объектах. Решение этих задач возможно лишь при использовании комбинированных методов.

Эффективность аналитических схем при определении следов элементов определяется предварительной подготовкой проб, в том числе растворением образца и концентрированием аналита (отделение матрицы), а также сочетанием концентрирования и определения. На стадии концентрирования в той или иной степени устраняются многочисленные матричные влияния, что в сочетании с использованием инструментальных возможностей устранения [12] и учета [13] влияний обеспечивает надежность получаемых результатов.

В большинстве случаев схемы определения следов ЭПГ в сложных объектах основаны на анализе растворенного вещества. С одной стороны, это облегчает введение исследуемого вещества в анализатор, с другой – обеспечивает представительность и гомогенность вводимой пробы, упрощает градуировку.

При оценке техногенного загрязнения экологических объектов (почв, городской пыли) платиновыми металлами обычно используют кислотную обработку, не затрагивающую силикатную матрицу образцов. При решении геохимических задач определение ЭПГ вклю-

чает полное вскрытие пробы путем кислотного растворения, доплавление остатка и отделение благородных металлов от матричных компонентов с использованием различных методов концентрирования.

Разложение проб кислотами (хлоро-, бром-, фтороводородной, хлорной и азотной) часто проводят в условиях повышенного давления и температуры [12, 14–19]. В некоторых случаях пробу предварительно обрабатывают смесями кислот, а нерастворившийся осадок далее сплавляют [20]. Зачастую для выщелачивания аналитов из почв, дорожной пыли и т. д. [21–23] применяется микроволновый нагрев. Кислотное разложение выгодно отличается минимальным солевым фоном, возможностью достижения рекордно низких пределов обнаружения [24] и достаточно высокой производительностью. При решении экологических задач эти преимущества становятся определяющими. Кислотное разложение хорошо сочетается и с различными методами концентрирования: экстракцией, сорбцией, соосаждением с теллуром.

При подготовке геологических объектов к анализу пробы часто сплавляют, в частности, используют плавку на сульфид никеля. Этот подход позволяет лучше учесть неомогенность распределения элементов, однако порождает проблемы, связанные с высоким содержанием получаемых растворов и ухудшением поправки контрольного опыта.

В качестве способов концентрирования благородных металлов в комбинированных схемах анализа преобладают простые и технологичные сорбционные методы [8]. Основные требования к сорбентам для концентрирования следов ЭПГ – селективность, эффективность использования в динамических условиях, возможность элюирования металлов и повторного использования сорбента. Кроме того, важна возможность использования кислых сред и получения концентрата, свободного от примесей, которые влияют на последующее инструментальное определение. Весьма привлекателен динамический режим концентрирования, т. е. работа в “замкнутом цикле”, что обеспечивает низкие уровни контаминации растворов и снижение пределов обнаружения. Схемы анализа, основанные на сорбционном концентрировании ЭПГ в соче-

ТАБЛИЦА 3

Примеры определения следовых содержаний платины, палладия и золота в природных объектах комбинированными методами

Объекты анализа	Метод разложения образца	Метод концентрирования	Метод определения	Содержание, нг/г		Лит. ссылка
				Pt	Pd	
Пероксенит	Пробирная плавка на свинец	-	МС-ИСП	90-284	150-192	60-104 [52]
Коматит, диорит, габбро, силикатные породы	Плавка на никелевый штейн	Соосаждение с Те	МС-ИСП	6-100	5-940	1.5-150 [53, 54]
Перидотит, почвы	Плавка на никелевый штейн	Соосаждение с Те	МС-ИСП	0.2-14	0.2-15	- [55]
Почвы	Кислотная обработка	Экстракция 1-пентанолом палладия в виде комплексов Pd(II)-SnCl ₃ -N-бутилацетамид	ЭТААС	-	7-59	- [56]
Хромиты, базальты, габбро	Кислотная обработка в трубках Кариуса	Сорбция анионообменной смолой Dowex 1-X8	МС-ИСП	4.7-30	12-56	- [21]
Габбро, хвосты ультра-мафитовые руды, перидотит	Кислотная обработка в тefлоновых бомбах	Соосаждение с Те, сорбция смесью катионообменной смолой Dowex 50 WX 8 и смолы P507	МС-ИСП	4-1741	4-1185	- [57]
Песок, пустые породы, кобальт-медноникелевая руда	Кислотная обработка в условиях микроволнового нагрева	Сорбция катионообменной смолой AG50W-X8	МС-ИСП	43-1400	300-470	19-370 [20]
Силикатные породы, океанические базальты	Кислотная обработка в бомбах Парра	Сорбция катионообменной смолой Dowex AG 50WX-8	МС-ИСП	12-130	5.5-106	30-60 [33]
Перидотит, габбро, дорожная пыль	Кислотная обработка под давлением или в условиях микроволнового нагрева	Сорбция анионообменной смолой AG 1-X8	МС-ИСП	6-87	3-226	- [12, 28]
Шпильевый лерцолит, серпентинит	Кислотная обработка в тefлоновых автоклавах при высокой температуре и давлении	Сорбция катионообменной смолой AG 50WX8	МС-МСП	до 9	до 8	- [58]
Железо-марганцевые корки, осадочные породы	Кислотная обработка в условиях микроволнового нагрева	Сорбция комплексобразующим сорбентом ПОЛИОРГС IV	ЭТААС	1-890	1-20	7-100 [37, 38]
Руды, оливинит, мела-диорит, железо-марганцевые корки	Кислотная обработка	Твердофазная экстракция (сверхшпильевый, высокоспильевый полистирол/бромид 1-гексадецил-3-метилмидазолия)	ЭТААС	40-3520	6-6490	2-230 [50]

Дорожная пыль	Кислотная обработка в условиях микроволнового нагрева	Мицеллярная экстракция в условиях микроволнового нагрева (хелатообразующий реагент – 2-меркаптобензотриазол, ПАВ-Triton X-100)	МС-ИСП	62–97	3–184	–	[13]
Аэрозоль городов	Кислотная обработка при высокой температуре и давлении	Соосаждение с Те или Hg	МС-ИСП	–	(0.06–7.4) ^а	–	[12]
Дорожная пыль, кокс	Кислотная обработка в условиях микроволнового нагрева	Мицеллярная экстракция в условиях микроволнового нагрева (комплексобразующий реагент – 2-меркаптобензотриазол, ПАВ – Triton X-100)	МС-ИСП	1.2–75	–	–	[3]
Дорожная пыль	Кислотная обработка в условиях микроволнового нагрева	Твердофазная экстракция (Силикагель С18/N,N-диэтил-N'-бензоилглиоцимина)	ЭТААС	(20–30) ^б	(4–16) ^б	–	[46, 47]
Аэрозоль городов	Кислотная обработка в условиях микроволнового нагрева	Твердофазная экстракция (силикагель/3-(1-тиоурейдо)пропил	МС-ИСП	(1–3) ^в	(8–13) ^в	–	[44]
Минеральные воды, почвы	Кислотная обработка почв	Дисперсионная жидкость – жидкостная микроэкстракция комплексов палладия с 2-амино-1-циклогексен-1-дитиокарбонной кислотой (диспергирующий реагент – ацетон, экстрагент – четыреххлористый углерод)	ЭТААС	–	(100–400) ^г	–	[59]
Речные осадки, дорожная пыль	Кислотная обработка в условиях микроволнового нагрева	Экстракция комплексов платины и палладия в форме иодидов с дигидлдитиокарбаматом в хлороформ	МС-ИСП	15–280	21–650	–	[60]

^а В нг/мл.^б В пг/м³.^в В пг/л.^г В пг/мл.

тании со спектрометрическими методами, рассмотрены в обзорах [25, 26].

Для извлечения ЭПГ ионообменными смолами используют непосредственное пропускание анализируемого раствора через колонки, наполненные смолами, или раствора, полученного растворением теллурового или тиоацетамидного коллектора [25, 27–30]. Наиболее широкое распространение для концентрирования ЭПГ получили анионообменные смолы. Благородные металлы легко образуют анионные комплексы, особенно хлоридные, которые хорошо извлекаются сильноосновными анионообменниками, однако необходимость применения для элюирования концентрированных растворов кислот может приводить к депрессии аналитического сигнала и ухудшению воспроизводимости результатов [31, 32]. При использовании катионообменных смол [20, 21, 33, 34] ввиду их низкой селективности часто требуется применение дополнительных методов сброса матрицы [17] или иных способов учета матричных влияний, например изотопного разбавления [12, 14, 16–19, 24, 28, 33, 34] и реакционных ячеек [12]. В целом, использование ионообменных смол позволяет не только легко автоматизировать процесс сорбции, но и эффективно сочетать его с последующим инструментальным определением в режиме on-line [12, 28, 30]. Однако целесообразность такого подхода неочевидна по причине больших различий во временах сорбции (включая элюирование) и измерения.

Наибольшей избирательной способностью по отношению к платине, палладию и золоту в присутствии меди, железа, никеля и других металлов обладают комплексообразующие сорбционные материалы, например сорбенты ряда ПОЛИОРГС [35–38], но десорбция металлов с их поверхности затруднена; как правило, концентрат для последующего определения подвергают кислотному разложению или сжигают в муфеле [39–41]. При использовании ЭТААС-определения получаемый концентрат можно анализировать, вводя его в атомизатор в виде суспензии [35, 36], однако для автоматизации дозирования требуется введение стабилизаторов и использование специальных дозирующих устройств.

В последние годы большую популярность в качестве сорбционных материалов завоева-

ли твердофазные экстрагенты (ТФЭ) [42]. Селективность ТФЭ по отношению к определяемым элементам регулируется в широких пределах посредством выбора подходящего импрегнирующего реагента. Этот тип сорбционных материалов позволяет осуществлять концентрирование в динамическом режиме и, как следствие, существенно автоматизировать стадию пробоподготовки. Твердофазная экстракция выгодно отличается высокой скоростью извлечения определяемых компонентов и возможностью получать небольшие объемы жидких концентратов, удобные для последующего инструментального анализа. В этом плане перспективно проводить элюирование в условиях микроволнового нагрева, что позволяет не только существенно понизить температуру проведения процесса, но и в значительной степени интенсифицировать и автоматизировать его [43, 44].

Для извлечения следовых количеств ЭПГ при анализе экологических объектов твердофазная экстракция применяется достаточно широко. Однако, наряду с очевидными достоинствами, этот метод имеет ограничения, которые особенно существенны для анализа объектов со сложным матричным составом. Дело в том, что большинство ТФЭ используются в нейтральных или слабокислых средах (исключение составляют работы [45–49]) и недостаточно избирательны (допустимый избыток мешающих элементов по отношению к ЭПГ обычно не превышает 10^3). Отдельные ТФЭ [50] достаточно селективны по отношению к платине, палладию и золоту и устойчивы в сильноокислых средах, что позволяют применять их в анализе геохимических объектов.

Некоторые примеры комбинированных методов определения следовых содержаний платины, палладия и золота приведены в табл. 3. Видно, что инструментальное определение благородных металлов на уровне млрд^{-1} достигается при использовании различных методов концентрирования. При этом, несмотря на разнообразие способов и приемов, рассмотренных в академических работах, в прикладных исследованиях по-прежнему наиболее широко используется пробирная плавка на сульфид никеля и последующее соосаждение с теллуrom, а также ионный об-

мен (многостадийный и/или в сочетании с комплексообразованием с органическими реагентами) [51–53]. Новой тенденцией является повышенное внимание к сорбционным материалам типа твердофазных экстрагентов. Для определения элементов наиболее широко используются МС-ИСП и ЭТААС.

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ И МИГРАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭПГ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Как следует из приведенной выше информации, возможности экспериментального исследования форм нахождения и миграции ЭПГ в реальных условиях ограничены. Наиболее рациональный подход к изучению поведения этих элементов в природных обстановках состоит в сочетании аналитических исследований (определения содержаний) ЭПГ в объектах окружающей среды с экспериментальным моделированием влияния отдельных факторов на поведение элементов. Кроме того, применение термодинамических расчетов позволяет учесть действие нескольких факторов одновременно и оценить их суммарный эффект. Примеры использования такого подхода приведены ниже.

Растворенные формы платины и палладия в водных средах

Большая часть техногенных ЭПГ поступает в окружающую среду в виде наноразмерных металлических частиц, которые при контакте с водой, кислородом и органическими веществами претерпевают ряд превращений. Скорость этих превращений определяется, в том числе, величиной рН, присутствием и природой микроорганизмов и органического вещества. В кислых средах и в присутствии комплексообразователей растворимость ЭПГ существенно возрастает [61, 62]. Именно растворенные формы ЭПГ наряду с псевдоколлоидами, образованными в результате сорбции этих форм на природных взвешках, являются основной миграционной формой платиновых металлов.

Данные о формах нахождения ЭПГ в условиях, характерных для природных вод, до-

статочно разноречивы [63, 64]. Палладий в таких растворах может существовать в виде аквакомплексов и гидролизированных хлорокомплексов [65], а в хлоридных системах типа морской воды – в основном в виде $\text{PdCl}_3(\text{OH})^{2-}$ [66]. И хлориды, и гидроксиды палладия состава $\text{Pd}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ в околонейтральных средах в отсутствие органических лигандов имеют минимальную растворимость. Основными неорганическими формами платины в воде считаются хлоридные комплексы состава $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ [67, 68] и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, диспропорционирующий на Pt(IV) и Pt(0) [69], а также $\text{Pt}(\text{OH})_4^{2-}$ [70]. В то же время, по данным изучения состояния платины (II) и (IV) методом растворимости в диапазоне рН природных вод [62, 70] и в растворах различного состава [70], растворенная форма платины в этих условиях преимущественно представлена гидроксо- или гидроксохлоридными комплексами Pt(IV) состава $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$. В отличие от палладия и платины (II) для гидроксида платины (IV) $\text{Pt}(\text{OH})_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ характерна высокая растворимость, которая резко возрастает с увеличением рН от 4 до 11 [62]. Это указывает на преобладание вклада гидроксил-иона в неорганическое комплексообразование платины в водах. В некоторых природных условиях большую роль в связывании и переносе платины и палладия (по аналогии с золотом) может играть тиосульфат-ион, однако его роль в миграционном поведении ЭПГ практически не изучена.

В присутствии органических веществ в поверхностных водах большая часть следовых металлов, в том числе палладий и платина, существует, по-видимому, в виде прочных комплексных соединений с органическими лигандами [71]. Это подтверждается данными экспериментального изучения взаимодействия платины в растворах с модельными органическими соединениями (ацетатами и ЭДТА как фрагментами ацилполисахаров), а также с гуминовыми кислотами, выделенными из высокоцветных вод [62, 72]. Взаимодействие платины и палладия с природными комплексообразующими веществами существенно (на порядки) увеличивает миграционную способность этих элементов.

Термодинамические расчеты, выполненные на основании полученных данных о константах устойчивости гидроксо- и фульватных комплексов, показали, что для палладия в широком диапазоне рН наиболее характерны гидроксофульватные комплексы, тогда как в случае платины в слабощелочной области (рН > 7.5) доминируют гидроксокомплексы, а в слабокислой области (рН < 7.5) – гидроксофульваты [73]. При этом соотношение неорганических и органических форм платины сильно зависит от содержания в растворе гуминовых веществ: вклад органических комплексных форм даже для относительно высоких ($>10^{-5}$ моль/л) содержаний фульвокислот существенен лишь при рН < 6.

Еще одной формой участия ЭПГ и золота в процессах их переноса и накопления являются наноразмерные формы, стабилизированные органическими веществами. Однако этот вопрос изучен очень слабо и требует отдельного рассмотрения.

Взаимодействие растворенных форм ЭПГ с компонентами природных геохимических барьеров

Неорганические формы ЭПГ при попадании в водные системы могут взаимодействовать с компонентами вод, образуя новые растворенные соединения с органическим веществом, либо осаждаться на коллоидных частицах или донных осадках. Для оценки эффективности концентрирования элементов на различных геохимических барьерах и их миграции с взвешенным веществом природных вод необходимы данные о сорбционной способности отдельных компонентов этих систем: гуминовых кислот, оксидов железа различного состава (ферригидрита, гематита, магнетита), органоминеральных осадков на их основе (оксидов железа, модифицированных фульвокислотами) и алюмосиликатов, – по отношению к благородным металлам в широком диапазоне рН. Перечисленные компоненты типичны для природных обстановок и поэтому представляют наибольший интерес при исследовании различных источников техногенного загрязнения окружающей среды платиновыми металлами. Причиной такого загрязнения, как упоминалось выше, служат промышленные выб-

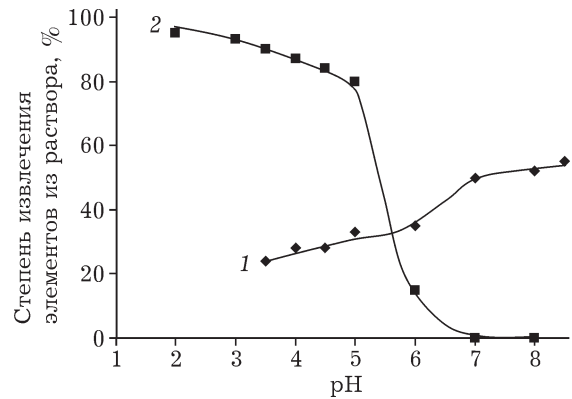


Рис. 1. Зависимость сорбции неорганических комплексных форм платины (1) и палладия (2) на осадке гуминовых кислот от рН. Продолжительность эксперимента 21 сут.

росы, использование катализаторов, дренирование вскрышных пород атмосферными осадками и поверхностными водами и др.

На рис. 1 показаны результаты исследования сорбции платины и палладия на гуминовых кислотах (ГК) – главном органическом компоненте почв и донных осадков – в условиях, близких к равновесным. Особенность ГК как сорбента состоит в том, что он частично растворяется в нейтральных и щелочных средах (рН ~ 5.0). Как следствие, в исследуемой системе, начиная от рН 5 и выше, при взаимодействии ионов металлов с ГК протекают два конкурирующих процесса: образование хорошо растворимых комплексов металлов с относительно низкомолекулярной фракцией ГК – фульвокислотами (ФК) – и сорбция на осадке ГК. Вследствие образования растворимых фульватных комплексов в средах с рН > 5.0 сорбция палладия на ГК резко падает. Для платины более значителен вклад взаимодействия с осадочными ГК: при рН 8.0 сорбирована половина ее исходного содержания. Таким образом, в высокоцветных водах палладий, скорее всего, будет находиться преимущественно в виде хорошо растворимых органических комплексов с ФК, а платина распределится между раствором и взвешенным веществом.

Основной неорганический компонент природных геохимических барьеров – оксиды и оксигидроксиды железа. Они входят в состав почв, донных отложений, взвешенного вещества вод; образование коллоидных оксигидроксидов наблюдается и при окислении

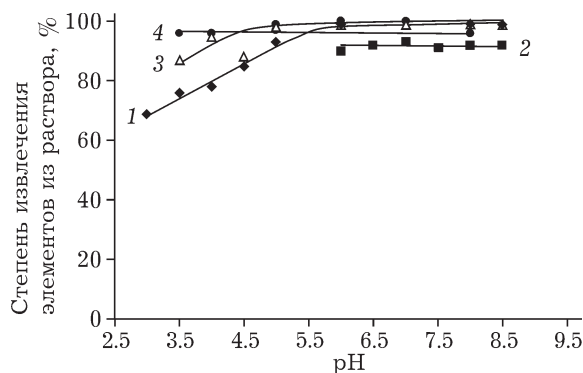


Рис. 2. Зависимость сорбции неорганических комплексных форм платины и палладия на осадках FeOOH (1, 2 соответственно) и FeOOH, модифицированного фульвокислотами (3, 4 соответственно), от pH. Продолжительность эксперимента 21 сут.

сульфидных минералов руд, взаимодействующих с кислородом и атмосферными осадками при разработке платинометалльных и других месторождений полезных ископаемых. Установлено, что все исследованные разновидности оксидов железа, характерные для природных условий, в околонейтральных и слабощелочных средах могут служить коллекторами неорганических форм благородных металлов. Данные рис. 2 иллюстрируют сорбционную способность свежееобразованного оксигидроксида железа (FeOOH) по отношению к платине (IV) и палладию (II), присутствующим в растворах с pH 3.0–9.0 в виде хлоридов и гидроксохлоридов. Сорбционные кривые свидетельствуют о высокой эффективности взаимодействия исследуемых элементов с сорбентом в этих условиях: степень извлечения составляет 85–95 %. Наличие в растворе ГК приводит к модифицированию ими развитой поверхности оксигидроксида железа и повышению (после удаления раствора, содержащего ГК) сорбционных свойств оксигидроксида железа: кинетика и степень извлечения всех рассматриваемых ионов металлов заметно возрастают в широком диапазоне pH (см. рис. 2). Вероятно, такого рода сорбенты могут рассматриваться как прототип природных минеральных и органоминеральных коллоидов на основе гетита, обеспечивающих перенос многих микроэлементов.

Роль алюмосиликатной составляющей в миграционном поведении благородных метал-

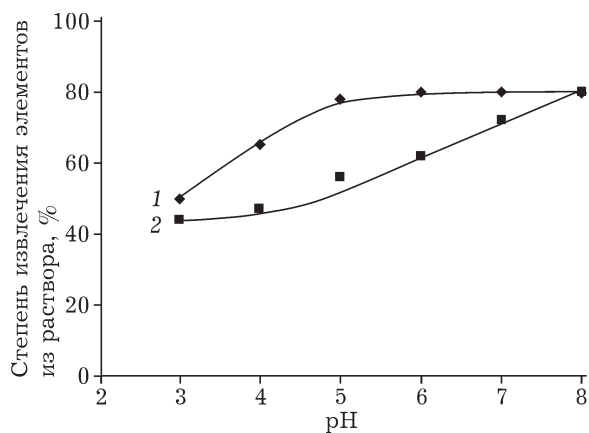


Рис. 3. Зависимость сорбции неорганических комплексных форм платины (1), палладия (2) на глинистом сланце. Продолжительность эксперимента 21 сут.

лов исследована нами на примере сорбции растворенных неорганических форм платины и палладия на глинистом сланце (рис. 3). По-видимому, в определенных условиях глинистые частицы могут служить для этих элементов достаточно эффективным сорбционным барьером или обеспечивать его коллоидный транспорт. Аналогичная тенденция в поведении платины отмечена в работе [74].

Выявленные на модельных сорбционных системах закономерности поведения платины и палладия прослежены в экспериментах с использованием образцов цветной речной воды [75] (pH 6.7), содержащей 50 мкг/мл ГК и взвесь, которая представляет собой глинистое вещество с примесью гумуса (9.7 % $C_{орг}$) и оксидов железа (5.5 %). Исследование динамики распределения платины (10 мкг/л) и

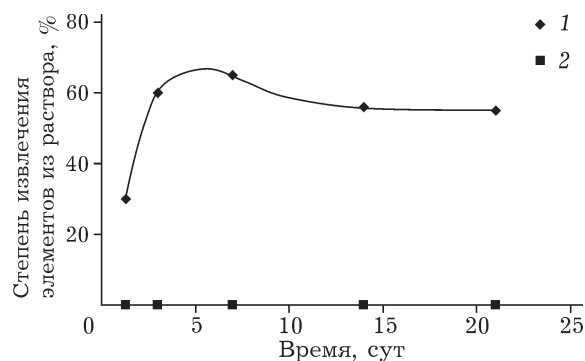


Рис. 4. Зависимость степени извлечения гидроксохлоридных комплексов Pt (IV) (1) и Pd (II) (2) от времени контакта со взвесью, выделенной из речной воды.

палладия (1 мкг/л) в пробе воды между фазой раствора и взвесью подтвердило результаты наших экспериментов с индивидуальными сорбционными фазами и данные проведенного ранее термодинамического расчета [73]: отсутствие сорбированных форм палладия и возможность накопления платины взвешенным и/или осадочным веществом (рис. 4). Аналогичные результаты по распределению ЭПГ между фазами раствора и взвешенным веществом природной воды получены автором работы [76]. На основе экспериментальных исследований и оценки мобильности техногенных ЭПГ (в частности, из дорожной пыли) им было показано, что наибольший потенциал для переноса на большие расстояния и биоаккумуляции в водной среде имеет палладий, практически полностью остающийся в фазе раствора; платина распределяется между раствором и взвесью примерно поровну.

Таким образом, основываясь на данных о составе водных растворов и взвешенного вещества, формах нахождения исследуемых элементов в этих системах и поведении их доминирующих форм при контакте с сорбционными фазами различной природы, можно исследовать геохимические факторы, влияющие на миграционное поведение и транспорт платины, палладия и других металлов платиновой группы, попадающих в окружающую среду из вторичных источников (вскрышных и отвалных пород в зонах разработки месторождений, дорожной пыли вблизи крупных магистралей и т. д.), и прогнозировать возможность накопления этих элементов и экологической опасности такого техногенного загрязнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с тем что содержание платиновых металлов в природных объектах крайне мало, а сами металлы характеризуются низкой миграционной способностью в околонейтальных средах, на протяжении долгого времени их миграционное поведение в природных системах и степень экологической опасности оставались слабоизученными. В последние десятилетия рост добычи руд этих металлов, обусловленный широким использова-

нием платины и палладия в автокатализаторах и медицине, привел к тому, что количество ЭПГ, попадающих в окружающую среду, существенно возросло. Это определило актуальность исследований, направленных на развитие методов определения ультраследовых содержаний ЭПГ в сложных природных объектах и поиск путей изучения превращений и миграционного поведения этих элементов в различных экосистемах.

Для определения природных содержаний ЭПГ используют наиболее чувствительные инструментальные методы, в первую очередь МС-ИСП. Однако, как следует из анализа литературных данных, даже в случае МС-ИСП определение ЭПГ в компонентах экосистем возможно лишь с использованием комбинированных аналитических схем, включающих предварительное отделение матричных компонентов, чаще всего сорбционными методами. Такие схемы обеспечивают определение ЭПГ в породах, почвах, пыли и т. д. на уровне 10^{-7} – 10^{-8} %.

Несмотря на новый уровень инструментальных возможностей, прямое экспериментальное изучение форм нахождения ЭПГ в реальных условиях весьма ограничено. Поэтому наиболее рациональный подход к изучению поведения этих элементов в природных обстановках состоит в сочетании аналитических исследований (определение содержаний ЭПГ) с экспериментальным моделированием влияния отдельных факторов на поведение элементов, в частности, на основе сорбционных экспериментов с использованием модельных фаз – компонентов геохимических барьеров. Учесть действие нескольких факторов одновременно и оценить их суммарный эффект позволяет применение расчетных методов с использованием данных о формах нахождения элементов в растворе, их устойчивости и сорбционной способности по отношению к различным компонентам экосистем. Такой комбинированный подход позволяет получить информацию о поведении ЭПГ в природных средах, характере накопления и миграции различных элементов, а следовательно, и о возможности их взаимодействия с живыми организмами, т. е. экологической опасности.

С использованием упомянутого подхода на примере платины и палладия (основных техногенных загрязнителей из числа ЭПГ) уста-

новлено, что их наиболее эффективные природные коллекторы, извлекающие до 95 % металлов, – органоминеральные фазы на основе оксигидроксидов железа (ферригидрита). Эти фазы входят в состав донных отложений и природных коллоидов и обеспечивают перенос и накопление микроэлементов в природных средах. Миграционное поведение не связанных в псевдоколлоиды растворенных форм палладия и платины существенно различается: в присутствии органического вещества палладий остается в фазе раствора (но, будучи связанным в прочные комплексы с РОВ, вряд ли становится биодоступным), тогда как более токсичная платина демонстрирует возможность накопления веществом природных геохимических барьеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Перельман А. И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. С. 528.
- 2 Беляев А. В. // Журнал структурной химии. 2003. № 1. С. 39–47.
- 3 Zereini F., Skerstupp B., Rankenburg K., Dirksen F., Beyer J.-M., Claus T., Urban H. // *J. Soils & Sediments*. 2001. Vol. 1. P. 44–49.
- 4 Zereini F., Alt F. *Palladium Emissions in the Environment: Analytical Methods, Environmental Assessment and Health Effects*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. P. 639.
- 5 Moldovan M. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. Vol. 388. P. 537–540.
- 6 Ek K. H., Morrison G. M., Rauch S. // *Science of the Total Environment*. 2004. Vol. 334–335. P. 21–38.
- 7 Iavicoli I., Bocca B., Carelli G., Caroli S., Caimi S., Alimonti A., Fontana L. // *Occupational and Environmental Health*. 2007. Vol. 81. P. 109–114.
- 8 Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R. // *Science of the Total Environment*. 2004. Vol. 318. P. 1–43.
- 9 Balcerzak M. // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2011. Vol. 41. P. 214–235.
- 10 Bencs L., Ravindra K., Van Grieken R. // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2003. Vol. 58. P. 1723–1755.
- 11 Niskavaara H., Kontas E., Reimann C. // *GEEA*. 2004. Vol. 4. P. 143–159.
- 12 Alsenz H., Zereini F., Wiseman C. L. S., Püttmann W. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. Vol. 395. P. 1919–1927.
- 13 Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Sanchez A., Canals A. // *Talanta*. 2008. Vol. 77. P. 889–896.
- 14 Paliulionyte V., Meisel T., Ramminger P. // *Geostandards and geoanalytical research*. 2006. Vol. 30. P. 87–96.
- 15 Meisel T., Moser J. // *Geostandards and Geoanalytical research*. 2004. Vol. 28. P. 233–250.
- 16 Meisel T., Moser J., Fellner N., Wegscheider W., Schoenberg R. // *Analyst*. 2001. Vol. 126. P. 322–328.
- 17 Qi L., Zhou M.-fu, Wang C. Y. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. Vol. 19. P. 1335–1339.
- 18 Qi L., Gao J., Huang X., Hu J., Zhou M.-fu, Zhong H. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. Vol. 26. P. 1900–1904.
- 19 Козьменко О. А., Палесский С. В., Николаева И. В., Томас В. Г., Аношин Г. Н. // *Аналитика и контроль*. 2011. № 4. С. 378–385.
- 20 Jarvis I., Totland M. M., Jarvis K. E. // *Chem. Geol.* 1997. Vol. 143. P. 27–42.
- 21 Bosch Ojeda C., Rojas S., Cano Pavon J. M., Garcia de Torres A. // *Anal. Chim. Acta*. 2003. Vol. 494. P. 97–103.
- 22 Boch K., Schuster M., Risse G., Schwarzer M. // *Anal. Chim. Acta*. 2002. Vol. 459. P. 257–265.
- 23 Niemelä M., Huttunen S. V., Gornostayev S. S., Perämäki P. // *Microchim. Acta*. 2009. Vol. 166. P. 255–260.
- 24 Pearson D. G., Woodland S. J. // *Chem. Geol.* 2000. Vol. 165. P. 87–107.
- 25 Lesniewska B. A., Godlewska-Zyskiewicz B., Bocca B., Caimi S., Caroli S., Hulanicki A. // *Science of the Total Environment*. 2004. Vol. 321. P. 93–104.
- 26 Моходоева О. Б., Мясоедова Г. В., Кубракова И. В. // *Журн. аналит. химии*. 2007. № 7. С. 679–695.
- 27 Brezicka M., Baranowska I. // *Spectrochim. Acta. Part B*. 2001. Vol. 56. P. 2513–2520.
- 28 Hann S., Koellensperger G., Kanitsar K., Stingeder G. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. Vol. 16. P. 1057–1063.
- 29 Müller M., Heumann K. G. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 368. P. 109–115.
- 30 Gozalez Garcia M. M., Sanchez Rojas F., Bosch Ojeda C., Garcia de Torres A., Cano Pavon J. M. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. Vol. 375. P. 1229–1233.
- 31 Farago M. E., Parsons P. J. // *Analyst*. 1982. Vol. 107. P. 1218–1228.
- 32 Юделевич И. Г., Старцева Е. А. *Атомно-абсорбционное определение благородных металлов*. Новосибирск: Наука, 1981. С. 159.
- 33 Ely J. C., Neal C. R., O'Neill J. A., Jain J. C. // *Chem. Geol.* 1999. Vol. 157. P. 219–234.
- 34 Meisel T., Fellner N., Moser J. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18. P. 720–726.
- 35 Кубракова И. В., Варшал Г. М., Седых Э. М., Мясоедова Г. В., Антокольская И. И., Шемарькина Т. П. // *Журн. аналит. химии*. 1983. № 12. С. 2205–2209.
- 36 Кубракова И. В., Варшал Г. М., Кудинова Т. Ф. // *Журн. аналит. химии*. 1987. № 1. С. 126–131.
- 37 Асавин А. М., Кубракова И. В., Мельников М. Е., Тютюник О. А., Чесалова Е. И. // *Геохимия*. 2010. № 5. С. 451–474.
- 38 Tyutyunnik O. A., Chkhetija D. N., Getsina M. L., Badulina N. V., Galuzinskaya A. Kh., Levitan M. A., Kubrakova I. V. // *Eur. J. Analyt. Chem.* 2008. Vol. 3. P. 91–112.
- 39 Jankowski K., Jackowska A., Jukasiak P. // *Anal. Chim. Acta*. 2005. Vol. 540. P. 197–205.
- 40 Medved J., Bujdoš M., Matus P., Kubova J. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. Vol. 379. P. 60–65.
- 41 Дальнова О. А., Ширяева О. А., Карпов Ю. А., Алексеева Т. Ю., Ширяев А. А., Филагова Д. Г. // *Завод лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. № 8. С. 18–22.
- 42 Spivakov B. Ya., Malofeeva G. I., Petrukhin O. M. // *Anal. Sci.* 2006. Vol. 22. P. 503–519.
- 43 Liu P., Pu Q., Hu Z., Su Z. // *Analyst*. 2000. Vol. 125. P. 1205–1209.
- 44 Kovachev N., Sanchez A., Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Canals A. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2011. Vol. 92. P. 1106–1119.

- 45 Boch K., Schuster M., Risse G., Schwarzer M. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. Vol. 459. P. 257–265.
- 46 Limbeck A., Rudolph E., Hann S., Koellensperger G., Stingeder G., Rendl J. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. Vol. 19. P. 1474–1478.
- 47 Limbeck A., Rendl J., Puxbaum H. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18. P. 161–165.
- 48 Schuster M., Schwarzer M. // *Anal. Chim. Acta.* 1996. Vol. 328. P. 1–11.
- 49 Benkhedda K., Dimitrova B., Infante H. G., Ivanova E., Adams F. C. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. Vol. 18. P. 1019–1025.
- 50 Моходоева О. Б., Никулин А. В., Мясоедова Г. В., Кубракова И. В. // *Журн. Аналит. Хим.* 2012. № 6. С. 589–594.
- 51 Suominen M., Kontas E., Niskavaara H. // *Geostandards and geoanalytical research.* 2004. Vol. 28. P. 131–136.
- 52 Juvonen M.-R., Bartha A., Lakomaa T. M., Soikkeli L. A., Bertalan E., Kallio E. I., Ballok M. // *Geostandards and Geoanalytical Research.* 2004. Vol. 28. P. 123–130.
- 53 Savard D., Barnes S.-J., Meisel T. // *Geostandards and Geoanalytical Research.* 2010. Vol. 34. P. 281–291.
- 54 Gros M., Lorand J.-P., Luguët A. // *Chem. Geol.* 2002. Vol. 185. P. 179–190.
- 55 Li Z., Feng Y. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2006. Vol. 21. P. 90–93.
- 56 Patel K. S., Sharma P. C., Hoffman P. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 367. P. 738–741.
- 57 Qi L., Gao J., Huang X., Hu J., Zhou M.-fu, Zhong H. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. Vol. 26. P. 1900–1904.
- 58 Палесский С. В., Николаева И. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. // *Журн. аналит. химии.* 2009. № 6. С. 287–291.
- 59 Shamsipur M., Ramezani M., Sadeghi M. // *Microchim. Acta.* 2009. Vol. 166. P. 235–242.
- 60 Djingova R., Heidenreich H., Kovacheva P., Markert B. // *Anal. Chim. Acta.* 2003. Vol. 489. P. 245–251.
- 61 Whitely J. D. Autocatalyst-Derived Platinum Group Elements in the Roadside Environment-Occurrence, Mobility and Fate: Ph. D. thesis. Murdoch University, 2004. 250 p.
- 62 Кубракова И. В., Варшал Г. М., Погребняк Ю. Ф., Кудинова Т.Ф. // *Химический анализ морских осадков: сб. науч. ст. Москва, 1988. С. 104–119.*
- 63 Sassani D. C., Shock E. L. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1998. Vol. 62. P. 2643–2671.
- 64 Wood S. A., Mountain B. W., Pan P. // *Can. Mineralogist.* 1992. Vol. 30. P. 955–982.
- 65 Аналитическая химия металлов платиновой группы / под ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшал, В. М. Иванова. М.: Едиториал УРСС, 2003. С. 592.
- 66 Van Middlesworth J. M., Wood S. A. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1999. Vol. 63. P. 1751–1765.
- 67 Gammons C. H. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1995. Vol. 59. P. 1655–1667.
- 68 Halbach P., Kriete C., Prause B., Puteanus D. // *Chem. Geol.* 1989. Vol. 76. P. 95–106.
- 69 Gammons C. H. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1996. Vol. 60. P. 1683–1694.
- 70 Wood S. A. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1991. Vol. 55. P. 1759–1767.
- 71 Morel F. M. M., Milligan A. J., Saito M. A. // In: *Treatise on Geochemistry* / H. D. Holland, K. K. Turekian (Eds.). Elsevier Ltd., 2003. P. 113–114.
- 72 Wood S. A. // *Can. Mineralogist.* 1990. Vol. 28. P. 665–673.
- 73 Кубракова И. В., Фортыхин А. В., Лобов С. Г., Кошечева И. Я., Тютюнник О. А., Мироненко М. В. // *Геохимия.* 2011. № 11. С. 1138–1152.
- 74 Takahashi Y., Minai Y., Ambe Sh., Makide Y., Ambe F. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1999. Vol. 63. P. 815–836.
- 75 Кошечева И. Я., Тютюнник О. А., Чхетия Д. Н., Кригман Л. В., Кубракова И. В. Роль природных органических веществ в транспорте платины и палладия органоминеральными коллоидами // *Всерос. ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии: сб. науч. ст. Москва, 2012. С. 74.*
- 76 Turner A. // *Marine Chem.* 2007. Vol. 103. P. 103–111.