

Е.П. ЯНИН

**ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ
(ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ)**

Москва – 2021

Е.П. ЯНИН

**ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ
В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ
(ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ)**

Москва – 2021

УДК 550.4
ББК 26.30
Я 62

Янин Е.П. Платиновые металлы в окружающей среде (эколого-геохимические аспекты). – М.: НП «АРСО», 2021. – 232 с.

В книге рассмотрены взгляды академика В.И. Вернадского на минералогию и геохимию металлов платиновой группы и показана роль ученого в организации научно-прикладных работ по их изучению. Изложены основные положения его учения о геохимической роли живого вещества, биогенной миграции химических элементов, о деятельности человека, изменяющей геохимическую историю всех химических элементов, включая платиновые металлы. Выполнены анализ, систематизация и обобщение данных о распространенности платиноидов в природе, их минерально-сырьевой базе, основных свойствах, практическом применении, производстве, биологической роли и токсичности. Дана оценка техногенных источников поступления в окружающую среду и рассмотрены особенности распределения и поведения платиновых металлов в придорожных ландшафтах, водных системах, локальных, региональных и глобальных геохимических потоках.

Табл. 93; рис. 12; список лит. – 468 назв.

Рецензенты:

доктор медицинских наук, профессор Б.А. Ревич,
кандидат технических наук Ю.Г. Таций,
доктор географических наук В.С. Хомич

ISBN 978-5-906731-88-3

© Янин Е.П., 2021

По мере роста цивилизации и повышения культуры геохимическое значение человечества повышается. Оно охватывает все химические элементы, даже такие, которых организмы не касались или влияние которых на геохимическую их историю нам неизвестно.

В.И. Вернадский, 1918 г.

ВВЕДЕНИЕ

В книге рассматриваются взгляды академика В.И. Вернадского, касающиеся минералогии и геохимии металлов платиновой группы, а также рассказывается о роли нашего выдающегося соотечественника в организации в России работ по научному и прикладному изучению МПГ, в свое время оказавшей значительное влияние на деятельность различных организаций и специалистов в этой области. Особое внимание уделяется основным положениям его учения о геохимической роли живого вещества и биогенной миграции химических элементов, являющихся методической основой изучения распределения и миграции последних в биосфере. Именно Вернадский показал, что человек своей практической деятельностью, представляющей собой новую геологическую силу небывалой мощности, изменяет геохимическую историю всех металлов, постепенно втягивает все химические элементы, известные в биосфере, в круг своего влияния, нарушает их естественные геохимические циклы и в существенной мере определяет особенности их поведения в окружающей среде.

С этой точки зрения особенно ярким примером являются металлы платиновой группы (платиноиды, платиновые металлы, МПГ), которые отличаются ультрамалыми концентрациями в земной коре и чрезвычайно низкими природными (фоновыми) содержаниями в различных природных компонентах (горных породах, почвах, атмосфере, природных водах, биологических объектах и др.). Это приводит к тому, что даже незначительная (в абсолютных массах) техногенная эмиссия платиноидов обуславливает формирование в биосфере их интенсивных и нередко значительных по размерам геохимических аномалий. Действительно, в последние 30–35 лет платиноиды стали типичными поллютантами окружающей среды во многих регионах мира. Это определяет необходимость изучения распространенности МПГ в природе, их техногенных источников, особенностей поведе-

ния в окружающей среде, биологической роли и экологической значимости.

В отечественной литературе обобщающие работы, посвященные изучению распределения металлов платиновой группы в окружающей среде в связи с техногенными факторами, практически отсутствуют. В предлагаемой книге на основе идей и воззрений В.И. Вернадского о биогенной миграции химических элементов и о деятельности человека, изменяющей геохимическую историю всех химических элементов, включая платиновые металлы, предпринята попытка хоть как-то восполнить данный пробел. В ней систематизированы и обобщены доступные автору данные о распространенности платиноидов в природе, их месторождениях и минерально-сырьевой базе, об основных свойствах, практическом применении, производстве и потреблении платиновых металлов, дается оценка основных техногенных источников их поступления в окружающую среду, анализируется распределение платиновых металлов в придорожных ландшафтах (атмосферном воздухе, снежном покрове, дорожной пыли, почвах, растениях), в различных компонентах водных систем, приводятся сведения о биологической роли и токсичности МПГ, а также рассматривается участие платиновых металлов в локальных, региональных и глобальных геохимических потоках. Основные результаты анализа, систематизации и обобщения указанных данных еще раз убедительно подтверждают гениальное положение Вернадского о грандиозной роли живого вещества и человечества как его составной части в истории всех химических элементов в современной биосфере.

Автор признателен рецензентам за ряд уточнений и ценных замечаний.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы Группы «Научное наследие В.И. Вернадского и его школы» Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (№ 0137-2019-0005) «Исследование неопубликованного творческого наследия академиков В.И. Вернадского и А.П. Виноградова в свете актуальных задач геологии и геохимии».¹

¹ В используемых ниже цитатах и архивных материалах авторские подчеркивания выделены курсивом, части недописанных и сокращенных слов приведены в квадратных скобках, пропуск текста обозначен как <...>. Пропущенные слова и слова, введенные автором этих строк для лучшего понимания смысла, заключены в угловые скобки.

1. В.И. ВЕРНАДСКИЙ О МЕТАЛЛАХ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Генезис, распространенность, особенности концентрирования и поведения в земной коре и биосфере металлов платиновой группы («группы платино-осмиевых элементов»²), состав и кристаллографические особенности их минералов, изменение и разрушение последних в ходе гипергенных процессов, основные типы месторождений (коренных и россыпных) платиноидов, районы и закономерности их размещения чрезвычайно интересовали В.И. Вернадского, начиная с его первых лекций в Московском университете (начало 1890-х гг.) и практически до конца 1930-х гг.³ Этим вопросам он, в частности, посвятил немало страниц в «Лекциях описательной минералогии», в «Минералогии» и особенно в «Опыте описательной минералогии»⁴ и «Истории минералов земной коры» [22–25, 34], в которых максимально полно систематизировал и обобщил имеющийся в то время фактический материал по минералогии, кристаллографии, физическим свойствам, химии и геохимии «элементов платинового ряда» и их минералов, а также по истории их изучения. В своих работах Вернадский также отметил, что несмотря на огромную техническую важность металлов платиновой группы, минералы их известны крайне недостаточно, а свойства и особенности распределения платиноидов в биосфере все еще изучены очень слабо, что во многом объясняется, по его мнению, отсутствием точных и надежных методов химического анализа⁵.

² «Это вообще группа простых химических тел, геохимическая история которых является для нас загадочной» [47, с. 121].

³ В дневниках Вернадского часто встречаются записи о платине и других металлах ее группы, например, в мае-июне 1924 г. (во время его работы в Национальной библиотеке Франции и других библиотеках Парижа), в февралемарте 1932 г. Одна из последних записей относится к 11 марта 1939 г.: «Удивительная рассеянная платина из Норильска» [48, с. 47].

⁴ Из письма А.Е. Ферсману (1 декабря 1907 г.): «Очень хорошо работаю – теперь главным образом в связи с платиновыми и осмийрутениевыми минералами. Учусь и химии этих тел» [156, с. 10].

⁵ Определение МПГ в компонентах окружающей среды и сейчас является сложной задачей, прежде всего, из-за: а) очень низких уровней их содержания, с чем связана необходимость отделения и концентрирования металлов для обеспечения правильности результатов анализа, б) трудности с разложением исследуемых образцов, в) сложного состава основы пробы, г) отсутствия адек-

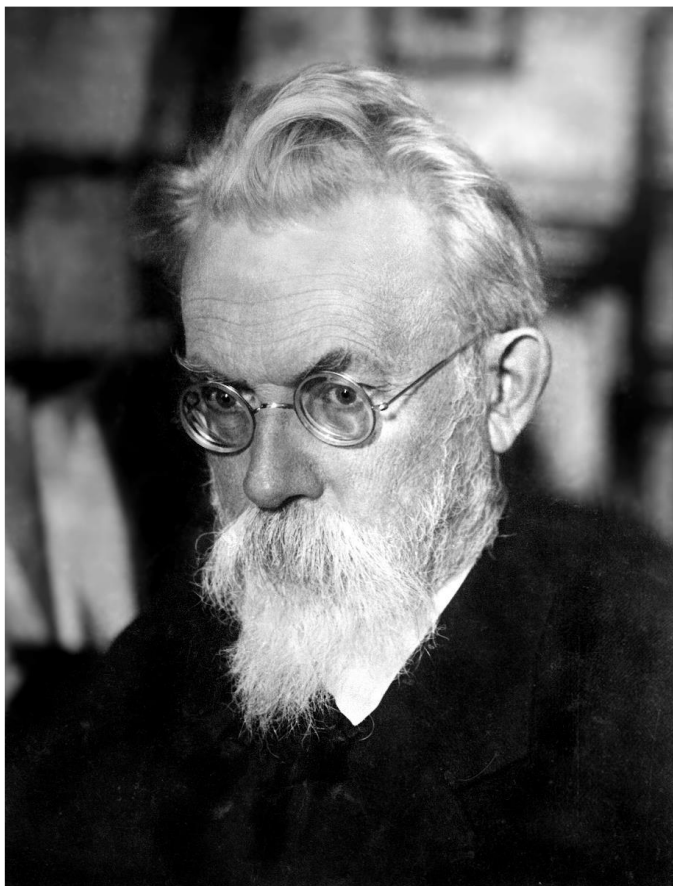
1.1. Работы В.И. Вернадского по минералогии и геохимии металлов платиновой группы

Металлы платиновой группы Вернадский относит к глубинным самородным элементам, которые выделяются в свободное состояние в глубоких зонах земной коры и очень устойчивы во всех земных оболочках [34]. В своей геохимической классификации химических элементов он включил МПГ во вторую группу – группу инертных в земной коре элементов [35]. В зоне гипергенеза, по мнению Вернадского, главное изменение платины сводится к ее истиранию. Тем не менее, подчеркивает он, этот процесс отчасти связан и с уносом железа [24]. В поверхностных земных слоях образуются кислородные соединения палладия. Кроме того, для палладия и для платины существуют изменения, перекристаллизации, в связи с новыми термодинамическими условиями существования минералов в биосфере. Однако эти местные химические реакции, отмечает Вернадский, не меняют общего характера этой группы элементов – ее земной химической инертности [35].

Таким образом, самородное состояние – наиболее характерная и обычная форма нахождения платиноидов в природе [24, 34]. «Причина такого выделения в земной коре свободных химических элементов нам неясна. Она, несомненно, тесно связана не только с особыми условиями, какими обставлены химические реакции земной коры, но и вызвана химическими свойствами самих элементов, а м[ожет] б[ыть], даже общими свойствами твердого вещества. Оставив в стороне новые инертные газы, все же и такие химические элементы, как *иридий, осмий, платина, родий, палладий, рутений*, многочисленные соединения которых изготовлены в лабораториях, почти не дают химических соединений при тех условиях, какие господствуют в земной коре. Для них известно всего три соединения, одно из которых представляет огромную минералогическую редкость: очень важные для Pt и Pd: сперрилит (формула растворителя – $PtAs_2$) и палладит (окись палладия) и крайне редкий – лаурит $(Ru, Os)S_2$. Для родия и иридия соединения сомнительны (ирит), хотя в лаборатории мы получаем их очень легко. Очевидно, химические свойства этих элементов не позволяют им давать соединения при тех формах и том характере энер-

ватных стандартных образцов состава для многих компонентов окружающей среды, что затрудняет контроль правильности анализа [86].

гии, которые господствуют в земной коре. Для этих элементов свободное состояние является наиболее устойчивым» [23, с. 127–128].



*Владимир Иванович Вернадский
(12 марта 1863–6 января 1945).*

Вернадский предлагает различать две основные группы минералов МПГ: 1) платино-палладиевые и 2) осмиево-рутениевые [24, 34]⁶. Иридий и родий входят в обе группы минералов. Обычно, когда эти металлы выделяются вместе, они дают обособленные платино-палладиевые и осмиево-рутениевые минералы, которые нередко образуют закономерные сростания. Для осмиево-рутениевых минералов гораздо более резко выражена способность давать металлические определенные соединения в пределах этой группы элементов, чем для платино-палладиевых. Химически чистые или почти чистые разно-

сти платиновых металлов являются большой редкостью, и состав их обычно выражается в форме сложных сплавов. Природные сплавы «самородной платины» и самородных платиновых металлов представлены следующими основными минералами [34]: платина (до 100% Pt), ферроплатина (77–81% Pt, 14–0% Fe) и ее разности (α -, β -) с примесью иридия (до 2,5%) или меди (до 5,5%), поликсен – более бедная железом платина (80–92% Pt, 6–10% Fe) и его разности с примесью иридия (до 2,5%) или меди (до 3%), палладистые поликсены (от 0,1 до 21% Pd), родистые поликсены (до 4,6%), иридистые поликсены (83–86% Pt, до 7–9% Ir, 2,1–2,2% Cu, 2,7–2,9% Fe, следы родия), иридистая платина, самородный иридий (аваит, 19,6% Pt, 76,8% Ir, присутствуют Fe и Cu), иридистая платина (55–58% Pt, 28–29% Ir, 4–7% Rh, 0,55% Pd, присутствует Fe), палладий («наблюдаемый почти в

⁶ Вернадский нередко использует также словосочетания «минералы платинового ряда» и «минералы осмиево-рутениевого ряда» [23, 24].

чистом состоянии»). Кроме того, как полагает Вернадский, в минералах платины также присутствуют в небольших количествах Тl, Со, Мп, Рb, Аu, Нg [34]⁷. Обычно платина встречается в виде сростков кристаллов, самородков. Кроме того, платина разных месторождений отлична по своему составу, «разные месторождения дают разные природные сплавы платины».

Рассуждая о технических методах переработки «сырой платиновой руды», Вернадский отмечает, что с этой точки зрения состояние наших знаний чрезвычайно недостаточно. «До сих пор неясно, какие минералы, содержащие платиновые металлы, составляют сырую платиновую руду. Их, по крайней мере, 24. Они могут быть разделены на несколько групп, причем большинство членов этих групп едва только начинает изучаться» [27, с. 90].

Платиновая руда («сырая платина»), согласно Вернадскому, представляет собой смесь по крайней мере следующих минералов [27]:

I. Группа самородной платины:

1-я подгруппа (платиновая): 1) α -ферроплатина, 2) β -ферроплатина, 3) α -поликсен, 4) β -поликсен, 5) платина;

2-я подгруппа (иридиевая): 6) иридиевая платина, 7) иридий;

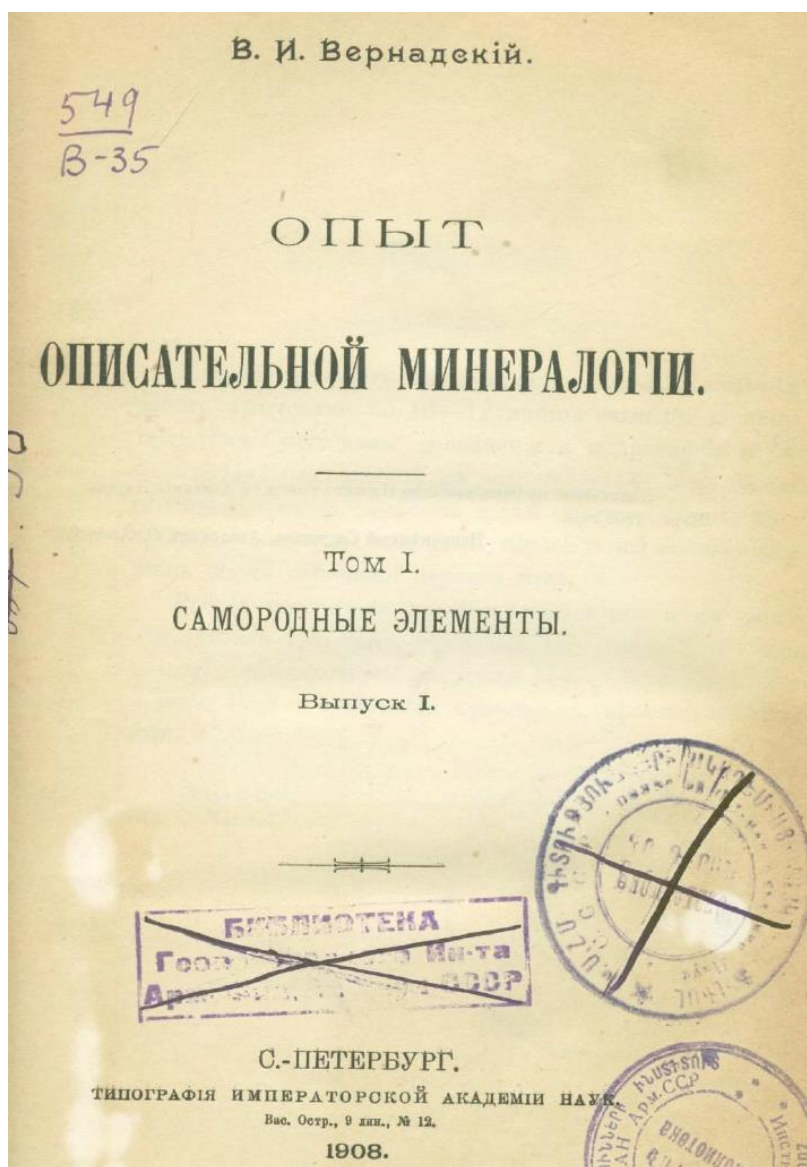
3-я подгруппа (палладиевая): 8) α -палладистая платина, 9) β -палладистая платина, 10) γ -палладистая платина, 11) палладий, 12) аллопалладий.

II. Группа осмия-рутения: 13) сысеркит, 14) невьянскит, 15) рутениевый невьянскит, 16) родиевый невьянскит, 17) платиновый невьянскит, 18) осмит.

⁷ В лекция по геохимии, прочитанных в Академии наук в Петрограде в 1921 г., Вернадский укажет, что «надо обратить внимание на платиновую группу элементов. Сейчас у нас как раз происходит работа в Платиновом институте, связанном с Академией наук, над элементами платиновых руд. В его работе необходимо обратить внимание на посторонние элементы, особенно в более тяжелых по удельному весу частях руд. К сожалению, в обычных работах над природными соединениями платиновых и осмиевых минералов обычно упускают химические элементы, которые являются их природными спутниками в этих рудах, такие, например, как никель, таллий, свинец и т. п. Очень возможно, что неясность в химических реакциях зависит как раз от примеси упускаемых известных химических элементов. Но может быть и иное – усложнение, связанное с нахождением новых элементов. Перед нами сейчас стоит для этой группы элементов задача, очень схожая с той, которая так блестяще была решена в области редких земель» [47, с. 47].

Ш. Группа золота: 19) порпечит, 20) родит, 21) иридитное золото, 22) платинистое золото.

IV. Группа сернистых и мышьяковистых соединений: 23) лаурит, 24) сперилит.



Титульный лист книги В.И. Вернадского «Опыт описательной минералогии», 1908 г.

В разных платиновых рудах преобладают те или иные из указанных минералов, поэтому, подчеркивает Вернадский, название «сырая платина» является чрезвычайно мало определенным. В технике, продолжает он, обычно различают три разных типа руд: 1) с преобладанием минералов группы платины – собственно сырая платина, 2) с преобладанием минералов группы осмия-рутения – осмистый иридий, 3) с преобладанием минералов группы золота – палладистое золото. В любом случае во всех этих типах руд присутствует смесь минералов платиновых элементов. Вер-

надский считает, что указанные выше 24 минерала полностью не охватывают всех возможных случаев платиновых минералов, присутствующих в платиновых рудах, необходимы дальнейшие исследования в этом направлении [27].

Несмотря на то что самородное состояние является наиболее характерной формой нахождения платины, палладия, родия, иридия, тем не менее значительная часть их, по-видимому, находится в рассеянном состоянии [34]. В небольшом количестве они наблюдаются в

изверженных (в бóльших количествах в основных породах), содержатся в гидротермальных рудах и в выделениях медного колчедана. В этих рассеяниях платина и платиновые металлы, отмечает Вернадский, находятся иногда в форме соединений – самородных металлов и сперрилита (арсенид платины $PtAs_2$), но едва ли эти тела захватывают в этом их нахождении всю массу их атомов. Атомы должны быть рассеяны, существовать отдельно друг от друга [34]. Рассеянная платина обнаруживается в блеклых рудах, сидеритах, железных шапках, известняках, цинковых обманках, глинах и т. д., в ряде минеральных образований биосферы и верхней части метаморфической оболочки, выделившихся из водных растворов или собранных благодаря химическому и механическому концентрированию остатков разрушенных пород (отсюда, пишет Вернадский, мы имеем переходы платины в россыпи). Палладий широко распространен в селенистых и, может быть, сернистых минералах серебра и золота. Вернадский также указывает, что такие рассеяния платиновых металлов обычно не принимаются во внимание, а учитываются лишь те их количества, которые находятся в виде минералов. В то же время, полагает он, количество атомов в рассеянном состоянии может быть одного порядка, а, возможно, и превышает их количество, находящееся в самородном состоянии и «в концентрациях».

Для платиновых металлов и особенно для самородной платины имеются два основных типа «нахождений» (месторождений): 1) выделение из водных, преимущественно горячих, и пневматолитических растворов всегда в связи с изверженными породами и 2) выпадение в изверженных породах («магматические выпадения») [24, 34]. К первому типу относятся жильные месторождения платины и скопления ее в «наружной пленке земной коры» (в «области выветривания земной коры»), например, выделения платины в кварцевых жилах (Антиохия, Южная Америка). Не исключено, полагает Вернадский, что выделения из растворов связаны с циркуляцией коллоидальных форм («коллоидных выделений») платины или распадением таких соединений, как сперрилит, который несомненно выделяется в природе из водных растворов, богатых сероводородом. Эти месторождения очень мало изучены, так как они редко дают значительные концентрации платины, хотя, по мнению Вернадского, являются перспективными (например, месторождения в Южной Африке). Гораздо важнее выделения платины в изверженных породах, причем практическое значение имеют не первичные выделения платины, а ее обо-

гащения в разрушенных частях платиноносных пород – россыпи платины [34]. Наибольшие количества платины концентрируются в очень основных породах; в связи с ними находятся и имеющие практическое значение ее месторождения (концентрации) 1) в батолитах основных пород – дунитах, оливиновых диалогитах, габбро (уральский тип), 2) в интрузивных штоках и дайках пироксеновых перидотитов и 3) в эффузивных породах перидотитовой (пикриты) и габбровой магмы (диабазы и др.). Платина связана также с кислыми породами – она присутствует в их контактах и гидротермальных выделениях, что видно по выделению ее и осмистого иридия в пегматитовых фациях гранитных пород.

В результате разрушения «коренных месторождений платины образуются россыпи, откуда почти исключительно добываются как платина, так и все другие элементы платинового ряда» [24, с. 224]. Платиновые минералы способны образовывать элювиальные и аллювиальные россыпи, причем основная масса россыпной платины находится в древних россыпях (в древнем аллювии, залегающим по долинам современных рек; из древнего аллювия платина попадает и в современный аллювий). Наиболее важные и наиболее богатые месторождения этого рода на земном шаре, подчеркивает Вернадский, сосредоточены вдоль Уральского хребта⁸ (особенно в пределах известной области платиновых россыпей по р. Ис)⁹. Из них, сообщает Вернадский, добывалось (в то время) более 90% мировой платины, а такая концентрация платиновых россыпей, как уральские, является,

⁸ На Урале первые сведения о находке платины и осмистого иридия как спутников золота в россыпях Верх-Исетского округа (Верх-Нейвинская дача) появились в 1819 г. Несколько лет спустя, в 1822 г., ее обнаружили в дачах Невьянского и Билимбаевского заводов, а в 1823 г. в Миасских золотых россыпях. Первая, собственно платиновая россыпь открыта в 1824 г. по р. Орулихе, левому притоку р. Баранчи к северу от Нижнего Тагила. В том же году установлены платиновые россыпи по притокам р. Ис и Тура. В 1825 г. уникальные по богатству платиновые россыпи были обнаружены по Сухому Висисму и другим рекам в 50 км к западу от Нижнего Тагила. В конечном счете на Урале появились целые платинодобывающие районы, наибольшую известность среди которых получили Качканарско-Исовской, Кытлымский и Павдинский. В это время ежегодная добыча платины из россыпей достигала 2–3 т.

⁹ В геологическом и минералогическом отношении месторождения платины Исовского и Нижне-Тагильского районов на Урале детально описаны в капитальной работе Н.К. Высоцкого [56, 57]. В ней же приводятся многочисленные данные о химическом составе самородков платины и горных пород.

подчеркивает он, чрезвычайно редким случаем в истории биосферы. Кроме платиновых россыпей, где платина преобладает над другими металлами, она чрезвычайно часто является спутником золота в золотоносных россыпях. Вернадский предполагает, что главная часть мирового запаса платины сосредоточена в россыпях именно этого типа [24]. Россыпи платины с течением времени дают платиновые осадочные породы или ископаемые россыпи, добыча из которых платины является более трудной, чем из рыхлых пород [34]. Он также справедливо указывает, что со временем придется перейти к разработке коренных месторождений платины, что сейчас затруднено, поскольку неясны законы ее концентраций в массивных породах [34].

Минералы осмиево-рутениевой группы (сысерскит, невьянскит, родиевый невьянскит, рутениевый невьянскит, осмит, платиновый невьянскит), подчеркивает Вернадский, изучены еще более недостаточно, нежели природная платина [34]. И по физическому характеру, и по химической структуре тела, богатые осмием и рутением, резко отличаются от самородной платины, с которой они находятся в сростаниях и в одних и тех же россыпях. С химической точки зрения эти минералы отличаются от самородной платины преобладанием осмия, отчасти рутения. В составе этих тел, указывает Вернадский, наибольшее значение имеют Ir, Os, Ru, Rh, часто наблюдаются Fe и Cu, реже Pt, Pd, Pb; возможно присутствие Ag; Au, по-видимому, происходит от механической подмеси самородного золота. Вернадский – на основе просмотров порошков природного осмистого иридия – указывает на чрезвычайно неоднородность относящихся сюда соединений [24] (табл. 1).

Таблица 1. Содержание химических элементов в различных минералах, % [34]

Минерал	Ir	Rh	Pt	Ru	Os	Cu	Fe	Pd
Невьянскит	46,8– 77,2	0,5– 7,7	0,1– 3,1	0–0,5	21,0–49,3	0–0,9	0–1,4	0–сл.
Рутениевый невьянскит	35,3– 57,8	0–5,7	0–0,6	4,7– 8,5	33,5–54,5	0–0,8	сл.–1,5	–
Родиевый невьянскит	70,0– 70,4	11,3– 17,2	–	–	17,2–17,3	0–сл.	–	–
Платиновый невьянскит	55,2	1,5	10,1	5,9	27,3	сл.	сл.	сл.
Сысерскит	17,0	4,5	0,2	8,9	67,9	0,03	0,02	–

Примечание. Все анализы относятся к порошкам минералов из россыпей, отделенных от самородного золота и платины частью отборкой, частью действием царской водки, в которой зерна осмистого иридия нерастворимы или почти нерастворимы.

Рутений в природе, отмечает Вернадский, никогда не встречается в одних минералах с платиной и палладием, очень редко в них наблюдается и осмий; осмиево-рутеновые минералы, считает он, образуются при одинаковых условиях с природной платиной, иногда даже выделяются совместно с платино-палладиевыми телами [24]. В этих минералах присутствуют соединения Os, Ru, Ir и Rh, но характер химической связи в них неясен – возможно, продолжает Вернадский, мы имеем здесь определенные химические соединения – осмистые и рутенистые тела, аналогичные фосфористым и азотистым, что требует подтверждения, поэтому он, по традиции, рассматривает их как металлические сплавы. Сложность химического состава этих тел увеличивается еще благодаря тому, что они дают закономерные образования – сростки. Спутниками осмиево-рутениевых и платиновых минералов обычно являются иридий и иридистая платина. Осмистый иридий нередко встречается в самородках (в виде очень мелких зерен), а также, обычно вместе с самородной платиной, выделяется в основных массивных породах, в жилах, иногда является спутником золота в некоторых кварцевых жилах, но главная его масса находится в золотоносных и платиноносных россыпях [24, 34]. Химически чрезвычайно устойчивый осмистый иридий практически не меняется в земной коре; поскольку он тверже платины, то труднее истирается в россыпях.

В природе также известны соединения (естественные сплавы) палладия с золотом и родия с золотом [24, 34]. Изучены они очень слабо. Палладистое золото (порпепцит) в начале XIX в. добывалось в большом количестве и, например, послужило в Бразилии рудой для добычи золота. Оно встречается как в коренных месторождениях, так и в россыпях. Родит (самородное золото с большим содержанием родия) в природе обнаруживается чрезвычайно редко и очень слабо изучен. В природе, по-видимому, существует еще иридистое (Au, Ir) и платинистое (Au, Pt) золото.

Особо следует отметить, что Вернадский в своих исследованиях платиновых металлов практически всегда придерживался своего принципа – начинать изучение каждого явления с точного исторического анализа и оценки его значения для развития научного знания [208]. Так, например, в [24, §§ 119, 120] он дает краткий, но чрезвычайно информативный исторический очерк открытия, практического использования и изучения платины. Здесь же особо отметит, что «открытие самородной платины возбудило большое внимание, т[ак]

к[ак] оно колебало господствующую научную теорию благородных металлов. Оно нанесло удар одной из основных идей, связанных с получением золота, ибо золото, синтетически получить которое стремились алхимики, считалось в это время самым тяжелым металлом. Задача его получения сводилась более глубокими теоретиками к уплотнению материи. Казалось, она будет разрешена, если будет получен металл одинакового с золотом удельного веса. В более тяжелой, чем золото, но резко от него отличающейся, платине неожиданно нашелся металл, разбивавший все эти теоретические предположения. В старинной литературе второй половины XVIII века эти далекие нам интересы проходят красной нитью, выступают на первое место» [24, с. 242]. К историческим фактам и оценке значимости работ многих своих предшественников Вернадский постоянно обращается и в других своих трудах, в которых касается металлов платиновой группы.

1.2. Роль В.И. Вернадского в организации работ по изучению металлов платиновой группы

Академик Вернадский внес большой вклад в организацию в нашей стране работ по разностороннему изучению металлов платиновой группы, их минералов, руд, месторождений. Особенно активную деятельность в этом направлении он вел как председатель Комиссии по изучению естественных производительных сил России (КЕПС), организованной по его инициативе (при участии академиков А.П. Карпинского, Б.Б. Голицына, Н.С. Курнакова и Н.И. Андрусова) при Академии наук 4 февраля 1915 г.¹⁰ В этом же году в своем докладе в Петроградском обществе естествоиспытателей. Вернадский указал на необходимость развития в стране не только добывающей, но и перерабатывающей платиновой промышленности. Наша страна, отметил ученый, является монополистом сырой платины¹¹ в мире, од-

¹⁰ 11 октября 1915 г. под председательством Вернадского (являвшегося до этого председателем Временного бюро КЕПС) состоялось первое заседание КЕПС, на котором присутствовало 56 человек. Был избран руководящий орган Комиссии – Совет КЕПС. Тайным голосованием Вернадский (подавляющим числом голосов) был избран председателем Совета. В КЕПС «был представлен весь цвет русской науки» [135, с. 206].

¹¹ Перед Первой мировой войной платина добывалась в России (Урал), в Южной Америке (Колумбия и Бразилия), в Северной Америке (Канада и США), на островах Борнео и Тасмании. Платиновые руды поставлялись тогда

нако «мы ее изделия, из нашей же платины», ввозим из-за границы [26, с. 86]. Год спустя он еще раз обратит внимание на недопустимое состояние отечественной платиновой промышленности, когда платиновые руды поставляются на мировой рынок «почти исключительно Россией», а «обработка их производится почти только на Западе – в Англии, Франции и Германии». Из России вывозится подавляющая часть добываемой сырой руды, а в страну завозятся «платина и другие продукты обработки платиновых руд в готовом виде. Только небольшая часть платины добывается из русских платиновых руд в Рос-

на мировой рынок почти исключительно Россией, на долю которой приходилось 93–95% всей мировой добычи платиновых металлов, на долю Колумбии – 4–6%, на долю остальных стран около 1% [91]. Однако действительным хозяином платинового дела в России был иностранный, главным образом английский и французский, капитал (к 1913 г. 92% всех капиталов, вложенных в уральское платиновое дело, принадлежало иностранцам). Кроме того, в России не было крупных платиноочистительных (аффинажных) заводов, почти вся платина шла в сыром виде за границу, где иностранные аффинеры диктовали свои цены, руководствуясь простым принципом: купить русскую сырую платину дешевле, а продать очищенную (в том числе, в Россию) – дороже. Так, в период 1867–1913 гг. на Урале было добыто около 224 т платины, за которую, по приблизительному подсчету, Россия получила лишь 200 т золота. В начале XX в. в добычу и обработку уральской сырой платины были вложены значительные суммы немецким капиталом, а промышленность Германии, занимавшая первое место в Европе по использованию платиноидов, была связана с Россией договором о поставках платиновой руды [119]. Еще в 1910 г. при Горном департаменте Министерства торговли и промышленности было созвано совещание по вопросу об аффинаже сырой платины под председательством Н.С. Курнакова. Совещание разработало ряд мероприятий для того, чтобы русская платина очищалась в России, но по настоянию германского посла работа совещания была прекращена, как идущая в разрез с русско-германским договором, по которому Россия не могла запретить вывоз сырья. В 1913 г. срок русско-германского договора истек, и русское правительство издало 20 декабря 1913 г. закон (правда, весьма легко обходимый) о вывозных пошлинах на сырую платину. В 1914 г., когда началась мировая война, вывоз сырой платины за границу частным лицам был запрещен (по инициативе Академии наук [124]). В том же году была разрешена постройка большого частного аффинажного завода в Екатеринбурге. В 1915–1917 гг. аффинажный завод Николае-Павдинского акционерного общества был построен [91]. После Октябрьской революции все платиновые месторождения были признаны собственностью государства. Завод, тоже национализированный, был расширен, и вся добываемая на Урале платина аффинировалась там. Было предположено выпускать в чистом виде также и спутники платины, однако к 1925 г. удалось наладить только производство палладия и иридия [93].

сии» [27, с. 89]¹². Такое положение дел, считает Вернадский, в неправильно не только с хозяйственной точки зрения, но и с точки зрения интересов научного знания, роста научной мысли и научной работы в России. Он сформулирует программу срочного изучения руд металлов платиновой группы, которая сводится к следующим основным положениям [27].

Прежде всего, считает Вернадский, в России на очень высокий уровень должно быть поставлено изучение химии платиновых металлов. Однако, к сожалению, из-за своей редкости и ценности платиновая руда совершенно недоступна для изучения не только отдельным русским ученым, но и научным лабораториям и институтам. Кроме того, платиновые руды (наряду с платиной) содержат другие платиновые металлы – родий, иридий, осмий, рутений, палладий, которые обычно концентрируются в так называемых платиновых остатках, образующихся при переработке сырой платины и остающихся (совершенно бесплатно) у зарубежных переработчиков сырой платиновой руды. В то же время эти металлы уже находят практическое применение, которое в будущем еще более возрастет. Рыночная стоимость их всегда выше цены платины и постоянно возрастает. Это, пишет Вернадский, «самая дорогая часть и без того дорогой платиновой руды. Сохранение этих платиновых остатков в возможной мере в России, их разделение силами русских химиков и вывоз их из России за границу в обработанном виде должно являться задачей ближайшего государственной политики. Этим путем останется в культурном достоянии нашей страны весь тот научный опыт, который связан с решением технических задач, вызванных использованием платиновых металлов» [27, с. 89–90]. Он ставит задачу детального химического и минералогического изучения «платиновых остатков», которые бывают различного рода: 1) механические примеси отдельных минералов к самородной платине в россыпи, 2) такие же природные соединения, находившиеся в виде включений в самородках и зернах платины и выделенные из них при обработке царской водкой, 3) хи-

¹² В 1663 г. Юрий Крижанич, которого Вернадский называл талантливым неудачником и идейным человеком [45], предлагал русскому царю «накрепко установить, а ослушников наказывать, чтобы за рубеж не вывозилось никакого сырого материала <...>, а чтобы дома наши люди делали всякие изделия, сколько можно, и готовые вещи продавали за рубеж» [114, с. 401]. Много позже Д.И. Менделеев напишет: «Добывать только сырье, значит отказаться от сливок, довольствуясь снятым молоком, <...> добывать сырье может и дикарь» [129].

мические соединения платиновых металлов, полученные при химическом выделении платины в чистом виде. Вернадский отмечает, что изучение последней группы платиновых остатков представляет исключительно химический интерес, а изучение двух первых групп имеет (помимо химического) огромный минералогический интерес, а поскольку до сих пор неясно, какие минералы, содержащие платиновые металлы, составляют сырую платиновую руду, он ставит задачу детального изучения минерального состава платиновых руд и установления «всех возможных случаев платиновых минералов, заключающихся в платиновых рудах», с последующим исследованием их химического состава [27, с. 91]. На данный же момент, указывает Вернадский, большая часть из известных 24 минералов, содержащих в своем составе платиновые металлы и входящих в сырую платину, с химической точки зрения изучена чрезвычайно плохо. Он полагает, что общее количество разных платиновых минералов в россыпях должно превышать 30. Особое значение ученый отводит необходимости полного и точного выяснения числа и свойств тех минералов, которые в земной коре всегда встречаются совместно и определяют различные части одного и того же сложного химического процесса, появляясь или исчезая, меняясь в своем составе и количестве, в зависимости от условий параметров и компонентов данного химического равновесия. Необходимо также изучение кристаллографических свойств платиновых минералов и установление основных их констант, что потребует анализа «огромного количества зерен руды». Важное значение имеет установление всех металлов, которые являются спутниками элементов платиновой группы в их рудах, причем «наиболее простым способом решить этот вопрос <...> явится выделение всех морфологически различных составных частей платиновых руд – их минералов – и тщательное их минералогическое изучение с точным их химическим анализом, возможное лишь при просмотре больших количеств платиновых руд» [27, с. 93–94]. Вернадский ставит вопрос о необходимости организации геологических исследований, направленных на установление областей возможного нахождения платиновых руд (месторождений платины и других МПГ) в земной коре. Для этого, считает он, следует, прежде всего, выполнить тщательные («созмещенные») геологические, минералогические и химические исследования «сырой платины, для которой сейчас точно определяются геологические условия нахождения и дается валовый химический состав» [27, с. 94], т. е. осуществить указанный комплекс

исследований на известных месторождениях платины с детальным минералогическим изучением платиновых руд и выявлением приуроченности скоплений платиновых минералов к тем или иным типам горных пород. Вернадский также указывает на важность решения такой практической задачи, как «предварительная сортировка руды по минералам», поскольку подобная механическая классификация руд позволит более просто и легко, чем сложные химические манипуляции, отделить их части, обогащенные, например, родием.

Важным вопросом, требующим своего решения, по мнению Вернадского, является вопрос о форме нахождения в платиновых рудах осмия и особенно рутения, «ибо разрешение этого вопроса <...> во многом поможет нам выяснить всю геохимическую историю платиновых металлов» [27, с. 95]. В то же время, пишет он, история (геохимия) платиновых металлов в земной коре неизвестна даже в самых общих чертах. С одной стороны, отмечает Вернадский, является чрезвычайно характерным, что указанные выше 24 минерала (основные концентраторы платиновых металлов) нередко находятся совместно или по крайней мере совместно находятся все шесть химических элементов платиновой группы, т. е. мы имеем здесь такую же закономерную группу совместного нахождения элементов в земной коре, как, например, в группе редких земель, что, возможно, обусловлено сходством химических свойств этих элементов или связано с явлениями изоморфного смешения. С другой стороны, легко убедиться, что причина такого совместного нахождения должна быть иная, поскольку в природе эти платиновые элементы едва ли принадлежат к одинаковым изоморфным рядам. Так, «наиболее характерным явлением в геохимии этих элементов является то, что встречаясь все совместно в одних участках земной коры, образуя соединения одновременно во время одного и того же химического процесса, они разделяются на такие соединения, в которых никогда *рутений* не находится в одном соединении с *палладием*. <...> *Os-Ru* ряд тел всегда геохимически отделен от *Pt-Pd* ряда. В природе это выражается в том, что осмистый иридий иногда является преобладающей составной частью руды, а иногда таковой является платина» [27, с. 96]. Вернадский указывает на необходимость дальнейших исследований в этом направлении, причем русские химики должны получить в свое распоряжение достаточное количество как сырой платиновой руды, так и платиновых остатков. «Надо, чтобы при этом они обратили внимание на задачи минералогии и геохимии» платиновых элементов. «Помимо

чисто научного значения этих работ только этим путем мы сможем в дальнейшем искать в недрах нашей земли еще неизвестные нам скопления руд платиновых металлов» [27, с. 97].

В связи с огромной важностью добычи в России платины и поднятым в правительственных кругах вопросом о возможности монополизации платиновой промышленности в структуре КЕПС была создана специальная Подкомиссия по платине, председателем которой стал В.И. Вернадский¹³. К работе в ней он привлек многих известных ученых и специалистов (геологи, горные инженеры, минералоги, петрографы, геохимики, химики, технологи и др.). Например, в 1916 г. в ее состав входил 51 человек¹⁴ [147]. В мае 1916 г. на заседании Подкомиссии по платине обсуждались предложения В.И. Вернадского («Срочные задачи изучения руд редких металлов платиновой группы»), Н.С. Курнакова («К вопросу о русской платине») и Л.А. Чугаева¹⁵ («О мерах, которые необходимо принять для обеспечения рационального исследования платиновой руды в промышленном и научном отношениях»), на основании которых Совет КЕПС высказал пожелания, чтобы, во-первых, сырая платина или ее остатки не вывозились

¹³ Н.В. Федоренко сообщает, что Подкомиссия была организована по инициативе акад. В. И. Вернадского и председателя Военно-химического комитета при Русском физико-химическом обществе акад. Н.С. Курнакова [183].

¹⁴ Их имена украсят любое научное общество; многие из них оставили нам работы в области геологии, минералогии, химии и технологии платиновых металлов: И.И. Андреев, Э.Э. Анерт, О.О. Баклунд, К.И. Богданович, В.Н. Вебер, Н.К. Высоцкий, А.П. Герасимов, С.Ф. Жемчужный, Г.А. Забудский, Н.Д. Зелинский, П.А. Земятинский, Д.Л. Иванов, А.А. Иностранцев, В.Н. Ипатьев, А.П. Карпинский, Б.К. Карпов, В.И. Крыжановский, А.Н. Крылов, Н.С. Курнаков, В.В. Лебединский, Ф.Ю. Левинсон-Лессинг, В.Н. Липин, К.А. Ненадкевич, М.Ф. Норпе, А.П. Павлов, Н.И. Подкопаев, Н.Ф. Погребов, П.И. Преображенский, М.М. Пригоровский, Я.В. Самойлов, П.И. Степанов, И.П. Толмачев, А.Е. Ферсман, К.К. Фохт, Э.Х. Фрицман, В.Г. Хлопин, Л.А. Чугаев, Н.А. Шадлун, А.А. Яковкин, М.Э. Янишевский, Я.С. Эдельштейн и др.

¹⁵ Чугаев Лев Александрович (1873–1922) окончил естественное отделение физико-математического факультета Московского университета в 1895 г. в 1896–1904 гг. работал в Бактериологическом институте в Москве. В 1903 защитил магистерскую диссертацию, в которой описал открытый им в 1899 г. ксантогеновый метод получения непредельных малостойких углеводов из группы терпенов. В 1904–1908 гг. профессор Московского технического училища, с 1908 г. – зав. кафедрой неорганической химии Петербургского университета. В 1927 г. присуждена (посмертно) премия им. В.И. Ленина за прикладные работы по платине и благородным металлам. Подробнее см. [94].

за границу, во-вторых, создать в России государственное учреждение по изучению платины и платиновых остатков в связи с их переработкой [147]. Одновременно было принято решение о создании проекта переработки нескольких пудов платины или ее остатков с целью извлечения наиболее ценных металлов (особенно родия для термоэлементов) и с этим проектом войти в Особое Совецание по обороне Государства¹⁶.

18 декабря 1916 г. на заседании КЕПС Вернадский выступил с докладом «О государственной сети исследовательских институтов», в котором изложил программу создания в стране обширной сети научно-исследовательских институтов, одни из которых должны быть расположены в различных климатических зонах для комплексного, всестороннего изучения природы, другие, расположенные в уже существующих научных центрах, – сосредоточиваются на отдельных

¹⁶ На совещании по вопросу о русской платине, организованном Подкомиссией по платине 24 марта 1917 г., в ответ на запрос Особого Совецания по обороне государства было принято решение, что «аффинирование платины, а равно и получение химически чистых металлов платиновой группы и приготовление из них платиновых сплавов может и должно быть поставлено в России, так как в настоящее время работы в этом направлении уже производятся лабораториями профессора Л.А. Чугаева и академика Н.С. Курнакова и создан уже достаточный кадр опытных специалистов» [148, с. 14]. Это мнение от имени КЕПС было передано в Управление Главного уполномоченного по снабжению металлами. В 1918 г. Подкомиссия по платине была преобразована в Платиновый отдел КЕПС (председателем его стал Ф.Ю. Левинсон-Лессинг), главная цель которого заключалась в содействии мерам, могущим обеспечить Россию достаточными количествами платины и платиновых металлов и упрочить за Россией распоряжение этими металлами на мировом рынке [149]. На заседании этого отдела 30 апреля 1918 г. был заслушан доклад С.Ф. Жемчужникова о мерах к сбережению платины в стране; 28 мая 1918 г. Л.А. Чугаев сообщал Платиновому отделу, что «опыты по химическому обогащению черных шлихов начаты и пока получены благоприятные результаты»; 7, 14, 20 и 27 июня 1918 г. Отдел широко обсуждал «народнохозяйственные вопросы, связанные с добычей, переработкой и вывозом платины»; 5 июля 1918 г. на заседании Отдела рассматривалась записка Н.С. Курнакова и С.Ф. Жемчужникова «Технические последствия введения аффинажа платины в России», авторы которой высказывались за то, чтобы «поставить платиновое дело на должную высоту» [108]. Отмечалось также, что в Минералогической лаборатории Академии наук в настоящее время (весна 1918 г.) приступили (под руководством акад. В.И. Вернадского) к химико-минералогическому изучению платиновых руд, главным образом осмистого иридия, который до сих пор совершенно не изучен в научном отношении [140].

проблемах [28]. Эта тема – организация в России исследовательских институтов – получила развитие на совместном заседании КЕПС и Военно-химического комитета при Отделении химии Русского физико-химического общества, состоявшегося (под председательством В.И. Вернадского) 10 января 1917 г. в конференц-зале Академии наук, на котором он еще раз подчеркнул, что речь идет об организации исследовательских институтов не только в Петрограде и Москве, а именно их сети по всей России. На этом же заседании Л.А. Чугаев выступил с запиской (отчасти основанной на изложенной выше программе Вернадского о срочном изучении руд металлов платиновой группы) о необходимости организации Института для изучения платины, золота и других благородных металлов [194]. Главная задача этого Института должна заключаться во всемерном способствовании устранению создавшегося в России ненормального положения платиновой промышленности и научных исследований по металлам платиновой группы. Институт должен состоять из лаборатории и небольшого опытного завода. Деятельность лаборатории ориентируется на следующие работы:

1) Переработка платиновой руды с выделением в чистом состоянии платины и ее спутников (как в лабораторных, так и в технических условиях), изучение и усовершенствование относящейся сюда методики.

2) Анализ платиновой руды, платиновых остатков, различных продуктов и изделий, содержащих платину и ее спутники; разработка и усовершенствование необходимых для этого аналитических приемов.

3) Всестороннее научное исследование металлов платиновой группы и их химических соединений.

4) Изучение платиновых металлов в свободном состоянии и в виде сплавов.

5) Исследования по вопросу о разнообразных технических применениях платины и ее спутников, а также о возможной замене платины другими материалами.

Главная цель опытного завода – проверка в заводском масштабе тех методов работы и технических предположений, которые могут возникнуть в результате лабораторных работ.

Управление делами Института должно находиться в руках выборного Совета с участием представителей от ведомств и от некоторых общественных учреждений. В сферу компетенции Совета долж-

но также входит обсуждение различных вопросов, связанных с разработкой мероприятий для обеспечения наилучшей постановки платиновой промышленности в России, для наиболее полного использования и охраны известных месторождений, для обследования малоизвестных и для поисков новых месторождений платины. Одновременно Л.А. Чугаев особо подчеркнул, что работы по платиновым металлам («как и всякую другую область научного или технического исследования») нельзя искусственно сосредоточивать только в одном определенном месте, а необходимо содействовать их развитию «повсюду на местах, где есть лица, желающие и могущие их производить» [194, с. 176]¹⁷.

Вполне обоснованно можно предположить, что основные положения своей записки Л.А. Чугаев – в той или иной мере – обсуждал с Вернадским. В Архиве РАН отложилось письмо (от 4 мая 1917 г.) Л.А. Чугаева В.И. Вернадскому:

«Многоуважаемый Владимир Иванович!

Сегодня я послал Б.А. Линденеру¹⁸ проект Платинового института и просил показать его Вам по поводу одного пункта (согласны ли Вы на включ[ение] Вашего Мин[ералогического] музея в число учреждений, связанных с Институтом), затем отдать все в переписку, одну копию прислать мне, а другую – Н.С. Курнакову.

К большому сожалению, 7-го быть на заседании не смогу <...>. Надеюсь, что мой проект не встретит серьезных возражений. – Доклад об основах химии я также послал Б.А. Линденеру.

Всего хорошего, Ваш Л. Чугаев»¹⁹.

23-го июня 1917 г. проект и смета Института по изучению платины были одобрены Комиссией по ученым учреждениям и предприятиям при Министерстве народного просвещения и представлены ею на рассмотрение Временного правительства, которое (в сентябре)

¹⁷ Согласно А.В. Кольцову [109], в 1917 г. по поручению КЕПС в Химической лаборатории Петроградского университета под руководством Л.А. Чугаева велись работы, направленные на усовершенствование методов выделения чистой платины из платиновых руд. Следует отметить, что по сообщению самого Л.А. Чугаева [195], систематические исследования над соединениями платины, родия, осмия и отчасти иридия начали выполняться в лаборатории неорганической химии Петроградского университета в 1908 г.

¹⁸ Б.А. Линденер (1884–1960) тогда был управляющим делами КЕПС.

¹⁹ АРАН. Ф. 518. Оп. 3. Д. 1818. Л. 20–20 об.

утвердило его [140, 1968]²⁰, но средств не выделило. По словам Л.А. Чугаев, «в апреле 1918 г.²¹, при Комиссии по изучению производительных сил России был учрежден Институт по изучению платины и других благородных металлов²². Тем самым была не только организована научная ячейка, специально назначенная для разработки вопросов, связанных с химией металлов платиновой группы, но и было выполнено одно из важнейших условий, необходимых для широкого развития платиновой промышленности в России» [195, с. 6].

Во временном уставе Института, который в составе других материалов, приложенных к законопроекту о его учреждении, был направлен Академией наук в Народный комиссариат просвещения, а оттуда в июле 1918 г. – в Совет Народных комиссаров, указывалось следующее [100, с. 139]²³:

«§1. Институт для изучения платины и других благородных материалов есть ученое учреждение, имеющее целью: а) разработку методов для разделения платины и ее спутников друг от друга и для получения их в чистом состоянии; б) систематическое физико-химическое и минералогическое исследование руд платины и других металлов платиновой группы различных месторождений, разработку и усовершенствование необходимых для этого аналитических и иных приемов; в) всестороннее научное исследование металлов платиновой группы и химических соединений; г) изучение физических свойств

²⁰ В письме А.Е. Ферсману 9 июня 1917 г. из Петрограда Вернадский сообщал, что КЕПС «медленно работает, но не замирает. Скорее даже расширяется: уже проходят Институт химического анализа, платиновый» [156, с. 91].

²¹ См. «Объяснительную записку к законопроекту об учреждении Института для изучения платины и других благородных металлов (1 апреля 1918 г.)», подписанную (за председателя КЕПС) Н.С. Курнаковым и секретарем КЕПС А.Е. Ферсманом [140]. Записка завершается предложением принять законопроект в прилагаемой форме и утвердить его сроком на 5 лет, так как все потребности вновь создаваемого учреждения вполне выяснятся лишь в самом процессе его работы.

²² С 1918 по 1934 гг. Институт находился в составе учреждений Отделения математических и естественных наук. В 1934 г. вошел в состав Института общей и неорганической химии.

²³ Насколько известно, официального постановления об утверждении устава не найдено, однако в своей деятельности Институт руководствовался именно этим статутом [144]. Ю.И Соловьев [174] сообщает, что устав Института был подписан 1 апреля 1918 г. (Может быть, в данном случае имеется в виду «подписание» устава Советом КЕПС?)

платиновых металлов в свободном состоянии и в виде сплавов, а также золота и серебра; д) исследование по вопросу о разнообразных технических применениях платины и ее спутников (например, в качестве катализаторов, как материал для приготовления различных приборов и т. п.). Помимо того, в круг деятельности института входит разработка и обсуждение различных вопросов, связанных с подготовкой мероприятий для обеспечения наилучшей постановки платиновой промышленности в России, для наиболее полного использования и охраны имеющихся месторождений платины и т. п.

§ 2. Институт находится в ведении Народного комиссариата по просвещению и в научном отношении вверен руководству совета постоянной Комиссии по изучению естественных производительных сил России, состоящей при Академии наук.

§ 3. Вперед до постройки своих собственных помещений институт пользуется при своих исследованиях: 1) Лабораторией неорганической химии Петроградского университета, 2) Химической лабораторией Петроградского горного института, 3) Лабораторией общей химии Петроградского политехнического института и 4) Минералогической лабораторией Российской Академии наук, а также лабораториями других учреждений как в Петрограде, так и в других городах по соглашению с заведующими лабораторий и возмещая последним соответствующие расходы на производство работ».

Одновременно с уставом в правительственные органы была представлена следующая программа деятельности Института [174, с. 45–47]:

«I. Разработка методов разделения платины и ее спутников – родия, иридия, палладия, осмия и рутения – друг от друга и получение их в чистом состоянии: а) выделение их из платиновых руд различного происхождения; б) выделение из осмистого иридия и из платиновых остатков; в) получение в виде сплавленного металла (слитки, проволока и т.д.); г) получение аналитически чистых металлов для специальных физико-химических и технических целей.

II. Систематическое исследование руд платины и других металлов платиновой группы: а) минералого-кристаллографическое; б) физико-химическое; в) классификация руд; г) разработка методов обогащения руд.

III. Разработка и усовершенствование аналитических приемов: а) отделение платины от иридия и иридия от родия; определение небольших количеств этих металлов в присутствии друг друга; б) опре-

деление рутения и осмия, отделение этих металлов друг от друга, а также от платины, иридия и родия; г) усовершенствование методов анализа сплавов и контактных масс.

IV. Всестороннее научное исследование металлов платиновой группы и их химических соединений и, в частности, продолжение исследований в области комплексных соединений металлов платиновой группы, их классификации и практических применений: а) получение платиновых металлов в коллоидальном состоянии, изучение их свойств и применение в качестве катализаторов в минеральной и органической химии; б) систематическое исследование комплексных соединений платины, палладия, иридия, родия, осмия и рутения в химическом и физико-химическом отношении; в) применение комплексных соединений платины и ее спутников для выделения этих металлов в химически чистом состоянии и для аналитического их распознавания, отделения друг от друга и количественного определения; г) систематическое изучение физических свойств комплексных соединений, образуемых металлами платиновой группы и приложение этих свойств, особенно оптических, к анализу; д) применение химических соединений платины в фотографии и близких к ней областях техники.

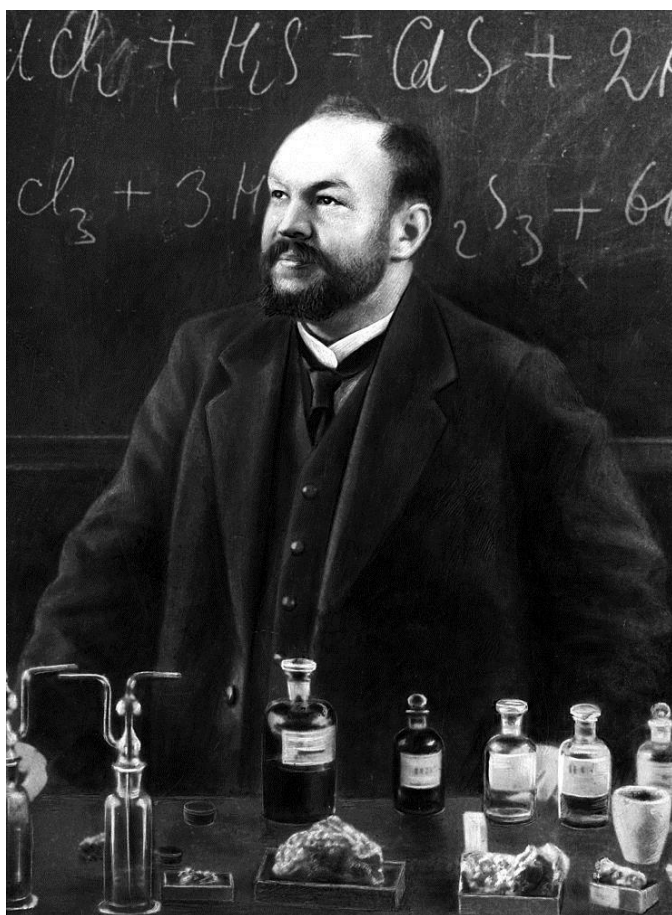
V. Изучение физических свойств платиновых металлов в свободном состоянии и в виде сплавов: а) тепловые свойства; б) электрические свойства; в) магнитные свойства; г) оптические свойства; д) твердость и эластические свойства; е) удельные веса; ж) спектры испускания; з) применение физических свойств для выработки рационального способа испытания металлов платиновой группы на чистоту.

VI. Исследования по вопросу о разнообразных технических и научных применениях платины и ее спутников в свободном состоянии и в виде сплавов: а) приготовление и применение контактных масс; б) применение платиновых металлов для изготовления пирометров, а также проверка этих последних; в) применение их как материала для выделки посуды, различных приборов и пр.; г) применение платины в зубоврачебном деле и возможность ее замены.

VII. Разработка и обсуждение вопросов, связанных с выработкой мероприятий для обеспечения наилучшей организации платиновой промышленности в России, а также наиболее полного использования и охраны имеющихся у нас месторождений платины и других металлов платиновой группы.

VIII. Научные и технические исследования золота и серебра и их соединений: а) исследование металлов в чистом состоянии, в особенности их физических свойств; б) систематическое изучение сплавов золота и серебра между собой и с другими металлами; в) систематическое исследование химических соединений золота и серебра и применение этих соединений для анализа, а также для выделения металлов из руды; г) исследование применения золота и серебра и их соединений в технике, и в частности в области фотографии».

Безусловно, указанная программа и в наше время поражает глубиной охвата проблем и широтой поставленных задач, связанных с изучением металлов платиновой группы.



Лев Александрович Чугаев.

Первыми сотрудниками института (обычно его называли Платиновый институт, или ПЛАТИН) были: Л.А. Чугаев (директор в 1918–1922 гг.), Н.С. Курнаков (директор в 1923–1934 гг.), В.И. Вернадский, Ф.Ю. Левинсон Лессинг, Э.Х. Фридман, В.В. Лебединский, В.Г. Хлопин, Н.И. Подкопаев, Н.И. Степанов, И.И. Черняев, Н.К. Пшеницын [97]. В состав Института вошла минералогическая лаборатория Академии наук (во главе с Вернадским), которая, как уже отмечалось, в течение ряда лет занималась минералогией платиновых руд [183].

Деятельность Платинового института была направлена

преимущественно на физико-химическое и технологическое изучение металлов платиновой группы, их сплавов и химических соединений, разработку химико-аналитических методов их исследования и методов разделения платины и ее спутников друг от друга, получения их в чистом, на всестороннее исследование комплексных соединений металлов платиновой группы, их классификацию и практическое применение. Институт разрабатывал мероприятия для организации пла-

тиновой промышленности в России и наиболее полного использования и охраны имеющихся месторождений платины и других металлов платиновой группы. В содружестве с государственным объединением платиновых предприятий «Уралплатина»²⁴ Институт провел также работы научно-производственного характера по вопросам аналитических изысканий, выработке новых более совершенных методов разделения платиновых металлов и изучения физико-химических свойств как чистых металлов, так и их сплавов. К концу 1920-х гг. уже были разработаны новые способы промышленного получения чистых металлов: платины, родия, иридия, осмия и рутения, которые внедрялись в производство на аффинажных заводах и позволили создать отечественную платиновую промышленность. В 1928 г. были организованы Уральская платиновая и Урало-Кавказская химическая экспедиции. По инициативе Л.А. Чугаева стал издаваться первый в мире журнал, посвященный химии, технологии и анализу платиновых металлов, – «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов». Чугаев стал его первым редактором. Решение о создании журнала было принято в 1918 г., но по ряду причин первый номер появился только в 1920 г. Под вышеупомянутым названием он выходил до 1935 г.; вышло 12 номеров, после чего журнал стал называться «Известия Сектора платины и других благородных металлов», поскольку Институт перестал существовать как самостоятельная единица и вошел (как Сектор платины) во вновь организованный Институт общей и неорганической химии АН СССР. В журнале печатались не только оригинальные статьи по химии и технологии, но и фундаментальные работы по платиновым металлам, печатавшиеся за рубежом, а также труды, составлявшие научное наследие отечественных ученых.

Работы геолого-минералогического характера в то время продолжали выполняться преимущественно в Геологическом комитете и КЕПС, а также при поддержке «Уралплатины» и Областного правление национальных предприятий Урала²⁵. В Московской горной ака-

²⁴ Трест «Уралплатина» был утвержден Президиумом ВСНХ 12-го ноября 1921 г. и Советом Труда и Оборона 2-го декабря 1921 г. [83]. Платиновый институт вошел в соглашение с «Уралплатиной» о ведении ряда работ по аффинажу и анализу платиновых металлов.

²⁵ Образовано в январе 1918 г. на съезде представителей национальных предприятий Урала, являлось высшим исполнительным органом, регулировало и контролировало деятельность всех национализированных предприятий.

демии на геологоразведочном факультете в 1926–1928 гг. А.В. Арсентьевым²⁶ читался курс «по поискам и разведкам золота и платины» [4].



Николай Константинович Высоцкий, фото 1900 г. [180].

В 1922 г. в серии «Богатства России», издаваемой КЕПС, была опубликована брошюра Ф.Ю. Левинсон-Лессинга [122]. В серии издаваемых КЕПС сборников «Естественные производительные силы СССР» (том IV «Полезные ископаемые», выпуск 11 «Платина и металлы платиновой группы») в 1923–1925 гг. вышел фундаментальный труд (первые три книги) выдающегося знатока платины (особенно уральской), с 1891 г. работавшего в Геологическом комитете (в 1897 г. избран штатным геологом), Н.К. Высоцкого²⁷ [59–61], 4-я книга из этой серии была издана в 1933 г. [62].

Именно Высоцкий стал первооткрывателем норильской платины, хотя лично не был в Норильском районе. В конце 1922 г. он осмотрел и изучил под микроскопом образцы пирротиновых диабазов из главного шпира и других мест г.

²⁶ Арсентьев Алексей Всеволодович (1879–1947?) – геолог, профессор. Окончил Томский технологический институт (1908). Проводил исследования вдоль трассы Кругобайкальской ж. д., работал в качестве геолога при Забайкальском Горном управлении; в 1920 г. вступил в состав Иркутского отделения Центрального Управления промышленных разведок. С 1923 г. – старший геолог Дальневосточного отделения Геологического комитета, изучал угленосность и нефтеносность Прибайкальского района, геологическое строение о. Ольхон, преподавал на Горном факультете Дальневосточного государственного университета, в Московской горной академии. В 1930-е гг. профессор Новочеркасского индустриального института и зав. кафедрой «Месторождения и разведка полезных ископаемых» (1936–1937, 1943–1946). Подвергался репрессиям (арестован в 1938, оправдан по суду в 1940 г.). См. [164].

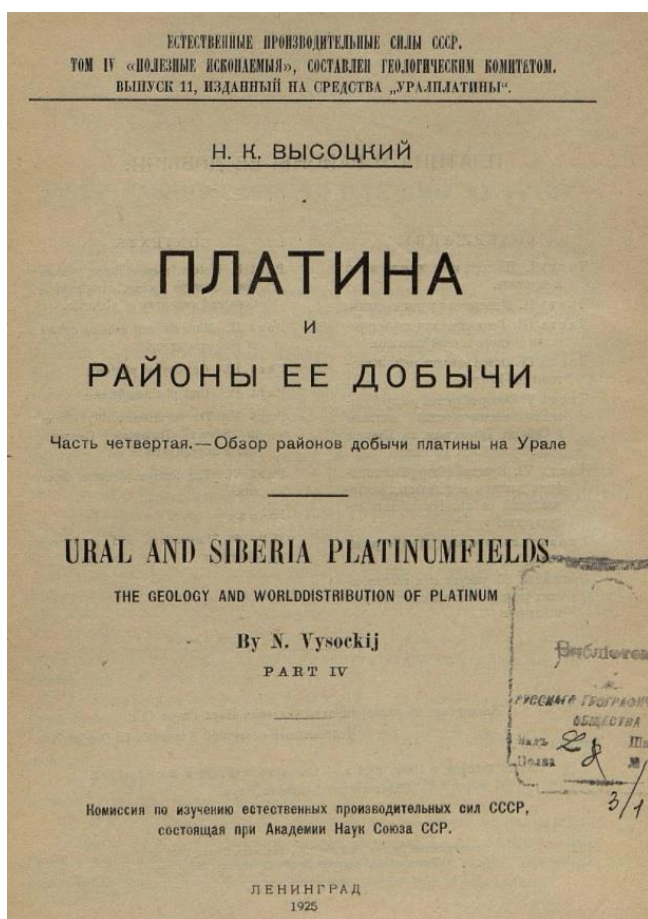
²⁷ О жизни, научной и практической деятельности Николая Константиновича Высоцкого (1864–1932), с 1900 г. изучавшего месторождения платины на Урале, см. [105, 180].

Рудной, которые имелись в лаборатории Геолкома, и установил, что «в данном случае мы имеем дело с новым для Сибири типом месторождений платины, а именно связанным генетически с траппами» [62, с. 232]. Он передал (18 ноября 1922 г.) образцы норильских пирротиновых диабазов в лабораторию Горного института Н.И. Подкопаеву²⁸ (в аналитических исследованиях участвовал также Б.Г. Карпов²⁹). Результаты анализа этих проб (на платину и палладий), полученные 16 января 1923 г., подтвердили теоретические предположения Высоцкого, «притом в неожиданно крупном масштабе». Они были доложены им на годовом заседании Научного совета Геологического комитета 1923 г. [58]³⁰. Краткое описание месторождения было сделано Высоцким в его книге [60], где он пишет, что был установлен новый «норильский» тип месторождения платины в пирротиновых диабазах. Уже весной 1923 г. была снаряжена геологоразведочная экспедиция для нового, более детального исследования месторождения.

²⁸ Подкопаев Николай Иванович (1872–1930) – химик, профессор. Родился в Иркутске в семье чиновника. Окончил Иркутское промышленное механико-техническое училище (1895) и Петербургский горный институт (1901), здесь же лаборант (с 1901), преподаватель (с 1909); преподавал также в Петербургском электротехническом институте (1901–1929). Постоянный консультант рудников Донецкого и Домбровского бассейнов, золотых приисков, Патронного и Трубочного заводов; участник Комиссии по осветительным веществам Главного артиллерийского управления (1914–1918). Работал над усовершенствованием метода аффинажа платиновых металлов (1916). Сотрудник Платинового института и зав. соляным отделом Института физико-химического анализа при АН (1919–1929); возглавлял (вместе с академиком Н.С. Курнаковым) Карабугазский комитет КЕПС; руководитель экспедиции по изучению соляных богатств Кара-Бугаз-Гола.

²⁹ Карпов Борис Григорьевич (1870–1940) – химик-аналитик; доктор химических наук (1935), профессор. Родился в с. Вече Опочецкого Псковской губернии, внук друзей Пушкина баронов Вревских. Окончил Петербургский университет (1896). С 1897 химик, с 1912 зав. химической лабораторией Геолкома, с 1935 зав. аналитической лабораторией ИОНХ АН СССР. С 1922 председатель Аналитической комиссии Платинового института. С 1907 г. основные научные интересы сосредотачиваются на анализе металлов платиновой группы, первая печатная работа его посвящена методам анализа самородной платины (1911).

³⁰ Высоцкий пишет, что «резолуция Клуба горных деятелей 1923 г. в Москве – по докладу А.Н. Заварицкого – признает, что право первого открывателя платины этого месторождения принадлежит мне со всеми вытекающими отсюда последствиями» [62, с. 233].



Титульный лист книги Н.К. Высоцкого.

Высоцкий был лично знаком и переписывался с Вернадским. Так, в письме (23 марта 1908 г.) он сообщает Вернадскому результаты анализа уральской «коренной платины» и пишет, что не возражает против их «упоминания в Вашей книге»³¹. Эти результаты полностью приведены Вернадским в его «Опыте...» (с. 209–210, примечание 9) [24]. Высоцкий, судя по всему, не раз обращался к Вернадскому за консультациями по вопросам месторождений и минералогии платины. Об этом, в частности, свидетельствует его следующее письмо (15 марта 1916 г.) Вернадскому:

«Многоуважаемый Владимир Иванович!»

Геол[огическим] комитетом мне поручено составить для «Очерка месторождений пол[езных] ископаемых» главу о платине³².

Быть может, Вы будете добры сообщить, не имеется ли у Вас каких-либо новых указаний на месторождения платины или других металлов данной группы в России и за границей (не вошедших в Ваш «Опыт...»).

Во-вторых, не имеются ли у Вас анализы осмистого иридия из Миасса (от г[орного] инж[енера] Захера³³)?

³¹ Архив РАН. Ф. 518. Оп. 3. Д. 379. Л. 3.

³² Эту работу Н.К. Высоцкого найти не удалось, она также не указывается в известных списках его научных трудов. Возможно, что этот очерк не был издан.

³³ Захер Михаил Вениаминович (Мендель Бейнусович) (1861–после 1934) – получил инженерное образование (окончил институт в 1885 г.), работал на Урале при управлении Березовскими золотыми промыслами (1890), титулярный советник (по списку 1915 г.), в советское время – специалист по горному делу.

Наконец, следует ли «канадий»³⁴ считать, как новый металл плат[иновой] группы или нет?

С совершенным почтением Н. Высоцкий. В[асильевский] о[стров], 13 л[иния], д[ом] 44»³⁵.

Как видим, даже для такого выдающегося знатока платины, как Высоцкий, Вернадский оставался «высшим авторитетом» в этом вопросе. В свою очередь, Вернадский хорошо знал и высоко оценивал работы Высоцкого в качестве надежного источника информации, о чем свидетельствуют многочисленные ссылки на них в 1-м томе «Опыта» [23, 24]. Упоминания о Высоцком имеются в дневниках Вернадского (особенно в 1920-х гг.).

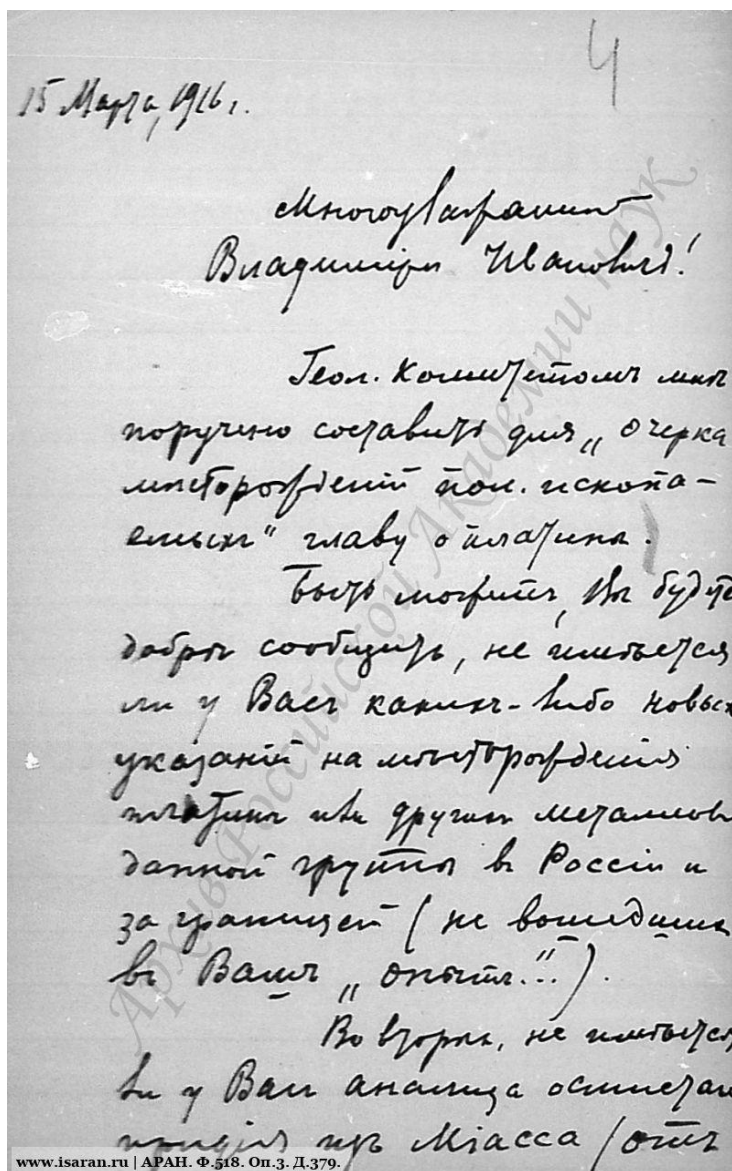
Среди других сотрудников Геологического комитета, занимавшихся изучением месторождений платины на Урале и в Сибири, следует отметить Е.П. Молдованцева (1885–1941), И.И. Чупилина (1885–1971), Г.Л. Падалку (1893–1974), И.А. Молчанова (1884–1945), И.Ф. Токарева [179].

В 1927 г. Геологическим комитетом была издана книжка А.Н. Заварицкого, посвященная коренным месторождениям платины на Урале (платиноносный Тагильский район), в которой были изложены результаты исследований 1922–1926 гг. [87]. В ней рассмотрены геологические и петрографические особенности Тагильского дунитового

³⁴ Один из ошибочно открытых (в 1911 г.) элементов. Вот что сообщал журнал «Природа» в 1912 г., № 1, стлб. 127–128 (со ссылкой на декабрьский номер 1911 г. журнала «Nature»): «Новый химический элемент. Недавно в западной Канаде в области Нельсон найдены залежи платиновой руды. Мистер А.Г. Френч открыл в этой руде в числе примесей к платине новый элемент, принадлежащий к семье благородных металлов. Этот до тех пор неизвестный элемент, названный в честь страны, где он найден, канадием, своими свойствами напоминает серебро, но отчасти похож на платиновые металлы палладий, рутений и осмий. Новый элемент находится в платиновой руде в виде небольших полукристаллических зерен и в виде коротких палочек. Он обладает ярким белым блеском, более блестящ и светел, чем палладий, и более мягок, чем платина, рутений и осмий. Канадий отличается от серебра более низкой температурой плавления; как и серебро, легко растворим в азотной кислоте, но в противоположность серебру легко растворяется также и в соляной кислоте. Растворы его в кислотах не образуют осадка при прибавлении какой-либо хлористой или иодистой соли, тогда как для серебра характерно образование нерастворимых хлористых и иодистых солей. Мистер Френч производить дальнейшее исследование свойств канадия. Атомный вес нового элемента еще не установлен». См. также: [185].

³⁵ Архив РАН. Ф. 518. Оп. 3. Д. 379. Л. 4–5.

массива, распределение платины в дунитах и размеры ее скоплений, минералогия месторождений, их вторичные изменения, дана сравнительная характеристика уральских и трансваальдских месторождений платины. Работы осуществлялись при поддержке Правления треста «Уралплатина». Заварицкий, судя по всему, одним из первых обратил внимание на то, что платиноиды и тесно ассоциированные с ними хромититы являются поздними образованиями, окончательная локализация которых отвечает гидротермальной стадии формирования дунитов. Современные исследования Е.В. Аникиной и Е.В. Пушкарева полностью подтвердили этот вывод [54].



Фрагмент письма Н.К. Высоцкого академику В.И. Вернадскому.

В 1923–1928 гг. рудничным геологом треста «Уралплатина» на Авроринском прииске работал будущий академик А.Г. Бетехтин³⁶, который в 1930 г. опубликовал статью об уральских коренных месторождениях платины [7], а в 1935 г. издал книгу «Платина и другие минералы платиновой группы», состоящую из двух частей: 1) описание отдельных минералов и 2) специальной, в которой приводится классификация месторождений минералов платиновой группы, даются общий обзор распространения минералов платиновой группы и геологическая характеристика главнейших месторождений платиновых

³⁶ О Бетехтине как исследователе платиновых месторождений Урала см. [98].

металлов в СССР, содержится сводка химических анализов минералов платиновой группы, рассматривается применение металлов платиновой группы и проводится сопоставление советских месторождений платиновых металлов с месторождениями в других странах [8].

В 1936 г. вышла книга О.Е. Звягинцева «Геохимия платины» [92], в которой он – вслед за Вернадским – показал, что, с одной стороны, геохимия платины изучена очень слабо, с другой – геохимия металлов платиновой группы сложна и многообразна, как и геохимия всякого другого элемента, начинается она в процессе дифференциации первичных магм и проходит через все геохимические циклы до биогенных образований включительно³⁷.

Тем не менее работы В.И. Вернадского, в которых с максимальной полнотой были систематизированы и обобщены доступные на то время данные отечественных и зарубежных авторов и его собственные исследования по минералогии и геохимии металлов платиновой группы, данные о месторождениях платиноидов и основных районах их размещения, а также сведения по истории изучения платиновых металлов, по-прежнему оставались важнейшим источником надежной информации и пользовались большим авторитетом среди научных работников и практических специалистов, а его роль в организации в нашей стране работ по разностороннему изучению МПГ, их минералов, руд, месторождений была по-настоящему выдающейся.

2. БИОГЕННАЯ МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЯ

Важнейшей задачей геохимии является познание истории химических элементов, участвующих в различных процессах, происходящих в биосфере. Геохимическая история элементов на нашей планете, по словам В.И. Вернадского, «может быть всегда сведена к их разнообразнейшим движениям, перемещениям, которые мы в геохимии будем называть их миграциями» [40, с. 43], и «в значительной мере основана на изучении законов таких миграций» [40, с. 89]. Именно в результате геохимической миграции создается «атомная

³⁷ Немецкий геолог, минералог и геохимик Георг Берг (1878–1946) в своей книге, изданной в 1929 г. на немецком языке [229] и в 1933 г. на русском языке, пишет, что «геохимия платины сравнительно ясна и проста» [9, с. 272], с чем Звягинцев вполне справедливо не соглашается.

геометрия пространства-времени, выражаемая в истории и распределении атомов» Земли [40, с. 14], а все протекающие геохимические процессы в конечном счете проявляются «в движениях химических элементов в земной коре – в переносах, концентрациях, переходах этих элементов из одного соединения в другое» [41, с. 187].

Общая миграция химических элементов вызывается определенными силами земной природы – внутренними или внешними, идет под влиянием энергии Солнца, энергии тяготения и воздействия внутренних частей земной коры на биосферу [41]. «Все эти перемещения элементов, чем бы они не вызывались, укладываются в системы определенных подвижных равновесий; в частности, в истории отдельных химических элементов они выявляются в замкнутых геохимических циклах – в круговоротах атомов» [41, с. 244], представляющих собой совокупность последовательно происходящих геохимических явлений и процессов, в ходе которых химические элементы мигрируют, участвуют в различных физико-химических превращениях с образованием минералов и других соединений, претерпевают изменения изотопного состава и возвращаются в исходное состояние. Геохимические циклы непрерывно осуществляются как посредством круговорота элементов из одной геосферы в другую (большой геохимический цикл), так и в пределах конкретной геосферы (малый геохимический цикл). Большой геохимический цикл связан с преобразованием вещества земной коры в процессах выветривания-осадкообразования-метаморфизма-магматизма-выветривания; малый геохимический цикл – с круговоротом элементов атмосферы, почв, грунтовых вод и живого вещества, или с преобразованием горных пород в процессах выветривания-сноса-осадкообразования-выветривания, т. е., в сущности, осуществляется в биосфере. В свою очередь, образование живого вещества и разложение органических веществ образуют единый биологический круговорот атомов, который идет в биосфере повсеместно, в разных формах и с разной интенсивностью.

Учения о живом веществе, его геохимической роли и об уникальной оболочке Земли, порожденной живым веществом, – биосфере, является одним из наиболее значительных результатов научного творчества В.И. Вернадского и сыграло выдающуюся роль в становлении современной научной картины мира. В настоящее время «геохимия охватывает геологическую мысль и проникает все глубже в проблематику геологии: живой организм есть продукт, форма органи-

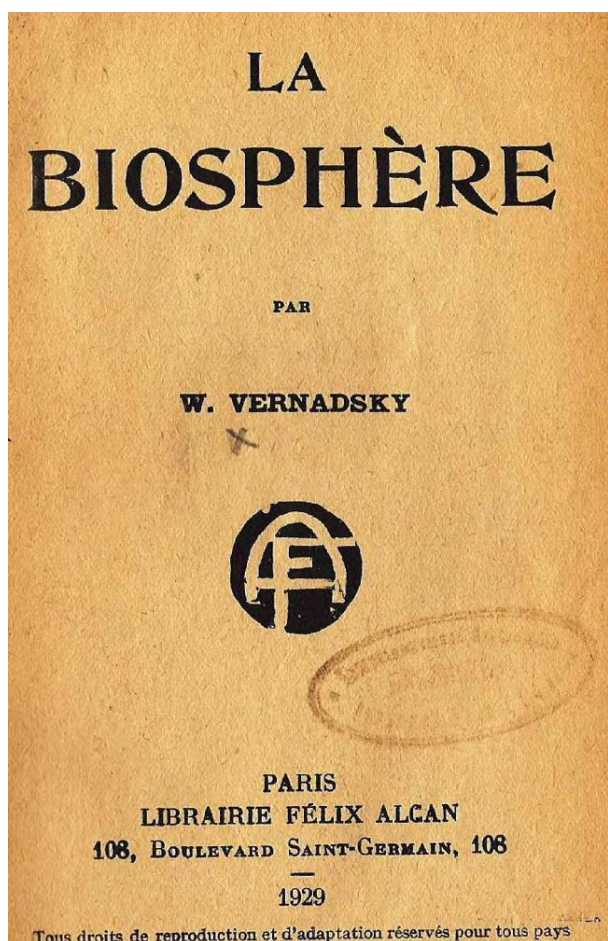
зованности биосферы, совокупность организмов есть живое вещество, ее геологическая функция (дисперсная “горная порода”), есть геологическая сила (биогеохимическая энергия) исключительного значения. В биосфере мы имеем наиболее яркое и наиболее изученное проявление той структуры планеты, которая до сих пор еще многими нашими геологами подразумевается под названием “земной коры”, охватывающем все понятие биосферы в понимании, не отвечающем современности» [44, с. 49–50].

2.1. Живое вещество и его геохимическая роль

Живое вещество, согласно Вернадскому, представляет собой совокупность живых организмов, в данный момент существующих в биосфере, выраженной в массе, элементарном химическом составе, мерах энергии и характере пространства. Организмы, составляющие указанную совокупность, представляют собой элементы живого вещества.

Понятие о живом веществе как о планетной совокупности живых организмов, рассмотренной с геологических позиций, было сформулировано Вернадским в основном в 1916–1926 гг. [30–33, 38, 42, 43, 46, 50], хотя, по его словам, он «столкнулся с биогеохимическими проблемами уже в 1891 г., когда начал читать курс минералогии в Московском университете» [176, с. 98] и постоянно к ним обращался всю свою жизнь. Тем не менее именно в 1916 г. «с большим подъемом я выяснил себе основные

понятия биогеохимии, резкое отличие биосферы от других оболочек земной коры, основное значение скорости размножения. Начал пи-



Титульный лист французского издания «Биосферы» В.И. Вернадского.

сать с большим подъемом и с чрезвычайно широкими планами изложения <...> ввел в геохимию простое и новое понятие о живом веществе как совокупности живых организмов, неразрывно связанных с биосферой, как неотделимая ее часть или функция <...>. С этого времени <...> я непрерывно работал, читал и размышлял над вопросами геохимии и биогеохимии» [176, с. 280]. «Явно и определенно подходил к живому веществу и к биосфере, <понимание> которых сложилось к 1916 г.» [48, с. 218]³⁸. В письме к Н.Е. Вернадской от 19 июля 1917 г. он пишет: «<...> много очень думаю и читаю. Сейчас главной работой является набрасывание давних моих размышлений и мыслей о живом веществе с геохимической точки зрения. Мне хочется связно изложить <...> мои мысли. Над ними думаю и к ним постоянно возвращаюсь десятки лет. Излагаю так, что дальнейшая обработка может пойти прямо и точно» [49, с. 210]. В 1921 г. Вернадский укажет, что с 1917 г. его главной научной работой явилось изучение живого вещества с геохимической точки зрения [29].

Живой организм биосферы, считает Вернадский, «эмпирически должен изучаться как особое, целиком не сводимое на известные физико-химические системы тело». При этом в биосфере «мы не можем не различать два типа вещества – косное и живое, влияющие друг на друга, но в некоторых основных чертах своей геологической истории разделенные непроходимой пропастью» [41, с. 18]. В 1939 г. в работе «О коренном материально-энергетическом отличии живых и косных естественных тел биосферы» ученый приходит к важному заключению, что в биосфере следует различать три типа естественных тел [43]: тела живые (например, растение и т. п.), тела косные (например, горная порода и т. п.), тела биокосные (например, почва, озерная вода и т. п.). Биокосные тела представляют собой закономерные структуры, состоящие из косных и живых тел одновременно, физико-химические свойства которых в существенной мере определяются проявлением находящегося в них живого вещества.

Необходимо различать, считает Вернадский, разнородное живое вещество, охватывающее все земные организмы биосферы, и однородное живое вещество данного вида или расы, находящееся в определенной местности или определенном сгущении или разрежении

³⁸ «С лета 1916 г. я начал систематически знакомиться с биологической литературой на химической и химико-геологической основе и вырабатывал основные принципы биогеохимии» (из письма Вернадского В.А. Обручеву, 22 октября 1942 г., Боровое [176, с. 281]).

живого вещества [41]³⁹. Однородное живое вещество состоит из организмов одного и того же вида или расы (видовое однородное живое вещество или расовое однородное живое вещество). Видовое однородное живое вещество создано без вмешательства человека. Расовое однородное живое вещество является результатом человеческой культуры. Следует различать также биологические различия однородного живого вещества, которые связаны с возрастом, полом, социальной структурой (различия половые, возрастные, социальные) [42]. С геохимической точки зрения, по мнению Вернадского, «мы имеем две резко различные формы однородного живого вещества. Одна – к которой относится большинство видов животных и растений – представляет живое вещество, находящееся в непосредственном соприкосновении с мертвой природой, и другая – от нее изолированная другим однородным веществом» [42, с. 251]. Разнородное живое вещество состоит из организмов разных видов или рас и охватывает все земные организмы биосферы. Понимаемое таким образом живое вещество совершенно сравнимо с другими природными телами, имеющими значение в химии земной коры – с минералами, горными породами, жидкостями [31], при этом «однородное живое вещество, взятое в чистом виде, аналогично геохимически минералу, а разнородное – горной породе» [42, с. 244]. При таком подходе, считая учебный, живое вещество, выраженное в массе, химическом составе, энергии и характере пространства, может быть изучаемо в геохимии так же, как горные породы и минералы, и точно сравниваемо с ними в своих проявлениях. Живое вещество – это особая форма нахождения химических элементов, выявляющаяся в их миграциях, аналогично минералам, горным породам, магмам. Биосфера с этой точки зрения представляет ту область земной коры, в которой данная форма нахождения элементов – живое вещество – только и может иметь проявление.

Жизнь, подчеркивает Вернадский, является в биосфере фактором, нарушающим обычный ход процесса: организм действует здесь вопреки правилу энтропии. Проявляемая живым веществом в биосфере свободная энергия, сводимая к работе, связанной с движением атомов, проявляющаяся в движениях живого вещества, в 1925 г. была

³⁹ Под именем рас Вернадский подразумевает культурные расы домашних животных и возделываемых растений, которые созданы человеком; сейчас используют термины сорт, порода.

названа Вернадским биогеохимической энергией [43]. Она выражается – в дыхании, в обмене, в питании, в создании тела организмов, их химических соединений, в движении организмов, в перемещении ими косной материи, в работе насекомых, животных и т. п. или еще в более грандиозном масштабе – в труде человеческих обществ⁴⁰. Несмотря на то, что живое вещество по объему и массе составляет незначительную часть биосферы, оно, тем не менее, является носителем и создателем свободной энергии, ни в одной земной оболочке в таком масштабе не существующей. Эта свободная энергия – биогеохимическая энергия – охватывает всю биосферу, вызывает и резко меняет по интенсивности миграцию химических элементов, строящих биосферу, и определяет ее геологическое значение. Именно поэтому «определение геохимической энергии живого вещества, ее проявления, т. е. химической работы, совершаемой организмами в биосфере в виде тока элементов, является основной задачей для понимания значения жизни и ее места в мироздании» [31, с. 701].

Вернадский формулирует важнейшее эмпирическое обобщение, согласно которому живое вещество биосферы является геологической (геохимической) силой планетного характера, которая определяет геохимическую миграцию практически всех химических элементов, основные химические закономерности в биосфере, ее организованность. Живое вещество есть самая мощная геологическая сила биосферы, действенная его (биогеохимическая) энергия по сравнению с энергией косного вещества (т. е. «лишенной жизни материи») в историческое время огромна [43, 206]. Организованность биосферы как системы, согласно Вернадскому, характеризуется динамическими равновесиями, отражающими все явления в среде, в которой эти равновесия существуют, и означает, что ни одна точка этой системы не занимает в течение геологического времени то же самое место, а закономерно колеблется около точно выражаемого среднего. «Смещения или колебания этого среднего непрерывно проявляются не в историческом, а в геологическом времени» [46, с. 23]. Геологическая (геохимическая) работа живого вещества в биосфере, обуславливающая движение (миграцию) атомов, проявляется в двух основных формах: 1) химической (дыхание, питание, внутренний метаболизм, размножение); 2) механической (деятельность роющих организмов,

⁴⁰ Вернадский В.И. Геохимия и изучение явлений жизни // АРАН. Ф. 518. О. 1. Д № 32, л. 1–10.

бобров, сверлильщиков, термитов, коралловых полипов и т. д., хозяйственная деятельность человека). Таким образом, влияние живых организмов на миграцию химических элементов проявляется двояким путем: а) частью путем природного обмена, когда организмы проводят химические элементы через свои тела; б) частью путем изменения природных соединений без проведения их через свои собственные тела, что производится техникой жизни организмов.

1.2. Основные положения учения В.И. Вернадского о биогенной миграции химических элементов

Обусловленная биогеохимической энергией миграция атомов была названа Вернадским биогенной миграцией химических элементов. «Своею жизнью живые организмы непрерывно вызывают огромные перемещения – миграции химических элементов, отвечающие массам вещества, во много раз превышающим массу самого живого вещества. Составляя небольшие доли процента по весу вещества биосферы, взятого в целом, живые организмы вызванным ими движением охватывают все вещество биосферы» [43, с. 37].

Живому веществу принадлежит ведущая роль в круговороте многих химических элементов, причем всякий растворимый, но нелетучий элемент может совершать естественный круговорот только через биосферу. Именно «живое вещество является носителем и создателем свободной энергии, ни в одной земной оболочке в таком масштабе не существующей. Эта свободная энергия – биогеохимическая энергия – охватывает всю биосферу и определяет в основном всю ее историю. Она вызывает и резко меняет по интенсивности миграцию химических элементов, строящих биосферу» [46, с. 131–132], и определяет так называемую биогенную миграцию атомов [37], которая «проявляется в виде движения – ухода и прихода определенных химических соединений и отдельных химических элементов – из живого вещества и в живое вещество в процессах питания, дыхания, выделений, размножения, характеризующих живое вещество» [43, с. 58–59], и представляет собой «форму организованности первостепенного значения в строении биосферы» [41, с. 231]. Таким образом, биогенная миграция химических элементов вызывается тремя различными процессами жизни: 1) метаболизмом живого организма (его дыханием, пита-

нием, различными отбросами), 2) ростом организмов, 3) размножением, увеличением числа организмов.

Живое вещество биосферы коренным образом отличается от так называемого косного вещества, а связь между ними осуществляется только в форме биогенной миграции атомов [37]. Между косной частью биосферы, «ее косными природными телами и живыми веществами, ее населяющими, идет непрерывный материальный и энергетический обмен, материально выражающийся в движении атомов, вызванным живым веществом. Этот обмен в ходе времени выражается закономерно меняющимся, непрерывно стремящимся к устойчивости равновесием. Оно проникает всю биосферу, и этот биогенный ток атомов в значительной степени ее создает» [46, с. 22–23]. Существует резкая разница в темпе биогенной миграции химических элементов по сравнению с миграцией элементов «косного остова» биосферы. Миграция химических элементов в косной среде идет с исключительной медлительностью и, как общее правило, выявляется только в длительности геологического времени. Биогенная миграция элементов резко выявляется в исторически длительном времени [37]. «Миграция химических элементов, отвечающая живому веществу биосферы, является огромным планетным процессом, <...> строящим и определяющим геохимию биосферы и закономерность всех происходящих на ней физико-химических и геологических явлений, определяющих организованность этой земной оболочки» [46, с. 163]. Миграция химических элементов в биосфере – есть великий планетный процесс движения земных атомов, непрерывно длящееся больше двух миллиардов лет согласно определенным законам [41].

Вернадский показал, что в биосфере одновременно существуют два типа биогенных миграций химических элементов [44]: 1) биогенная миграция, в геологическое время не меняющаяся, и 2) биогенная миграция эволюционного процесса, не меняющаяся в масштабе исторического времени, но резко меняющаяся в аспекте геологического времени. В свою очередь, влияние живых организмов (живого вещества) на миграцию химических элементов проявляется двояким путем [42]: а) частью путем природного обмена, когда организмы проводят химические элементы через свои тела; б) частью путем изменения природных соединений без проведения их через свои собственные тела (особенно ярко это представлено в геохимической работе человечества). Способность живых организмов вызывать движение химических элементов (т. е. биогенную миграцию) Вернадский назвал

биогеохимическими функциями живого вещества, которые захватывают практически все элементы, распространяются на всю планету, не зависят от территориальных условий и химически отражаются на окружающей организм внешней среде [43].

Согласно Вернадскому [41], существуют следующие формы биогенной миграции:

1) Первая (и основная) форма – это биогенная миграция, генетически, непосредственно связанная с веществом живого организма (дыхание, питание, внутренний метаболизм, размножение), количественное значение которой определяется массой живого вещества, существующего в данный момент на Земле.

2) Вторая форма – миграция, связанная с интенсивностью биогенного тока атомов; она может быть резко различна при одном и том же количестве атомов, захваченных живым веществом.

3) Третья форма – это миграция атомов, производимая организмами, но генетически и непосредственно не связанная с вхождением или прохождением атомов через их тело. Она «производится техникой их жизни» (постройки термитов, муравьев, кораллов и т. п.), но своего исключительного развития достигла после возникновения цивилизованного человечества и максимально проявлена в наше время, когда, в сущности, вырабатывается новая форма биогенной миграции элементов, создаваемая человеческой техникой (Вернадский называет ее технической биогенной миграцией [37]). Как известно, совокупность геохимических и минералогических процессов, вызываемых технической (инженерной, горнотехнической, химической, сельскохозяйственной) деятельностью человека, была позже названа учеником Вернадского, академиком А.Е. Ферсманом [184] техногенезом, а миграция элементов, обусловленная этой деятельностью, получила название «техногенной миграции» и сейчас широко используется в научной литературе.

4) Четвертая форма – те «косвенным образом связанные с живым веществом изменения в положении атомов, которые являются следствием брошенных организмами в биосферу новых соединений» (например, миграция, вызванная созданием свободного кислорода «зелеными организмами или изменением химических комбинаций, созданных гением человека») [41, с. 243].

Оценивая скорость и геологическую значимость биогенной миграции химических элементов, Вернадский пришел к заключению, что следует различать:

1) Биогенную миграцию атомов 1-го рода для микробов и одноклеточных организмов, которая до недавних пор резко преобладала на Земле, была «самая мощная биогенная планетная геологическая сила, самое мощное геологическое проявление живого вещества» [43, с. 163).

2) Биогенную миграцию атомов 2-го рода для многоклеточных организмов.

3) Биогенная миграция атомов 3-го рода, которой в настоящее время овладел человек и которая идет «под влиянием его жизни, воли, разума в окружающей среде» [44, с. 247]. Сейчас «история человечества вступила <...> в фазу, в которой биогенная миграция атомов 2-го рода встала на второй план по сравнению с биогенной миграцией атомов 3-го рода, которая сейчас доминирует на нашей планете» [44, с. 253]; биогенная миграция атомов 3-го рода есть следствие биогеохимической функции человечества (как части живого вещества), является одним из самых грандиозных геохимических процессов и «представляет форму организованности первостепенного значения в строении биосферы» [41, с. 231]. Вернадский подчеркивал, что эта миграция элементов растет в ее проявлении в массе вещества планеты в геометрической прогрессии [43]. Техническая работа человечества, сложно руководимая его мыслью – созданием, обуславливает появление в биосфере «огромной новой формы биогеохимической энергии» [43], «человек становится геологической планетной силой, в таком масштабе в истории нашей планеты раньше небывалой» [43, с. 87], «он меняет внешний вид, химический и минералогический состав окружающей среды, своего местообитания. Его деятельность с каждым веком становится более мощной и более организованной. Натуралист не может видеть в ней ничего другого, как естественный процесс того же порядка, как все другие геологические явления <...>. Человек <...> изменил течение всех геохимических реакций» [43, с. 238–239].

Здесь необходимо отметить следующее. Понятие о биогенной миграции атомов 3-го рода, сформулированное Вернадским и еще требующее своего терминологического оформления, по своему объему больше, нежели понятие о техногенной миграции химических элементов. С позиций формальной логики они находятся в отношении субординации (подчинения объемов), когда понятие меньшего объема (техногенная миграция) составляет часть понятия с большим объемом (биогенная миграция атомов 3-го рода), т. е. находятся в ро-

довидовых отношениях (техногенная миграция есть вид биогенной миграции 3-го рода). На практике же обычно эти два понятия отождествляют, тогда как биогенная миграция атомов 3-го рода определяется не только технической деятельностью человека. С одной стороны, человечество есть часть живого вещества, в связи с чем способно вызывать миграцию химических элементов, связанную с его материальным субстратом, что, кстати, также может приводить к негативным эколого-гигиеническим последствиям. С другой стороны, подчеркивает Вернадский, здесь мы сталкиваемся с новым фактором – с человеческим сознанием, с научной мыслью, которая выявляется как сила, имеющая небывалое значение в истории биосферы и практически всех химических элементов. «Это явилось следствием мощного развития научной мысли, научного исследования и охваченной наукой техники и труда человеческих обществ» [44, с. 251]. Естествознание и неразрывно с ним связанная техника проявляются в наш век как геологическая сила, резко меняющая биосферу [43]. Как точно подметил С.Н. Булгаков, «в науке строятся не только логические модели действительности, но и создаются проекты воздействия на нее» [14, с. 193].

С точки зрения терминологии (как науки о терминах), словосочетание «биогенная миграция атомов 3-го рода» является термином, в котором использованы так называемые произвольные признаки. Такие термины достаточно трудно входят в научную терминологическую систему. Возможно, в силу этого термин «биогенная миграция атомов 3-го рода» как бы заменился термином «техногенная миграция элементов». Одновременно произошла, если не подмена, то, по крайней мере, заметное сужение объема соответствующего понятия. В частности, традиционным является разделение (классификация) геохимической миграции (ближайшее родовое понятие) на 4 вида (ближайшие видовые понятия) [152, 153]: механическая миграция, физико-химическая миграция, биогенная миграция, техногенная миграция, что приводит к логической ошибке, поскольку последняя есть вид биогенной миграции. Утверждается также, что в ноосфере главную роль играет техногенная миграция, которая, будучи (в рассматриваемой выше классификации) видовым понятием, тем не менее является «высшей формой миграции» и включает в себя и все «низшие формы» – механическую, физико-химическую и биогенную миграции (таким образом становясь, почему-то, родовым понятием, что приводит, по крайней мере, к логической ошибке).

Положение о биогеохимических функциях нашло свое выражение в сформулированных Вернадским эмпирических обобщениях о биогеохимических принципах, которые связаны с особым энергетическим характером проявления живого вещества в биосфере. Так, все биогенные миграции могут быть обобщены как первый биогеохимический принцип [38]: «биогенная миграция атомов химических элементов в биосфере всегда стремится к максимальному проявлению. Все живое вещество планеты, взятое в целом, таким образом, является источником действенной свободной энергии, может производить работу» [44, с. 248]. Все биогеохимические функции могут быть сведены ко второму биогеохимическому принципу: «эволюция видов в ходе геологического времени, приводящая к созданию форм жизни, устойчивых в биосфере, идет в направлении, увеличивающем биогенную миграцию атомов биосферы» [44, с. 250]. Первый принцип, по мнению Вернадского, есть простое эмпирическое обобщение, прямо вытекающее из факта устойчивости геологического процесса в ходе исторического времени и положения термодинамики, что для этого необходимо, чтобы вся работа, которая может быть сделана, была сделана, т. е. чтобы действенная энергия приближалась к нулю. Второй принцип включает некоторое допущение, но которое неизбежно вытекает из фактов геологически медленного изменения эволюции видов организмов. Основываясь на работах Дарвина, Уоллеса, палеонтологических данных, Вернадский сформулировал третий биогеохимический принцип: «в течение всего геологического времени, с криптозооя, заселение планеты должно было быть максимально возможное для всего живого вещества, которое тогда существовало» [44, с. 265].

Таким образом, Вернадский приходит к выводу, что в настоящее время человек может «менять химические процессы биосферы в такой степени, которая сравнима в своем геологическом значении с биогенной миграцией 2-го рода и 1-го рода всех организмов вместе взятых» [44, с. 253]. Действительно, сейчас масштабы проявления биогенной миграции атомов 3-го рода настолько велики, что она обуславливает не только увеличение уровней содержания в окружающей среде химических элементов и их соединений («техногенное загрязнение»), но и кардинальное изменение основных физико-химических параметров среды их миграции, вплоть до формирования геохимических обстановок и образований, до недавнего времени в природе не существовавших [169, 202, 203–205]. Собственно техногенные преоб-

разования захватывают огромные территории, проявляются в коренной трансформации всех компонентов биосферы и представляют собой главный фактор, определяющий экологические особенности многих регионов мира, а в конечном счете и условия существования человека. Для того чтобы понять, оценить и контролировать эти процессы, необходимо изучить их на атомарно-молекулярном уровне. Изначально, именно в геохимии, имеющей экологическую (в широком понимании этого термина) основу, были заложены возможности открытия новых путей для получения научных знаний об этих процессах, а следовательно, для практического применения ее законов и достижений, ибо «подходя к научному изучению природы, мы никогда не должны и не можем забывать, что оно <...> неизбежно связано с практическим значением его в жизни человечества <...>. Особенно это должно чувствоваться, когда мы касаемся вопросов геохимии, где культурная жизнь человечества является могучей силой, меняющей химические явления нашей планеты. Очевидно, что изучение хода развития роста геохимического значения человечества должно повести за собой и большее проникновение человека в понимание прикладного характера научной работы» [42, с. 21].

Сформулированное Вернадским эмпирическое обобщение о том, что техническая работа человечества, сложно руководимая его мыслью (сознанием), является новой формой биогеохимической энергии, а преобразование природы деятельностью человека является в основе своей геохимическим процессом, имеет глобальный характер и есть закономерное явление в геологической истории Земли, имеет фундаментальное значение для современного естествознания. Как подчеркивал ученый, измененная культурой земная поверхность не есть чуждое природе и в ней наносное, но есть естественное и неизбежное проявление жизни как природного процесса. Изменение Лица Земли деятельностью человека – «одно из проявлений геологической истории Земли, того же самого в основе своей характера, как явление денудации, горообразования или выветривания. Измененная культурой земная поверхность не есть что-то чуждое природе и в ней наносное, но есть естественное и неизбежное проявление жизни как природного процесса» [42, с. 46]. При этом человеческая деятельность регулируется вторым биогеохимическим принципом, т. е. всегда стремится к максимальному проявлению [36].

Перед человеком, подчеркивал Вернадский, открылись «перспективы, каких еще никогда не существовало на нашей планете, и в пре-

делах планеты нет видно границ, которые могут быть поставлены биогенной миграции атомов 3-го рода, руководимой человеческим разумом» [44, с. 253]. Он был убежден, что в геологической истории биосферы перед человеком открывается огромное будущее, если он поймет это и не будет употреблять свой труд и свой разум на самоистребление [39]. Безусловно, решение многих современных экологических проблем сводится к разумному управлению биогенной миграцией атомов 3-го рода и, соответственно, биогеохимической функцией человечества, от интенсивности и специфики проявления которых в существенной мере зависят качество среды обитания в отдельных районах и организованность биосферы в целом.

2.3. В.И. Вернадский о необходимости изучения биогенной миграции платиновых металлов

Вернадский, рассматривая историю химических элементов в биосфере, показал, что в последние столетия в ней «появился новый фактор, который увеличивает количество свободных химических элементов, преимущественно газов и металлов, на земной поверхности. Фактором этим является деятельность человека. <...> Изменяя характер химических процессов и химических продуктов, человек совершает работу космического характера» [23, с. 137, 138]. Эта новая геологическая сила – деятельность человека – сравнима по производимым ее эффектам с природными процессами, она «меняет химическую картину окружающей нас природы» [34, с. 218]. Он также отметил, что самородные элементы (включая металлы платиновой группы – Pt, Rh, Ru, Os, Ir, Pd), получаемые и вовлекаемые в геохимические потоки жизнедеятельностью человека, составляют заметную часть самородных элементов земной коры, причем с развитием культуры и просвещения их значение в биосфере все увеличивается.

В сущности, именно Вернадский одним из первых поставил вопрос о необходимости изучения особенностей нахождения (концентрирования) в живых организмах металлов платиновой группы и их биогенной миграции, особенно обусловленной деятельностью человека [47]. Во многом это обусловлено тем, что, например, «платина, собираемая человеком, постепенно истирается и рассеивается благодаря применению в лабораторной и технической практике. Ее запас постепенно растрачивается» [24, с. 245], «вошедшая в человеческую

технику платина постепенно, но неуклонно рассеивается, т. к. платиновые вещи истираются, а изготовленные химические препараты теряются [34, с. 257]. Относительно других металлов платиновой группы ученый приходит к выводу, что из-за малого количества используемых в практических целях, например, осмия и иридия (в то время порядка 100 кг в год) процесс этот пока еще большого значения в химии земной коры не имеет [24]. Тем не менее «деятельность человека является, по-видимому, единственным случаем химического разложения этих минералов в природе. Разлагая их, человек рассеивает осмий» [34, с. 261]. По мнению Вернадского, работа человека тратится на разложение осмия и иридия – в высшей степени стойких соединений, причем осмий переводится в кислородные соединения, неизвестные, по-видимому, в природе, а иридий идет в сплавы с платиной [24].

В любом случае деятельность человека – «это новая геологическая сила, значение которой в геохимической истории всех химических элементов все растет» [35, с. 230]. Человек «распространяет свое влияние на все химические элементы. Он изменяет геохимическую историю всех металлов <...>. Это факт исключительной важности в истории всех химических элементов» [35, с. 231]. Приводимый ниже материал однозначно свидетельствует о том, что металлы платиновой группы – с указанной точки зрения – не являются исключением. Данный факт, отметим еще раз, полностью подтверждает гениальное положение академика В.И. Вернадского о грандиозной роли живого вещества и человечества как его составной части в миграции химических элементов в биосфере.

3. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАТИНОИДОВ

Платиновые металлы (платиноиды, металлы платиновой группы, МПГ) – семейство из шести химических элементов VIII группы периодической системы, включающее рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir) и платину (Pt), которые вместе с золотом (Au) и серебром (Ag) составляют группу благородных металлов. Металлы платиновой группы отличаются низкой химической активностью, высокой коррозионной стойкостью, а изделия из них имеют красивый, благородный внешний вид.

Все платиноиды – светло-серые или серебристые тугоплавкие, труднолетучие металлы, устойчивые к действию воздуха и воды; некоторые из них устойчивы к действию кислот [123, 170, 187]. Иридий реагирует с расплавом NaOH. Осмий растворяется в расплавленных щелочах; обладает запахом, поскольку образует летучий OsO₄. Палладий – ковкий и пластичный металл; устойчив к коррозии, растворим в кислотах-окислителях и расплавах щелочей; хорошо поглощает газообразный водород. Платина – ковкий и пластичный металл; устойчив к действию кислорода и воды, растворим только в царской водке и расплавах щелочей; хорошо поглощает газообразный водород; является химически наиболее инертным металлом. Родий – инертен ко всем кислотам, но реагирует с расплавами щелочей. Рутений – растворяется в расплавах щелочей. На многие свойства МПГ, в частности на их растворимость в стандартных условиях, влияет размер частиц: ультрамикроскопические зерна металлов в этом отношении не имеют сходства с их относительно крупными частицами. Платиновые металлы обладают исключительно высокой каталитической активностью, их отличает также высокая способность к адсорбции газов, особенно H₂ и O₂. Валентность, устойчивая в природных условиях, для МПГ, кроме наиболее часто встречающейся нулевой, следующая (в скобках приведены менее достоверные данные): Pd – II (III, IV), Rh – III (I, IV), Ir – III (IV), Os – IV, VI (III), Ru – IV, V (III), Pt – II (III, IV) [120]. Платина, палладий, родий и иридий кристаллизуются в гранцентрированной кубической решетке, осмий и рутений – в гексагональной с плотнейшей упаковкой. Все платиноиды (кроме родия) состоят из смеси нескольких стабильных изотопов [64].

По ядерному строению (массовым числам) МПГ подразделяются на легкие (Ru, Rh, Pd) и тяжелые (Os, Ir, Pt) металлы. Первая триада отличается примерно вдвое меньшим числом протонов и нейтронов в ядре атома. Легкие платиноиды имеют значительно большие энергии связи нуклонов в ядрах. Это указывает на возможность их большей природной распространенности по сравнению с тяжелыми платиноидами, что пока установлено не для всех элементов [131]. В пределах каждой из этих групп металлов происходит постепенное изменение их главных физических свойств (табл. 2).

Химические свойства МПГ можно обобщить следующим образом [120]: 1) кислородные соединения образуются с трудом в виде защитной пленки; спутники Pt (кроме Ir) окисляются легче, чем сама платина; 2) галоидные соединения устойчивы при низких температу-

рах, а при высоких они диссоциируют; 3) все галоидные, цианистые, азотистые и другие соединения МПГ очень легко восстанавливаются органическими и минеральными восстановителями; 4) сернистые, мышьяковистые и сурьмяные соединения очень устойчивы в отношении химического воздействия и высоких температур (до 1000°C); 5) сульфид платины PtS₂ растворим в царской водке и разлагается при температуре около 600°C; PtS и PdS – соединения стойкие, а сульфид палладия PdS₂ при температуре около 600°C диссоциирует на PdS и S; 6) Os, Ir, Ru, Rh образуют подвижные карбонильные соединения.

Таблица 2. Характеристика металлов платиновой группы [170, 187]

Показатель	Легкие			Тяжелые		
	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Атомный номер	44	45	46	76	77	78
Атомная масса	101,07	102,9055	106,42	190,22	192,22	195,09
Атомный объем, м ³ /моль	8,28 x 10 ⁻⁶	8,37 x 10 ⁻⁶	9,28 x 10 ⁻⁶	8,49 x 10 ⁻⁶	8,62 x 10 ⁻⁶	9,09 x 10 ⁻⁶
Атомный радиус, М ⁰ , нм	0,134	0,1342	0,137	0,135	0,135	0,138
Атомный радиус, М ⁴⁺ , нм	0,076	0,074	0,0076	0,077	0,077	0,077
Электроотрицательность, эВ*	2,05	2,10	2,00	2,10	2,10	2,10
Плотность, г/см ³	12,45	12,41	12,02	22,61	22,65	21,45
Температура плавления, °С	2334	1963	1554	3027	2447	1769
Температура кипения, °С	4077	3727	2937	5027	~4380	~3800

* По У. Пирсону (1977) [131].

Справедливо считается, что химия платиновых металлов есть преимущественно химия координационных соединений [15, 123, 172]⁴¹. Как типичные переходные элементы платиноиды имеют частично заполненные *d*-орбитали, вследствие чего характеризуются склонностью к образованию комплексных соединений. При этом они могут иметь разные степени окисления: так, для Ru и Os известны соединения со всеми возможными степенями окисления центрального атома от 0 до + 8 [123]. Известны сотни простых и тысячи комплексных соединений платиновых металлов. В растворах существуют

⁴¹ Именно платиноидам обязаны своими достижениями и самим развитием координационная химия и химия металлоорганических соединений.

только комплексные ионы МПГ. Одна из особенностей химии платиноидов – кинетическая инертность их комплексов в реакциях замещения лигандов в координационной сфере. Инертность комплексов в существенной степени зависит от степени окисления МПГ и природы лиганда, но в целом уменьшается в ряду $Ir > Rh > Pt > Ru > Os > Pd$ [187]. Значимые успехи в области химии МПГ обеспечили направленный синтез не одного десятка тысяч координационных (и металлоорганических) соединений, которые нашли и еще найдут в будущем новые области применения [84]. В результате изучения свойств и строения соединений платины и редких МПГ возникло и было сформулировано понятие «химия кластеров» [73]. Сегодня это направление бурно развивается и в теоретическом плане и в прикладном отношении как химия наноразмерных материалов.

В настоящее время основным методом определения платиновых металлов в компонентах окружающей среды является масс-спектрометрия с индукционной плазмой и ее различные модификации; используются также рентгеновское излучение, возбужденное протонами, рентгеноэлектронная спектроскопия для химического анализа, вольтамперометрия, нейтронно-активационный анализ, различные методы атомно-абсорбционной спектрометрии, рентгенофлуоресцентный анализ, жидкостная хроматография и др. [2, 17, 226, 227, 233, 239, 295, 296, 307, 325, 337, 340, 353, 360, 412, 431].

Самородная платина (т. е. «серебришко», от исп. *plata* – серебро) известна человечеству с незапамятных времен: следы платины обнаруживаются уже в древнеегипетских инкрустациях. Микровключения платиноидов присутствуют в археологических памятниках Центральной Евразии (андроновский этап бронзового века, 2000–1500 лет до н. э.), например, в древних золотых изделиях [88]. Судя по округлой морфологии и широким вариациям состава большинства включений платиноидов, они были добыты в россыпях. Россыпное золото, содержащее платиноиды, использовалось древними ювелирами. Платина была известна жителям Америки – древние ацтеки умели изготавливать платиновые зеркала.

Первое описание платины выполнено испанским мореплавателем, астрономом и математиком Антонио де Ульоа (1716–1795) в 1748 г. (в его труде «Путешествие по Южной Америке»). В 1752 г. обстоятельное изучение платины провел шведский химик Х. Шеффер (1710–1759), который доказал, что она является не смесью уже известных металлов (например, золота и железа), как утверждали неко-

торые, а новым химическим элементом. В 1803 г. английский химик У.Г. Волластон (1766–1828) обнаружил в растворе платины в царской водке палладий (назван в честь астероида Паллада) и родий (от греч. *rhodon* – розовый; соли родия имеют розовую окраску). В 1804 г. другой английский исследователь, С. Теннант (1761–1815), из нерастворимого остатка после растворения «сырой» платины в царской водке выделил иридий (от греч. *iris* – радуга) и осмий (от греч. *osme* – запах; летучий оксид осмия имеет неприятный запах). В 1844 г. профессором химии Казанского университета К.К. Клаусом (1796–1864) при исследовании уральской руды был открыт рутений (от ср.-век. лат. *Ruthenia* – Россия) [21, 160, 182].

В середине XVIII в. практическое применение платине нашли фальшивомонетчики – платина имеет высокую плотность и хорошо сплавляется с золотом и серебром, цена ее в те времена была намного ниже, нежели сейчас. Не зная способа определить подделку, испанское правительство объявило борьбу платиновой «порче», но к 1778 г. и само стало подмешивать более дешевую платину к золоту монет. В 1799 г. был изготовлен первый эталон метра – платиновая линейка. Эталоном килограмма стала платиновая цилиндрическая гиря. Около 1800 г. из платины начали изготавливать сосуды, сначала для перегонки и концентрирования кислот, затем для лабораторных исследований. Свою основную область применения – как катализатор – платина обрела относительно недавно: первые опыты по гидрированию на платиновом катализаторе относятся к концу XIX в. [160]. В 1909 г. из платиновых сплавов были предложены катализаторные сетки, используемые и сейчас в производстве азотной кислоты [146]. В настоящее время ведущие фирмы мира производят катализаторные сетки в основном из сплавов платины с родием (7 или 10% Rh). В России в процессах изготовления катализаторных сеток используются сплавы Pt с Pd (до 18%), с Rh (до 4%) и с Ru (до 0,5%) [6]. В 1930-е гг. в Германии были разработаны сплавы на основе Pd с Ag и Au под общим названием «Alba», которые предназначались для всех видов стоматологических работ. Основные этапы технологических циклов развития производства платиновых металлов приведены в табл. 3.

К настоящему времени состоялось несколько Всемирных конгрессов по МПГ [155]. В работе 3-го Всемирного конгресса (ЮАР, Сэндтон – пригород Йоханнесбурга) участвовали 168 делегатов из более 20 стран, в том числе (впервые) из России. Конгресс был задуман как встреча стран-производителей и потребителей МПГ, а также

инвесторов, международных организаций и специалистов аналитических центров по драгоценным металлам. Среди прочего участники конгресса обсудили актуальные вопросы развития мирового рынка благородных металлов, в том числе, роль России в ценообразовании. В Российской Федерации с конца 1990-х гг. осуществлялась государственная программа «Платина России». Известны различные международные проекты, которые были посвящены платиновым металлам (например, International Geological Correlation Project 479 «Sustainable Use of PGE in the 21st Century: Risks and Opportunities» [272]).

Таблица 3. Основные этапы технологических циклов развития производства платиновых металлов [89]

Период, годы	Цикл	Этапы			
		Научно-технический	Технико-экономический	Экономическо-социальный	Социально-регуляторный
1773–1775	Первый (первое получение ковкой платины)	Получение платины прокаливанием хлорплатината аммония	Поиски эффективных методов получения платины	Признание ценности платины. Попытки применений в ювелирном деле	Проявление большого интереса ученых к получению платины
1775–1797	Второй (метод Жанетти)	Очистка платины мышьяком	Поиск безопасных процессов очистки	Более широкое применение платины в ювелирном деле	Высокая трудоемкость, вредность процесса. Высокое содержание примесей
1797–1805	Третий (способ Мусин-Пушкина)	Получение ковкой платины с помощью ртути	Поиск безопасных процессов очистки. Очистка платины от железа	Более широкое применение платины в народном хозяйстве	Высокая трудоемкость. вредность процесса. Высокое содержание примесей
1805–1827	Четвертый (способ Волластона)	Метод аффинажа платины в царской водке	Поиск безопасных процессов очистки	Широкий ассортимент продукции из платины	Более высокое качество металла
1827–1841	Пятый (метод Соболевского и Любарского)	Метод аффинажа платины в царской водке с хлористым аммонием	Заложены основы порошковой металлургии	Производство платиновых монет. Стоимость платины увеличилась в пять раз	Высокая производительность
1841 и далее	Шестой (открытие А. Сент-Клер и Девилля, Ж. Дербе)	Первая выплавка платины в печи кислородно-водородном пламенем	Высокая степень очистки металла от примесей	Быстрое повышение спроса и цен на платину	Высокое качество металла. Дешевизна производства

В настоящее время уникальные по свойствам МПГ незаменимы в различных отраслях промышленности и техники, причем заменители платиноидов во многих областях их применения практически отсутствуют, но имеется внутренняя заменяемость, например, родия на рутений, иридия на осмий и т. д. (табл. 4, 5). По оценке [65], структура использования редких платиноидов такова: автомобильные катализаторы (85% Rh, 35% Ir и 50% Os), электроника (50% Ru), химическая промышленность (20% Ru, 6% Ir и 33% Os), нефтехимия (7% Rh), стекольная промышленность (5% Rh), медицина (до 2% Rh, 10% Ru и 3% Ir), приборостроение (1% Rh и 10% Os).

Таблица 4. Обобщенная структура потребления МПГ в конце XX в., % [84]

Отрасль	Платина	Палладий	Родий	Иридий	Рутений
Химическая	4,5	3,4	2,8	48	37
Электронная и электротехническая	4,3	43,5	1,8	–	55
Производство автомобильных катализаторов	31,6	26,5	89,5	–	–
Ювелирная	37,8	–	–	–	–
Стекольная	4,7	–	3,7	–	–
Производство тиглей	–	–	–	8	–
Нефтехимическая	2,5	–	–	–	–
Закупки инвесторами	7,2	–	–	–	–
Прочие	7,4	5,3	2,2	44	8

Таблица 5. Потребление платины и палладия в Сев. Америке (данные компании «Johnson Matthey», 2003), кг [278]

Сфера применения	Платина	Палладий
Производство автомобильных катализаторов	24994	75489
Рециклинг из отработанных автомобильных катализаторов *	(-11684)	(-6299)
Ювелирное дело	8839	305
Электроника	3759	2845
Химическая промышленность	3150	2337
Нефтяная промышленность	1219	–
Производство стекла	914	–
Зубное дело	–	5994
Инвестиции	1422	–
Другое	7925	508
Общее	40538	81178

* Большая часть вторичных МПГ используется в производстве автомобильных катализаторов.

Металлы платиновой группы, соединения и материалы на их основе используются в технологии получения порошков, покрытий, в радиотехнике, электротехнике, приборо- и самолетостроении, судо- и автостроении, в химической и нефтехимической промышленности, в ракетной и атомной технике, в медицине и биотехнологии, в технологической и аналитической практике, препаративной химии и т. д. [65, 67, 160, 253]. Платиновые и платино-родиевые катализаторы лежат в основе технологий получения высокооктановых бензинов и практически всех мономеров для производства синтетического каучука и многих синтетических материалов. Платиновые металлы и их сплавы обеспечивают возможность изготовления топливных элементов накопления энергии (водородная энергетика) и многочисленных элементов изделий микроэлектроники (интегральные схемы, токопроводящие системы, защитные покрытия), выращивания чистых монокристаллов драгоценных камней (гранаты, изумруды, аквамарины, александриты, сапфиры), получения оптически чистых стекол и стекловолокна.

Важную роль платина приобретает в медицине: противовирусные и антибактериальные препараты, инструменты, препараты на основе комплексов типа диамминхлорплатина $Pt(NH_3)_2Cl_2$ для лечения злокачественных опухолей. Одним из основных потребителей Pt, Pd и Rh является автомобильная промышленность, где они используются в каталитических системах нейтрализации выхлопных газов автомобилей. В основе современных автокатализаторов лежат сплавы платины с родием и палладием, которые нейтрализуют одновременно три токсичных компонента выхлопных газов (углеводороды, оксид углерода, оксиды азота). Осмий и иридий входят также в состав твердых сплавов, обладающих наивысшей износостойчивостью (их используют в измерительных приборах, из них изготавливают жаростойкие тигли). Заметное количество МПГ (Pt, Pd) используется в ювелирном деле и зубоврачебном деле (табл. 6).

Таблица 6. Примерные составы сплавов, используемых в стоматологии, % [238]

№ п/п	Au	Pd	Ag	Pt	Sn	Zn	In	Ga
1	2,0	81,0	–	–	5,7	–	5,7	5,4
2	5,55	75,0	6,55	0,8	–	–	6,0	6,0
3	–	56,0	32,0	–	8,8	–	1,0	2,0
4	15,0	52,3	20,0	0,1	5,55	–	6,0	–
5	40,0	45,0	5,0	–	5,0	2,3	2,5	–

Рутений используется как сорбент водорода и катализатор многих химических реакций. В частности, его применяют для синтеза синильной кислоты из аммиака и метана, для получения предельных углеводородов из водорода и оксида углерода. Особое значение приобрели рутениевые катализаторы для реакции получения глицерина и других многоатомных спиртов из целлюлозы путем ее гидрирования. Металлоорганические соединения Ru находят применение в гомогенном катализе для различных реакций гидрирования. Он входит в состав некоторых сплавов, обладающих высокой твердостью, стойкостью против истирания и окисления. Сплавы рутения с палладием являются лучшими мембранными катализаторами для реакций гидро- и дегидрогенизации циклогексана. Иногда рутений используют как заменитель родия или иридия в сплавах с платиной и палладием. Комплексную аммонийную соль рутения «рутениевую красную» применяют в качестве краски по фарфору, а некоторые его соединения – как стойкие красители в стеклах и эмалях. Рутений часто используют вместе с платиной для того, чтобы увеличить ее каталитическую активность. Сплав рутения с платиной нашел применение в топливных элементах некоторых американских искусственных спутников Земли. Открытие металлической проводимости диоксида Ru (IV) и обнаруженная в дальнейшем корреляция между электронной конфигурацией атома и типом проводимости обусловили гигантский прогресс в электронной технике. Эти достижения позволили осуществлять направленный синтез простых и смешанных оксидов рутения с заданными свойствами и изготовление на основе оксидов резистивных паст для гибридных интегральных схем, без которых немыслима современная бытовая электронная техника. Рутений вводят в металлы, из которых изготавливают контакты для электротехники и радиоаппаратуры, а в последние годы он используется для производства магнитных носителей компьютеров со сверхвысокой плотностью записи.

Главная область применения родия – легирование платины, используемой в качестве конструкционного материала в химической промышленности. Из сплава родия с платиной (обычно содержащего 7% Rh) делают сосуды для плавления стекломассы и получения тончайших стеклянных и кварцевых нитей. Сплавы платины с 1–3% родия идут на изготовление лабораторной посуды. Родий (в сплавах с Pt и Ir) применяют в качестве материала для термопар. Родий, благодаря своей высокой отражательной способности, является хорошим материалом для покрытий рефлекторов прожекторов и технических зер-

кал прецизионных измерительных инструментов самого различного назначения. Его используют в качестве катализатора при гидрировании органических соединений и в качестве припоя при пайке молибдена и вольфрама. В ювелирном деле часто применяют достаточно прочные и не тускнеющие электролитические покрытия из родия.

Палладий в виде черни используется как катализатор во многих химических и нефтехимических производствах (при гидрировании непредельных углеводородов, которые образуются в ходе термической нефтепереработки, при получении олефинов и мономеров синтетического каучука, полупродуктов для синтетических волокон, анилина, ароматических аминов и нитроаминов, высокомолекулярных спиртов, моющих средств, серной, азотной, уксусной кислот, аммиака, удобрений, взрывчатых веществ, высокооктанового бензина, фармацевтических препаратов и др.), в пищевой промышленности (производство маргарина). Чистый палладий применяют в производстве электроконтактов, многослойных керамических конденсаторов (используются в мобильных телефонах, пейджерах, компьютерах, широкоэкранных телевизорах и других электронных приборах), в качестве фильтров для получения сверхчистого водорода (палладиевые мембраны), для нанесения защитных и декоративных покрытий (палладирование). Проволока из палладия применяется в приборостроении, аппаратостроении и других отраслях промышленности. Из палладия изготавливают ювелирные изделия, памятные медали, а также корпуса и некоторые детали часов. Осуществляются разработки новых сплавов на основе палладия для ювелирного производства. Все более широкое распространение он находит в качестве заменителя платины. На его основе создан ряд промышленных сплавов с исключительно ценными свойствами. Так, сплавы палладия с рутением являются лучшими мембранными катализаторами, сплавы с другими МПГ, а также с Au и Ni используют как катализаторы при производстве аммиака, для изготовления жаропрочных твердых припоев, трубок стеклоплавильных сосудов, фильер. Сплавы палладия с серебром применяют в качестве диафрагм для очистки водорода. Незначительные (не более 1%) добавки палладия к титану существенно увеличивают способность последнего сопротивляться действию концентрированных соляной и серной кислот. Из такого сплава изготавливается аппаратура для химической, атомной, нефтяной промышленности. С 1970-х гг. палладий в значительных количествах стали использовать в катализаторах дожигания автомобильных выхлопных газов. Паллади-

евые катализаторы применяют также в промышленных установках по очистке дымовых газов от органических поллютантов, СО, оксидов азота (действуют в Японии, Германии, США). Палладий используется в радиационной терапии.

Осмий применяют при каталитическом синтезе аммиака, при гидрировании органических соединений; тетраоксид Os (VIII) используют (как окрашивающий препарат) для проведения гистологических анализов, хлороосмиты – для замены солей золота в фотографии. Сплавы осмия с иридием используются для изготовления компасных игл (осей) трущихся частей точных инструментов и наконечников перьев; OsO₄ применяют при синтезе лекарственного препарата кортизона.

Иридий в чистом виде используют весьма ограниченно: в виде фольги для неамальгирующихся катодов, для изготовления лабораторных тиглей, выращивания синтетических кристаллов, используемых в промышленных и медицинских лазерах, мундштуков для выдувания тугоплавкого стекла, иридирования поверхности изделий и т. д. Основное применение иридий нашел в виде компонентов сплава Pt-10% Ir, из которого сделаны международные эталоны метра и килограмма и который применяют для изготовления специальных тиглей, контактов, особо ответственных узлов в технике слабых токов и т. д. Металлический порошок иридия обладает каталитическими свойствами: оксид Ir (IV) применяют для окраски фарфора в черный цвет. Иридий используют в сплавах с родием и рутением для изготовления термопар. Для изготовления некоторых видов термопар, например иридий-вольфрамовых, применяют проволоку из чистого иридия.

Платина широко применяется в ювелирном деле (до 10% потребления) и в различных отраслях промышленности. Из нее делают лабораторные приборы для аналитических и физических исследований. Она служит материалом для фильтров, фильер, термопар для измерения высоких температур, термометров сопротивления, используется в качестве проволоки для обмотки печей электросопротивления и т. д. Уникальная каталитическая активность, достаточная пластичность и жаропрочность сделали платину наилучшим катализатором для процесса окисления аммиака до азотной кислоты и в процессах производства серной кислоты контактным способом, в реакциях гидрогенизации, восстановления, производства витаминов и др. Платина с небольшими добавками иридия является основным конструкционным

материалом для емкостей оптического стекловарения, производства контейнеров для радиоизотопных генераторов. На основе платины разработан ряд сплавов с уникальными свойствами: для растяжек особо точных приборов, для изготовления магнитов сложной формы, для различных узлов стеклоплавильных сосудов. Широко применяются также сплавы на основе платины в медицине для изготовления шприцев и зубных коронок. Органические соединения этого металла, например олефиновые комплексы Pt (II), – эффективные катализаторы гидрирования, гидроксигирования, изомерации и полимеризации олефинов; ацетиленовые комплексы Pt (II) – катализаторы полимеризации ацетиленов. Как уже отмечалось, некоторые соединения платины оказывают сильное противоопухолевое действие. В последние годы увеличивается спрос на платину для производства жестких дисков компьютеров и жидкокристаллического дисплейного стекла, а также для производства каталитических сажевых фильтров дизельных автомобилей. Недавняя разработка уникальных приемов регулирования размера монодисперсных наночастиц платины и палладия от 1 до 20 нм, выполненная в Институте катализа СО РАН, позволила выявить ярко выраженный максимум активности катализаторов в реакции полного окисления метана при размерах частиц активного компонента порядка 1 нм [151]. Полученные результаты имеют практическое значение для обеспечения различных процессов, где применяются катализаторы, содержащиеся в качестве активного компонента платиноиды.

Международная ассоциация водородной энергетики считает, что центральной проблемой XXI в. становится неизбежный переход мирового хозяйства к водородной энергетике, центральным стержнем развития которой являются МПГ [104, 157]. Как известно, концепция водородной энергетики зародилась 30 лет назад в связи с надвигающейся экологической катастрофой и ограниченностью мировых запасов углеводородного сырья. Главная идея концепции – смена основного энергоносителя и переход от использования углеводородного топлива к применению экологически чистого энергоносителя, которым является водород. Основные составляющие этой концепции состоят в следующем: 1) производство водорода из воды с использованием как возобновляемых, так и невозобновляемых источников энергии; 2) создание эффективных, надежных и безопасных водородсодержащих материалов, способных достаточно долго хранить водород и выделять его при необходимости в энергосистему; 3) создание си-

стем для транспортировки, хранения и использования водорода в промышленности, на транспорте, в быту. Одними из наиболее известных материалов, которые могут быть использованы для хранения водорода, являются палладий и сплавы на его основе. В этой области широкую известность получила инициатива ПАО «ГМК «Норильский никель»» и РАН, разработавших комплексную программу научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ в области водородной энергетики и топливных элементов, которая предполагает создание учебно-методического и научно-исследовательского центра (УМНИЦ «Соколиная гора») по проблемам водородной энергетики будущего и металлам платиновой группы. В мире активно осуществляются разработки по использованию МПГ для производства каталитических топливных элементов (КТЭ) в качестве приводов экологически чистых и экономичных автомобилей. Разрабатываются проекты субмарин на базе КТЭ, которые могут конкурировать с атомными подводками по уровню шума. Предполагалось, что в 2010 г. объем потребления платиноидов для производства КТЭ должен составить 50 т [13].

Поскольку эффективных заменителей платиноидов в химической и стекольной промышленности пока не известно, а в электронике замена МПГ на неблагородные металлы довольно ограничена, то рост потребления платиновых металлов в этой сфере неизбежен. В начале XXI в. ожидается устойчивое развитие рынка платиноидов ввиду увеличения их потребления на природоохранные технологии при сохранении спроса в областях традиционного использования. Как отмечают [84], XXI в. явится веком новых функциональных материалов. Поэтому химия и технология платиновых металлов, сплавов и керамических материалов на их основе, материалов для микроэлектроники, топливно-энергетического и машиностроительного комплексов последующего поколения станут определяющими факторами экономического развития стран. Активно должны развиваться работы по синтезу новых биоактивных препаратов на основе МПГ. Платиноиды по-прежнему остаются незаменимыми при производстве автокатализаторов. Предполагается также устанавливать в автомобили платиновые датчики кислорода, обеспечивающие работу свечей зажигания. Расширится применение каталитически активных МПГ и их комплексов в химических и нефтехимических производствах. Одним из главных потребителей платиновых катализаторов, как уже отмечалось, станет производство топливных элементов, генерирующих электро-

энергию из водородного топлива. В электронике центр тяжести, судя по всему, переместится на керамические палладиевые, палладийсеребряные, платинопалладиевые конденсаторы, платиновые жидкокристаллические экраны в телевизионной аппаратуре и персональных ЭВМ и т. д.

Есть все основания полагать, что со временем будет наблюдаться еще большее расширение сфер практического применения металлов платиновой группы.

4. РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ МПГ В ПРИРОДЕ

Геолого-геохимический анализ закономерностей образования благороднометалльных минералов показал, что их распределение в природе тесно связано с особенностями атомного строения химических элементов и что минералы и промышленные минеральные концентрации платиноидов образуются при удачном сочетании благоприятных геологических условий. В свою очередь, анализ термодинамических констант МПГ позволил М.И. Новгородовой сделать однозначное заключение о преимущественной энергетической выгодности самородного состояния для них по сравнению с другими элементами [131]. При этом наиболее благоприятно электронейтральное (нульвалентное) состояние для Pt, Rh, Ru, Os, Ir, затем идет Pd. С этим же связана слабая реакционная способность МПГ в окислительных условиях земной поверхности. Действительно, все благородные металлы, в отличие от других химических элементов, характеризуются наибольшей долей собственно минеральной формы нахождения в природе (особенно в рудах). Однако реакционная способность МПГ не остается постоянной и увеличивается к концу каждой триады, в связи с чем Pd и Pt являются наиболее химически активными из платиноидов. Наряду с металлическим состоянием и склонностью к образованию минералов-сплавов платиновые металлы проявляют тенденцию к образованию минералов с направленными ковалентными связями. В качестве их партнеров выступают химические элементы, атомы которых обладают высокой электроотрицательностью (Se, Te, As, Sb). Для МПГ более устойчивыми являются хлоридные комплексы, а также комплексы с серой и другими халькогенидами, что во многом определяет характер их геохимической миграции и минералообразования. Палладий в определенной мере отличается более низ-

ким сродством к постороннему электрону и чаще образует сульфидные и сульфосольные минералы. Платиноиды, особенно Os, Ru и Rh, – амфотерные элементы. Рутений и осмий могут формировать легколетучие оксиды (RuO_4 , OsO_4). Все МПГ являются высоко сидерофильными элементами [120].

Платиноиды присутствуют в каменных (хондритах) и (особенно, в чем проявляется их сидерофильность) в железных метеоритах (табл. 7). Самородная платина обнаружена в метеорите, найденного в пустыне Атакама [137].

Таблица 7. МПГ в метеоритах, г/т [64]

Тип метеорита	Pt	Pd	Os	Ir	Rh	Ru
Хондрит	0,7	1,0	0,9	0,4	0,2	0,8
Хондрит	2,0	1,0	0,5	2,0	1,0	0,19
Железный метеорит	11,8	3,7	4,3	2,8	3,0	6,2

В биосфере платиновые металлы обычно сопутствуют друг другу, встречаясь как в виде самостоятельных минералов (твердых растворов или интерметаллических соединений, содержащих также Au, Fe, Cu, Ni, Co и др.), так и в виде сульфидов, теллуридов, арсенидов. Среди 280 минералов благородных металлов (включая Au и Ag) на долю минералов МПГ приходится около 100 минеральных видов, не считая разновидностей [110, 131, 187]. В целом список минералов платиновых металлов в первом приближении соответствует количеству их химических соединений. Из-за исключительно низкой количественной доли в горных породах минералы платиновых металлов относятся к «суперакцессорным» фазам. Тем не менее по количественному признаку, но уже внутри группы, их подразделяют на главные, второстепенные, акцессорные, редкие и очень редкие. В целом систематика минеральных видов сложна: выделяются самородные формы, сплавы, интерметаллические соединения, арсениды, антимониды, висмутиды, сульфоантимониды и сульфоарсениды, простые сульфиды, селениды и теллуриды. Это многообразие минеральных форм может быть сведено к двум крупным классам: самородные платиновые металлы, сплавы и соединения с металлами I, II, IV и VIII групп, соединения МПГ с неметаллами V, VI и VII групп периодической системы Менделеева.

В общем случае минералы, содержащие МПГ, можно разделить на три группы [120]: 1) собственно платиновые минералы; 2) сульфи-

ды, нередко концентрирующие в себе повышенные количества платиноидов; 3) другие минералы (оксиды, силикаты и др.), в первую очередь минералы ультраосновных пород, с которыми связаны месторождения платиноидов. В россыпях встречаются самородные Pd и Pt и различные сплавы, например, палладиевая платина, ферроплатина, изоферроплатина, платинистый иридий, платинистый палладий, осмистый иридий, иридиевая платина, поликсен, купроплатина и др. [90, 187]. Известны элювиальные, склоновые и аллювиальные (долинные, террасовые, погребенные) россыпи платиноидов, особенно платины. На Аляске и в Новой Зеландии обнаружены платиноносные россыпи шельфовой зоны. Как сопутствующий компонент МПГ отмечаются в россыпях золота, алмазов (ЮАР, Индонезия, Новая Зеландия). В медно-никелевых сульфидных рудах, являющихся основным промышленным источником платиноидов, присутствуют их различные соединения с S, Fe, As, Bi, Pb, например, спериллит, куперит, брэггит, стибнопалладинит, лаурит, холлингуорейт и др. Уникальностью по разнообразию присутствующих в них минералов платиновых металлов являются руды Норильского месторождения [63]. Разнообразные минералы металлов платиновой группы установлены в аллювии р. Дюранс (левый приток Роны, юго-восток Франции) [319].

Как правило, осмий и платина, рутений и палладий не входят в состав одних и тех же минералов; родий и иридий встречаются в минералах со всеми платиновыми металлами [64]. В природе наиболее распространены две ассоциации металлов платиновой группы: Pt – Pd, Rh, Ir (Ru) и Os – Ru, Ir (Pd). Существующий «антагонизм» платины и осмия объясняется тем, что, как отмечалось, минералы платины кристаллизуются в плотнейшей кубической упаковке, а осмий и осмистый иридий – в плотнейшей гексагональной, т. е. они не могут быть изоморфны друг с другом.

Считается, что более 99% благородных металлов находится в земной коре и только малое количество их предполагается присутствующими в земной мантии [396]. Предполагают также, что общий механизм осадочной дифференциации способствовал рассеянию МПГ в породах осадочной оболочки Земли, лишь местами создавая повышенный геохимический фон платиноидов в разных отложениях или небольшие россыпные концентрации их преимущественно около мафит-ультрамафитовых зональных и офиолитовых массивов (табл. 8, 9). По данным [51], среднее содержание палладия в земной коре оценивается в 0,013 мг/кг, что, очевидно, завышено.

Таблица 8. Глобальные параметры распределения МПГ, мкг/кг

Объект	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Земная кора [199]	1	0,2	0,6	0,1	0,003	~10
Континентальная кора [443]	0,1	0,06	0,4	0,05	0,05	0,4
Континентальная кора [390]	–	–	0,52	0,031	0,021	0,51
Континентальная кора [402]:						
верхняя	0,34	–	0,52	0,031	0,022	0,5
средняя	–	–	0,76	–	–	0,85
нижняя	0,75	–	2,8	0,05	0,05	2,7
в целом	0,57	–	1,5	0,041	0,037	1,5
Континентальная кора [372]	0,21	–	0,52	0,031	0,022	0,51
Разные горные породы [103]	0,01– 60	0,01– 20	0,1– 200	0,06– 50	0,01– 20	0,1–75

Таблица 9. МПГ в природных и техногенных условиях окружающей среды (обобщение литературных данных в [116])

Компонент	Платина	Палладий	Родий
Земная кора	0,4–2,4 нг/г	0,4–1,9 нг/г	0,2–0,5 нг/г
Хондрит	1,2 нг/г	0,7 мкг/г	0,2 мкг/г
Руды	до 10n мкг/г	до 10n мкг/г	до 10n мкг/г
Поверхностные воды	0,1–190 нг/л	0,4–40 нг/л	90 нг/л
Донные отложения	0,2–100 нг/г	0,1–61 нг/г	0,1–17 нг/г
Дорожная пыль	0,3–680 нг/г	1–500 нг/г	0,2–26 нг/г
Почвы	0,03–500 нг/г	0,9–1760 нг/г	0,3–27 пг/м ³

Платиновые металлы редко образуют в земной коре сколько-нибудь значительных скоплений. Тем не менее их находят в месторождениях, генетически связанных с ультраосновными породами (на Урале, Аляске, в Южной Африке, Колумбии), и в месторождениях в связи с основными породами, содержащими сульфиды меди, никеля и железа (Россия, Канада, Южная Африка). В месторождениях первого (уральского) типа преобладающими элементами являются платина, иридий и осмий. Из минералов здесь наиболее часто встречается самородная платина. В этих же россыпях присутствует осмистый иридий, представляющий собой твердые плоские зерна белого или серого цвета или кристаллы гексагональной системы. Иногда осмистому иридию сопутствует золото. Вместе с самородной платиной находят также металлический палладий, иридистую платину и платинистый иридий – природные сплавы, состоящие из платины и иридия в различных соотношениях. В месторождениях этого типа встречаются такие минералы, как поликсен, ферроплатина и др. Россыпная плати-

на различных месторождениях уральского типа содержит до 80% платины, от 0,5 до 5–10% осмия и иридия, десятые доли процента родия, рутения и палладия [201]. В месторождениях второго типа – медно-никелевого сульфидного – платиновые металлы присутствуют в виде соединений с серой, мышьяком, сурьмой, висмутом. Для таких руд характерно преобладание палладия над платиной, родия и рутения над иридием и осмием, а также наличие золота и серебра. В месторождениях этого типа куперит, сперрилит, лаурит (содержащий, кроме рутения, небольшое количество осмия), брэггит, стиббиопалладинит. Наиболее высокие концентрации металлов платиновой группы типичны, естественно, для руд (табл. 10, 11).

Таблица 10. Состав сульфидных руд норильских медно-никелевых месторождений [74]

Характеристика руд	В общем объеме руд, %	МПГ, г/т	Ni, %	Cu, %
Сплошные (богатые)	20,5	10,8	3,2	4,8
Прожилково-вкрапленные экзоконтактные (медистые)	13,5	9,7	0,9	3,6
Вкрапленные в породах интрузий	66,0	4,3	0,5	0,9

Таблица 11. Металлы платиновой группы в рудах основных типов МПГ-содержащих месторождений [110]

Тип месторождения	Сумма МПГ, г/т	Примечание
Медно-никелевые:		
норильский тип	десятки	Преобладает Pd
печенгский тип	до 0,8	То же
Медно-порфиновые	до 0,4	То же
Медно-железо-ванадиевые	0,12–0,15	Палладий
Медно-титано-магнетитовые	до 1	Преобладает Pd
Медно-сульфидные в карбонатитах	до 0,7	То же
Комплексные цветных металлов в черных сланцах	до 0,6	То же
Золоторудные в черных сланцах	более 0,3	?

В разных типах руд месторождения Садбери (Канада, провинция Онтарио) концентрации платины колеблются от следов до 1,65 г/т, палладия – от 0,18 до 0,66 г/т [201]. Основными концентраторами МПГ являются их минералы (табл. 12, 13). Накопление платиновых металлов до размеров рудных концентраций происходит в хорошо дифференцированных массивах с относительно замкнутым характе-

ром системы [201]. Считается, что концентрирование платиноидов в процессах становления конкретных массивов изверженных пород зависит от поведения магния, железа, серы и других летучих, а поведение МПГ в процессах породо- и рудообразования тесно связано с электронным строением их атомов и подчиняются основным законам геохимии. Так, общее сходство размеров и строения атомов приводит к природной ассоциации МПГ с элементами группы железа, иногда также с медью, золотом и серебром. Наиболее близкие по термическим свойствам атомов, с одной стороны, платина, палладий и родий, а с другой стороны, рутений, осмий и иридий – разделяются в глубинных геохимических процессах.

Таблица 12. МПГ в рудах месторождения Садбери (Канада), г/т [201]

Минерал	Pt		Rh		Pd		Сумма МПГ, г/т
	%*	г/т	%	г/т	%	г/т	
Пирротин	57,2	0,56	11,1	0,1	31,7	0,31	0,99
Халькопирит	17,7	1,12	0,9	0,05	81,4	5,19	6,38
Пентландит	38,0	1,47	7,5	0,33	59,5	2,66	4,48
Пирит	56,2	0,87	2,5	0,03	41,3	0,64	1,56

* Относительный процент элемента в минерале.

Таблица 13. МПГ в платиновых минералах, % [8]

Минерал	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
Ферроплатина	71–79	0,1–0,5	сл	0–4,5	–	–
Полискен	80–88	0–0,5	–	0–7,0	–	–
Палладистая платина	55–91	7–40	–	–	–	–
Сысеркит	0–0,2	–	4–5	17	–	68
Невьянскит	0–5,5	–	0–7,7	47–77	–	21–50
Сперрилит	52–56	–	–	–	–	–
Лаурит	–	–	–	–	65–67	0–3
Куперит	80–83	0–4	–	–	–	–
Бреггит	58–59	18–21	–	–	–	–

Платиноиды отмечены в офиолитах Салаира, Алтая и Горной Шорни, причем в наибольших концентрациях они обнаружены в проявлениях хромитов, образующих полиформные залежи, а также в никелевых проявлениях с обильными сульфидами меди, никеля и кобальта [75]. Состав минеральных фаз платиноидов указывает на близость этих «концентраций» к восточно-уральскому геолого-промышленному типу, связанному с изверженными породами габбро-клино-пироксенит-перидотитовой формации. Особенностью про-

явлений МПГ западной части Алтае-Саянской области является преобладание среди платиноидов осмиевых фаз. Повышенные концентрации платины отмечаются в черносланцевых толщах Пермского края [127].

Металлы платиновой группы в относительно повышенных концентрациях присутствуют в каменных углях (природные уровни – $n \times 0,1$ мкг/кг), в углеродистых породах и нефтях (сумма МПГ – 50–160 мкг/кг), бокситах (32 мкг/кг Pt и 52 мкг/кг Pd), в вулканических выбросах. Повышенные концентрации палладия (72 мкг/кг) установлены в буром угле Волчанского месторождения [116]. Содержания родия достигают 0,02 мг/кг в черных сланцах и 7 мг/кг в пирротинах; он концентрируется в сидеритах в пределах 0,0 n –0, n мг/кг, палладий – в марганцевых рудах, в углях и фосфоритах [103]. По данным [196], концентрация платины и палладия составляют в углях 0,005, в угольной золе 0,025 г/т. В пелагических отложениях из восточной части Тихого океана уровни палладия оцениваются в 1,3–9,4 (среднее 3,2) мкг/кг, в бескислородных отложениях – 0,1–13,7 (среднее 2,9) мкг/кг [287]. Согласно [304], содержания палладия в пелагических океанических отложениях достигают 21,9 мкг/кг; в железо-марганцевых конкрециях северо-западной Пацифики изменяются от < 5 до 145 мкг/кг. В глубоководных морских карбонатных илах концентрации палладия составляют 1,2–1,6, в кремнистых илах – 3,6, в отложениях бассейна Санта-Барбара – 0,7–0,8 мкг/кг [304], в глубоководных отложениях Массачусетского залива – $0,6 \pm 0,3$ мкг/кг [432]. В природных почвах уровни палладия изменяются от 0,0005 до 0,140 мг/кг, платины (верхний горизонт песчаных почв) – от 0,020 до 0,075 мг/кг [103]. В магнитной фракции почв концентрации платины могут быть значительно выше. Некоторые из платиновых металлов (их легкорастворимые формы) поглощаются растениями и животными. В водах северо-восточной части Тихого океана уровни палладия составляли 40 пг/л [334]. По данным [286], в фильтрованной ($< 0,45$ мкм) воде из открытой части Восточного сектора Тихого океана уровни платины увеличивались с глубиной – от 100 (поверхностные слои) до 250 пг/л на глубине в 4500 м.

В зоне гипергенеза металлы платиновой группы обычно характеризуются низкой миграционной способностью [152]. В общем случае их геохимическая подвижность определяется формами нахождения и миграции металлов, окислительно-восстановительными и кислотно-основными свойствами среды миграции, составом природных вод,

наличием природных комплексообразующих веществ, процессами сорбции и коагуляции МПГ на осадочном материале, особенно на взвешенных в водном потоке твердых веществах и др. Судя по всему, в условиях окружающей среды особенно активно платиноиды мигрируют в виде растворенных и коллоидных форм [115]. Важное значение имеют присутствующие в природных водах органические вещества (органические лиганды), с которыми, например, платина и палладий формируют относительно прочные комплексные соединения. Обоснованно считается, что взаимодействие платиновых металлов с природными органическими комплексообразующими веществами (особенно с гумусовыми кислотами) оказывает большое влияние на их геохимическую подвижность, причем при взаимодействии ионов металлов с фульвокислотами формируются прочные растворенные комплексы соединений, что резко увеличивает миграционную способность элементов, а при взаимодействии МПГ с гуминовыми кислотами происходит их сорбционное концентрирование по механизму комплексообразования [20]. В условиях окружающей среды платиноиды способны активно связываться (сорбироваться) с органоминеральными фазами на основе оксигидроксидов железа (особенно с органоминеральными образованиями на основе ферригидрита), относительно в значительных количествах присутствующих в природных коллоидах и в донных отложениях водных объектов [115, 116]. В условиях, характерных для медленного окисления сульфидов (например, при формировании водных потоков рассеяния сульфидсодержащих месторождений), возможно образование устойчивых соединений тиосульфат-иона с палладием. Экспериментально установлено, что эти комплексы обладают повышенной миграционной способностью по сравнению с хлоридными; таким образом, возможен перенос тиосульфатных форм металлов в виде раствора либо вместе с тонкодисперсными взвесями, приводящий к вторичному накоплению металлов.

Экспериментальные и расчетные данные, полученные [116], показывают, что основными растворенными формами платины, палладия и родия в природных водах являются, в зависимости от условий, хлоридные и гидроксохлоридные комплексы (поверхностные воды, гидротермальные растворы), соединения с тиосульфат-ионом (растворы в зонах окисления сульфидов), комплексы с растворенным органическим веществом гумусовой природы. Перенос металлов может осуществляться в виде растворенных и наноразмерных форм, а также

псевдоколлоидов и взвесей органической и неорганической природы. По мнению авторов цитируемой работы, при выветривании горных пород и при восстановлении растворенных форм МПГ образуются их наноразмерные формы, которые доминируют в растворах в присутствии природных органических веществ и оксигидроксидов железа и в зависимости от условий могут обеспечивать эффективный коллоидный транспорт этих металлов в водных средах либо активно накапливаться на геохимических барьерах и участвовать в осадкообразовании.

Детальная информация о геохимическом поведении платины и ряда других МПГ в природных условиях получена на месторождении Стиллиуотер (шт. Монтана, США) [280]. Как известно, здесь долгое время добывался хром, а с 1987 г. месторождения стало одним из основных в США по добыче палладия и другие металлов платиновой группы. Было установлено, что в районе месторождения в почвах мобильность платины зависит от форм нахождения ее в материнских породах, от рН-Eh условий, содержания хлоридов в почвенных растворах. Отношение между Eh и рН условиями указывает на то, что поведение платины в зоне гипергенеза зависит также от типа руд, с которыми она ассоциируется. В частности, если платина находится в хроматах, то она особенно устойчива к процессам выветривания. С другой стороны, платина присутствует в сульфидах и может в результате их окисления при выветривании реализовываться. Расчеты отношения между рН и Eh указывают также на то, что увеличение концентраций хлоридов в почвенных водах может способствовать увеличению подвижности платины. Таким образом, платина может быть относительно подвижной только в очень кислых водах или в водах с высоким уровнем хлоридов. В ветках сосны из района указанных шахт уровни указанного металла были такие же, как в соседних почвах, варьируясь (в трех образцах) от 12 до 56 мкг/кг (на золу), в одном образце веток сосны ее уровни были ниже предела обнаружения. По данным [171], в зоне гипергенеза рудных месторождений под воздействием естественного электрического поля платиноиды из минеральной формы нахождения преобразуются в подвижные (растворенные) формы.

В настоящее время для практических нужд МПГ получают из трех основных источников: из коренных месторождений и россыпей (первичное производство), при переработке руд медно-никелевых месторождений (попутное производство), при рециклинге из отходов

(вторичное производство). Большую часть МПГ добывают из магматических рудных месторождений, расположенных в мафических и ультрамафических породах. В последние годы растет доля производства платиноидов из техногенных месторождений и отходов.

5. МЕСТОРОЖДЕНИЯ И МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВАЯ БАЗА МПГ

Металлы платиновой группы, обладая крайне низкими средними содержаниями в земной коре, тем не менее, как отмечено выше, в определенных геологических обстановках образуют значительные локальные скопления вплоть до промышленных месторождений [77, 80–82, 113, 167, 173, 188, 192, 346]. К гигантским концентрациям МПГ относятся крупные (сотни тонн МПГ) и уникальные (тысячи тонн МПГ) месторождения сульфидной платиноидо-медно-никелевой (например, норильско-талнахский и мончегорский типы), малосульфидной платинометальной (стиллуотерский или федорово-панский и верхне-талнахский типы), золото-платиноидной (сухоложский, тимский, онежский и др. типы) и платиносодержащей техногенной (норильский тип) формаций, образующие с вмещающими их мафит-ультрамафитовыми и черносланцевыми комплексами единые рудно-магматические (РМС) и рудно-метасоматические (РММС) системы.

РМС и РММС с крупными и уникальными месторождениями МПГ расположены в узлах своеобразной планетарной решетки, образованной серией пересекающихся субмеридиональных и субширотных металлогенических поясов, представляющих собой протяженные блоки нашей планеты. В пределах России выделяют субмеридиональные Восточно-Европейский, Уральский (часть Уральско-Бушвельдского планетарного пояса), Алдано-Североземельский (отрезок Алдано-Гренладского планетарного пояса), Дальневосточный (часть Тихоокеанского планетарного пояса) и субширотные Арктический и Амуро-Алтайский пояса, каждый из которых связан с определенным типом (типами) земной коры и претерпел длительную эволюцию в геологическом времени. Главной особенностью локализации крупных и уникальных месторождений платиновых металлов является их вхождение в приуроченные к рифтогенам рудно-магматические и рудно-метасоматические системы сложного строения и длительного многоэтапного становления. В коренных место-

рождения содержания МПГ колеблются от 3–5 до 10–15 г/т; в собственно платиноидных месторождениях промышленные их концентрации изменяются от 3 до 25 г/т; при этом содержания Pt и Pd, обычно резко преобладающие над другими металлами группы, составляют соответственно от 1 до 5 г/т [113]. В комплексных никелево-медных и медно-никелевых месторождениях, где МПГ являются попутными компонентами, их суммарное содержание изменяется от десятых долей до 5–6 г/т (Pt и Pd – от сотых долей до 1 г/т).

Мировые прогнозные ресурсы МПГ на начало 2001 г. оценивались в 60–70 тыс. т [132]. Большая часть их прогнозировалась в недрах четырех стран: ЮАР (до 25 тыс. т), Зимбабве (до 15–18 тыс. т), США (более 10 тыс. т) и России (до 5 тыс. т⁴²). От 0,5 до 2 тыс. т могут быть обнаружены в недрах Китая, Канады и Австралии. Прогнозными ресурсами МПГ в 0,1–0,5 тыс. т располагают еще более 30 стран. В ЮАР почти все прогнозные ресурсы заключены в глубоких частях Бушвельского массива; в США их связывают с некоторыми недостаточно изученными участками магматического комплекса Стиллиуотер, а также (значительно меньше) с комплексом Дулут, аналогичного Стиллиуотеру. В России подавляющая часть прогнозных ресурсов МПГ связывается с Норильско-Таймырской, Корякско-Камчатской, Кольско-Карельской, Уральской, Курско-Воронежской провинциями платиноидов, меньшая – с Алданской и Южно-Сибирской провинциями. В Зимбабве прогнозные ресурсы МПГ приурочиваются главным образом к стратифицированным магматическим образованиям Великой Дайки. В Китае основная часть прогнозных ресурсов платиноидов, скорее всего, связана с рудами медно-никелевых месторождений, где МПГ являются попутными компонентами. Свыше 99% запасов зарубежных стран (ЮАР, Канада, США, Австралия, Китай, Финляндия) приходится на малосульфидные собственно платинометальные, сульфидные платиноидно-медно-никелевые и платиноидно-хромитовые месторождения [113].

Мировые подтвержденные запасы МПГ к началу 2001 г. составляли 52430 т (в том числе платины – 25030 т) [132]. Данные на 2019 г. приведены в таблице 14. По состоянию на начало 2020 г. балансовые запасы МПГ в России, по предварительным данным, составляли 16 тыс. т, которые были заключены в 145 месторождениях (35 коренных

⁴² На 01.01.2020 г. в России запасы (А+В+С₁) МПГ оценивались в 11427 т (2710,5 т Pt и 8604,5 Pd) [72].

и 110 россыпных), из них 18 месторождений содержат только забалансовые запасы [72]. Учитываются также 5 техногенных месторождений. Запасы платиноидов учтены на территории 10 субъектов страны, основная часть их сконцентрирована в пределах Красноярского края (95,8%) и Мурманской области (3,7%) (рис. 1, 2).

Таблица 14. Мировые запасы МПГ [72]

Страна	Запасы, категория	Запасы, млн. т		
		Pt	Pd	∑МПГ
ЮАР	Доказанные+вероятные запасы	6,4	3,6	10,7
Россия	Доказанные+вероятные запасы	1	3,2	4,5
Зимбабве	Доказанные+вероятные запасы	0,6	0,5	12
Канада	Доказанные+вероятные запасы	0,1	0,3	0,5
США	Доказанные+вероятные запасы	0,2	0,9	1
Прочие	Доказанные+вероятные запасы	0,02	0,03	0,05
Мир*	Запасы	8,3	8,5	17,95

* Ресурсы МПГ выявлены на территории 17 стран и оцениваются в 75 тыс. т.

Россия по запасам МПГ и платины в 2000 г. занимала второе место в мире после ЮАР, причем до 96–97% разведанных запасов МПГ было сосредоточено в Норильско-Талнахском горнопромышленном районе, где 25–30% медно-никелевых сульфидных руд содержат высокие (до 13–16 г/т) концентрации попутных платиноидов. Медно-никелевые руды Печенгского горнопромышленного района в значительной степени отработаны: действующие рудники обеспечены запасами лишь на 5–8 лет. Новые месторождения МПГ с крупными ресурсами (Федорово-Панское, Мончегорское и др. на Кольском полуострове, Бураковское в Карелии) пока недоразведаны.

Промышленные месторождения МПГ относятся к четырем разновидностям [173]: 1) ликвационные, 2) раннемагматические, 3) позднемагматические, 4) россыпные. МПГ образуют ценные примеси, извлекаемые при получении никеля и меди. Содержания платиноидов в рудах ликвационных сульфидных медно-никелевых месторождений изменяются в достаточно широких пределах. В одних они составляют сотые – десятые доли граммов на тонну, в других – единицы, а в третьих – даже первые десятки граммов на тонну. Например, в глубоких горизонтах рудника Фруд месторождения Садбери (Канада) их концентрации достигают 5–20 г/т. Из платиноидов преобладает Pd (65–72%), далее следуют Pt (15–20%), Rh (до 10%), а относительная доля остальных МПГ измеряется первыми процентами.

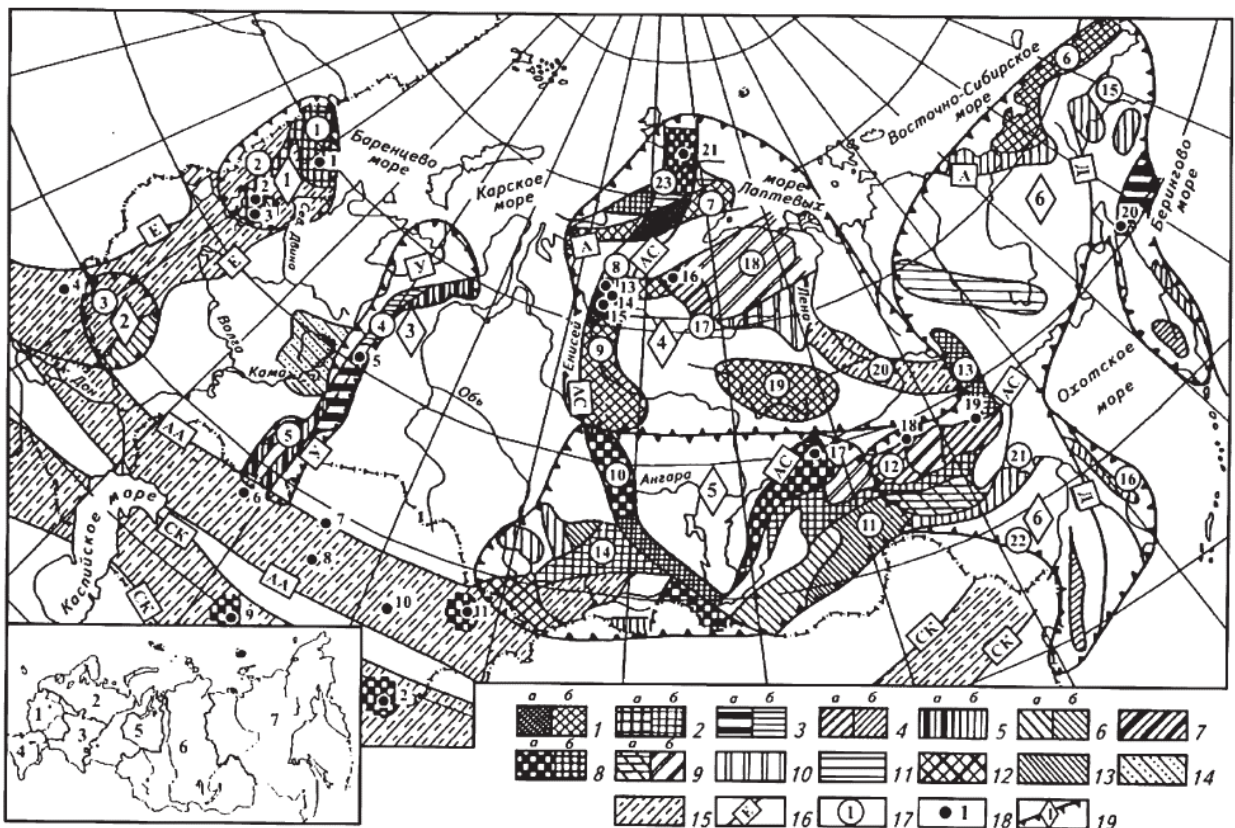


Рис. 1. Схема прогнозно-платинометаллогенического районирования территории России [78]: 1–15 – рудно-формационные типы платиноносных провинций и областей (а – установленные, б – предполагаемые): 1 – норильско-талнахский, верхнеталнахский, неконгдоконский, норильские россыпной и техногенный, талнахский техногенный, на Чукотке – наталкинский, 2 – федорово-панский, бураковский, пудожгорский, печенгский, мончегорский и др., 3 – уральские коренной, россыпной и техногенный, а также корякский россыпной, 4 – алданские коренной и россыпной, 5 – кемпирсайско-райизский, 6 – еланский, мамонский, 7 – маймеча-котуйский и ковдорский, а также гулинский россыпной, 8 – сухоложский, мурунтаусский, западно-калбинский, 9 – россыпной, связанный с древними толщами, 10 – южно-китайский (куонамский), 11 – таймырский, 12,13 – курутегерекский, рудно-алтайский, сорские коренной и техногенный, 14 – верхнекамский, 15 – смешанные (тимской, онежский, южно-китайский, стиллуотерский и др.); 16 – платиноносные пояса: Е – Восточно-Европейский, У – Уральский (отрезок Урало-Бушвельдского планетарного пояса), АС – Алдано-Североземельский (часть Алдано-Гренландского), Д – Дальневосточный (Тихоокеанский), А – Арктический, АА – Амуро-Алтайский, СК – Среднеазиатско-Китайский; 17 – платиноносные провинции (цифры в кружках): 1 – Кольская, 2 – Карельская, 3 – Воронежская, 4,5 – Восточно- (4) и Западно-Уральские (5), 6 – Чукотско-Анюйская, 7 – Таймырская, 8 – Таймыро-Норильская, 9 – Курейско-Тунгусская, 10 – Енисейского кряжа, 11 – Байкальская, 12 – Алдано-Становая, 13 – Сегге-Дабанская, 14 – Алтае-Саянская, 15 – Корякско-Камчатская, 16 – Сахалинская, 17 – Маймеча-Котуйская, 18 – Енисейско-Оленекская, 19 – Вилюйская, 20 – Куонамская, 21 – Монголо-Охотская, 22 – Амуро-Приморская, 23 – Таймыро-Североземельская; 18 – платиноидные месторождения: 1 – Федорово-Панское, 2 – Падминское, 3 – Бураковское, 4 – Среднеднепровское, 5 – Денежкин Камень, 6 – Кемпирсай, 7 – Джаркаингач, 8 – Джекказган, 9 – Мурунтау, 10 – Боцакуль, 11 – Западной Калбы, 12 – Кумтор, 13 – Талнахское, 14 – Верхнеталнахское, 15 – Норильское техногенное, 16 – Тулинское, 17 – Сухой Лог, 18 – Инагли, 19 – Кондер, 20 – Левтыриновьям, 21 – Голышевское; 19 – платиноносные регионы (цифры в ромбах): 1 – Карело-Кольский, 2 – Курско-Воронежский, 3 – Уральский, 4 – Северо-Сибирский, 5 – Южно-Сибирский, 6 – Дальневосточный. На врезке – федеральные округа: 1 – Центральный, 2 – Северо-Западный, 3 – Приволжский, 4 – Северо-Кавказский, 5 – Уральский, 6 – Сибирский, 7 – Дальневосточный.



Рис. 2. Основные месторождения МПГ, распределение их запасов и прогнозных ресурсов категории P1 по субъектам Российской Федерации, т [72].

Сегрегационные обособления платиноидов известны среди дунитов гипербазитовых серий ранней стадии геосинклинального развития, среди дунитовой фракции массивов центрального типа ультраосновных – щелочных пород с карбонатами, среди расслоенных норитов, но они редко достигают промышленных кондиций. Исключением являются крупные месторождения платиноидов Рифа Меренского Бушвельдского комплекса (ЮАР) и Великой Дайки (Зимбабве). Позднемагматические месторождения МПГ связаны со скоплениями хромшпинелидов среди дунитовой фракции базитовых интрузивов (Лиденбург, Нижне-Тагильское). Платинометалльная минерализация установлена и изучена в Карелии [99]. Повышенными содержаниями МПГ отличаются ультраосновные хромитоносные массивы Полярного Урала, где платинометалльная минерализация связана преимущественно с хромитовыми рудами [70]. Высокомагнезиальные хромиты массива Рай-Из содержат Os, Ir, Ru (до 80% общего количества МПГ). В железистых хромитовых рудах массива Сыум-Кеу присутствуют (наряду с указанными элементами) высокие концентрации Pt. В глиноземистых хромитах Войкаро-Сыньинского массива широкое развитие получают Pt и Pd. В этом районе также находится известная

платиновая россыпь р. Кондёр. В аллювиальных отложениях рек Восточного Саяна и северной части Кузнецкого Алатау установлены платиновые минералы, коренным источником которых являются хромитсодержащие гипербазиты дунит-гарцбургитовой формации, развитые в офиолитовых поясах [112]. На Дальнем Востоке выделены три платиноносные минерагенические провинции: Верхнеамурская, Приохотская и Приморская, в составе которых установлен ряд металлогенических зон и рудно-россыпных узлов [133]. Платина и палладий присутствуют в рудах Наталкинского месторождения (Магаданская область) [111, 158]. Элювиальные, делювиальные и аллювиальные россыпи МПГ известны в России, США, Колумбии, Зимбабве, Заире, Эфиопии и других странах. Среди них главное промышленное значение имеют позднечетвертичные аллювиальные россыпи, вытянутые по долинам рек на несколько, иногда даже на десятки километров. Содержание МПГ в аллювиальных россыпях изменяется от единиц миллиграммов до сотен граммов на 1 м³. МПГ также встречаются в составе докембрийских рудоносных конгломератов, например, в Витватерсранде (ЮАР). При значительном многообразии геологических обстановок нахождения МПГ в природе главным мировым источником их добычи являются собственно магматические месторождения (табл. 15).

Таблица 15. Минералого-геохимическая классификация и промышленная значимость платинометалльных и платиносодержащих месторождений [79]

Минералого-геохимический тип месторождений	Промышленная значимость (в т. ч. потенциальная) для России
Сульфидный Pt-Pd и Pd-Pt	Максимальная
Малосульфидный Pt-Pd и Pd-Pt	Очень высокая
Хромитоносный комплексный МПГ, преимущественно Os-Ir-Pt	Выше средней
Титаномагнетитовый V-Pt-Pd и V-Pd-Pt	Высокая
Нефелиновый комплексный МПГ	Средняя
Апатит-магнетитовый комплексный МПГ	Неясная
Углеродистый комплексный МПГ	Высокая и очень высокая
Гематит-магнетитовый комплексный МПГ	Высокая

Значительная часть металлов платиновой группы (около половины их производства) получается (попутно) при переработке комплексных платиносодержащих руд магматических месторождений сульфидных медно-никелевых руд, а также из коренных месторожде-

ний платиноидов и лишь небольшая доля – из россыпей (табл. 16). В России более 95% производства платиноидов осуществляется из сульфидных медно-никелевых руд Норильского района [82]. В Канаде при переработке поликомпонентных медных руд производится свыше 700 кг платино-палладиевого сплава, содержащего 85% палладия, 12% платины и 3% других платиноидов [188]. В ЮАР на каждую тонну рафинированной меди приходится 654 г Pt, 973 г Rh, до 25 г Pd. В Казахстане на Усть-Каменогорском комбинате из колчеданно-полиметаллических руд ежегодно извлекали ~ 75 кг платиновых металлов. В Японии около 3 т/год МПГ (в том числе 0,8–0,9 т Pt) получают при металлургическом переделе концентратов хромитовых, медных и медноколчеданных руд, импортированных из Папуа-Новой Гвинеи, Филиппин и Индонезии [101]. Например, в 2000 г. из импортных никелевых и медных штейнов было получено около 5 т палладия и 0,8 т платины. В Китае в провинции Ганьсу налажено попутное производство МПГ на никелевом руднике Джинчуан [374]. В Финляндии получают до 0,5 т/год Pt и 0,15 т/год Pd при местном никель-медном производстве и из импортируемого сырья. В Сербии и Черногории в 1990-х гг. попутно производили до 10 кг/год Pt и 50 кг/год Pd. Основным источником Ru сегодня являются сульфидные полиметаллические руды, в которых он присутствует преимущественно в рассеянном виде.

Таблица 16. Региональная структура размещения запасов и добычи россыпных платиноидов в России на 01.01.2013 г. [19]

Федеральный округ, субъект РФ)	Кол-во месторождений	Содержание суммы платиноидов, г/м ³	Запасы суммы МПГ по категориям, т			Добыча в 2012 г., т
			A+B+C ₁	C ₂	Забалансовые	
Приволжский, Пермский край	1	0,132	0,465	–	–	–
Уральский	89	0,072	12,283	7,405	10,180	0,311
Сибирский, Красноярский край	6	7,508	1,329	1,804	1,480	0,021
Дальневосточный, Саха(Якутия)	6	0,765	0,078	0,039	0,025	–
Дальневосточный, Хабаровский край	4	1,080	15,744	15,741	7,286	5,241
Дальневосточный, Камчатский край	5	0,610	0,197	0,075	1,665	0,643
Всего по РФ	111	0,159	30,096	25,064	20,636	6,216

Безусловный промышленный интерес представляют отвалы (хвосты) платинометалльных обогатительных фабрик (ОФ) на разрабатываемых Pt-содержащих месторождениях [82, 188]. К их числу, в частности, относятся Норильские техногенные месторождения, которые формировались в течение нескольких десятилетий при переработке богатейших сульфидных платиноидно-медно-никелевых руд и последующим складировании хвостов их обогащения. Вследствие неизбежных потерь МПГ при переработке руд хвосты ОФ Норильского комбината характеризуются повышенными содержаниями Pt и Pd (0,7–5 г/т), Rh (до 0,15 г/т), Ir (0,027 г/т), Ru (0,052 г/т), Os (0,010 г/т), а также Cu (до 0,5%) и Ni (до 0,5%). В хвостах в целом сохраняется тот же набор платиновых минералов, что и в исходных медно-никелевых рудах. Технологические исследования показали возможность получения из хвостов концентратов с содержанием МПГ до 20 кг/т. По данным [168], содержания МПГ в хвостах оцениваются от сотен миллиграммов до первых десятков граммов на тонну. В хвостах хромитовых рудников комплекса Бушвельд (ЮАР) на начало 1990-х гг. содержалось 120 т МПГ, при этом ежегодно это количество увеличивается на 1 т. В шлаках металлургических заводов, перерабатывающих норильские руды, также могут присутствовать МПГ. Австралийская «Sylvania Resources Ltd.» планировала построить в ЮАР четыре предприятия по извлечению МПГ из отвалов хромитовых рудников Миллселл и Уотерклуф, принадлежащих компании «Samancor Chrome Ltd.», которые содержат около 15,6 т МПГ [424]. Ведутся работы по извлечению МПГ из отработанных растворов аффинажного производства [143].

Растущий спрос на МПГ способствовал интенсивному проведению научно-методических и геологоразведочных работ, в результате которых в 1980–1990-е гг. были не только увеличены ресурсы в пределах известных разрабатываемых месторождений, но и открыты новые источники платиноидов в различных, в том числе нетрадиционных, геологических обстановках [81, 113, 192]. В частности, новым глобальным источником прироста ресурсов, запасов и добычи МПГ в XXI в. становятся металлоносные высокоуглеродистые комплексы, развитые на всех континентах среди горных пород разного возраста. Платинометалльные месторождения этого типа известны в Юж. Китае, Финляндии, Канаде, Чехии, США, Польше, Казахстане, в Ср. Азии и исключительно широко развиты в различных регионах России (Карело-Кольский и Воронежский регионы, Таймыр, Северная Земля, При-

байкалье, Камчатка, Д. Восток). Особенностью руд этих месторождений является полиэлементный состав: наряду с МПГ (от первых г/т до нескольких десятков г/т) в них присутствует в промышленных масштабах Mo, Ni, Zn, Cu, Pb, Ag, Co, U, V, P, W, Au, Bi, Se, Te. Уникальные ресурсы МПГ сосредоточены в океанических железомарганцевых конкрециях (0,2–45 г/т), в континентальных корах выветривания (железные шляпы и латериты Нов. Каледонии, Индонезии, Бразилии, Кубы, Греции, Юж. Сибири и Д. Востока). Установлена золото-платиноносность крупных и уникальных месторождений железистых кварцитов, обеспечивающих свыше 60% мировой добычи железа, которые в совокупности с хвостохранилищами рассматриваются как крупномасштабный нетрадиционный источник МПГ [193]. В качестве нового, нетрадиционного и одного из крупнейших по ресурсам золота и платиноидов источников рассматриваются хвостохранилища и различные продукты ГОКов Курской магнитной аномалии [189–191]. На территории России имеется несколько крупных районов размещения техногенных месторождений МПГ (рис. 3).

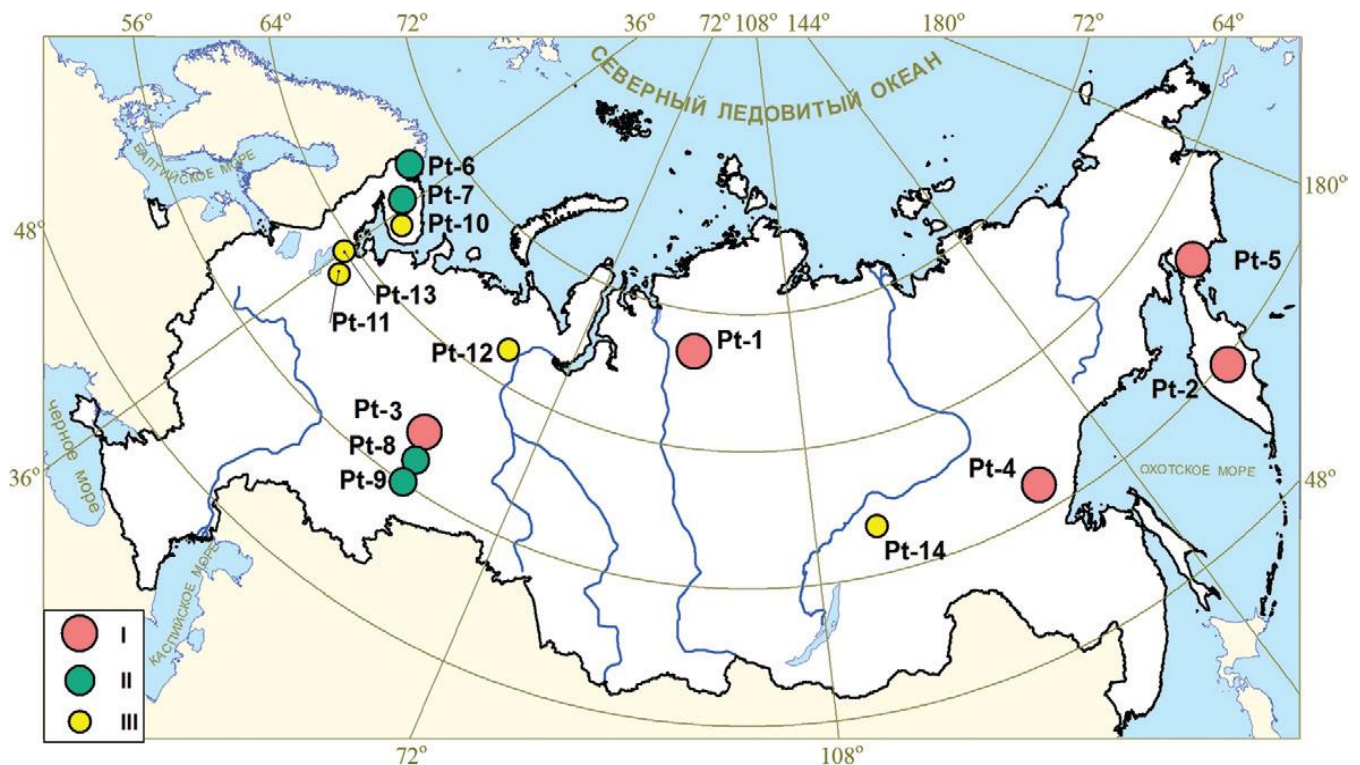


Рис. 3. Схема расположения платиноносных техногенных объектов (ТО) в России [71]: промышленных (I), потенциально промышленных (II), перспективных (III). Типы ТО: Pt-1 – норильский, Pt-2 – шанучский, Pt-3 – нижнетагильский, Pt-4 – алданский, Pt-5 – корякский, Pt-6 – печенгский, Pt-7 – мончегорский, Pt-8 – качканарский, Pt-9 – уфалейский, Pt-10 – федорово-панский, Pt-11 – бураковский, Pt-12 – полярноуральский, Pt-13 – онежский, Pt-14 – сухоложский.

Способ промышленного извлечения и разделения платиновых металлов существенно зависит от типа исходного сырья. Переработка россыпей сводится к добыче песка и его обогащению гравитационными методами. Переработка медно-никелевых сульфидных руд обычно включает операции механического и флотационного обогащения, пирометаллургической переработки концентратов и гидрометаллургического рафинирования [187]. При переработке медно-никелевых руд МПГ следуют за Ni и Cu по всем технологическим цепочкам, концентрируясь в черновом (неочищенном) никеле и черновой меди [130]. Если в исходной руде содержание МПГ колеблется от десятых долей грамма до нескольких граммов на 1 т, то в черновом никеле, например, присутствует (ориентировочно) 350 г/т платины и 750 г/т палладия. На заключительном этапе – в процессе электролиза черного металла (он является катодом) – платиноиды, которые характеризуются положительными значениями окислительных потенциалов, не переходят в электролит, а оседают на дно электролизной ванны в виде осадка – шлама. Именно электролитные шламы служат непосредственным источником платиноидов. Из них получают богатые МПГ-концентраты, а затем (на аффинажных заводах) – путем сложных химических превращений комплексных соединений – и сами металлы. Например, извлечение МПГ в обогатительном цикле «Норникеля» (в 2017–2019 гг.) составляло 81,5–85,2%, в металлургическом цикле (в 2017–2019 гг.) – 91,5–99,8% [67].

Производство МПГ традиционно измеряется в тройских унциях (унция – единица массы в английской системе мер; тройская унция равна 31,1 г), а цены – в долларах США за тройскую унцию. Тенденции изменения цен на МПГ определяются конъюнктурой рынка. Цены меняются даже не по годам, а по месяцам и дням, однако независимо от абсолютного значения цены платина всегда дороже золота. Так, в 1996 г. самый дешевый из металлов платиновой группы – рутений (при цене на платину около 400 долл. за тройскую унцию) стоил не более 1 долл. [15]), в последние годы его стоимость заметно возросла. Средняя фактическая цена Pt (в долларах за тройскую унцию) составляла в 2001 г. – 558, в 2002 г. – 539, в 2003 г. – 692 [125]. Среднегодовая цена Pd составляла (в долл. за тройскую унцию): в 2001 г. – 685, в 2002 г. – 338 [39], в 2003 г. – 200, в 2004 г. – 230, в 2005 г. – 202, в 2006 г. – 320 (изменяясь в течение года от примерно 270 до более 400) [66]. В декабре 2006 г. цена на Pt составила 1012 долл. за унцию (самый высокий показатель за почти 25 лет) [1]. В ав-

густе 2007 г. средняя цена за тройскую унцию платины составляла 1264 долл., палладия – 343,55 долл.; стоимость родия находилась в пределах 6000–6175 долл., иридия – около 450 долл., рутения – 440–490 долл. [426]. Например, 29 ноября 2002 г. на Лондонской бирже драгоценных металлов (LBM) были зафиксированы следующие спот-цены (лондонские фиксинги): Au – 10,26 долл. за 1 грамм, Ag – 0,142, Pt – 19,03, Pd – 8,42, Rh – 22,34, Ru – 1,74, Ir – 5,79, Os – 12,72 [12]. На рынке палладия, начиная с 2010 г., отмечается устойчивый дефицит, в основном благодаря непрерывно растущему спросу на металл со стороны секторов, использующих катализаторные системы [72]. В 2018 г. средняя цена палладия впервые превысила цену платины, а в 2019 г. она составила более 2000 долл. за тройскую унцию. По данным [66], в 2019 г. среднегодовая цена палладия 1538 долл. за тройскую унцию, платины – 863 долл. за тройскую унцию

Конъюнктура мирового производства МПГ из первичного рудного сырья определяется тремя странами: ЮАР, Россией и Канадой [188]. Наша страна обладает уникальной минерально-сырьевой базой МПГ, достаточно мощным платинометальным потенциалом для прироста ресурсов и запасов (включая техногенные месторождения и техногенное сырье), расширения существующих и создания новых минерально-сырьевых баз платинодобычи и увеличения производства платиновых металлов.

6. ПРОИЗВОДСТВО И ПОТРЕБЛЕНИЕ ПЛАТИНОИДОВ

Целенаправленно платину начали добывать в конце XVIII столетия в россыпях испанской колонии Новой Гранады (ныне Колумбия) по 100–300 кг ежегодно. В 1820 г. Колумбия, крупнейший тогда экспортер платины, обрела независимость от Испании и прекратила продажу металла за рубеж. На смену ей пришла Россия, где в 1823–1824 гг. богатые платиновые россыпи были открыты и стали разрабатываться на Урале, причем содержание металла в них было значительно выше, чем в колумбийских [21, 117, 160, 197]. Как известно, на Урале развиты два типа россыпей: элювиальные (залегающие непосредственно над платиноносными коренными породами) и аллювиальные (образовавшимися после переноса и накопления каменного материала речными водами) [162]. Главными районами добычи платиновых металлов из россыпей являются Североуральский, Кытлымский, Невь-

янский, Тагильский, Исовский, Миасский, которые приурочены к мафит-ультрамафитовым массивам Платиноносного и Офиолитового поясов Урала. Во многих россыпях Урала платина добывается совместно с золотом. Коренные месторождения платины на Урале непосредственно связаны с дунитами (точнее, с хромитовыми обособлениями в дунитах). Всего в Платиноносном поясе Урала насчитывается 10 дунитовых тел, самое крупное из которых, площадью около 29 км², является частью Нижнетагильского массива. Именно с этими дунитами и были связаны коренные хромит-платиновые месторождения, которые разрабатывались на Урале в конце XIX и начале XX в. и которые до сих пор остаются единственными в мире примерами оруденения уральского или нижнетагильского типов. За период с 1824 по 1990 г. из уральских россыпей было добыто не менее 450 т платины. К настоящему времени большая часть разведанных россыпных месторождений Урала уже отработана или близка к этому [5]. Объектом оценки на большинстве площадей сейчас в основном являются небольшие техногенные россыпи. Актуальной является ориентация прогнозно-металлогенических и поисковых работ на объекты «нетрадиционного типа» (металлоносные химические коры выветривания, россыпи с мелким и тонким металлом и т. д.).

В Якутии с 1908 г. известны золото-платиноносные россыпи по р. Вилюй [141]. По докладу Якутского представительства, в 1918–1919 гг. скупщиками был продан примерно 1 пуд платины, добытой из вилюйских россыпей. Вторым платиноносным районом является южная часть Якутии. Здесь в золотоносных россыпях р. Тимптон находки платины были известны с 1914 г. В 1956–1958 гг. на Алданском щите были открыты платиноносные россыпи, связанные с интрузивами щелочно-ультраосновных пород. Один из таких массивов находится в Хабаровском крае, с которым связано упомянутое выше россыпное месторождение Кондёр, где ежегодно добывается около 2 т платины (здесь часто встречаются самородки весом до 3 кг и более). Недалеко от г. Алдан старателями разрабатываются небольшие россыпи р. Инагли. К настоящему времени работами ЯИГН СО РАН на территории Якутии выделены 5 типов платиноносных россыпей, различающихся по химическим, структурным, морфологическим и другим характеристикам минералов платиновой группы.

В 1826 г. русские инженеры П.Г. Соболевский и В.В. Любарский разработали простой и надежный способ получения ковкой платины. В 1828 г. в России было добыто 1550 кг платины (что примерно в 1,5

раза больше, чем получено в Юж. Америке с 1741 по 1825 г), в 1843 г. было добыто уже 3,5 т платины. В 1828–1846 гг. в России чеканилась платиновая монета 3-, 6- и 12-рублевого достоинства. Как отмечалось выше, в начале XX в. на долю России приходилось около 80–90% (2–4 т/год) добываемой в мире платины⁴³. Аффинаж ее осуществлялся в основном в Англии компанией «Johnson Matthey», основанной в 1817 г. (крупнейший сейчас дистрибьютор МПГ). В дальнейшем на мировой рынок начала поступать платина из Юж. Африки (начало добычи в 1925 г.), Канады (наличие МПГ в рудах медно-никелевого месторождения Садбери, открытого в 1883 г., обнаружили лишь в начале XX в.). В 1919 г. здесь из медно-никелевого сплава методом электроаффинажа удалось извлечь платиноидов, но в полной мере на промышленную основу этот способ был поставлен только в 1934 г.

Многообразие сфер использования металлов платиновой группы определяет неуклонное увеличение их добычи. Так, в 1957 г. в зарубежных странах добыча МПГ составила 33,1 т [95]. В 1960 г. во всех развитых странах мира вместе взятых было добыто ~ 16 т платины [200]. В начале 1980-х гг. добыча платиноидов в зарубежных странах превысила 60 т/год (табл. 17).

Таблица 17. Мировое производство МПГ [199] *

Металл	т/год	Основное применение
Платина	30	Ювелирное дело, фармацевтика, катализаторы
Палладий	24	Катализаторы
Иридий	3	Специальные сплавы и свечи зажигания
Родий	3	Катализаторы
Рутений	0,12	Для придания твердости Pt и Pd, катализаторы
Осмий	0,06	Сплавы и катализаторы

* Год издания оригинала – 1989 г. Судя по всему, Эмсли приводит сведения, характеризующие производство МПГ на начало 1980-х гг. и, очевидно, без учета данных для СССР и ряда других стран.

В 1985 г. мировое производство платиновых металлов достигло 121,1 т, в 1995 г. – 202,7 т, в 2000 г. уже около 400 т [188] (табл. 18). Современное мировое производство редких платиноидов (Rh, Ru, Ir и Os), которые извлекаются главным образом при аффинаже платино-

⁴³ История химико-технологических исследований платиноидов и развития платиновой промышленности в России и СССР подробно изложена в известной книге Н.В. Федоренко [182].

вых и палладиевых концентратов, составляет 15–16 т, 12–13, 2,5–3,1 и 0,3–0,5 т в год соответственно [65].

Таблица 18. Мировое рудничное производство и запасы МПГ, кг [373]

Регион	Платина		Палладий		Запасы МПГ
	2004	2005	2004	2005	
США	4040	4200	13700	14200	900000
Канада	7000	9000	12000	13500	310000
Россия	36000	27000	74000	96000	6200000
Южная Африка	160000	170000	78500	81700	63000000
Другие страны	7400	7600	9900	10400	800000
Весь мир (округлено)	214000	218000	188000	216000	71000000

По оценке компании «Johnson Matthey», в 1996 г. Россия контролировала 65–70% мирового производства Pd (60–70 т). Доход страны от его ежегодных продаж составлял 1,4–1,5 млрд. долл., от алмазов – 1,4 млрд. долл. («Известия», 26.06.1998 г.). По оценке [375], производство платины и палладия в 2003 г. в России выглядело следующим образом (в тыс. унций): Норильск – Pt – 650, Pd – 2700, Амурская артель «Kondyog» – Pt – 130, Камчатка (Корякия) – Pt – 90, Урал – Pt – 10, общее – Pt 880, Pd – 2700. В 2005 г. в России было добыто 153 т МПГ, в 2006 г. – 155 т МПГ [198]. ОАО «ГМК «Норильский никель» производил более 95% палладия и около 80% платины в России. На его долю приходится около 60% мирового производства палладия. С 1999 г. «Норильский никель» обладал 10-летней квотой на экспорт палладия, с 2002 г. пятилетней квотой на экспорт платины [121]. ЗАО «Корякгеолдобыча», созданное в 1992 г., является вторым в России производителем платины (до 5–6 т/год).

В 2019 г. в России из недр было добыто 146,9 т платиноидов [72] (рис. 4, табл. 19). На техногенных объектах получено еще 5,9 т. Производство рафинированных металлов составило 116 т. Разрабатывались 42 8 коренных и 34 россыпных месторождения; 99% добычи МПГ обеспечивалось эксплуатацией 3 комплексных сульфидных месторождений платиноидно-медно-никелевого типа. Основной регион – Норильский рудный район (разрабатываются 3 крупных платиноидно-медно-никелевых месторождения: Октябрьское, Талнахское, Норильск I). Добыча МПГ производилась также в Мурманской и Свердловской обл., Хабаровском и Камчатском краях. Незначительное количество попутной платины получают на алмазоносных россыпях Якутии.

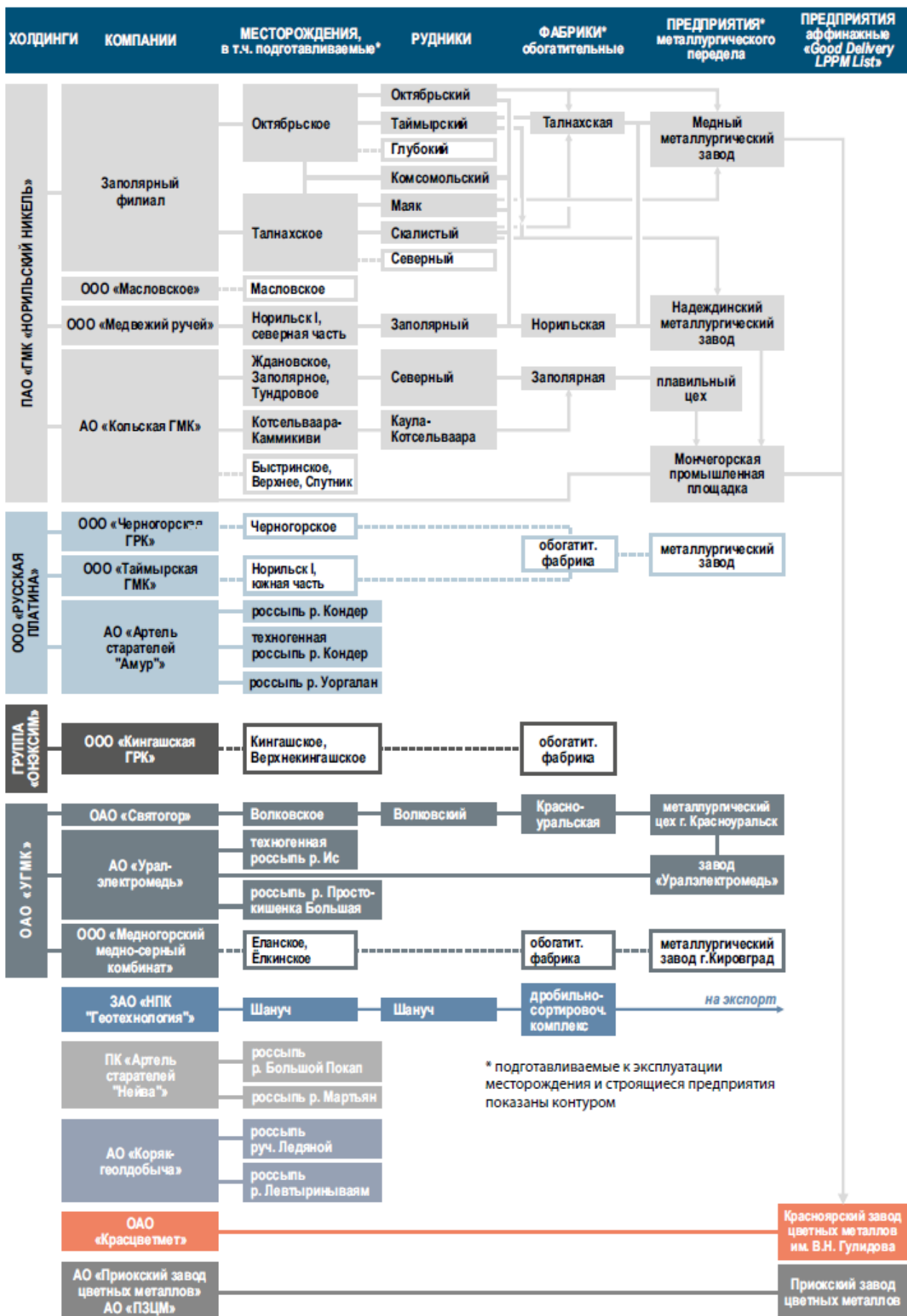


Рис. 4. Структура платиноидной промышленности России, 2019 г. [72].

Таблица 19. Добыча и производство МПГ в России в 2010–2019 гг., т [72]

Год	Добыча			Производство		
	Pt	Pd	Прочие МПГ	Pt	Pd	Прочие МПГ
2010	34	114	7	24	85	5
2011	35	113	7	25	84	5
2012	25	111	7	24	82	5
2013	34	113	7	22	79	5
2014	33	108	7	21	80	5
2015	31	105	7	22	80	5
2016	28	100	7	21	78	5
2017	28	103	7	22	84	6
2018	25	99	7	20	83	5
2019	29	111	8	22	89	5

Россия обеспечивает четверть мировой добычи МПГ и поставляет на внешний рынок сопоставимую долю продукции [72]. Главной продукцией является аффинированный Pd (до 75% экспорта МПГ), в объеме, сопоставимом с производством экспортируется Pt, в незначительных объемах – Rh, Ru, Ir и Os (2–4 т в год). Экспорт осуществляется в основном в США, Италию, Германию, Великобританию, Швейцарию, Японию, Гонконг. Внутреннее потребление Pt и Pd в России составляет ~ 10 т, около половины из них используется в автомобильных катализаторах, четверть – в химической промышленности (в основном при производстве азота). Рынок МПГ является одним из самых активно растущих сырьевых рынков (табл. 20).

В 2001 г. мировое потребление металлов платиновой группы составило 482,8 т [11], в 2002 г. рынок платиновых металлов оценивался в 414,4 т [13]. В начале 2000-х гг. небольшое количество Pt использовалось для изготовления химически стойких емкостей, а Ru и Ir – для покрытий электродов в электрохимическом производстве. На инвестиции и тезаврации поступали только платиновые слитки и монеты (в 1988 – 19,8 т, в 2002 г. – 2,5 т); заметная часть Pt применялась в автомобильной промышленности и ювелирном деле (табл. 21). В 2019 г. промышленное потребление Pt снизилось на 6 тонн (-3%) по сравнению с предыдущим годом, до 243 т [67]. Структура использования Pt такова: система нейтрализации выхлопных газов – 41%, ювелирные изделия – 28, химические катализаторы процессов – 11, производство стекла – 6, электроника – 3, прочее – 11%. Для родия (мировое производство ~ 23 т/год), который в последние годы активно используется в автомобильной промышленности, характерны высокая волатильность цен и постоянный риск физической нехватки металла.

Таблица 20. Предложения и спрос на платину, палладий и родий, тонны [376]

Регион	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
ПЛАТИНА							
Предложение первичного металла *							
Южная Африка	118,2	127,5	138,4	144,0	155,8	159,1	164,5
Россия	34,2	40,4	30,5	32,7	26,3	27,7	27,4
Северная Америка	8,9	11,2	12,1	9,2	12,0	11,4	10,8
Другие	3,3	3,1	4,7	7,0	7,8	8,4	211,0
Общее	164,5	182,3	185,7	192,8	201,9	206,5	
Спрос для применения							
Автокатализаторы в целом **	58,8	78,4	80,6	101,7	108,6	118,1	130,5
регенерация ***	-14,66	-16,5	-17,6	-20,1	-21,5	-23,9	-26,7
Химическая	9,2	9,0	10,1	10,0	10,1	10,1	11,3
Электроника	14,22	12,0	9,8	8,1	9,3	11,2	13,3
Стекло	7,9	9,0	7,3	6,5	9,0	11,2	12,1
Инвестиции малые ****	1,2	1,6	1,4	0,9	0,9	0,9	0,8
большие *****	-3,1	1,2	1,1	-0,5	0,5	-0,55	-2,0
Ювелирное дело	88,0	80,6	87,7	78,1	67,2	61,1	50,0
Нефтяная	3,4	4,0	4,0	3,7	4,7	5,3	6,4
Другие	11,7	14,5	16,8	14,6	14,6	14,8	15,1
Общее	176,7	193,8	201,3	203,1	203,4	208,1	210,7
Изменения в фондах	-12,1	-11,5	-15,6	-10,3	-1,6	-1,8	0,3
Средняя цена (US\$)	545	520	540	691	846	897	1143
Спрос для применения по регионам							
Европа	35,8	47,0	51,3	58,5	65,2	72,3	77,6
Япония	43,9	40,8	43,5	40,4	42,3	41,1	35,3
Северная Америка	38,1	40,3	33,4	37,5	33,9	33,3	33,2
Остальной мир	58,9	65,8	72,9	66,7	62,1	61,6	64,6
ПАЛЛАДИЙ							
Предложение первичного металла							
Южная Африка	57,9	62,5	67,2	72,22	77,1	81,0	90,4
Россия	161,7	135,0	60,0	91,8	149,3	143,7	121,3
Северная Америка	19,8	26,4	30,8	29,1	32,2	28,3	30,7
Другие	3,3	3,7	5,3	7,6	8,2	8,4	8,3
Общее	242,6	227,7	163,3	200,6	266,9	261,4	250,7
Спрос для применения							
Автокатализаторы в целом	175,4	158,3	94,9	107,3	117,9	120,2	124,8
регенерация	-7,2	-8,7	-11,5	-12,8	-16,5	-19,4	-24,9
Химическая	7,9	7,8	7,9	8,2	9,6	12,9	13,1
Зубное дело	25,5	22,6	24,4	25,7	26,4	25,33	24,9
Электроника	67,2	20,8	233,6	28,0	28,6	30,2	33,1
Ювелирное дело	7,9	7,5	8,44	8,1	28,9	44,5	30,9
Другие	1,9	2,0	2,88	4,4	9,0	15,0	4,4
Общее	278,7	210,3	150,5	168,9	204,0	228,7	206,3
Изменения в фондах	-36,1	17,4	12,8	31,7	62,8	32,7	44,4
Средняя цена (US\$)	681	603	337	201	230	201	320

Окончание табл. 20

Регион	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Спрос для применения по регионам							
Европа	75,0	59,3	49,3	44,3	41,1	36,44	32,3
Япония	65,5	42,6	41,1	44,8	47,9	48,1	51,7
Северная Америка	107,2	84,1	28,8	47,9	57,4	63,0	50,5
Остальной мир	31,1	23,9	31,1	31,6	57,7	81,2	71,8
РОДИЙ							
Предложение первичного металла							
Южная Африка	14,2	14,1	15,2	16,9	18,3	19,5	21,5
Россия	9,0	3,9	2,8	4,4	3,1	2,8	2,9
Северная Америка	0,5	0,7	0,8	0,8	0,5	0,6	0,6
Другие	0,1	0,1	0,33	0,4	0,5	0,5	0,6
Общее	23,9	18,8	19,1	22,5	22,4	23,5	25,6
Спрос для использования							
Автокатализаторы							
в целом	24,7	17,6	18,6	20,5	23,6	25,8	27,00
регенерация	-2,5	-2,7	-3,1	-3,9	-4,4	-4,3	-5,3
Химическая	1,2	1,4	1,2	1,2	1,33	1,5	1,55
Электротехника	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
Стекло	1,3	1,3	1,2	0,8	1,4	1,8	1,9
Другие	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,6	0,7
Общее	25,3	18,0	18,4	19,33	22,7	25,7	26,0
Изменения в фондах	-1,4	0,8	0,7	3,2	-0,3	-2,3	-0,4
Средняя цена (US\$)	1998	1604	838	530	986	2056	4552
Спрос для применения по регионам							
Европа	6,22	6,2	6,1	5,6	5,3	4,9	4,6
Япония	4,8	3,4	4,7	5,4	7,3	7,3	8,5
Северная Америка	10,3	4,2	3,3	4,0	4,5	6,9	5,8
Остальной мир	4,0	4,2	4,4	4,4	5,5	6,6	7,1

* Рассчитано на основе продаж рудниками первичных металлов. ** Покупка МПГ автомобильной промышленностью. *** Извлечение из использованных катализаторов и распределение МПГ в регионе, где изделия поступили в скрап. **** Монеты и слитки массой не более 10 унций. ***** Слитки по 500 г и 1 кг.

Суммарный спрос рутения на мировом рынке оценивается на уровне 30 т в год [18]. Иридий приобрел самостоятельное значение в промышленности в 60-е годы XX в., в частности для изготовления тиглей, применяемых для выращивания тугоплавких оксидных монокристаллов. В дальнейшем его уникальные свойства были реализованы и в других изделиях или их элементах, чаще всего работающих в агрессивных средах при высоких температурах, прежде всего в электронике, электротехнике, электрохимии. Мировое потребление в 2009 г. – 2,8 т, в 2011 г. – 6,4 т [85]. В 1975–2001 гг. особенно значительно рос спрос на палладий [422]. Так, его потребление возросло к 1999 г. по сравнению с 1986 г. в 18 раз и составило 183 т [13] (в 1995 г. мировое потребление палладия составляло около 150 т [139]). С середи-

ны 1970-х гг. крупным потребителем палладия, платины и родия стало производство автомобильных катализаторов [102] (табл. 22, 23). В это время использование платины для производства автокатализаторов оценивалось в 23,3 т/год (1,49 г/год на одно транспортное средство) [368]. Затем наблюдался рост потребления металлов платиновой группы в этой сфере – с 35 т в 1980 г. до 235 т в 2000 г. [237, 238]. Особенно интенсивно росло использование палладия: если в 1993 г. оно составило 3,6 т, то в 2003 г. – 39,8 т, а в 2004 г. – 115,5 т [455, 456].

Таблица 21. Мировое потребление платины в 2002–2005 гг., т/год [1]

Область потребления	2002	2003	2004	2005
Всего	201,2	203,1	203,4	208,4
в том числе:				
Автомобильные катализаторы	80,6	101,7	108,6	119,0
Ювелирная промышленность	87,7	78,1	67,2	61,0
Промышленное потребление	48,0	43,0	47,7	52
Инвестиционный спрос	2,5	0,4	1,4	0,4

Таблица 22. Продажа платины для промышленности в США до и после введения автокатализаторов [267]

Промышленность	1973		1987	
	кг/год	% от общего	кг/год	% от общего
Автомобильная	-	-	18817	71,3
Химическая	7434	36,3	1920	7,5
Нефтяная	3844	18,8	739	2,8
Зубная и медицинская	868	4,2	479	1,9
Электротехническая	3642	17,9	1821	7,1
Стекло	2255	11,0	285	1,1
Ювелирная и декоративная	697	3,4	177	0,7
Прочая	1732	8,5	1430	5,6
Общее	20472	100	25668	100

По данным [237], в 1980–2000 гг. мировое потребление платиноидов для производства катализаторов составило в сумме ~ 2000 т, из которых по 900 т приходится на палладий и платину, около 200 т на родий. Первичное производство этих металлов за указанный период оценивается в 5600 т, т. е. в производстве катализаторов использовано 35% платиновых металлов. Согласно оценкам [96], общее количество металлов платиновой группы, содержащихся в каталитических конвертерах автомобилей, экспортируемых из Германии, к 2010 г. со-

ставило около 30% общего годового потребления этих металлов в стране. Считается, что востребованность палладия со стороны автомобильной промышленности будет неуклонно расти [72]. В 2019 г. потребление палладия мировой промышленностью составило 357 т (исторический максимум) [67]. Структура его использования такова: система контроля выхлопных газов – 82%, электроника – 6%, химические катализаторы – 4%, стоматологические сплавы – 3%, ювелирные сплавы – 2%, прочее – 2%. Основной объем (294 т в 2019 г.) потребления палладия приходился на системы очистки выхлопных газов автомобилей, т. е. на изготовление каталитических нейтрализаторов выбросов.

Таблица 23. Спрос на МПГ для автомобильных катализаторов, т [237]

Регион	1998	2000	2002	2003
Палладий				
Европа	42,02	59,08	42,61	37,63
Япония	14,92	15,86	16,17	16,80
Северная Америка	87,69	87,23	19,90	37,63
Остальной мир	6,83	13,22	16,17	15,54
Всего	151,46	175,39	94,85	107,60
Платина				
Европа	16,95	21,15	37,63	41,67
Япония	7,466	9,02	13,37	15,86
Северная Америка	24,10	19,28	17,73	27,37
Остальной мир	7,46	9,33	11,81	14,30
Всего	55,97	52,27	80,54	99,20
Родий				
Всего	15,02	24,66	18,63	20,68

В начале 2000 г. стал наблюдаться определенный рост спроса на палладий в ювелирном деле. Например, если в 2003 г. в этой сфере использовалось 5% произведенного металла, то в 2004 г. – 14% [455], в 2006 г. – до 15% [66]. Заметное количество этого металла применяется также в зубном деле, электронике, химической промышленности (табл. 24). В 2006 г. в зубном деле было использовано 13% от проданного на мировом рынке палладия [455]. В последние десятилетия основными мировыми производителями палладия являются ГМК «Норильский никель» (около 50%), «Angloplat», «Impala», «Lonmin»; платины – «Angloplat» (около 40%), «Impala», «Lonmin», ГМК «Норильский никель» [69].

Таблица 24. Потребность палладия в различных сферах деятельности [238]

Регион	1998	2000	2002	2003
Электроника				
Европа	8,39	8,24	2,64	2,64
Япония	32,96	30,79	4,36	6,85
Северная Америка	14,30	15,08	6,53	6,68
Остальной мир	8,86	13,07	10,10	11,66
Всего	64,51	67,18	23,63	27,83
Ювелирное дело				
Европа	1,55	1,40	1,09	1,09
Япония	3,27	4,66	5,13	4,98
Северная Америка	0,31	0,31	0	0
Остальной мир	2,17	1,55	1,86	1,71
Всего	7,30	7,92	8,08	7,78
Зубное дело				
Европа	6,53	3,11	1,71	2,18
Япония	18,34	14,62	15,70	12,59
Северная Америка	12,13	7,15	6,68	7,31
Остальной мир	1,24	0,62	0,31	0,47
Всего	38,24	25,50	24,40	22,55
Химическая промышленность				
Европа	2,02	2,95	2,17	2,02
Япония	0,62	0,62	0,62	0,62
Северная Америка	2,17	2,02	2,33	2,17
Остальной мир	2,33	2,33	2,79	2,95
Всего	7,14	7,92	7,91	7,76

Крупным потребителем металлов платиновой группы являются США (табл. 25). Непосредственно в стране их основным первичным производителем является компания «The Stilwater and East Boulder Mines» в Монтане [373]. Небольшое количество платиновых металлов получают в Техасе и Юте как попутный продукт при рафинировании меди. Значительное количество платиноидов импортируется, причем основными источниками импорта, например, в 2001–2004 гг. являлись: платина – Южная Африка (45%), Великобритания (16%), Германия (12%), Канада (6%); палладий – Россия (33%), Южная Африка (22%), Великобритания (15%), Бельгия (8%). Ведущим сектором потребления платиновых металлов является производство автомобильных катализаторов (> 90 т в год) и химическая промышленность. Платина и ее сплавы применяются также в ювелирном деле. Платина, палладий и различные их сплавы с Au-Ag-Cu используются для изготовления зубных пломб.

Таблица 25. МПГ в США в 2001–2005 гг., кг [373]

Показатель	2001	2002	2003	2004	2005 (оценка)
Первичное производство:					
Платина	3610	4390	4170	4040	4200
Палладий	12100	14800	14000	13700	14200
Импорт для потребления:					
Платина	84200	84700	88500	86400	89000
Палладий	160000	117000	105000	127000	103000
Родий	12400	8630	12000	13200	14000
Рутений	8170	9890	15900	18800	24000
Иридий	3110	2100	2200	3230	3600
Осмий	77	36	53	75	50
Экспорт					
Платина	29300	27800	22200	20000	21000
Палладий	36800	42700	22300	31400	25000
Родий	982	349	479	311	300
Другие МПГ	252	94	145	677	700
Цена, долл. за унцию					
Платина	533,299	542,56	694,44	848,76	890,00
Палладий	610,71	339,68	203,00	232,93	190,00
Родий	1600,00	838,88	530,28	988,24	2000,00
Рутений	130,67	66,33	35,43	64,22	70,00
Иридий	415,25	294,62	93,02	185,33	160,00

В Канаде основным производителем МПГ является компания «Inco» (месторождение Садбери, где с 1998 г. добывается руда с высоким содержанием платины), «Falconbridge» и «North American Palladium». В последние годы растет добыча и производство МПГ в Зимбабве, Китае, Австралии.

В настоящее время важным источником получения платиноидов является их рециклинг из вышедших из строя изделий и некоторых видов отходов (из «техногенного сырья»). Основным техногенным сырьем для получения МПГ являются отработанные автомобильные катализаторы, электронный, электротехнический, стоматологический и ювелирный лом (скрап), катализаторы химического и нефтехимического производства. В общем случае рециклинг МПГ из техногенного сырья (МПГ-содержащих отходов) считается выгодным, с экономической и экологической точек зрения, процессом [238, 309, 321], причем скрап, содержащий 0,001–0,003% драгоценных металлов, уже подлежит переработке [306].

По данным [76], содержания МПГ в отработанных автомобильных катализаторах составляет 0,22 масс%, в химических катализаторах – 0,34 масс%. Палладий содержится в различной бытовой технике: крупная бытовая техника – 0,0000003%, мелкая бытовая техника – 0,00000024%, потребительская электроника – 0,00006% [145]. МПГ обычно присутствуют в микросхемах, диодах, разъемах и транзисторах (табл. 26–28).

Таблица 26. Химический состав отработанных автокатализаторов [3]*

Элемент	%	Элемент	%	Элемент	%
Al	16,66	Ti	0,39	W	0,023
Si	16,27	Cr	0,34	Pt	0,11
Mg	5,00	Nd	0,32	Pd	< 1,0
Zr	6,25	Mn	0,03	Cu	0,029
Ce	4,60	Na	0,19	Co	0,0063
P	0,60	Ni	0,15	Zn	0,45
Fe	2,28	Pb	0,11	S	0,30
Ba	0,97	K	0,074	Ca	0,45
La	0,56	Sr	0,33	Y	0,049

* Рентгенофлуоресцентный анализ; относительное стандартное отклонение результатов анализа – 20–30%.

Таблица 27. Платиноиды в различных видах вторичного сырья, Республика Беларусь, г/т [53]*

Вид сырья	Платина	Палладий	Родий
Радиоэлектронный лом	0–300	0–500	–
Катализаторы нефтехимии	50–9000	50–15000	–
Автомобильные катализаторы	50–6000	50–8000	50–8000
Конденсаторный лом	500–9000	50–35000	–

* Сбор, первичную и глубокую химическую переработку лома и отходов в стране осуществляет УП «Унидрагмет БГУ».

Таблица 28. Среднее содержание платины и палладия в электронных приборах, г/изделие [136]

Прибор	Платина	Палладий
Компьютер в сборе	–	0,35
Ноутбук	0,005	0,33
Планшетный ПК	0,00188	0,13
Монитор 17"	0,001	0,001
Принтер	–	0,007
Смартфон и пр.	0,00034	–

Во многих странах мира наблюдается направленный рост регенерации МПГ из отслуживших свой срок автокатализаторов (табл. 29). В России в 2019 г. производство МПГ из вторсырья выросло на 12 т, до 109 т, в основном за счет увеличения сбора лома автомобильных катализаторов. Загрузка перерабатывающих мощностей находилась на уровнях, близких к 100% [67].

Таблица 29. Регенерация МПГ из автокатализаторов в 1998–2003 гг., т [237]

Регион	1998	2000	2002	2003
Палладий				
Европа	0,15	0,47	1,40	2,17
Япония	1,56	1,56	1,24	1,24
Северная Америка	3,58	4,82	8,08	8,39
Остальной мир	0,15	0,31	0,78	0,93
Всего	5,44	7,16	11,50	12,73
Платина				
Европа	0,93	1,24	2,80	3,42
Япония	2,67	1,86	1,71	1,86
Северная Америка	9,64	10,88	11,81	13,22
Остальной мир	0,31	0,63	1,24	1,56
Всего	13,55	14,61	17,56	20,06
Родий				
Всего	1,77	2,46	3,08	3,83

Современные технологии переработки скрапа позволяют извлекать из него до 92–97% Pt и Pd. Обычно для переработки вышедших из строя катализаторов используются следующие процессы [238, 321, 448]: 1) растворение МПГ царской водкой и затем восстановление солей для извлечения металлов, 2) растворение керамической основы катализаторов в серной кислоте, 3) возгонка МПГ из субстрата; 4) плавка с коллекторными металлами (например, с медью). В компании «Stillwater Refinery» применяют также добавление скрапа катализаторов в концентраты платиноидов с их последующей переработкой. В последние годы для извлечения МПГ из автокатализаторов начинают использоваться молекулярные технологии. В некоторых европейских странах собранный электронный скрап (в том числе, из частного сек-

тора) дробится, а затем из него пирометаллургическими или гидрометаллургическими способами извлекаются драгоценные металлы.

Особое внимание уделяется рециклингу МПГ из отходов гальванического производства (из отходов электролитических ванн) [238, 448]. В настоящее время для извлечения драгоценных металлов из промывных вод, растворителей, использованных электролитов гальванического производства чаще всего применяют: 1) химические процессы – ионный обмен (для извлечения Pt, Rh, Pd, Ru), 2) физические процессы – выпаривание (Pd), 3) физико-химические процессы – электролиз (Pt, Rh, Pd, Ru), 4) комбинированные процессы – электролиз + ионный обмен (Pd) и испарение + электролиз (Pd). Твердые отходы, образующиеся в ювелирной промышленности при обработке драгоценных металлов, а также отработанные МПГ-катализаторы, применяемые в химической промышленности, обычно направляются на соответствующие предприятия, где перерабатываются пирометаллургическими или гидрометаллургическими способами [238]. Например, в быв. СССР Свердловский завод по обработке цветных металлов ежегодно перерабатывал до 15 т оборотного палладия в сетках, который использовался в производстве новых изделий [6].

Следует отметить, что некоторые изотопы Pd, Ru и Rh накапливаются в продуктах деления урана и плутония в ядерных реакторах. Как известно, при «сжигании» урановых блоков в ядерных реакторах образуется новое ядерное горючее – плутоний. Одновременно образуются так называемые осколки деления ядер урана, в том числе изотопы рутения (до 30% общей массы всех осколков деления). До недавних пор предприятия по производству плутония выбрасывали (со сбросными растворами в бессточные водоемы) десятки килограммов рутения. Радиоактивный рутений (в виде растворимых в воде нитрозосоединений) обладает высокой подвижностью и способен мигрировать с грунтовыми водами. То же самое происходит при захоронении осколков в шахтах на большой глубине. По данным [312], в каждой тонне отработавшего топлива АЭС выгоранием в 40–80 ГВт·сут/т накапливается до 1 кг родия и до 2 кг палладия. Осколочный палладий представляет собой смесь 83% стабильных изотопов и 17% слаборадиоактивного ^{107}Pd . Осколочный родий является практически чистым стабильным изотопом ^{103}Rh со следовыми примесями короткоживущих радиоактивных изотопов. Эти платиноиды сейчас рассматриваются – при активной позиции МАГАТЭ – как дополнительный стратегический источник платиновых металлов (особенно родия). Из-

влеченный осколочный родий с короткоживущими радионуклидами должен выдерживаться (храниться) 25–30 лет в контролируемых условиях для распада радиоактивных изотопов, а осколочный палладий может сразу направляться на практическое использование. По мнению [18], целесообразно обратить внимание на весьма перспективный в будущем источник рутения – отработанное ядерное топливо, поскольку среди продуктов деления урана мы видим значительное количество легких металлов платиновой группы. По имеющимся оценкам, при переработке облученного топлива на заводе с производительностью 1000 т год можно ежегодно выделять примерно 3500 кг палладия, 700 кг родия и 4500 кг рутения [181]. Перспективы выделения «реакторного» палладия (и родия) из отходов от переработки ОЯТ будут определяться в первую очередь потребностями техники и возможностью его появления на рынке по более низким ценам по сравнению со стоимостью платиновых металлов из рудных источников. Первым шагом на пути промышленного применения «реакторного» палладия может стать его использование в технологии переработки радиоактивных отходов (изготовление контейнеров, улавливание водорода (третия) на АЭС, иммобилизация и т. д.). Вследствие заведомого присутствия радиоактивного нуклида Pd не требуется очистка от других, сопутствующих продуктов деления. Развитие исследований в указанном направлении позволит разработать методы выделения и другого ценного «реакторного» нуклида – родия, и который в отличие от палладия после выдержки не будет содержать радиоактивных нуклидов.

В России проблема регенерации отработанных автокатализаторов достаточно остро стоит главным образом для завезенных в страну иностранных машин [178]. Как считают эксперты, в недалекой перспективе (с учетом оснащения катализаторами автомобилей отечественного производства) речь может идти о десятках тысяч вышедших из строя катализаторов, содержащих МПГ общей стоимостью до 50 млн. долл. в год. Ежегодная поставка платиноидов в произведенных ФГУП «Уральский электрохимический комбинат» (г. Екатеринбург) автокатализаторах на внутренний рынок составляет порядка 1 т, а общее количество МПГ в катализаторах, уже произведенных в России, достигает 10 т [138]. В стране в определенной мере сформировался рынок отработанных автокатализаторов как источника техногенного сырья для получения МПГ. По данным [178], до недавних пор основными покупателями на рынке являлись посредники запад-

ных перерабатывающих компаний, которые вывозили отработанные автокатализаторы за границу. Согласно [138], в России рынок скрапа автокатализаторов состоит из двух составляющих: 1) брак и отходы производства, 2) отработанные автокатализаторы, которые в основном утилизируются в настоящее время по «серым» схемам. В нашей стране имеются возможности для переработки значительных количеств автокатализаторов в традиционной схеме получения вторичных драгоценных металлов с конечной операцией – аффинажем. Однако эта схема, включающая сбор, первичную обработку, получение концентратов МПГ и аффинаж, по мнению экспертов, многоступенчатая и экономически неэффективная. Некоторые специалисты считают, что более рациональной представляется схема проведения регенерации автокатализаторов на базе переработчика вторичных драгоценных металлов. Суть ее заключается в сосредоточении всех этапов переработки на одном предприятии с исключением стадии аффинажа, так как конечным продуктом производства является регенерированный автокатализатор. При этом, учитывая малые сроки эксплуатации автокатализаторов в российских условиях, возможно вторичное использование корпуса автокатализаторов в целом. До недавних пор в России переработка использованных катализаторов, содержащих МПГ, производится в ЗАО «Кыштымский медеэлектролитный завод» (г. Кыштым, Челябинская обл.), ОАО «Приокский завод цветных металлов» (г. Касимов, Рязанская обл.), ОАО «Полевской криолитовый завод» (г. Полевской, Свердловская обл.), ОАО «Комбинат «Североникель» (г. Мончегорск, Мурманская обл.) [165]. Особое внимание уделяется созданию стандартных образцов алюмоплатиновых и алюмопалладиевых катализаторов [106] и разработке надежных аналитических методов определения металлов платиновой группы в техногенном сырье [2].

В разных странах мира осуществляются исследовательские и опытно-конструкторские работы по созданию новых способов рециклинга МПГ из техногенного сырья, более эффективных и оправданных с экологической точки зрения. В существенной мере это обусловлено тем, что для очистки извлекаемых из техногенного сырья МПГ часто применяют сильные кислоты, поскольку платиноиды, будучи химически инертными, плохо растворимы в обычных кислотах. Использование сильных кислот для растворения МПГ приводит к тому, что в технологических процессах образуются значительные объемы сточных вод, содержащих тяжелые металлы и сильные кис-

лоты, очистка которых чрезвычайно сложна и дорогостояща. Так, авторы [321] разработали способ извлечения МПГ из скрапа автокатализаторов, основанный на обработке его парами реактивных металлов, таких как магний и кальций, добавляемых в среду экстракции в парообразной форме. Немецкой фирмой «Degussa» предложен целый ряд процессов извлечения благородных металлов из отработанных катализаторов [393]. Российскими специалистами для переработки уже накопленных и вновь образующихся на ФГУП «Уральский электрохимический комбинат» отходов производства автокатализаторов предложен разработанный и успешно используемый ими в переработке химических катализаторов метод электрохимического извлечения платиноидов.

Обеспечение потребности в металлах платиновой группы, их соединениях и платиносодержащих материалах возможно при условии внедрения в производство эффективных технологических процессов переработки первичного и вторичного сырья [16]. Такой технологией, по мнению авторов цитируемой работы, можно считать технологию «молекулярного распознавания» (ТМР). Метод «молекулярного распознавания» – одна из ветвей супрамолекулярной химии – прорывного направления в химии XXI в. Технологическая значимость этого направления состоит в том, что для селективного выделения близких по свойствам элементов, какими являются МПГ, используют органические соединения, строение которых предполагает наличие пустот, соразмеримых с радиусами ионов металлов, а связь металл-органический лиганд осуществляется главным образом за счет невалентных взаимодействий. В качестве органических лигандов используют краун-эфиры, их серу- и азотсодержащие аналоги; в качестве матрицы для нанесения органических соединений – органические (полиакрилат, полистирен) и неорганические (силикагели) носители. Технологическая эффективность метода состоит в том, что он позволяет селективно выделять платиновые и другие металлы из растворов сложного солевого состава, «бедных» по содержанию ценных компонентов. Примеры использования ТМР за рубежом (на предприятиях ЮАР, Японии, Австралии) довольно многочисленны и касаются извлечения и катионов, и анионов, включая извлечение МПГ из растворов переработки анодного медного шлама, из растворов аффинажных заводов и др.

Постоянно растущие добыча, производство и практическое использование металлов платиновой группы неуклонно сопровождают-

ся их поступлением в окружающую среду. В общем случае основные источники и формы поступления платины и палладия (и, очевидно, других платиновых металлов) в окружающую среду указаны в таблице 30.

Таблица 30. Источники и формы поступления Pt и Pd в окружающую среду [115]

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

* В [323] приводятся оценочные сведения, указывающие, что при сжигании ископаемых углей в окружающую среду ежегодно эмитирует до 500 т платины. Очевидно, что в данном случае достаточно существенной (по сравнению с другими источниками) может быть поставка и других платиноидов.

Необходимо отметить, что многие традиционные процессы рециклинга МПГ из автокатализаторов приводят к возможной реализации в воздух тонких частиц платиноидов и пыли керамических волокон и таким образом определяют вероятность воздействия вредной пыли на работающих [238]. Это обуславливает необходимость соблюдения при рециклинге платиноидов соответствующих природоохранных и гигиенических требований. Аналогичные требования должны соблюдаться и при переработке других видов МПГ-содержащего техногенного сырья.

7. МПГ В АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Международная ассоциация автопроизводителей (OICA) оценивала (на 2015 г.) количество эксплуатируемых в мире легковых автомобилей в 947 млн. шт., коммерческих автомобилей – в 335 млн. шт.⁴⁴ По прогнозам агентства «Navigant Research», в ближайшем будущем годовые продажи легковых автомобилей могут вырасти до 126,9 млн. шт., т. е. к 2035 го. мировой автопарк может достигнуть 2 млрд. Автотранспорт является одним из главных источников загрязнения

⁴⁴ <https://www.autonews.ru/news/5c9114d69a7947491f827c6e>.

окружающей среды, прежде всего атмосферы, углеводородами (СН), монооксидом углерода (СО), оксидами азота (NO_x), оксидами серы (преимущественно SO₂), взвешенными частицами и некоторыми другими веществами. Оксид углерода и углеводороды образуются при неполном сгорании топлива в условиях нехватки кислорода или при слишком низких температурах горения, углеводороды – также в результате испарения топлива. Оксиды азота образуются из атмосферного азота при горении топлива в результате различных химических реакций с кислородом, при этом основную роль играют температура, вид топлива и содержание кислорода в топливной смеси. В настоящее время автотранспорт является серьезным источником поставки в окружающую среду металлов платиновой группы (прежде всего, палладия, платины и родия).

7.1. Общая характеристика

В 1970 г. в США (в Калифорнии) был принят Закон о чистом воздухе, который установил первые ограничения выбросов пассажирским транспортом с бензиновыми двигателями [166]. В соответствии с Законом уровень токсичных выхлопов автомобилей 1975 модельного года должен был стать в среднем наполовину меньше, чем у машин 1960 г. выпуска. Аналогичные ограничения на автомобильные выбросы стали внедряться в других странах мира. Развитие природоохранного законодательства в различных странах (EURO phase I-V, US EPA Tier 1-2, California LEV I-II emission standards и др.) привело к использованию на автомобилях специальных каталитических систем (автомобильных катализаторов), целью которых является очистка выхлопных газов и в производстве которых используются МПГ, особенно палладий [237, 255, 275, 343, 353, 434]. Первые катализаторы появились в середине 1970-х гг. (по одним сведениям в 1973 г. [432], по другим – в 1974 г. [278]) на американских автомобилях, несколько позже в Японии, а с 1986 г. они стали использоваться в Европе, а затем в Австралии и частично в Азии. В странах ЕС с 1993 г. все новые автомобили в обязательном порядке оснащаются катализаторами. В 2019 г. в Японии (с октября) и странах Евросоюза (с сентября) введен новый стандарт для тестирования автомобилей на уровень выбросов (WLTP), который предусматривает более сложные условия испытаний: увеличение протяженности маршрута по времени и рас-

стоянию, движение автомобиля с большими ускорениями и весовой нагрузкой, проведение испытаний на разных высотах над уровнем моря и в разных температурных условиях. С сентября 2019 года также внедрено тестирование в условиях реального использования (RDE). Это привело к тому, что автопроизводители усложнили систему утилизации выхлопных газов и увеличили в каждом катализаторе объем металлов платиновой группы. Палладий в силу своих уникальных каталитических свойств, обеспечивающих эффективность химической реакции на протяжении всего цикла эксплуатации автомобиля, практически не имеет альтернатив в данной области применения.

В современном автомобилестроении катализатором называют емкость, установленную в выпускной (выхлопной) системе карбюраторных двигателей, несущую на своих внутренних поверхностях вещества, обезвреживающие выхлопные газы [142, 159, 165, 186, 187, 309, 343, 354] (рис. 5). Их назначение – превращать вредные компоненты выхлопных газов, такие как CO, CH и NO_x, соответственно в углекислый газ (CO₂), водяной пар (H₂O) и азот (N₂). В автомобиле с бензиновым двигателем катализатор расположен либо на приемной трубе, либо сразу после нее. Внутри корпуса катализатора находится керамическая сотовая конструкция. Соты нужны для того, чтобы увеличить площадь контакта выхлопных газов с поверхностью, на которую нанесен тонкий слой сплава МПГ. Таким образом, автокатализаторы представляют собой так называемые нанесенные катализаторы, которые содержат активный компонент, нанесенный на дисперсное или пористое вещество-носитель. В автокатализаторах используют специальные керамические сотовые носители, на которые наносят Al₂O₃, а затем МПГ. Недогоревшие остатки (CO, CH, NO_x), касаясь поверхности каталитического слоя, окисляются до конца кислородом, присутствующим так же в выхлопных газах. В результате реакции выделяется тепло, разогревающее катализатор и тем самым активизируется реакция окисления. С 1990 г. катализатор стал размещаться непосредственно вблизи выпускного (выхлопного) коллектора, чтобы быстрее нагреваться до рабочих температур (300°C) и тем самым уменьшить вредные выбросы на стадии прогрева [434]. Первые модели катализаторов были основаны на платине и родии. В 1994-96 гг. многие автомобильные компании США переходят на палладиевые и родий-палладиевые катализаторы. В настоящее время значительная часть бензиновых автомобилей в Европе, Японии и США оборудова-

ны Pd-содержащими катализаторами [268]. В 1995 г. фирма «Эмитек» разработала технологию подогрева катализатора мощным электрическим сопротивлением. Основанная на этом принципе модель катализатора была установлена на «БМВ-Альпина В12».

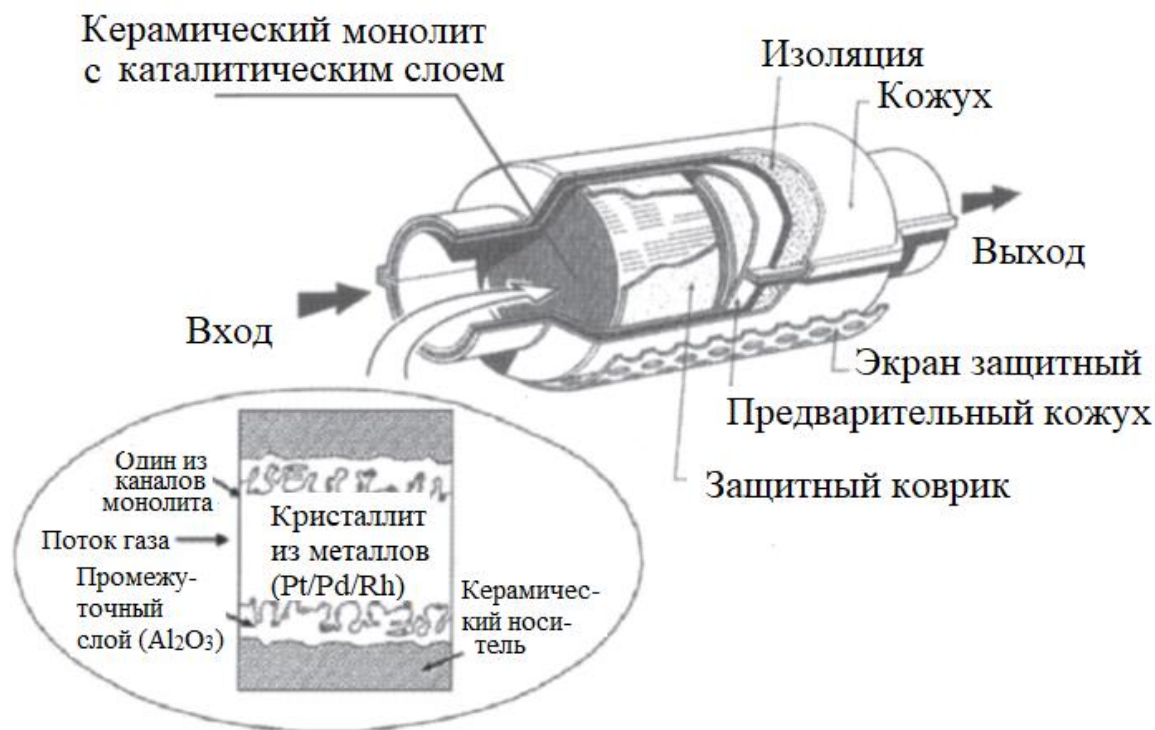


Рис. 5. Поперечный разрез типичного автомобильного катализатора [260].

Разработка предпочитаемых ныне трехфазных (трехступенчатых, трехкомпонентных, в которых используется трехфункциональный процесс нейтрализации выхлопов – окисление CO, дожигание несгоревшего топлива, восстановление оксидов азота) катализаторов (Three-Way Catalysts, или TWC) прошла этапы одно- и двухфазных катализаторов. В однофазном (окислительном) катализаторе, который действует как дожигатель продуктов неполного сгорания, оксид углерода и углеводороды окисляются кислородом с образованием углекислого газа и воды. Преимущество таких катализаторов состоит в том, что двигатель может работать на бедной горючей смеси, т. е. при экономном расходе топлива. В этом случае в систему перед катализатором обычно подмешивается дополнительный воздух, чтобы создать достаточно большой избыток кислорода. В случае двухфазного катализатора используется богатая горючая смесь с тем, чтобы вначале получить оксид углерода в количестве, достаточном для восстановительной реакции его с оксидом азота; продуктами этой реакции являются азот и углекислый газ. После этого, как и в случае однофазно-

го катализатора, избыток оксида углерода и углеводородов сжигается в смеси с воздухом. Этот способ оказался непригодным вследствие повышенного расхода горючего и возникновения нежелательных побочных реакций. С помощью трехфазного катализатора осуществляются одновременно все три реакции, т. е. сжигание смеси углеводородов и кислорода с образованием углекислого газа и воды, сжигание оксида углерода и кислорода с образованием углекислого газа и воды и превращение угарного газа и монооксида азота в азот и углекислый газ. Эти реакции протекают в одной емкости, имеющей изнутри в качестве катализатора платинородиевое покрытие. Высокие коэффициенты преобразования поллютантов достигаются только при том условии, если одновременно в достаточно количестве имеется оксид углерода и кислород для всех трех реакций. Это возможно лишь в том случае, когда соотношение воздуха и топлива в рабочей смеси поддерживается на уровне, близком к $\lambda = 1$ (λ – коэффициент избытка воздуха в топливной смеси, представляющий собой отношение количества воздуха, действительно израсходованного в процессе горения, к количеству, теоретически необходимому для полного сгорания топлива). Лучше всего это достигается с помощью карбюратора с электронным регулированием или за счет регулируемой подачи горючего; в последнем случае управление подачей производится посредством λ -зонда, вводимого в выпускную систему, который подает сигнал в электронный блок управления подачей топлива, восстанавливающий оптимальный, с точки зрения процессов нейтрализации, состав смеси. Такое устройство позволяет превращать до 90% трех главных загрязняющих веществ в безвредные газы. В случае нерегулируемого трехфазного катализатора, например, законодательство ФРГ устанавливает необходимую степень преобразования поллютантов на уровне 50%. Такой катализатор может быть дополнительно установлен и на обычных автомобилях с карбюраторными двигателями, но только работающих на бесвинцовом бензине (непременное условие для использования любых катализаторов). Трехкомпонентные автокатализаторы с керамическим блоком (металлы катализа – Pt, Pd и Rh) достаточно широко используются в западных странах и зарекомендовали себя как эффективные устройства со сроком службы по пробегу до 100–150 тыс. км [178].

В середине 1970-х гг. первые (окислительные) катализаторы отработавших газов на американских машинах были двухкомпонентные, т. е. могли нейтрализовать только два токсичных компонента –

СО и СН – путем окисления (фактически дожигания) молекул СО и СН с образованием углекислого газа CO_2 и воды H_2O . Следует отметить, что уже на американских автомобилях 1975 г. появились транзисторные системы зажигания с высокой энергией искры и свечи с медным сердечником центрального электрода, что позволило свести к минимуму пропуски зажигания и последующие вспышки несгоревшего топлива в катализаторе, которые грозят оплавлением керамики. В 1977 г. к катализатору добавили «противоазотную» секцию, а еще через 2–3 года объединили все в едином корпусе, дав этому устройству не совсем неправильное название «трехступенчатый» («трехфазный») катализатор (на самом деле, как отмечалось выше, речь идет о трех подавляемых классах вредных веществ).

Современные трехфазные катализаторы обычно включают платину и палладий, которые участвуют в окислении СО и СН; родий используется для восстановления оксидов азота. Трехкомпонентный катализатор наиболее эффективен при определенном составе отработавших газов. Это значит, что нужно очень точно выдерживать состав горючей смеси возле так называемого стехиометрического отношения воздух/топливо, значение которого лежит в узких пределах 14,5 – 14,7. Если горючая смесь будет богаче, то упадет эффективность нейтрализации СО и СН, если беднее – NO_x . Впервые трехкомпонентные катализаторы с обратной связью и кислородным датчиком появились на двигателях автомобилей «Volvo» в 1977 г. В настоящее время ими оснащены все без исключения автомобили, которые продаются на рынках развитых стран. Основу современных ТWC-катализаторов составляют инертные монокристаллические (сотовые) кордиеритовые ($2\text{MgO} \times 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 5\text{SiO}_2$), реже металлические (фехралевые) блоки с покрытием внутренних стенок каналов стабилизированным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, импрегнированным смесью МПГ [10]. В зависимости от объема катализатора масса платиновых металлов в конверторе составляет 1–5 г. Кордиеритовые сотовые блоки имеют небольшую удельную поверхность (меньше $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$), поэтому для ее увеличения на стенки каналов блоков наносят слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20–60 мкм).

Дизельные двигатели в больших количествах выбрасывают оксиды азота и твердые частицы. К тому же, дизельные выхлопы являются более сложными по составу, чем выхлопы бензиновых двигателей, и включают все три фазы вещества: газообразную, жидкую и твердую. Для уменьшения дизельных эмиссий обычно применяют два способа: дизельные окислительные катализаторы и дизельные филь-

тры частиц (сажевые фильтры). В дизельных катализаторах окисления, которые состоят из керамических и металлических монолитных опор, применяется платина, хотя современные исследования указывают на возможность использования платины с палладием.

Pt/Pd-катализаторы стали широко применяться с 1980-х гг. [237]. Начиная с 1990 г. платина была дополнена родием и в конце концов стали выпускаться Pd/Rh и Pd катализаторы. Старые катализаторы содержали 0,9–2,0 г Pt и 0,1–0,4 г Rh на 1 л объема катализатора [238]. Платина использовалась в Pt-Rh-катализаторах в отношении 5:1 [456]. По данным [353], в катализаторах соотношение Pt:Rh составляло 5:1, Pd:Rh – 9:1 (1,4–1,8 г МПГ на литр объема катализатора); дизельные катализаторы содержат 1,29 г платины. Новые катализаторы включают около 0,3 г Pt и 1,5–5 г Pd с неизменившимся содержанием Rh [103]. По данным [275], современные трехфазные катализаторы содержат 0,08% Pt, 0,04% Pd и 0,005–0,007% Rh. Общее количество МПГ в конвертере семейного легкового автомобиля составляет около 1,75 г [359]. В сравнении с платиной палладий используется в катализаторах в больших концентрациях (вплоть до 5 г Pd на 1 литр объема катализатора) [455]. Согласно [321], общее содержание МПГ в катализаторах составляет в среднем 0,5–2 г/кг массы изделия. По данным [293], катализаторы содержат примерно 2 г Pt и 0,4 г Rh. По данным [95], средний расход платины на изготовление одного фильтра нейтрализатора (70% Pt и 30% Pd) составляет 2,1 г. Относительно эффективная работа катализатора (при его средней стоимости порядка 1000 долл. США) рассчитана на 80 тыс. км пробега автомобиля (встречаются сведения об отдельных разработках автокатализаторов со сроком службы до 150000 км). По данным [107], концентрация МПГ в катализаторах сильно различается для разных производителей. В среднем содержание платины в катализаторных блоках находится в диапазоне 300–1000 г/т для новых катализаторов. Содержание палладия варьируется от 200 до 800 г/т. Содержание родия в катализаторах самое низкое и находится в диапазоне 50–100 г/т. В таблице 31 приведены данные о содержании МПГ в автокатализаторах.

Таблица 31. МПГ в европейских катализаторах, среднее из 5 определений, мкг/г [217]

Тип катализатора	Платина	Палладий	Родий
Керамическая основа	990 ± 21	307 ± 3	218 ± 2
Металлическая основа	2424 ± 89	16 ± 1	567 ± 2

В 2006 г. в Европе был представлен первый палладиевый катализатор для автомобилей, оснащенных дизельными двигателями [66]. В России созданы многофункциональные бинарные катализаторы Pt-Ni и Pd-Co для конверсии NO_x, CO и углеводородов [10], а также содержащие Ni, Cu, Zn, Mn катализаторы на основе алюмокальциевых цементов с небольшим содержанием палладия [68]. Разработка таких катализаторов направлена на возможное снижение их стоимости при использовании более доступных металлов. По эффективности осмиевые автомобильные катализаторы превышают платиновые и палладиевые, но крайне ограниченное предложение этого металла блокирует возможности его применения в данной отрасли [65].

Необходимо отметить, что для автомобилей, оснащенных автокатализаторами, предъявляются более строгие требования к конструкции и технологии изготовления приборов питания и зажигания, а также к соблюдению установленных регулировок. В связи с этим возрастает стоимость автомобиля. Так, в современных автомобилях зарубежного производства на системы нейтрализации и электронные устройства приходится до 10–12% от его общей стоимости. В свою очередь, на долю МПГ приходится до 60% себестоимости катализатора. Тем не менее автомобилестроение развитых стран полностью переходит на оснащение автотранспорта системами нейтрализации выхлопных газов, основанных на использовании МПГ. По данным компании «Johnson Matthey», в начале 2000-х гг. в Северной Америке эксплуатировалось 18 млн. автомобилей, двигатели которых оснащены катализаторами, в Западной Европе – 17 млн., в Японии – 6 млн. В России этот показатель составлял 1,1 млн. [139]. В 2006 г. в мире было произведено более 60 млн. автомобилей, в которых применяются катализаторы, содержащие МПГ [66]. В странах ЕС в 1990 г. 13% автомобилей были оснащены автокатализаторами, в 1993 г. – 28%, в 1995 г. – 41%, в 1998 г. – 58% [271]. Больше всего таких машин в 1998 г. было в Германии и Нидерландах (82%), меньше всего – в Польше (25%).

В России ухудшение экологической обстановки во многих городах также вызвало необходимость введения более жестких требований к составу вредных примесей в выхлопных газах автомобилей, что может быть достигнуто только при использовании катализаторов [178]. Постановлением Правительства РФ от 12.10.2005 г. № 609 утвержден специальный технический регламент «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на

территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ», который ввел в действие технические нормативы выбросов на период с 2006 по 2014 г. в целях поэтапного приведения российского транспорта к требованиям ЕЭК ООН. Следует отметить, что продолжительность эксплуатации автокатализаторов в российских условиях составляет не более 40–50 тыс. км пробега, что обусловлено в первую очередь качеством топлива, которое содержит большее количество серы или модифицируется (для повышения октанового числа) всевозможными присадками [178]. Определенную роль играют также повышенные вибрационные нагрузки из-за плохого дорожного покрытия, отсутствие устройств регулирования качества топливной смеси на большинстве российских автомобилей, повышенный угар смазочных масел из-за низкого качества маслосъемных колец.

Катализаторы удаляют около 90% CO, CH и NO_x из автомобильных выхлопов, трансформируя эти поллютанты в более нейтральные CO₂, N₂ и H₂O, однако при этом в окружающую среду с выхлопными газами поступает определенное количество МПГ [228, 353–358, 453–464]. Повышенные уровни их в окружающей среде многих городов в существенной мере связаны именно с широким использованием этих металлов в автокатализаторах, что и обуславливает необходимость изучения поведения МПГ в придорожных ландшафтах.

7.2. Темпы эмиссии МПГ из катализаторов и ее причины

Автомобильные катализаторы с течением времени выходят из строя (дезактивируются) главным образом по следующим причинам [178, 273, 344, 353, 358, 366, 367]: 1) использование этилированного или просто некачественного бензина, 2) применение различных «левых» промывок топливной системы, 3) в случае попадания масла или охлаждающей жидкости в камеру сгорания и соответственно в катализатор, 4) переобогащение топливной смеси, вызванное неполадками в системе питания двигателя, 5) отравление металлов и разрушение керамической основы соединениями серы, 6) закупоривание сот или поверхностное блокирование металлов катализа сажистыми образованиями, 7) химико-механическое разрушения материала основы (под химико-механическим разрушением понимается разрыхление алюминатной основы автокатализаторов под воздействием окислов серы в присутствии паров воды с последующим осыпанием и уносом

частиц по газоотводящему тракту). Химико-механическое разрушение в одинаковой степени выводит из строя как катализаторы на керамической (более дешевые), так и на металлокерамической основе (металлокерамика представляет собой металлическую фольгу с покрытием из оксида алюминия). Авторы [354] различают 4 категории причин, обуславливающих дезактивацию автокатализаторов: 1) химические (заражение, обусловленное загрязнением поверхности катализаторов, физико-химическая блокада поровой структуры опоры), 2) термальные (спекание, сплавление, изменения опоры, взаимодействие между разными металлами, окисление, переориентация поверхности и возгонка металлов), 3) механические (термальный шок, истирание, физические повреждения), 4) засорение (образование кокса). Эффективность (КПД) катализаторов определяется также внешними причинами, связанными с двигателями, типом транспортного средства, условиями движения, манерой вождения, метеорологическими характеристиками окружающей среды [353]. Обычно рекомендуют осуществлять замену катализатора (вне зависимости от его работоспособности) после 100–120 тыс. км пробега автомобиля.

Уже в середине 1970-х гг. были рассчитаны удельные потери платины при эксплуатации автокатализаторов – 12 мкг/км, что составляет примерно 1 г металла на 80 тыс. км пробега автомобиля [240]. Экспериментальные данные того же периода показывают намного более низкие темпы эмиссии платины [267]. Так, по некоторым сведениям, для новых катализаторов (первых моделей) они составляли 0,39 мкг/км пробега, по другим – от 0,8 до 1,2 мкг/км (для катализаторов шарикового типа) при низкой скорости движения (48 км/час) и 1,9 мкг/км при высокой скорости движения (96 км/час). С увеличением времени эксплуатации катализаторов темпы эмиссии Pt существенно снижались. Для появившихся затем катализаторов монолитного типа эмиссия Pt при скорости движения 60 км/час оценивалась в 2–3 нг/км, при скорости в 100 км/час – в 8–10, при скорости 140 км/час – в 35–39 нг/км пробега. В любом случае считается, что катализаторы первых типов эмитировали намного больше Pt на 1 км пробега автомобиля, нежели современные устройства, что подтверждается ее высокими уровнями в выхлопных газах автомобилей того времени [353].

В свое время эксперты ВОЗ, основываясь на единичных измерениях, оценили эмиссию Pt из шариковых катализаторов примерно в 2 мкг на 1 км пробега автомобиля, причем 80% эмитируемых частиц

имели размер > 125 мкм [267]. Количество респирабельной фракции не установлено. Около 10% Pt эмитировало в растворимой форме. Данные для новых монокаталитических катализаторов оценивали эмиссию Pt от 2 до 39 нг/км при скорости движения автомобиля от 60 до 140 км/час, причем средний аэродинамический диаметр частиц составлял 4–9 мкм. Возможные концентрации Pt в воздухе, рассчитанные на основе этих эмиссионных факторов и дисперсионных моделей, оценивались между 0,005 и 9 нг/м³ для шариковых катализаторов и от 0,05 до 90 пг/м³ для монокаталитических катализаторов. Эти концентрации значительно ниже ПДК платины в воздухе рабочей зоны (1 мг/м³), установленной в ряде стран. Данные о темпах эмиссии Pd из палладий-родиевых трехфазных катализаторов скудные [268]. По разным оценкам, они составляют от 4 до 108 нг/км пробега, т. е. имеют тот же порядок, как и для Pt (табл. 32). Есть сведения, что каталитические нейтрализаторы, произведенные в 1970-х – 1980-х гг., характеризовались темпами эмиссии Pd в 300–500 нг/км, Pt в 500–800 нг/г [432].

Таблица 32. Темпы эмиссии палладия с автомобильными выхлопами

Катализатор	Состав катализатора	Эмиссия, нг/км	Примечание
Бензиновый [355]	Pt/Pd/Rh	1,2–1,9	Пробег 18000 км, при 80 км/час
	Pt/Pd/Rh	2–24	При движении
	Pt/Pd/Rh	89–114	Новый катализатор
	Pd/Rh	18–23	Новый катализатор
Дизельный [355]	Pd/Rh	3,6–6,2	–
Бензиновый [367]	Pt/Pd/Rh	264	Новый катализатор
	Pt/Pd/Rh	12±5,7	Пробег 30000 км
	Pt/Rh	246	Новый катализатор
	Pt/Rh	15,9±5,1	Пробег 30000 км
Дизельный [367]	Pt	217	Новый катализатор
	Pt	45,9±22,5	Пробег 30000 км
	Pt	27,1	Новый катализатор
	Pt	81,5±75,3	Пробег 30000 км
Бензиновый [388]	Pt	14,2	–
Дизельный [388]	Pt	75,8	–
Бензиновый [356]	Pt/Pd/Rh	22,0–108,0	Пробег 0 км
	Pt/Pd/Rh	1,4–19	Пробег 30–80 тыс. км
	Pd/Rh	15,5–132,1	Пробег 0 км
	Pd/Rh	1,9–21,5	Пробег 30–80 тыс. км
Дизельный [356]	Pt	4,2–84,4	Пробег 0 км
	Pt	4,00–110,4	Пробег 30–80 тыс. км

По данным [355], более 95% платины, 85% палладия и 90% родия реализуется из катализаторов во внешнюю среду в форме твердых частичек (т. е. во взвешенной форме) в количествах нг/км. Доля кислоторастворимого палладия изменяется для разных типов катализаторов от 10,2 до 29,7% (табл. 33). Установлено также, что МПГ эмитируют в металлических и оксидных формах, которые связаны с очень тонкими частицами Al_2O_3 [219, 222, 315].

Таблица 33. Эмиссия взвешенного и растворимого палладия с выхлопными выбросами от новых катализаторов, нг/км пробега автомобиля [355]

Параметр	Pt/Pd/Rh катализатор	Pd/Rh катализатор	Pt катализатор (дизель)
Взвешенный Pd	93–108	18,5–23,2	3,7–6,0
Растворимый Pd	12,3–14,1	4–7,8	не опр.
% растворимого от общего	10,2–13,2	15,7–29,7	–

В общем случае количество (масса) выбрасываемых МПГ зависит от интенсивности и скорости движения, типа двигателя, типа катализатора и его возраста, топливных добавок [266, 291, 298, 328, 366, 407, 463]. Отмечается [218], что в 4 раза меньше Pt эмитируется из катализаторов, установленных на маломощных двигателях. По данным [366], более высокие темпы эмиссии металла характерны для дизелей, нежели для новых бензиновых катализаторов. Так, среднее количество Pt, эмитируемой из дизельных автомобилей, варьировалось между 400–800 нг/км; для бензиновых катализаторов эмиссия Pt, Pd и Rh составляла 100, 250 и 50 нг/км соответственно. Согласно [328], эмиссионный фактор МПГ в экспериментах с двумя катализаторами при различных условиях эксплуатации изменялся от 2 до 40 нг/км. По данным [218], этот показатель (на основе измерения в выхлопах двух различных двигателей) варьировался от 9 до 124 нг/км. По другим данным, фактор эмиссии МПГ был существенно выше и достигал 270 нг/км [457] и даже 9700 нг/км [447].

Таким образом, МПГ поступают в окружающую среду в основном во взвешенной (металлической) форме (обладающей ограниченной биодоступностью), хотя, как отмечалось выше, не исключена их поставка в растворенной и газообразной формах [353]. Первое сообщение, касающееся измерения эмиссии платины в виде частиц в автомобильных выхлопах, приведено, судя по всему, в работе [411], где было высказано предположение, что эмитируемые частицы в основном присутствуют как Pt(0) и (очень мало) в виде Pt^{4+} . Некоторые ав-

торы соглашаются с этим предположение, считая, что платина реализуется в окружающую среду из нового бензинового катализатора в основном в виде в виде частиц, хотя в выбросах бензиновых и дизельных катализаторов присутствует определенное (нередко существенное) количество растворенного металла [328, 356, 444]. Средние концентрации платины в выхлопных газах составляли 3,3–39,0 нг/м³ для частиц с медианным аэродинамическим диаметром больше 5 мкм [328]. По данным (Inacker et al., 1992, цит. по [328]), концентрации платины в выхлопах изменялись от 43 до 88 нг/м³ для частиц размером от 0,1 до 20 мкм. Согласно [346], концентрации палладия в автомобильных выхлопах составляли 0,3 нг/м³ (трехфазный катализатор, скорость движения 140 км/час,). По данным [275], концентрация частиц в выхлопных газах на уровне от 3 до 40 нг/м³ соответствует темпам эмиссии от 2 до 40 нг МПГ на 1 км пробега автомобиля. По (Helmets et al., 1994, цит по [275]), эмиссия платины варьируется от 4,7 до 9,7 мкг/км пробега. По данным [216], темпы эмиссии палладия с выхлопными газами бензиновых двигателей изменялись от 1,2 до 378 нг/км, для дизеля – от 3,6 до 217 нг/км. Есть сведения, что средняя эмиссия МПГ из автокатализаторов составляет 0,5 мкг/км движения (Worm et al., 2002, цит. по [293]). Измерения палладия в выхлопах автомобилей с новыми бензиновыми катализаторам показали, что его выброс составлял 24,5–100,7 нг на 1 км пробега, уменьшаясь до 1,3–15,3 нг/км после 30–80 тыс. км [293].

По ранним данным (Hill, Mayer, 1977, цит. по [328]), около 10% Pt в выбросах присутствовало в растворимой форме. Согласно [218, 219], в современных катализаторах содержится только 0,9% Pt, экстрагируемой раствором NaCl. По другим сведениям [403], в растворимых формах находится 5% эмитируемой Pt; по данным [302], примерно 10%. Авторы [356] считают, что Pd и Rh реализуются из катализаторов в широко эквивалентных количествах в растворенной и взвешенной форм. Согласно [345], в выхлопах до 95% платины присутствует в виде металлических нерастворимых частиц и поэтому она мало доступна для растений. По данным [361], автокатализаторы выбрасывают преимущественно нанокристаллическую платину Pt(0), связанную с частицами глинозема, причем определенная доля платины в этих частицах присутствует в химически растворимых формах. В целом же имеющиеся данные свидетельствуют о том, что платина, поступающая во внешнюю среду из катализаторов обладает, судя по всему, низкой растворимостью. Известно, что при температурах вы-

ше 450°C [212, 222], соответствующим условиям в каталитических конвертерах (реакции окисления в катализаторе происходят при температурах от 500 до 1000°C [222, 387]), может образовываться летучий оксид PtO₂. Таким образом, некоторое количество платины, очевидно, поступает во внешнюю среду в виде парообразного PtO₂, который подвергается разрушению и последующей конденсации на аэрозолях при охлаждении выхлопов. При высоких температурах и влажности вполне возможно образование из растворимых PtCl₂⁻⁶, PdCl₂⁻⁴ или RhCl₂⁻⁶ (RhCl₃) органических комплексов с карбонильными соединениями или «коллоидных» МПГ [366]. Предполагается, что Pd и частично Rh способны формировать карбонильные соединения, с которыми металлы связываются через кислород, серу, азот или фосфор [284]. Многие исследователи отмечают, что эмитируемые в виде металлических частиц МПГ способны подвергаться химической и биохимической трансформации в окружающей среде и формировать растворимые соединения [315, 357, 350]. Размер эмитируемых МПГ-содержащих частиц изменяется от субмикронных до нескольких микрометров [291, 390, 462]. Ранние исследования указывали на то, что ~80% эмитируемых из первых моделей катализаторов частиц Pd имели диаметр < 125 мкм [267]. По более поздним данным, размеры частиц МПГ в городском воздухе и автомобильных выхлопах изменяются от 0,1 мкм до 63,5 мкм (чаще всего от 1 до 10 мкм). Таким образом, МПГ могут включаться в атмосферный перенос. Показано [431], что доля Pt, Pd и Rh в частицах выхлопов изменялась от 0,23% до 61,7% (по массе); они присутствовали как индивидуальные металлы или в комбинации, обычно совместно с Al и Ca – основными компонентами катализаторов.

Согласно [353, 356, 358], темпы эмиссии составляют 6–8 нг/км для Pt, 12–16 нг/км для Pd и 4–12 нг/км пробега для Rh для старых бензиновых катализаторов. Темпы эмиссии Pt для старых дизельных катализаторов оцениваются в 108–150 нг/км. Кислоторастворимые формы Pt, Pd и Rh составляют соответственно около 10, 40 и 40% от общей эмиссии. Эти данные, репрезентативные для 1998 г., были получены при выполнении проекта CEP/LACA – европейского исследовательского проекта, одной из целей которого было изучение путей поступления в окружающую среду МПГ из автокатализаторов, в ходе которого использовались два подхода: 1) определение МПГ в выхлопах с учетом продолжительности и условий эксплуатации катализаторов; 2) изучение изменений поверхности катализаторов как функ-

ции продолжительности их работы и испытываемых ими стрессов. Установлено, что доля кислоторастворимого Pd (фракция, извлекаемая 0,2 мол/л азотной кислоты) в выхлопах (старые катализаторы) довольно существенна, но в большинстве случаев составляет менее 10% его общей эмиссии. Средний фактор эмиссии Pt был оценен для новых бензиновых катализаторов в 111,5 нг/км пробега, для старых (пробег 30000–80000 км) в 8,8 нг/км, Pd – 7,9 и 54,2, Rh – 2,8 и 76,9 нг/км соответственно. Для дизельных катализаторов получены следующие значений фактора эмиссии: Pd – 37,3 и 28,1, Pt – 161,8 и 133, Rh – 27 и 27,6 нг/км пробега. Эмиссия взвешенного Pd оценивается примерно в 7,7–7,9 нг/км [358] (табл. 34–36). В таблице 37 приведены расчетные уровни Pt в окружающем воздухе, которые могут наблюдаться в различных ситуациях при средних темпах эмиссии металла с выхлопами автомобилей, оснащенных монолитными трехфазными катализаторами, в 20 нг/км пробега. Эти концентрации в 100 раз ниже расчетных данных для катализаторов старого (шарикового) типа.

Таблица 34. Эмиссия МПГ из бензиновых и дизельных пассажирских автомобилей [358]

Место	Показатель	Pd	Pt	Ph
Мадрид	Кислоторастворимые формы, г/год (% от общего)	160 (40)	60 (10)	80 (40)
	Общее, г/год	390	610	190
Швеция	Новые катализаторы, г/год	828	331	169
	Умеренно старые катализаторы, г/год	631	252	252
	Общее, г/год	1459	583	421

Таблица 35. Эмиссия МПГ, нг/км, дизельный катализатор (1,29 г платины) [358]

Показатель	Палладий	Платина	Родий
Старые катализаторы (пробег более 30000 км), твердые частицы			
Размах значений	4,0–110,4	22,5–525,1	1,2–114,5
Среднее арифметическое	37,3	161,8	27,0
Старые катализаторы (пробег более 30000 км), кислоторастворимая фракция			
Размах значений	?–54,9	0,3–53,6	0,1–75,8
Среднее арифметическое	13,7	7	7,7
Новые катализаторы (пробег менее 500 км), твердые частицы			
Размах значений	4,2–84,4	30,8–406,6	6,6–75,4
Среднее арифметическое	28,1	133,0	27,6
Новые катализаторы (пробег менее 500 км), кислоторастворимая фракция			
Размах значений	1,1–8,4	?–7,1	0,7–5,9
Среднее арифметическое	2,7	3,1	3,2

Таблица 36. Эмиссия МПГ из бензиновых катализаторов, нг/км [358]

Показатель	Палладий	Платина	Родий
Старые катализаторы (пробег более 30000 км), твердые частицы			
Размах значений	1,4–19,0	2,0–22,1	0,6–11,1
Среднее арифметическое	7,9	8,8	2,8
Старые катализаторы (пробег более 30000 км), кислоторастворимая фракция			
Размах значений	?–44,2	?–1,8	?–15,9
Среднее арифметическое	10,6	0,5	3,4
Новые катализаторы (пробег менее 500 км), твердые частицы			
Размах значений	22,0–108,0	33,2–313,4	10,3–253,0
Среднее арифметическое	54,2	115,5	76,9
Новые катализаторы (пробег менее 500 км), кислоторастворимая фракция			
Размах значений	2,0–14,1	?–5,7	0,3–5,0
Среднее арифметическое	8,7	1,6	2,6

Таблица 37. Расчетные концентрации платины в окружающем воздухе для различных ситуаций экспозиции [267]

Ситуация	Платина, нг/м ³
Туннель	
Типичная	0,04
Критическая	0,09
Уличный каньон	
Типичная, 800 авто/час	0,001
Типичная, 1600 авто/час	0,003
Критическая, 1200 авто/час	0,005
Критическая, 2400 авто/час	0,0096
На скоростном шоссе	
Типичная	0,007
Критическая	0,016
Около скоростного шоссе (непродолжительное время)	
Критическая 1 м	0,013
10 м	0,011
100 м	0,003
1000 м	0,0004
Около скоростного шоссе (годовая)	
Критическая 1 м	0,002
10 м	0,0015
100 м	0,0004
1000 м	0,00005

Таким образом, катализаторы являются важным источником поступления МПГ (Pd, Pt, Rh) в окружающую среду. Большая часть их

эмитирует в составе твердых частиц (в основном как индивидуальные металлы или в комбинации с Al или Ca) и в количествах от нескольких наногرامмов до десятков нанограммов (иногда больше) на 1 км пробега автомобиля. Размеры частиц изменяются в достаточно широких пределах, но чаще всего составляют от 1 до 10 мкм, что предопределяет их возможность включаться в атмосферный перенос. Доля кислоторастворимых форм в твердых частицах (в зависимости от типа катализатора) составляет для Pd 10–40%, Pt – в среднем 10%, Rh – до 40%. Некоторое количество Pt, очевидно, поступает во внешнюю среду в виде парообразного PtO₂, который подвергается разрушению и последующей конденсации на аэрозолях при охлаждении выхлопов. Дизельные катализаторы отличаются более высокими темпами эмиссии, нежели бензиновые. С увеличением пробега машин показатели эмиссии МПГ во внешнюю среду увеличиваются.

8. МПГ В ПРИДОРОЖНЫХ ЛАНДШАФТАХ

Во время движения автомобиля МПГ, входящие в состав катализаторов, выбрасываются в окружающую среду, рассеиваются в атмосфере и накапливаются в дорожной пыли и придорожных почвах, в составе поверхностного стока поступают в водные объекты, аккумулируются в живых организмах. Платиноиды в воздухе и почвах придорожных ландшафтов стали активно изучаться с конца 1980-х гг. [391]. Поскольку, как отмечалось выше, фоновые уровни МПГ в различных природных компонентах невелики, то их техногенное поступление является существенной дополнительной нагрузкой на ландшафты. Так, авторы [299] установили, что в некоторых районах Германии примерно за 10 лет содержания платины в уличной пыли достигли концентраций, близких ее уровням в Pt-содержащих рудах, причем рост содержания платиноидов в компонентах окружающей среды обычно прямо коррелирует с увеличением объемов применения металлов в производстве автокатализаторов.

8.1. МПГ в атмосферном воздухе

В природных условиях уровни МПГ в атмосферном воздухе чрезвычайно низкие; относительно повышенные их концентрации,

как правило, наблюдаются в районе рудных месторождений. Так, фоновые содержания Pd в воздухе, имеющим среднюю концентрацию пыли в 100 мкг/м^3 , составляют существенно менее 15 пг/м^3 [429]. В Калифорнии до середины 1970-х гг. (т. е. до начала применения автокатализаторов) уровни этого металла в воздухе были ниже предела обнаружения ($< 0,06 \text{ пг/м}^3$). В середине 1970-х гг. фоновая (природная) концентрация Pd в воздухе различных районов Бельгии и Италии не превышала $0,7 \text{ пг/м}^3$ [415]. В г. Гетеборге (Швеция) и г. Риме (Италия) среднефоновые уровни атмосферного Pd оценивались в $5,2$ и $3,6 \text{ пг/м}^3$ соответственно [292]. По данным [458], содержания Pd в воздухе одного из районов Франкфурта-на-Майне (Германия), относительно свободном от автотранспортного движения, составляли $2,8$ (фракция пыли $< 22 \text{ мкм}$) и $7,8 \text{ пг/м}^3$ (фракция $< 10 \text{ мкм}$), что, очевидно, может считаться современным городским фоном.

МПП, присутствующие в воздухе, связаны преимущественно с твердыми взвешенными веществами (с пылью и твердым аэрозолем), с разной интенсивностью концентрируясь в различных их фракциях. Есть данные, свидетельствующие о том, что значительная часть платины в виде Pt(0) эмитирует из автомобильных катализаторов в составе частиц оксида алюминия, адсорбируясь на их поверхности (в выбросах также присутствует незначительное количество PtO₂) [311, 411], или поступает с частицами, содержащими серу [387]. В составе твердых атмосферных частиц различают кислоторастворимую (более подвижную, с геохимической точки зрения) форму металлов, извлекаемую соответствующими вытяжками. К началу 2000-х гг. в различных странах были выполнены исследования распределения МПП (особенно Pd) в воздухе городов и придорожных территорий, которые свидетельствуют о возрастании концентраций этих металлов по сравнению с их содержаниями, свойственными «доиндустриальному» периоду или фоновым территориям (табл. 38).

В 1990 г. (в период с 26 октября по 2 ноября) очень высокие концентрации палладия в атмосферном воздухе были обнаружены в г. Черновцы (Украина) – 56600 пг/м^3 (при содержании пыли 144 мкг/м^3). Эти результаты сравнивали с данными, полученными в г. Чикаго (Иллинойс, США), где общее содержание атмосферной пыли (фракции PM₁₀) составило $30,3 \text{ мкг/м}^3$, а уровень палладия в воздухе 12700 пг/м^3 [410]. Авторы не называют причин столь высоких уровней (особенно в Черновцах) этого металла в воздухе. Несложные расчеты показывают, что уровни содержания пыли и палладия в воздухе

г. Чикаго были меньше аналогичных показателей в г. Черновцах в 4,75 и 4,46 раза соответственно, т. е. абсолютные концентрации этого металла в пыли в обоих случаях были практически одинаковыми, что не может не вызывать определенных сомнений в отношении аналитических данных.

Таблица 38. Палладий в атмосферном воздухе различных территорий

Местоположение	Место	Год	Pd, пг/м ³
Калифорния [317]	Открытое шоссе	1974	< 0,06
Бельгия, Италия [415]	–	1976	< 0,7
Черновцы [410]	–	1990	56600 (среднее)
Чикаго [410]	–	1990	12700 (среднее)
Рим [410]	Городской район	1991	< 1,0
Берлин [429]	Городской воздух	1997	0,2–14,6
Рим [410]	Интенсивное движение	1998–99	21,2–85,7
Гетеборг [292]	Деловая часть города	1999–2000	4,6
Гетеборг [292]	Окружная дорога	1999–2000	1,6
Рим [292]	Деловая часть города	1999–2000	47,2
Рим [292]	Окружная дорога	1999–2000	54,9
Франкфурт на Майне [459]	Интенсивное движение	2001–2002	15,0 (среднее)
Франкфурт на Майне [459]	Боковая улица	2001–2002	6,0 (среднее)
Франкфурт на Майне [459]	Сельский район	2001–2002	3,0 (среднее)
Мадрид [290]	Деловая часть города	2002	5,1–32
Вена [320]	Фракция < 30 мкм	2002	14,4 (среднее,)
Вена [320]	Фракция < 10 мкм	2002	2,6 (среднее)
Вена [336]	Деловая часть города	2002	4–16
Вена [336]	Деловая часть города	2002	4–16
Зальцбург, Австрия [336]	Интервал за месяц	2003	7,1–31,2
Клагенфурт, Австрия [336]	Интервал за месяц	2003	2,9–5,0

В работе [379] приведены результаты исследования распределения платины, золота и кальция в 20 образцах атмосферного аэрозоля (пыль), отобранных в 1995–1997 гг. в двух районах г. Копенгагена, отличающихся интенсивным автомобильным движением (более 20 тыс. авто/день). Точки отбора проб располагались в 50 см от дороги и в 2,5 м от городских зданий. Пробоотбор осуществлялся прокачкой атмосферного воздуха через целлюлозные фильтры на высоте 3,5 м от земной поверхности. Установлено, что уровни платины в воздухе изменялись в пределах 0,25–2,74 нг/м³, золота – 0,10–1,96 нг/м³, кальция – 48–4220 нг/м³. Показательно, что в 1993 г., когда лишь немногие датские автомобили были оснащены катализаторами, концентрации платины в воздухе г. Копенгагена составляли 0,013±0,010 нг/м³, т. е. были на 2 порядка ниже.

В 1998–2000 гг. в Риме и его окрестностях (в сельском районе) проводился мониторинг распределения МПГ в атмосферном воздухе [230]. Непосредственно в пределах города наблюдения осуществлялись на 6 станциях, а в сельской местности – на одной станции. Концентрации платины в городском воздухе находились в пределах 2,4–60,1 (среднее 17,8) $\mu\text{г}/\text{м}^3$, родия – 0,8–9,4 (среднее 4,0) $\mu\text{г}/\text{м}^3$; в сельской местности – уровни обоих металлов были ниже пределов обнаружения. В городе максимальные содержания металлов установлены при высокой интенсивности движения (более 100 тыс. авто/день) и скорости движения в 100–120 км/час, минимальные – при интенсивности движения в 20 тыс. авто/день и скорости движения до 50 км/час. Значительные концентрации металлов в воздухе наблюдались вблизи дорожных знаков и особенно около светофоров. Показательно, что отношение концентраций металлов в воздухе было близко их отношению в автокатализаторах. В зимнее время средние уровни Pt и Rh в воздухе городского (Рим) и сельского (пригород) районов составляли 23,8 и 5,1, а в летнее – 14,1 и 3,3 $\mu\text{г}/\text{м}^3$ соответственно, т. е. распределению металлов было свойственно определенное сезонное колебание, что, очевидно, обусловлено гидрометеорологическими факторами. В Венеции (район Местре – самый густонаселенный) уровни Pd в атмосферном воздухе (отбор проб осуществлялся в течение 24 час. с применением импактора PM_{10}) изменялись от 0 (ниже предела обнаружения) до 370 $\mu\text{г}/\text{м}^3$ (в местах с интенсивным автомобильным движением), Rh – от 3,9 до 27,5, Pt – от 0,19 до 7,16 $\mu\text{г}/\text{м}^3$ [438]. Наблюдалась хорошая корреляция между распределением Rh и Pt, Rh и Ce, Rh и Pb, что явно указывает на ведущую роль автотранспорта в их поставке в атмосферу.

С эколого-геохимической точки зрения большой интерес представляет изучение распределения МПГ непосредственно в атмосферной пыли и в ее различных фракциях. Как правило, в городах атмосферная пыль отличается высокими уровнями платиновых металлов при очень значительном варьировании их концентраций в ней. Так, содержания платины в атмосферной пыли изменялись от 0,037 до 0,68 мг/кг [305], а по данным японских авторов (Mukai et al., 1990, цит. по [328]), от 0,073 до 0,184 мг/кг, что заметно выше ее кларковых содержаний в земной коре и в различных горных породах. Размер МПГ-несущих частиц в городском воздухе обычно изменяется в очень широких пределах – от 0,1 мкм до 63,5 мкм [213, 291, 320, 370, 458]. МПГ-содержащие частицы диаметром от 1 до 10 мкм были

идентифицированы как в городском воздухе, так и в автомобильных выхлопах. По данным [302], 80% частиц, эмитируемых из автокатализаторов, имели размер больше 125 мкм и только 20% были мельче.

В г. Франкфурте-на-Майне (Германия) пробы атмосферной пыли в местах с разным трафиком движения отбирались с помощью каскадного (8-ступенчатого) импактора Андерсона, позволяющего разделить пыль на фракции, имеющие следующие аэродинамические эквивалентные диаметры: > 9 мкм; 9–5,8; 5,8–4,7; 4,7–3,3; 3,3–2,1; 2,1–1,1; 1,1–0,63; 0,63–0,43 и < 0,43 мкм [456]. В образцах атмосферной пыли исследовалось распределение Pd, Pt и Rh. Установлено, что концентрации Pt в пыли изменяются от 2,4 до 55,4 (среднее 23) нг/м³, Rh от <0,5–11,6 (среднее 3,9) нг/м³. Тонкая пыль (< 2,1 мкм) содержит меньше Pd, чем пыль размером более 2,1 мкм. В образцах пыли, отобранных на главной улице города, с фракцией 2,1–3,3 мкм было связано 23% общего Pd, присутствующего в пробе. В образцах пыли с боковой улицы во фракции 4,7–5,8 мкм содержалось около 20% металла от общего количества его, присутствующего в пробе. В пыли, отобранной в пределах парка, до 30% валового палладия было связано с фракцией 3,3–4,7 мкм. Практически везде фракция > 2,1 мкм являлась основным концентратом палладия (табл. 39). Известно, что частицы пыли размером < 10 мкм отлагаются в бронхах, а частицы < 3 мкм могут достигать альвеолярного тракта легких. По данным [462], частицы размером от 4,7 до 5,8 мкм отличались максимальными уровнями платины по сравнению с другими фракциями аэрозоля, отобранного в Франкфурте-на-Майне.

Таблица 39. Палладий в атмосферной пыли, г. Франкфурт-на-Майне, нг/м³ [456]

Место	Фракция, мкм	Pd, нг/м ³
Главная улица, интенсивность движения 32500 авто/день	< 22	14,7 (<0,6–44,3)
	< 10	25,1 (9,4–29,3)
Боковая улица, интенсивность движения < 1000 авто/день	< 22	3,5 (<0,6–7,8)
	< 10	8,9 (5,1–15,6)
Парк, автомобильное движение практически отсутствует	< 22	2,8 (<0,5–11,2)
	< 10	7,8 (4,7–11,7)

Валовые содержания платины в атмосферной пыли, отобранной в октябре 1991 – сентябре 1992 г. в г. Дортмунде (Германия), изменялись от 0,6 до 130 нг/г, что соответствует 0,02–5,1 нг/м³ в воздухе; количество пыли варьировалось в пределах 13–72 мкг/м³ [213]. Платина главным образом концентрировалась (достаточно равномерно) в

частицах размером от 0,5 до 8 мкм. Наименьшие уровни ее наблюдались в частицах > 8 мкм. Доля кислоторастворимой платины, извлекаемой из пробы разбавленной HCl, составляла от 31 до 43% общего содержания металла в пыли. Показательно, что в дорожной пыли из туннеля (содержание платины 12,3 нг/г) доля кислоторастворимых форм составляла всего лишь 2,5–6,9%, что, очевидно, свидетельствует о преобладании в пыли металлических частиц. Временное распределение Pt в пыли и в воздухе и особенно количества пыли было неоднородным. Судя по всему, содержание платины в атмосферном воздухе в существенной мере определяется ее высоким уровнем в самой пыли, меньшую роль играет более высокая запыленность воздуха при относительно невысокой концентрации металла в пыли. Данные, приводимые авторами цитируемой работы, показывают, что во фракции пыли размером 8–16 мкм уровни платины изменялись от 0 (ниже предела обнаружения) до 190 мкг/кг, во фракции 4–8 мкм – от 0 до 2200, 2–4 мкм – от 15 до 330, 1–2 мкм – от 16 до 1500, во фракции 0,5–1 мкм – от 0 до 1200 мкг/кг. Примерно в 43% проб максимальные уровни металла наблюдались во фракции 1–2 мкм, в 24% проб – во фракции 0,5–1 мкм, в 19% проб – во фракции 2–4 мкм, в 9% – во фракции 4–8 мкм, в 5% проб – во фракции 8–16%.

В г. Берлине отбор проб воздуха (объемом около 200 м³) осуществлялся в апреле, июне, ноябре и декабре 1997 г. на высоте 5 м над землей на расстоянии в 1,5 м от служебных зданий Института спектроскопии и спектроскопии, расположенного в субурбанизированном районе (Берлин-Адлерсхоф) [429] (табл. 40). Содержание пыли в воздухе изменялось от 31,2 до 132 мкг/м³ (подавляющая часть проб – в диапазоне от 31,2 до 90,6), уровни палладия в пыли варьировались – от < 3,3 до 221,2 мкг/кг (подавляющая часть – от 3,2 до 56,6), концентрации палладия в воздухе от 0,22 до 14,6 пг/м³ (подавляющая часть – в диапазоне 0,2–3,7). По данным более раннего опробования, уровни Pd в воздухе в районе указанного Института не превышали 0,8 нг/м³; концентрации Pb и Tl составляли 60 и 0,12 нг/м³ соответственно [428].

При исследовании распределения палладия в атмосферном воздухе г. Вены (Австрия) на трех постах, расположенных в центральных районах города, выполнялся отбор проб атмосферного аэрозоля с использованием мембранных фильтров (диаметр пор 30 мкм) [336]. В течение изученного периода палладий отличался выраженной динамикой распределения (табл. 41), причем его уровни и особенности

поведения зависели от интенсивности автомобильного движения, условий движения, а также текущих метеоусловий (ветер и дожди). По данным [320], в воздухе Вены значительные количества платины и палладия были связаны с аэрозолями 10–30 мкм, а наивысшие уровни металлов установлены в частицах с аэродинамическим эквивалентным диаметром 1–2,15 мкм.

Таблица 40. Палладий в воздухе в районе Берлин-Адлерсноф [429]

Дата, 1997 г.	Объем воздуха, м ³ *	Пыль, г/м ³	Pd в пыли, мкг/кг **	Pd в воздухе, пг/м ³
Апрель	186,3	42,1	21,3	0,9
Апрель	179,9	111,0	8,1	0,9
Апрель	174,7	100,0	15,0	1,5
Апрель	253,1	66,0	221,2	14,6
Апрель	163,1	132,0	16,6	2,2
Июнь	248,5	45,0	26,7	1,2
Июнь	115,5	45,9	56,6	2,6
Июнь	229,9	38,3	36,1	1,4
Июнь	172,1	90,6	8,8	0,8
Ноябрь	175,7	63,7	<3,2	<0,2
Ноябрь	171,3	116,9	9,4	1,1
Ноябрь	239,6	43,1	4,6	0,2
Декабрь	176,4	31,2	11,9	3,7
Декабрь	174,1	74,5	9,9	7,5
Декабрь	253,6	45,5	4,4	2,0

* Скорость прокачки воздуха – примерно 2,4 м³ в час. ** Среднее содержание Pd в континентальной коре 0,4 мкг/кг [443].

В двух других городах Австрии – Клагенфурте и Зальцбурге – в течение года в воздухе исследовалось распределение Pd, элементарного углерода и массовые концентрации аэрозоля с аэродинамическим диаметром < 10 мкм (PM10) [338]. Для массовой концентрации PM10 и концентрации углерода между городами не наблюдалось заметных различий, в то время как Pd характеризовался разными уровнями. Среднемесячная концентрация его в Зальцбурге (более высокая интенсивность автомобильного движения) варьировалась в пределах 7,1–31,2 пг/м³, в Клагенфурте – 2,9–5,0 пг/м³. Характерно, что на обоих участках отбора проб сезонные колебания частиц PM10 и элементарного углерода были схожими, что свидетельствует о снижении концентраций в теплый период года и их повышении в холодное время года.

Таблица 41. Палладий и взвешенные частицы в воздухе разных районов Вены [336]

Параметр	Гетрейдемаркт		Кайзермюхлен		Хитцинг	
Влияние движения	Очень сильное		Низкое		Сильное	
Период отбора	21.01–25.02.2002		18.09–08.10.2002		07.04–26.04.2003	
Интервалы отбора	48–72 ч		48 ч		24	
Кол-во образцов	15		10		15	
Палладий и взвешенные частицы в воздухе						
	Pd, пг/м ³	Частицы, мкг/м ³	Pd, пг/м ³	Частицы, мкг/м ³	Pd, пг/м ³	Частицы, мкг/м ³
Минимум	3,2	22,00	2,00	25,2	5,2	41,4
Максимум	13,0	51,88	8,6	92,6	12,5	104,3
Среднее	7,3	36,1	4,8	52,8	9,2	72,2
Медиана	6,8	34,5	4,1	48,9	9,7	73,3
Палладий в твердых частицах, мкг/кг*						
Минимум	132,4		48,4		79,1	
Максимум	297,6		199,1		206,7	
Среднее	195,2		98,1		130,6	
Медиана	190,7		90,0		121,6	

* Среднее содержание Pd в континентальной коре 0,4 мкг/кг [443].

В г. Лондоне опробование атмосферного воздуха осуществлялось на обочине оживленной дороги в течение двух недель весной 2000 г. [371]. За указанный период распределение металлов платиновой группы в городском воздухе было неоднородным, причем их наиболее высокие концентрации наблюдались во фракции атмосферного аэрозоля 2,5–10 мкм, что неплохо соотносится с результатами, полученными для других крупных городов Европы (табл. 42, 43). В воздухе городов Испании платина ассоциировалась с частицами разного размера, но максимальные уровни ее наблюдались во фракции < 0,39 мкм [291].

Таблица 42. МПГ в атмосферном воздухе (фракция частиц PM₁₀) городов, пг/м³

Место, год	Платина		Палладий		Родий	
	размах	среднее	размах	среднее	размах	среднее
Мадрид, 1997–98 [289]	3,0–15,5	8,8			0–9,32	3,18
Рим, 1998–99 [370]	0*–93,4	15,7	0–152	55,8	0–12,8	3,12
Лондон, 2000 [371]	0–121	33,9	11,9–93,3	33,4	0–23,2	11,1

* Ниже предела обнаружения.

Сопряженный анализ состава атмосферной пыли, дорожной пыли и коры деревьев, пробы которых отобраны в разных городах (Гетеборг, Мадрид, Рим, Мюнхен, Шеффилд, Лондон), выявил четкую

связь содержания МПГ в указанных компонентах с интенсивностью дорожного движения [292]. Установлено, что среднее содержание Pt в атмосферном воздухе находилось в пределах 4,1–17,7, Rh – 0,8–3,0 пг/м³. Платина обнаруживалась во всех фракциях атмосферной пыли, причем ее уровни направленно снижались по мере уменьшения их размеров. При среднем содержании Pt в атмосфере примерно в 15 пг/м³ (типичное значение для многих стран, как отмечают авторы) доля респираторной («трахеобронхиальной») фракции достигала 10%, а альвеолярной – 8%.

Таблица 43. Среднее содержание МПГ в атмосферном воздухе (фракции PM_{2,5-10} и PM_{2,5}) Гетеборга и Лондона, пг/м³

Место, год	Размер частиц	Платина	Палладий	Родий
Гетеборг, 1999 [389]	2,5-10	14,1	4,9	2,9
Лондон, 2000 [371]	2,5	1,3	2,8	0,72
Лондон, 2000 [371]	2,5–10	32,6	30,6	10,4
Гетеборг, 1999 [389]	2,5	5,4	1,5	1,6

В долине Аспе, расположенной в Пиренейском национальном парке (Атлантические Пиренеи), который пересекается французской национальной дорогой RN134, было изучено распределение Pd в воздухе, в эпифитных лишайниках и снеге [354]. Пробы атмосферного воздуха отбирались в течение 18 месяцев (с марта 2003 г. по июль 2004 г.) в двух местах долины (нижний и верхний участки, находящиеся соответственно на высотах 365 м и 1013 м над уровнем моря); пробы снега – после сильного снегопада в марте 2003 г., образцы эпифитных лишайников – в течение весны 2004 г. (вблизи и на удалении от шоссе). Установлено, что уровни палладия в воздухе (аэрозольная фракция) сильно варьировались: от 0,30 до 26,87 (среднее 3,96) пг/м³. На участке с абсолютной отметкой 365 м они изменялись в пределах 0,30–4,74 (среднее 1,96) пг/м³; на станции, расположенной на отметке 1013 м (возле входа в туннель), – от 0,77 до 26,87 (среднее 3,96) пг/м³. Более высокие концентрации металлов были приурочены к зонам влияния транспорта. МПГ накапливались также в снежном покрове (табл. 44) и лишайниках, причем наибольшие их уровни наблюдались в зоне влияния шоссе. Фоновые уровни Pd в разных видах лишайников были в пределах 3–17 мкг/кг, концентрации вблизи дороги – от 14 до 44 мкг/кг; фоновые уровни Pt в разных видах лишайников не превышали 1,3 мкг/кг, а вблизи дороги они составляли 1,5–6,5 мкг/кг.

Таблица 44. МПГ в снеге из долины Аспе, пг/г [354]

Место опробования	Палладий	Платина	Родий
Вдали от шоссе RN134	1,5±0,8	0,6±0,2	0,18±0,04
Вблизи шоссе RN134	7,3±4,5	1,7±0,9	0,3±0,1

Таким образом, в природных условиях уровни металлов платиновой группы в атмосферном воздухе чрезвычайно низкие (содержания палладия, например, обычно не превышают 1 пг/м³). В городах и особенно в условиях воздействия автотранспорта их уровни – при существующей высокой временной неоднородности – в целом значительно возрастают (в среднем в 10–50 раз). Особенно интенсивно платиноиды концентрируются в атмосферной пыли и твердом аэрозоле, где их уровни многократно (в десятки и даже сотни раз) превышают средние глобальные показатели (например, в континентальной коре). Они также накапливаются в снежном покрове и эпифитных лишайниках. Практически всегда наблюдается прямая связь содержания платиновых металлов в атмосферном воздухе с интенсивностью автомобильного движения, что свидетельствует о ведущей роли автотранспорта в поставке их в окружающую среду. Гидрометеорологические факторы явно играют заметно меньшую роль во временном распределении платиноидов в атмосферном воздухе (зимой обычно уровни металлов в воздухе выше, летом – несколько ниже, что, впрочем, также может быть связано с интенсивностью работы автомобильных двигателей). Металлы платиновой группы (прежде всего, платина и палладий), присутствующие в атмосферном воздухе, связаны преимущественно с твердыми взвешенными веществами (с пылью и твердым атмосферным аэрозолем) и с разной интенсивностью концентрируются в их различных фракциях (как правило, максимальные уровни металлов характерны для более тонких фракций пыли и аэрозоля). Заметная часть металлов присутствует в атмосферной пыли в виде тонких металлических частиц (в основном, возможно, наноразмеров). Кислоторастворимые формы МПГ обычно составляют сравнительно незначительную долю (в среднем, судя по всему, около 10%) от их общего содержания в атмосферной пыли (твердом аэрозоле). В общем случае содержание МПГ в атмосферном воздухе в существенной мере определяется их высоким уровнем в самой пыли (твердом аэрозоле), меньшую роль играет более высокая запыленность воздуха при относительно невысокой концентрации металлов в пыли.

8.2. МПГ в дорожной пыли, почвах и растениях

Дорожная пыль и почвы придорожных территорий являются компонентами, концентрирующими значительную часть МПГ, поступающих в окружающую среду с автомобильными выбросами. Особенно интенсивно платиноиды (прежде всего, платина и палладий) накапливаются в дорожной и городской (уличной) пыли (табл. 45).⁴⁵

Показательно, что исследования, выполненные в конце 1970-х – начале 1980-х гг., свидетельствуют об относительно невысоком уровне содержания металлов платиновой группы в дорожной и уличной пыли. Так, например, в 1985 г. в г. Сан-Диего (США) концентрации платины в пыли, отобранной с поверхности скоростного шоссе (с интенсивностью движения более 96000 автомобилей в день), достигали 0,7 мкг/г, а палладия – 0,3 мкг/г [303]. Среднее отношение Pt/Pd в дорожной пыли составляло 2,5. В г. Ноттингеме (Великобритания) концентрации палладия в дорожной пыли (с главных городских улиц) в 1982 г. находились в пределах 0,69–4,92 мкг/кг, а в 1998 – 5,6–556 мкг/кг [310]. В дорожной пыли из одного туннеля в районе Мюнхена (Германия) уровни палладия в августе 1995 г. достигали 13,5 мкг/кг, а в феврале 2001 г. – 138,2 мкг/кг [231], т. е. возросли на порядок. Указанные факты однозначно свидетельствуют о существенном увеличении поставки металлов платиновой группы главным образом с автомобильными выхлопами (и, конечно, одновременно с увеличением интенсивности автомобильного движения).

В г. Палермо пробы дорожной пыли (массой 1,5 кг) отбирались в апреле 2000 г. (после 15-дневного сухого периода) вдоль 3-километровой главной улицы с интенсивным автомобильным движением [290]. Было установлено, что в тонких фракциях пыли концентрируются МПГ, Au, Sb, Zn, Ni, W, Mo, Cr, S, особенно ярко концентрирование проявилось для Pd, уровни которого были существенно выше, чем в земной коре и в местных фоновых почвах (табл. 46). По данным [128], содержание платины в уличной пыли г. Якутска составляло 0,016 мг/кг, что заметно выше ее среднего содержания в земной коре.

⁴⁵ Образцы (пробы) дорожной пыли рекомендуют отбирать вручную с помощью нейлоновой щетки (кисти) и пластикового поддона, которые используются один раз, либо с помощью вакуумных пробоотборников, оснащенных целлюлозными фильтрами [260].

Таблица 45. Платина и палладий в дорожной пыли

Местоположение	нг/г *	Ссылка
Платина		
Мадрид, Испания	31–2252 (среднее 317)	[291]
Автострада М74, Шотландия	13–335 (медиана 59)	[301]
Жилые кварталы, Шотландия	2–12 (медиана 6)	[301]
Ноттингем, Англия	7–298 (геометрическое среднее 70)	[310]
Бирмингем, Англия	0,6–40 (геометрическое среднее 3)	[310]
Автострада А30, Англия	50–500	[315]
Автострада А335, Англия	<10–100	[315]
Рим, Италия	14–62 (медиана 43)	[370]
Карлсруэ, Германия	13–160 (медиана 60)	[409]
Штутгарт, Германия	13–1050 (медиана 280)	[409]
Автобан А5/А67, Германия	74–611 (среднее 340)	[462]
Франкфурт, Германия	22–719 (среднее 252)	[462]
Палладий		
Сан-Диего, открытое шоссе (>96000 авто/день)	38–280	[303]
Там же, жилые районы (<14000 авто/день)	15–150	[303]
Германия, шоссе	1–146	[406]
Германия. Франкфурт	6–117	[457]
Там же, туннели	40,3–113,7	[231]
Германия, Мюнхен, туннели	32,9–100,5	[414]
Германия, Саарбрюккен, (улицы)	107	[327]
Рим, интенсивное движение	102–504	[370]
Германия, место парковки	108	[463]
Германия, Карлсруэ, сильное движение	21,3	[419]
Япония, туннель	297	[300]

* Среднее содержание платины и палладия в земной коре – по 0,4 мкг/кг [443].

Таблица 46. Палладий и платина в дорожной пыли (район г. Палермо), [439]

Фракция пыли, мкм	Палладий		Платина	
	мг/кг	K_C *	мг/кг	K_C *
500–250	0,037	1	0,115	1
250–125	0,079	2,1	0,192	1,7
125–63	0,260	7	0,395	3,4
63–40	0,531	14,4	0,290	2,5
< 40	1,070	28,9	0,396	3,4
Земная кора [443]	0,0004	-	0,0004	-

* Коэффициент концентрации относительно грубой фракции.

В таблице 47 приведены результаты исследований последних лет по содержанию металлов платиновой группы в дорожной пыли, воздухе и растениях вблизи автомобильных дорог крупных городов разных стран. Из них следует, что содержания платиноидов в окружающей среде вблизи дорог с интенсивным автомобильным движением заметно превышают их уровни, характерные для пригородных территорий и сельской местности. Соотношение содержаний Pd:Pt:Rh в придорожных объектах коррелирует с таковым в автомобильных катализаторах, т. е. основным источником загрязнения городской среды металлами платиновой группы являются автомобильные катализаторы [86].

Таблица 47. МПГ в компонентах окружающей среды вблизи автомобильных дорог (обобщение литературных данных [86]), воздух – $\mu\text{г}/\text{м}^3$; остальное – $\text{нг}/\text{г}$

Компонент	Место	Элемент	Концентрация
Воздух (аэрозоль)	Германия, г. Франкфурт сельская местность	Pt	12,4
			2
Дорожная пыль	Индия, г. Хайдарабад	Pt	1,5–43
		Pd	1,2–58
		Rh	0,2– 4,2
Дорожная пыль на трассах с ин- тенсивным дви- жением	США, г. Хьюстон: в тоннеле	Pt	529±130
		Pd	770±208
		Rh	152±52
	открытое пространство	Pt	6–8
		Pd	10–88
		Rh	6–8
Дорожная пыль	Южный Китай, Автомобильные дороги в дельте Жемчужной реки	Pt	9,1–187
		Pd	12–287
		Rh	0,93–29,4
		Ru	0,083–29,4
		Ir	0,064–3,15
		Os	0,024–0,14
	Китай, г. Пекин	Pt	28,2
		Pd	57,5
		Rh	9,8
	Южная Корея, г. Сеул пригород	Pt	3,8–444
			2,3–5,2
	Почва вблизи трасс с интенсив- ным движением	Бразилия, г. Сан-Пауло	Pt
Pd			до 378
Rh			0,2–45

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что для оценки поставки металлов в платиновой группы в окружающую среду особенно эффективно использование дорожной пыли из автомобильных туннелей, где атмосферное влияние сведено к минимуму. Так, авторами [232] в разные годы изучалась дорожная пыль, отобранная на различных участках мюнхенского туннеля (район г. Мюнхена), – «Candid», «Trappentreu» и «Landshuter Allee». Образцы пыли, отобранные на указанных участках туннеля, высушивались в течение 24 час. при 120°C и затем гомогенизировались в шаровой мельнице. Общий химический состав дорожной (туннельной) пыли приведен в таблице 48, уровни содержания в ней палладия – в таблице 49. Как видим, в дорожной пыли наблюдается выраженное направленное увеличение концентраций этого металла (в 2001 г. на порядок по сравнению с 1994 г.), которое, как отмечают авторы цитируемой работы, хорошо коррелирует с объемами его потребления для производства автокатализаторов (и, соответственно, с увеличением количества автомобилей, оснащенных катализаторами). Обращает также на себя внимание специфический общий состав пыли, которая, во-первых, закономерно характеризуется высокими содержаниями кальция и железа, во-вторых, отличается повышенными (в сравнении с кларком земной коры) уровнями многих химических элементов.

Таблица 48. Состав пыли из туннелей г. Мюнхена, 2001 г., мг/кг [232]

Элемент	Пыль из туннелей *			Кларк земной коры [175]
	Candid	Trappentreu	Landshuter Allee	
Кальций	57500	118700	124000	29600
Железо	10600	25000	27900	46500
Цинк	1300	1100	2900	830
Барий	1900	3900	4800	650
Калий	3000	2800	-	25000
Хлор	1200	2000	1000	170
Медь	273	575	735	47
Марганец	282	533	562	1000
Стронций	151	283	293	340
Хром	9	237	155	83
Свинец	18	41	53	16
Никель	-	59	58	58
Мышьяк	7	28	21	1,7
Кобальт	2	4	4	18

* Основную матрицу пыли составляют кремний (~8-14%), углерод (~8-17%), сера (~1,5-2%), водород (~1-1,5%), азот (~0,5%).

Таблица 49. Палладий в дорожной пыли из туннелей Мюнхена [232]

Год опробования	Candid	Trappentreu	Landshuter Allee
Концентрация палладия, мкг/кг *			
1994	13,5	17,7	21,8
1997-98	47,7	33,0	100,5
2001	138,22	281,8	285,4
Интенсивность движения, авто/день			
1994	?	110000	100000
1997/98	94000	126000	118000

* Среднее содержание Pd в земной коре 0,4 мкг/кг [443].

В придорожных почвах Германии уровни платины изменялись от 15 до 30 мкг/кг [214]. В г. Дармштадте (Германия) в почвах близ дорог с интенсивным автомобильным движением концентрации палладия находятся в пределах 7,2–58,6 мкг/кг [369]. В г. Франкфурте-на-Майне уровни этого же химического элемента в придорожных почвах достигали 6 мкг/кг, в почвах городского района – 4 мкг/кг [454]. Исследования, также выполненные в Германии вблизи автобана-67, показали, что около 78% платины аккумулируется в верхнем 4-см слое придорожных почв, где ее концентрации достигают 45 мкг/кг, примерно 9 мкг/кг содержится в слое 4–8 см и около 3 мкг/кг в слое 8–12 см [461]. В верхнем слое почв близ автострады Франкфурт-Висбаден они в среднем составляют 10 мкг/кг при максимуме в 87 мкг/кг (Zeireini et al., 1993, цит по [275]). Вблизи автострады А3 (Франкфурт-Кёльн) пробы почв отбирались (с площади 20 x 20 см, глубина отбора 5 см) на удалении в 1, 2, 3, 4, 5, 6 м от дорожного полотна [296]. Почвы характеризуются как лювисоли (это группа почв, отличающаяся наличием иллювиального горизонта мощностью не менее 2 см, не менее половины которого состоит из гумиллювикого материала [126]) с гумусовым-глинистым A_h горизонтом; рН 6,2–7,3. Было установлено, что наиболее интенсивное техногенное загрязнение почв металлами платиновой группы наблюдалось в 3-метровой зоне от дорожного полотна. В пределах 1 м от полотна автострады концентрации платины составляли 330±223 мкг/кг, палладия 6,6±0,19, родия 7,5±0,15 мкг/кг (для сравнения: средние содержания в континентальной коре этих металлов оцениваются соответственно в 0,4 мкг/кг, 0,4 мкг/кг, 0,06 мкг/кг [443]). По мере удаления от дорожного полотна наблюдалось резкое снижение содержаний указанных металлов. Так, уже на расстоянии в 3 м от дороги уровни палладия и родия

составляли ~ 4 и ~ 1 мкг/кг соответственно. При дальнейшем удалении от дорожного полотна отмечалось еще более значительное снижение уровней содержания металлов, что особенно сильно было выражено для родия. В пределах 6-метровой придорожной полосы концентрации палладия снижались в 6 раз, родия в 25 раз, что, по мнению авторов цитируемой работы, может быть связано с разной подвижностью металлов. Содержания осмия и рутения были очень низкими (0,08 мкг/кг для Os и 0,11 мкг/кг для Ru) или вообще ниже предела обнаружения (для сравнения: средние содержания в континентальной коре этих металлов оцениваются соответственно в 0,05 мкг/кг и 0,1 мкг/кг [443]).

Другие сведения также свидетельствуют о том, что практически всегда наиболее интенсивно техногенные аномалии платины, палладия и родия в придорожных почвах проявляются на участках, непосредственно примыкающих к дорожному полотну, как правило, по данным [278], не далее 1,5 м от него. Уже на удалении в несколько метров от дорожного полотна их концентрации существенно снижаются (табл. 50, 51). Обычно распределение металлов платиновой группы, особенно платины и палладия, в придорожных почвах носит преимущественно экспоненциальный характер. Это, очевидно, указывает на то, что металлы эмитируют из автомобилей главным образом в элементарной (металлической) форме, связанной с твердыми частицами, а не в газовой фазе.

Таблица 50. Платина в придорожных почвах

Местоположение	Глубина, см	Расстояние от дороги, м	Pt, мкг/кг
Индиана, США [266]	0-1	< 1	10,6–73,3 (медиана 37,4)
Мехико, Мексика [359]:			
интенсивная нагрузка, стоянка	< 3	< 0,5	308–331 (медиана 320)
низкая нагрузка	< 3	< 0,5	2–9 (медиана 7)
интенсивная нагрузка, движение	< 3	< 0,5	91–172 (медиана 107)
Майнц, ФРГ [360]	0–5	0,6	87 ± 17 (среднее ± SD)
	0–5	1,8	8,7 ± 1,5
	0–5	3,0	2,5 ± 1,4
Файхинген, ФРГ [408]	0–5	< 0,5	141–175 (медиана 158)
Автострада, Майнц, ФРГ [460]	0–2	< 0,2	23–112 (среднее 61)
Автострада, Майнц, ФРГ [460]	0–2	< 0,2	2–115 (среднее 39)
Кларк земной коры [443]	–	–	0,4

Таблица 51. Металлы платиновой группы в верхнем горизонте придорожных почв, мкг/кг [360]

Расстояние от автострады, м	Платина	Палладий	Рутений	Иридий
0,6	87±17	7,2±1,5	3,6±0,5	0,37±0,09
1,8	8,7±1,5	1,2±0,3	2,3±1,0	0,16±0,07
3,0	2,5±1,4	1,1±0,5	1,6±1,0	0,13±0,07
Континентальная кора [443]	0,4	0,4	0,1	0,05

Исследование распределения палладия в пыли, отобранной в мюнхенском туннеле, свидетельствует о существенном направленном росте его содержания за период с 1994 по 2007 г. (рис. 6).

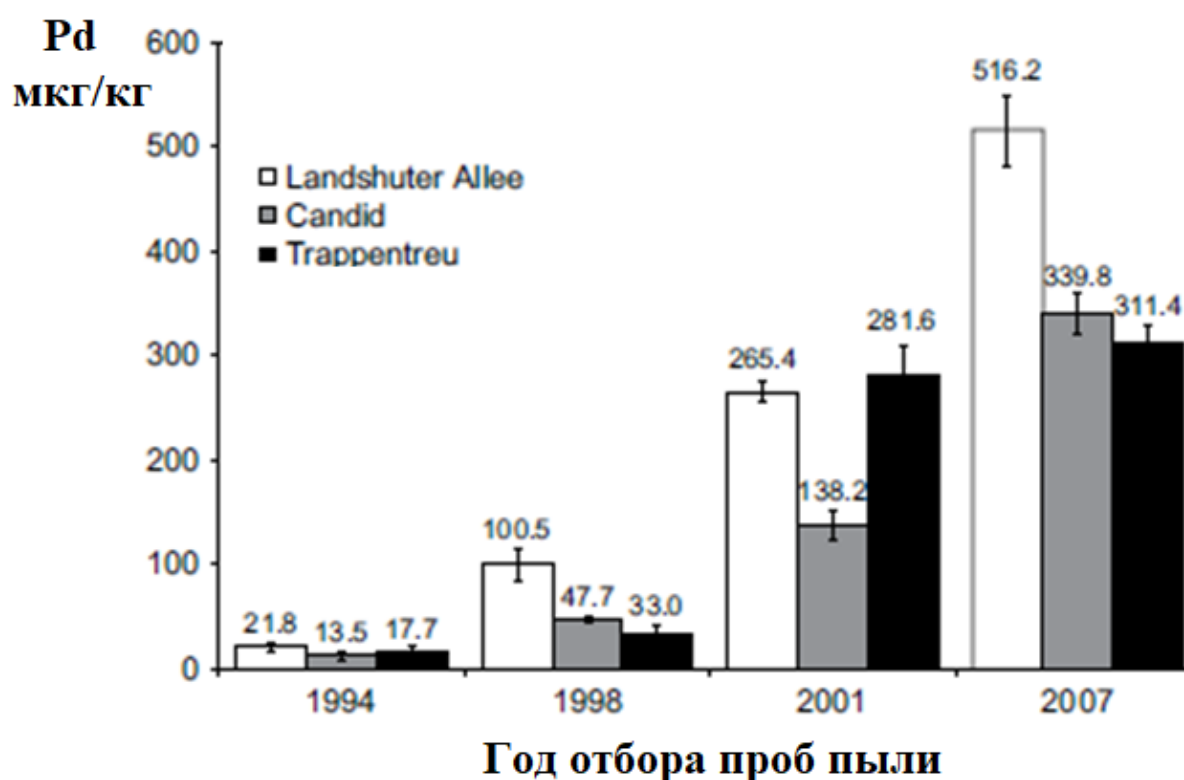


Рис. 6. Палладий в пыли различных участков Мюнхенского туннеля [335].

В Греции на начало 2000-х гг. насчитывалось около 3 млн. автомобилей, оснащенных катализаторами, что предопределяло поставку МПГ в придорожные ландшафты. В мае 2003 г. греческими исследователями⁴⁶ было изучено распределение Pt и Pd (а также Pb, Cu, Zn, Mn, Fe, Ca) в 0–5 см слое почв 4-х типичных районов Больших Афин (отобрано 72 образца почв): 1) автострада Афины-Фессалоники (ин-

⁴⁶ См.: Riga-Karandinos A.N., Saitanis C.J., Arapis G. First study of anthropogenic platinum group elements in roadside top-soils in Athens, Greece // Water, Air, and Soil Pollut., 2006, v. 172, p. 3–20.

тенсивность движения – 48756 авто/день, 7 площадок опробования), 2) городская улица в Афинах (интенсивность движения – 36510 авто/день, 3 площадки опробования), 3) улица с незначительным движением в пригороде (3 площадки), 4) улица с незначительным движением в сельскохозяйственном районе (Марафон, 6 площадок). Точки опробования в городских районах находились в центральной («зеленой») зоне автодорог; в агрорайоне зеленая зона располагалась вдоль дороги. На каждой площадке из разных точек в пластиковые контейнеры отбиралось по 4 образца почв (массой 2 кг каждый). Затем пробы высушивались (при 50°C в течение 24 час.), гомогенизировались; из проб отделялась фракция размером < 125 мкм, которая высушивалась при 90°C в течение 24 час. В таблице 52 приведены данные, характеризующие распределение Pt, Pd и Pb в почвах изученных участков.

Таблица 52. Платина, палладий (мкг/кг) и свинец (мг/кг) в почвах района Больших Афин

Параметр	Платина	Палладий	Свинец
Автострада+город			
Среднее± стандартное отклонение	126,8±54,51	112,3±52,87	577,7±265,7
Минимум	34	20,3	131,2
Максимум	254	236	1003,7
Автострада			
Среднее	141,1	125,9	571,0
Минимум	73,3	25,4	131,2
Максимум	254	236	1003,7
Город			
Среднее	93,5	80,7	594,7
Минимум	34	20,3	391,3
Максимум	216	185	1003,6
Субурбанизированный+сельский			
Среднее	2,0	1,4	93,8
Минимум	0,05	0,05	41,9
Максимум	8,4	11,4	188,2
Континентальная кора [443]	0,4	0,4	14,8

В зоне влияния автострады средние уровни Pt и Pd составляют 141,1 и 125,9 мкг/кг соответственно, в урбарайонах они на 35% ниже, в сельском и субурбанизированном районах – 2,0 и 1,4 нг/г соответственно. Коэффициент корреляции между Pt и Pd высок ($r = 0,817$) и статистически значителен ($p < 0,001$), что указывает на единый ис-

точник их поступления. Корреляция между платиной и свинцом была выражена менее значительно ($r = 0,436$, $p = 0,018$), а между палладием и свинцом корреляция практически отсутствовала ($r = 0,018$, $p = 0,645$). Период накопления «техногенного» палладия в зонах влияния автотранспорта составляет менее 10 лет, тогда как «техногенного» свинца – десятки лет. Судя по всему, в Греции к моменту выполнения исследований преобладали автомобили со старыми (платиновыми) катализаторам. Согласно расчетам, приведенных в [266], отношение Pt:Pd в трехфазных автомобильных катализаторах варьируется между 1 и 2,5. Принимая подобную вариацию отношения указанных металлов, греческие исследователи считают возможным идентифицировать автокатализаторы как главный, основной источник поступления металлов платиновой группы в дорожную пыль и придорожные почвы. В частности, по их данным, отношение Pt:Pd в указанных компонентах в районе автострады составляет $1,23 \pm 0,11$, в пределах города – $1,19 \pm 0,09$, т. е. укладывается в указанные выше пределы, характерные для автокатализаторов. В сельском (фоновом) районе соотношение указанных металлов было другим. Сравнение полученных данных по накоплению платины и палладия в придорожных почвах с известными литературными сведениями свидетельствует о том, что район Больших Афин отличается максимальным накоплением этих металлов (табл. 53).

Таблица 53. Платина и палладий в придорожных почвах (автострады и городские улицы), мкг/кг

Место	Платина	Палладий
Афины	126,8	112,3
Наполи [247]	2–52	10–110
Рим [248]	11,5	–
США [266]	58,3	21,1
Перт (Австралия) [447]	30,96–153,20	13,79–108,45
Австрия [279]	134	25
Мехико [359]	91,2–332,7	15,2–82,7
Континентальная кора [443]	0,4	0,4

Определяющую роль в степени концентрировании платиноидов в почвах играет интенсивность автомобильного движения [359]. Так, в г. Мехико к 2001 г. насчитывалось около 4 млн. автомобилей, из которых 1,6 млн. были снабжены катализаторами, что привело к росту поступления МПГ в окружающую среду. Авторы цитируемой работы

установили, что медианная концентрация Pt в почвах г. Мехико в районах с низкой интенсивностью движения (60 авто/мин. в часы пик) была 7 мкг/кг, при 110 авто/мин. – 107 мкг/кг, при 200 авто/мин. – 320 мкг/кг. Уровни Pd в придорожных почвах при интенсивности движения 90 авто/мин. в среднем составляли 69,9 мкг/кг, при 200 авто/мин. – 46,8–74 мкг/кг, при 60 авто/мин. (низкое движение) – 12,2–32,4 мкг/кг, при 110 авто/мин. (высокое движение, постоянная скорость) – 15,2–82,7 мкг/кг, при 180 авто/мин. – 62,5–101,2 мкг/кг («дотехногенные» уровни Pd в придорожных почвах г. Мехико оцениваются в пределах 2,5–8,3 мкг/кг). Концентрации Rh в почвах достигали 40 мкг/кг, что на два порядка выше местного фона. Существенное увеличение концентраций МПГ в почвах произошло за короткий срок (порядка 10 лет). Авторы делают вывод, что в ближайшие десятилетия в городских почвах будет происходить дальнейший рост уровней платиноидов и увеличение площади формируемых ими техногенных аномалий.

Заметное количество исследований посвящено сопряженному изучению распределения МПГ в дорожной пыли и придорожных почвах. Так, в работе [422] представлены результаты такого изучения в непромышленном бассейне Маноа в Гонолулу (шт. Гавайи, США). Бассейн Маноа расположен на северо-востоке о. Оаху; это урбанизированный неиндустриальный район, испытывающий существенную транспортную нагрузку (~ 615 тыс. автомобилей со средним ежегодным пробегом каждого около 14 тыс. км). Пробы почв отбирались не далее 1 м от полотна дороги. Интенсивность техногенного загрязнения оценивалась с помощью коэффициента обогащения (enrichment ratio): $ER = C_{Pt} / C_{Ptф} + (2 \times MAD_{Ptф})$, где C_{Pt} – концентрация платины в образце, $C_{Ptф}$ – фоновая концентрация платины (медианное значение), $MAD_{Ptф}$ – абсолютное отклонение медианного значения. Значения ER больше 1 указывают на потенциальный техногенный ввод, превышающий вариацию природного фона [423]. Расчет фона осуществлялся на основе отбора образцов почв в небольшом районе в Маноа, слабо затронутого антропогенной деятельностью (17 образцов), и с учетом литературных данных по 24 образцам толеитов и пикритов вулканических островов Гавайского архипелага. Фоновая медианная концентрация Pt составила $2,7 \pm 0,7$ мкг/кг (интервал 2,1–8,0), асимметрия)–0,85. Повышенные концентрации Pt в фоновых почвах Гавайских островов объясняются геологическими причинами (некоторое обогащение платиной пикритовых и толеитовых базальтов). Пыль и почвы

в пределах урбанизированного района заметно обогащены Pt, источником поступления которой является автотранспорт (табл. 54, 55).

Таблица 54. Статистические характеристики распределения платины в дорожной пыли и придорожных почвах, бассейн Маноа, Гавайи, мкг/кг [422]

Параметр	Пыль	Почвы (0–2,5 см)	Почвы (7,5–10 см)
Количество проб	10	13	11
Медиана ± MAD	33 ± 17	14 ± 11	4 ± 2
Среднее ± стандартное отклонение	46 ± 45	30 ± 43	9 ± 10
10 перцентиль	15	3	2
25 перцентиль	17	8	2
75 перцентиль	52	32	14
90 перцентиль	118	90	24
Минимум	15	2	2
Максимум	160	160	34
Асимметрия	1,83	2,32	1,47

Таблица 55. Статистические характеристики распределения показателя обогащения платины в дорожной пыли и придорожных почвах, бассейн Маноа, Гавайи, мкг/кг [422]

Параметр	Пыль	Почвы (0–2,5 см)	Почвы (7,5–10 см)
Количество проб	10	13	11
Медиана ± MAD	9,4 ± 4,8	4,0 ± 3,1	1,1 ± 0,6
Среднее ± стандартное отклонение	13,2 ± 12,7	8,6 ± 12,3	2,7 ± 2,9
10 перцентиль	4,3	0,8	0,6
25 перцентиль	4,8	2,1	0,6
75 перцентиль	14,8	9,0	4,1
90 перцентиль	33,6	25,5	7,0
Минимум	4,3	0,6	0,6
Максимум	45,6	45,6	9,7

М. Фараго и др. [275] изучили распределение платины в придорожных почвах (слой 0–15 см) и пыли (с поверхности дорог) в одном из районов г. Лондона (Ричмонд) и в зоне влияния объездного шоссе Кингстон А3 в Нью-Малден (графство Суррей). Уровни платины в почвах изменялись от <0,30 до 7,99 мкг/кг, в пыли – от 0,42 до 32,7 мкг/кг (табл. 56). Повышенные содержания платины в почвах и пыли ассоциировались с высокой интенсивностью автомобильного движения. Образцы, отобранные на улицах с низкой интенсивностью движения, отличались невысокими уровнями платины, распределение

которой корреспондировало с концентрациями свинца, являющегося типичным «дорожным» поллютантом. Показательно, что в 1982 г. уровни палладия в садовых почвах в г. Ноттингеме (Великобритания) находились в пределах 0,001–0,99 мкг/кг [310], что существенно ниже его концентраций в зонах загрязнения. Кроме того, исследования распределения платины и палладия в дорожной пыли и садовых почвах, выполненные в г. Ноттингем в разные годы, указывают на направленное (во времени) увеличение (особенно в пыли) их содержаний (табл. 57).

Таблица 56. Платина в почвах и пыли различных дорог в Ричмонде, мкг/кг [275]

Категория дорог	Кол-во проб	Интервал	Среднее *
Пересечения главных дорог	5	11,2–23,7	20,8
Главные дороги	13	7,17–24,3	12,9
Промежуточные дороги	3	0,42–4,92	1,93
Малые дороги	8	0,35–4,26	2,29

* Фоновый уровень платины оценивается авторами в 1 мкг/кг.

Таблица 57. Платина и палладий в дорожной пыли и садовых почвах, г. Ноттингем, Великобритания, нг/г [377]

Год	Платина		Палладий	
	среднее	интервал	среднее	интервал
	Дорожная пыль			
1982*	0,90	0,46–1,58	1,24	0,69–4,92
1996	2,78	0,82–6,59	0,75	0,19–1,43
1998	96,78	7,3–297,8	92,9	5,6–556,3
	Садовые почвы			
1982*	0,61	0,27–1,37	0,05	0,64–0,99
1996	0,80	0,19–1,33	0,18	0,21–1,11

* Использовались архивные образцы.

По данным [292], уровни платины в дорожной пыли в одном из автомобильных туннелей в г. Граце (Австрия) находились в пределах 55–81 мкг/кг. В образцах дорожной пыли, отобранных в Мадриде, концентрации Pt и Rh составляли соответственно 317 и 74 мкг/кг [291].

В пределах г. Неаполя (Италия) содержания платины изменялись от 10 (субурбанизированные районы) до 110 мкг/кг (урбанизированные районы) [247], т. е. различались на порядок. В верхнем слое почв, пробы которых были отобраны в г. Риме в 2001 г., концентрации пла-

тины по сравнению с содержаниями, установленными в 1992 г., увеличились почти в 6 раз, варьируясь в пределах 0,8–6,3 мкг/кг (среднее $3,8 \pm 1,0$), что является отражением роста масштабов применения этого металла в автокатализаторах [248]. В почвах пригородных территорий (Лацио, Италия) средняя концентрация платины составила $3,1 \pm 2,1$ мкг/кг. В другой работе итальянских авторов [217] приведены результаты сравнительного изучения распределения МПГ в городских и природных почвах, дорожной и туннельной пыли из области Лацио (центральная Италия). Пробы городских почв, дорожной и туннельной пыли отбирались в муниципальных районах Рима (население 2533000, площадь города 1285 км²) и г. Витербо (население 53300, площадь 406 км²), природные почвы (развитые на вулканическом материале, осадочных породах и четвертичных отложениях) – в сельском районе Лацио. Пробы почв высушивались при 50°C и просеивались через 2 мм; из проб пыли для анализа выделялась фракция размером менее 63 мкм. Образцы туннельной пыли были разделены на фракцию менее 20 мкм и фракцию 20–63 мкм, чтобы лучше идентифицировать влияние транспорта. Установлено, что все образцы пыли, отобранные в городах, заметно обогащены платиной относительно местного фона и особенно земной коры (табл. 58). Наивысшие концентрации металла обнаружены в туннельной пыли (следствие ограниченной воздушной циркуляции и ограниченного атмосферного влияния), что отмечалось другими исследователями (см., например, [391]). Установлено, что количество благородного металла в пыли зависит от интенсивности движения и возраста туннеля, а отношение Pt/Rh соотносится с аналогичным отношением (~ 5) этих металлов в автокатализаторах, используемых в Европе.

Таблица 58. Платина в компонентах городской и природной среды [217]

Место	мкг/кг
Городские почвы, Рим	$11,2 \pm 4,1$
Городские почвы, Витербо	$10,3 \pm 3,4$
Туннельная пыль, Рим	344 ± 250
Дорожная пыль, Витербо	110 ± 26
Природные почвы, Лацио	$3,8 \pm 1,9$
Континентальная кора [443]	0,04

Немецкие исследователи [407], изучившие состав дорожной пыли (в Германии), установили, что уровни МПГ в ней изменяются в течение года. По данным авторов [315], которые провели 28-кратное

опробование дорожной пыли в течение 12 месяцев в двух местах, для распределения платиноидов в пыли характерна значительная (еженедельная) вариация, во многом определяемая частотой выпадения и интенсивностью дождей. Как правило, более низкие уровни МПГ в пыли наблюдались в периоды интенсивных дождей. Согласно [291], распределение Pt и Rh во фракциях дорожной пыли размером $< 0,63$ мкм, отбираемой ежемесячно с декабря 1998 по март 1999 г., также характеризовалось заметной вариацией, причем для платины она была особенно существенной (от 31 до 2252 нг/г). Авторы пришли к выводу, что установленная ими вариация не определяется влиянием сезонных факторов, а является «неконтролируемым параметром».

Английские авторы оценили временную и пространственную вариацию распределения палладия в придорожных ландшафтах [371]. Исследования проводились в районе шоссе А30 (А) и шоссе А355 (В), расположенных в 35 км юго-западнее центрального Лондона. Интенсивность движения на шоссе А30 составляла 17000 авто/день, на шоссе А355 – 30000 авто/день. Пробы дорожной пыли (еженедельно) и почв отбирались с июля 1995 г. по июнь 1996 г.; повторно – в период между сентябрем 1998 – августом 1999 г. В ноябре 1996 г. были отобраны пробы почв на дороге А30 на расстоянии 0, 1, 3, 5 и 10 м в обе стороны от дорожного полотна (на север и на юг), на дороге А355 – только в восточную сторону. Кроме того, между июнем 1998 г. и мартом 1999 г. пробы почв были отобраны в 0, 1, 3, 5 и 10 м от дороги М40; здесь же в мае 1998 г. были отобраны пробы почв с глубины 0–2 см и 2–10 см. Образцы почв отбирались лопаткой с площади $0,5 \text{ м}^2$ с глубины 2–4 см; затем они высушивались при 50°C в течение 16 час. и измельчались до пудры (< 60 мкм). Образцы дорожной пыли массой более 10 г отбирались с использованием нейлоновой щетки в пластиковый контейнер. Отбор пыли производился в пределах 1-метровой полосы (протяженностью от 2 до 9 м) от края дорожного полотна. Пробы высушивались при 50°C в течение 16 час. и просеивались через сито для выделения фракций размером 63–250 мкм и < 63 мкм. В 1996–97 гг. в районе шоссе А30 уровни МПГ в пыли в течение года составили: 10–100 мкг/кг платины, 5–70 мкг/кг палладия, 1–20 мкг/кг родия, в районе шоссе А355 – 100–600 мкг/кг для платины и 10–100 мкг/кг для палладия и родия. Показательно, что если концентрации металлов изменялись в течение года, то отношение Pt/Rh в пробах пыли было практически постоянным со средним значением $6,6 \pm 1,7$ и $8,5 \pm 1,0$ на дорогах А30 и А355, а отношение Pt/Pd составля-

ло $4,0 \pm 2,4$ и $9,1 \pm 3,5$ соответственно. Большее значение последнего отношения отражает широкую вариацию еженедельных концентраций Pd (в сравнении с Pt и Rh). Это свидетельствует о том, что поведение Pd отлично от поведения других элементов. Кроме того, дорога А355 характеризуется значительным потоком большегрузных машин (включая дизельные). Исследования, выполненные в 1998–99 гг., показали, что уровни металлов в дорожной пыли заметно возросли, хотя интенсивность движения практически не изменилась (табл. 59). Например, в образцах пыли с шоссе А30 средние концентрации увеличились на 232%, 1230% и 372% для Pt, Pd и Rh соответственно. Для Pt размах составил 50–500 мкг/кг на шоссе А30 и 200–1000 мкг/кг на шоссе А355; для Pd – 27–488 и 73–466 мкг/кг, а для Rh – 11–110 и 35–149 мкг/кг соответственно.

Таблица 59. МПГ в дорожной пыли, 1998-99 гг., мкг/кг [371]

Дорога	Фракция, мкм	Платина		Палладий		Родий	
		раз-мах	сред-нее	раз-мах	сред-нее	раз-мах	сред-нее
А30, 17000 авто/день	< 63	55–522	189	27–488	168	11–110	41
	63–250	36–336	106	23–301	97	9–74	22
А355, 30000 авто/день	< 63	188–1020	406	73–466	205	35–149	65
	63–250	122–799	301	54–269	155	21–111	52
Континентальная кора [443]		0,04		0,04		0,06	

Установлена достаточно выраженная сезонная вариация распределения МПГ в изученном компоненте. Так, максимальные уровни Pd имели место в летние месяцы, такое же распределение характерно для Pt и Rh. Меньшие уровни МПГ в дорожной пыли обычно присущи зимнему периоду, отличающегося обилием атмосферных осадков, что указывает на роль поверхностного стока в мобилизации и удалении МПГ-содержащей пыли с дорожного полотна. Авторы полагают, что существенно увеличение концентраций платиноидов в дорожной пыли, особенно Pd, является прямым следствием изменения природы автокатализаторов. В частности, в середине 1990-х гг. применение Pd в катализаторах существенно возросло, а платиновые катализаторы использовались только на дизельных машинах (в Pt-Pd-Rh катализаторах отношение Pt/Pd составляет 0,6, отношение Pt/Rh – 2,5, в Pd/Rh-катализаторах отношение Pt/Pd составляет 0,6, отношение Pt/Rh – 5,2) [366]. Общие концентрации МПГ в дорожной пыли, установленные авторами [371], соотносятся с известными литературными данными и

свидетельствуют о существенном техногенном воздействии на придорожные ландшафты (табл. 60). Для распределения МПГ в почвах характерна выраженная пространственная вариация (табл. 61). Концентрации всех элементов выше в верхнем слое почв, причем зона наиболее выраженного влияния прослеживается до 2–3 м от полотна дороги. Неоднородность распределения МПГ в дорожной пыли, по мнению авторов цитируемой работы, во многом определяется дискретностью поставки металлов с выбросами автотранспорта.

Таблица 60. Среднее содержание МПГ в дорожной пыли, мкг/кг

Место	Год	Фракция, мкм	Pt	Pd	Rh
Германия, северо-запад, шоссе [407]	1998	–	59	–	10
Гетеборг, Швеция, городской район [389]	1998	< 63	157	–	60
		63–250	171	–	46
Рим, городской район [370]	1998	< 63	41	243	6
Ноттингем (главные и малые дороги) [310]	1998	< 2 мм	97	93	-
Суррей/Беркшир, Англия (главная дорога) [371]	1998	< 63	298	187	53
		63–250	204	126	37
Перт, Австралия (главные дороги) [447]	2002	< 63	206	185	42
Континентальная кора [443]			0,4	0,4	0,06

Таблица 61. Уровни МПГ в почвах в зоне влияния шоссе М40, мкг/кг [371]

МПГ	Горизонт, см	Южная обочина, расстояние от дороги, м					Северная обочина, расстояние от дороги, м				
		10	5	3	1	0	0	1	3	5	10
Pt	0–2	1,2	3,2	6,7	21	22	60	20	3,9	2,0	2,2
	2–10	1,3	0,8	2,4	1,6	1,8	6,1	3,6	1,0	0,8	0,95
Pd	0–2	0,8	1,1	1,8	4,2	4,5	18	6,5	2,3	1,8	1,3
	2–10	1,1	1,0	1,6	2,3	2,9	2,9	2,2	2,4	1,2	1,2
Rh	0–2	0,3	0,6	1,0	2,8	2,9	9,6	2,99	0,7	0,5	0,4
	2–10	0,2	0,2	0,6	0,3	0,4	1,1	0,7	0,6	0,2	0,2

Повышенные концентрации Pt, Pd и Rh установлены в дорожной пыли и придорожных почвах в г. Перте (Западная Австралия) [447]. Максимальные уровни платины достигали 420 мкг/кг, палладия 440 и родия 91 мкг/кг, что многократно превышает локальный фон, составляющий $0,29 \pm 0,06$ для родия, $1,61 \pm 0,20$ для палладия, $0,99 \pm 0,70$ мкг/кг для платины. Отношения концентраций МПГ в пыли и почвах согласуются с известным составом автокатализаторов. Установлена положительная корреляция распределения МПГ в изученных компонентах с Се, Си и У (при отсутствии корреляции со Рb). Прямая связь между интенсивностью движения и уровнем концентрирования МПГ

не доказана. Считается, что наибольшее влияние на распределение МПГ в пыли и почвах оказывают такие факторы, как характер движения автомобиля (манера вождения), топография местности, дорожный дренаж и климатические условия. В другой работе одного из авторов цитируемой статьи на примере исследований, также выполненных в г. Перте, рассматривается методика отбора проб дорожной пыли и придорожных почв при изучении распределения МПГ [446]. Пробы пыли с поверхности дороги (0,5 м вглубь дорожного полотна) отбирались в сухую погоду в середине апреля 2002 г. (осень), в середине июля 2002 г. (зима), в середине октября 2002 г. (весна) и в начале февраля 2003 (лето). Пробы придорожных почв (верхний 0–1 см слой, площадь отбора 1 м²) отбирались, как правило, в то же время. Средние концентрации в дорожной пыли составили для родия 42,0 (3,7–91,4), палладия 184,5 (19,8–440), платины 206,7 (20,5–419,4) мкг/кг. Концентрации МПГ в придорожных почвах в исследуемый период изменялись в пределах 1,2–26,6 мкг/кг для Rh, 9,4–100,1 для Pd, 13,9–153,2 мкг/кг для Pt. Установлено, что чем выше содержание металлов в пыли, тем выше их концентрации в почвах (коэффициент парной корреляции R составил для Rh 0,82, для Pd 0,76, для Pt 0,88). Показано, что атмосферные осадки (дожди), формирующие поверхностный сток с дорожного полотна, играют важную роль в сезонной динамике распределения МПГ в пыли и почвах. Определенное значение имеет также морфология (рельеф) поверхности. Характер временной вариации (изменчивости) концентраций МПГ свидетельствует о том, что местный климат (особенно дожди) играют главную роль в контроле сезонных уровней металлов в дорожной пыли. В течение всего периода изучения отмечалась высокая корреляция в распределении Pt и Rh в пыли ($r = 0,97$). Это свидетельствует не только о том, что эти элементы происходят из одного источника поставки, но и о том, что они ассоциируются в процессах мобилизации. Основным фактором, контролирующим концентрации МПГ в придорожных почвах, являются, судя по всему, также дожди (их периодичность и интенсивность). Повышенная поставка металлов платиновой группы в придорожные почвы отмечена в Новой Зеландии [322].

С эколого-геохимической точки зрения важное значение имеет установление степени подвижности МПГ, концентрирующихся в дорожной и уличной пыли (т. е. изучение их форм закрепления, форм нахождения). Авторы [315] для этих целей в качестве экстрагентов использовали деионизированную воду и аналог дождевой воды. Об-

работка образцов пыли, содержащей 110 мкг/г платины, 3,4 мкг/кг палладия и 12,4 мкг/кг родия, деионизированной водой в течение 15 час, показала, что в раствор переходит менее 1% Pt и Rh, тогда как Pd извлекалось до 65%, что свидетельствует о его более высокой подвижности. При обработке образцов пыли дождевой водой (рН 3) для Pt и Rh наблюдался аналогичный эффект (т. е. растворялось не более 1% от общего содержания металлов в пыли), тогда как 35% палладия переходило в раствор. Как показано [361], растворимость МПГ зависит от размера несущих частиц и значений рН.

В общем случае мобильность (подвижность) МПГ в почвах зависит от рН, Eh, содержания хлоридов в почвенных растворах, от особенностей нахождения металлов в материнских породах [267]. Как отмечалось выше, в природных условиях платина подвижна только в экстремально кислых условиях или в почвах с высоким содержанием хлоридов. Необходимо отметить, что МПГ могут формировать с органическим веществом почв хелаты, что способствует их миграции и включению в биогеохимические циклы. Эксперименты по изучению роли минералов почв в фиксации и ремобилизации Pt, Pd и Rh, поступающих с автомобильными выхлопами, показали, что поглощательная (адсорбционная) способность каолинита, Fe-Mn-оксидов, кварца, полевого шпата и кальцита сильно различается и зависит от специфики их поверхности, поверхностной нагрузки и физико-химических условий почвенной среды [254]. Так, значения рН играют важную роль в буферной способности кальцита. Каолинит и Mn/Fe-оксиды, отличаясь высокоспецифичной поверхностью и различной поверхностной нагрузкой, обладают наивысшей адсорбционной способностью и сильным связыванием МПГ. Установлено, что в почвах Pt адсорбируется слабее и намного менее интенсивно, нежели Pd и Rh; палладий является более подвижным элементом, они адсорбируются в относительно больших количествах всеми минералами. Из всех изученных МПГ в наивысших количествах адсорбируется родий, который (например, по сравнению с палладием) сильно связывается с почвенными минералами. Платина более интенсивно адсорбировалась каолинитом, палладий – каолинитом (максимально), кальцитом и Fe-Mn-оксидами, родий – кальцитом, каолинитом и Fe-Mn-оксидами. В общем случае глинистые минералы, Fe-Mn-оксиды и карбонаты являются компонентами, которые совместно с высокими значениями рН увеличивают связывающую способность почв в отношении МПГ. Таким образом, минеральный состав и геохимические особенности

почв играют важную роль в фиксации (в прочности закрепления) и мобилизации (подвижности) МПГ.

Есть сведения, что размеры частиц МПГ, поступающих в окружающую среду с выхлопными газами, не превышают $<0,3$ мкм, часто существенно меньше, вплоть до наночастиц [378]. Как правило, они сорбированы более крупными (40–80 мкм) фрагментами каталитического нейтрализатора, при разрушении которых, например, при смыве с дорожного полотна, частицы МПГ от них отделяются и включаются в миграцию. Установлено также, что металлы закрепляются в дорожной пыли в разнообразных формах. В частности, изучение содержания (табл. 62) и форм

Таблица 62. Палладий и родий в дорожной пыли, нг/г [Таблер и др]

Проба	Pd	Ph
ОС1	527	36
ОС2	269	36
ОС3	253	13
Континентальная кора [443]	0,4	0,06

нахождения палладия и родия в осадочном материале, образующемся вблизи скоростной автомагистрали в Германии после обильных дождей, с целью оценки их подвижности (мобильности) показало следующее [177].

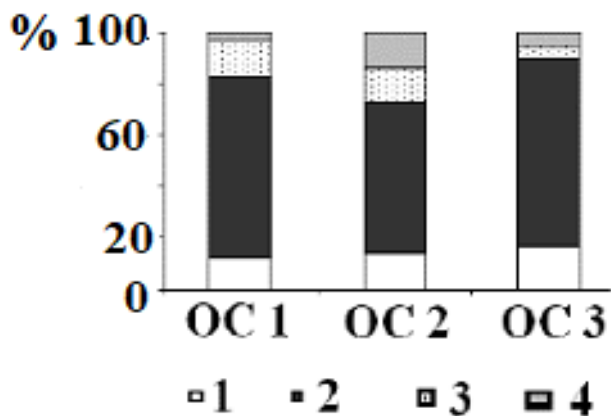


Рис. 7. Формы нахождения палладия в дорожной пыли [177]: 1 – обменная фракция, 2 – восстанавливаемая, 3 – окисляемая, 4 – остаточная.

Извлечение форм металлов – обменные (легкорастворимые), восстанавливаемые (аморфные оксиды, гидроксиды железа и марганца), окисляемые (органические соединения), остаточные – осуществлялось известной последовательной экстракцией [435]. Установлено, что доминирующими формами палладия в отложениях являются восстанавливаемые (около 60% от общего содержания) (рис. 7). Для родия наблюдается

иной баланс форм нахождения – заметно преобладают обменные фракции (рис. 8), т. е. он явно более потенциально мобилен в условиях окружающей среды. Авторы цитируемой работы полагают, что в присутствии в достаточном количестве органических соединений родий и особенно палладий могут достаточно прочно связываться с твердым осадочным материалом.

Повышенные уровни Rh, Pd и Pt – основных компонентов каталитических нейтрализаторов выхлопных газов автотранспорта – установлены в почвах и уличной пыли Юго-Восточного административного округа Москвы [118]. Их содержания в большинстве исследованных проб почв и пыли многократно превышают кларковый

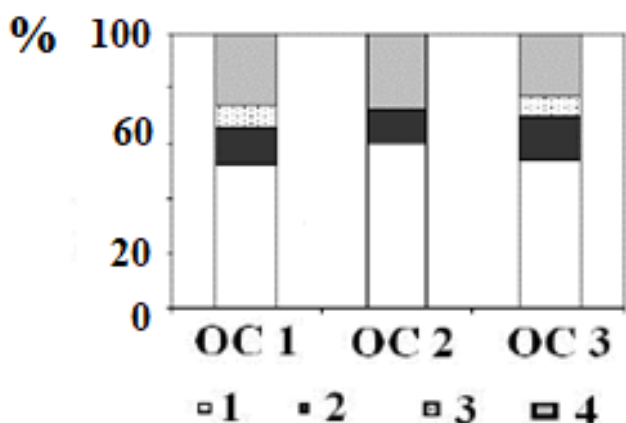


Рис. 8. Формы нахождения родия в дорожной пыли [177]: 1 – обменная фракция, 2 – восстанавливаемая, 3 – окисляемая, 4 – остаточная.

Уровни содержания рутения и иридия, по мнению автора цитируемой работы, указывают на случайный характер загрязнения ими почв и пыли (табл. 63). Содержания Rh, Pd и Pt в уличной пыли в среднем превышают их уровни в почвах в два раза, при этом выявлена тесная связь между концентрациями этих металлов в почвах и в уличной пыли. В частности, коэффициенты детерминации R^2 для этих элементов составляют 0,58, 0,82 и 0,81 соответственно, что указывает на их поступление в почву преимущественно из одного источника (автовыхлопы) [118]. Доля техногенных МПГ настолько велика, что природное варьирование их содержания почти не оказывает влияния на указанную связь. Для Ru и Ir подобная связь не установлена.

(глобальный) уровень, отличаются сильным варьированием и ассиметричным частотным распределением. Уровни содержания рутения и иридия, по мнению автора цитируемой работы, указывают на случайный характер загрязнения ими почв и пыли (табл. 63). Содержания Rh, Pd и Pt в уличной пыли в среднем превышают их уровни в почвах в два раза, при этом выявлена тесная связь между концентрациями этих металлов в почвах и в уличной пыли. В частности, коэффициенты детерминации R^2 для этих элементов составляют 0,58, 0,82 и 0,81 соответственно, что указывает на их поступление в почву преимущественно из одного источника (автовыхлопы) [118]. Доля техногенных МПГ настолько велика, что природное варьирование их содержания почти не оказывает влияния на указанную связь. Для Ru и Ir подобная связь не установлена.

Таблица 63. Валовое содержание МПГ в почвах и уличной пыли, мкг/кг

Показатель	Ru		Rh		Pd		Ir		Pt	
	1*	2*	1	2	1	2	1	2	1	2
Среднее	1,6	1,6	8,8	17,9	41,8	70,8	9,6	3,9	91,7	158
Медиана	1,6	1,6	6,7	13,3	34,2	51,7	9,5	4,3	88,5	132,6
Минимум	0,7	0,7	0,5	2,7	3,4	7,7	3,9	1,6	6,3	12,4
Максимум	2,4	2,2	29,3	54,5	112,2	225,3	13,9	6,2	183,9	356,6
Ст. откл.**	0,6	0,4	7,1	14,2	28,7	52,7	2,5	1,3	51,6	106,8
Земная кора [443]	0,1		0,06		0,4		0,05		0,4	

* 1 – почвы, 2 – уличная пыль. ** Стандартное отклонение.

На примере г. Шерифилд (Великобритания) предложена модель техногенной миграции платины и палладия, попадающих в окружа-

ющую среду в результате применения автомобильных каталитических нейтрализаторов (рис. 9). Показано, что платина и палладий в условиях окружающей среды проявляют тенденцию к перекоцентрированию. Обнаружены повышенные концентрации этих металлов в зольных остатках переработки мусора и в кислых шахтных водах, связанных с недействующей угольной шахтой.

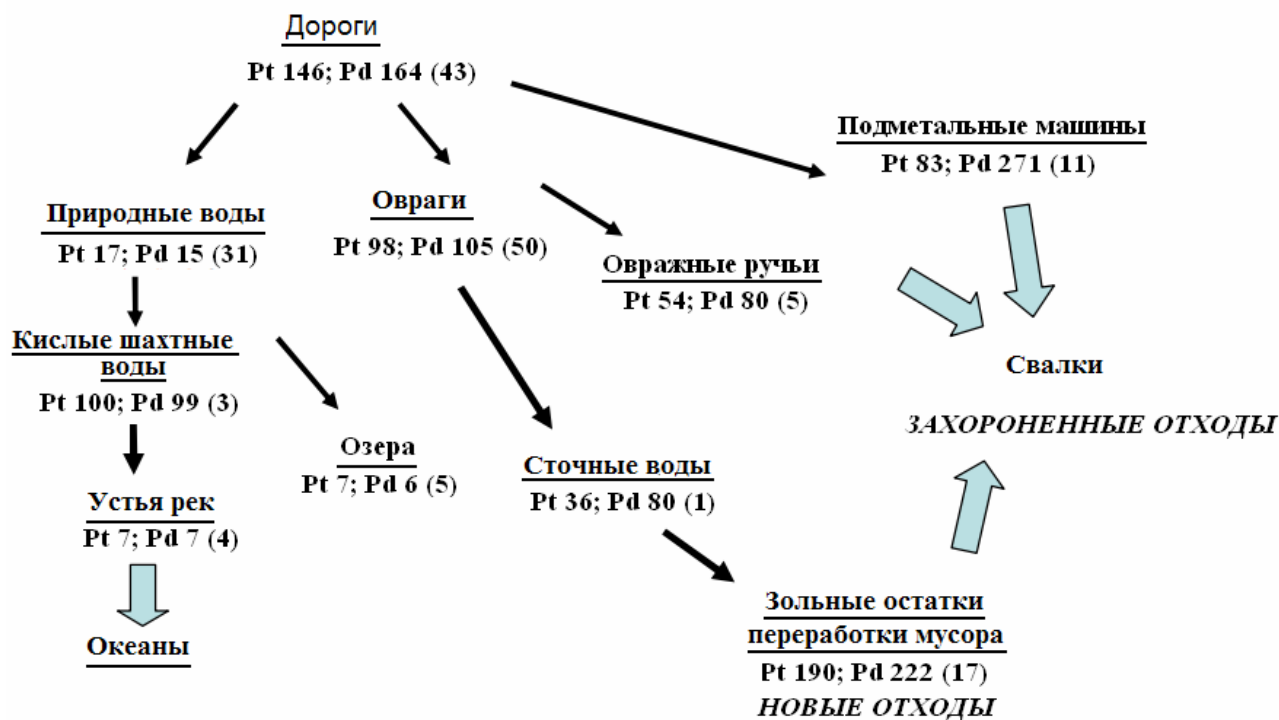


Рис. 9. Платина и палладий (мг/т) в объектах окружающей среды г. Шерифилда. В скобках указано число проанализированных проб. Стрелками показаны пути миграции металлов (Prichard et al., 2010, цит. по [154]).

МПГ способны накапливаться в растениях, произрастающих вблизи дорог, что не исключает вероятности их включения в биогеохимические и пищевые цепи. Так, морковь дикая (*Daucus carota*) вблизи шоссе с интенсивным движением (один из районов Нью-Йорка), содержала Pt, Pd и Rh в концентрациях 14,6, 10,2 и 0,7 мкг/кг соответственно [255]. Уровни Pd в сосне итальянской в г. Палермо и ближайших сельских районах находились в пределах 1–45 мкг/кг, платины – 1–102 мкг/кг [259]. В Германии в районе дорог с интенсивностью движения 89–120 тыс. авто/день (1995–96 гг.) концентрации Pd в сосне, березе и траве составляли 2 мкг/кг [298]. По данным [345], маис, редиска, картофель, лук, бобы извлекали менее 1% платины, присутствующей в природных почвах (0,15–0,11 мкг/кг). Уровни ее в табаке из загрязненных мест составляли 2,6 мкг/кг, в бобах –

от 0,12 до 0,55 мкг/кг, в пыли – 2,0 мкг/кг (Weinrohr et al., 1993, цит. по [278]). В экспериментах установлено, что некоторые комплексы Pt (IV), в присутствии Pt (II), могут метилироваться бактериальным метилкобаламином при абиотических условиях, что делает их доступными для поглощения корнями растений [240].

Результаты детальных исследований биопоглощения и фитотоксичности МПГ для картофеля, салата-латука и ячменя приводятся в диссертационной работе [210]. Опытная площадка, расположенная в зоне влияния автострады А5 в Германии (между Карлсруэ и Франкфурт-на-Майне), находилась в 11 м от шоссе, ее размер составлял 10 x 25 м; интенсивность автомобильного движения в период проведения наблюдений (полевых экспериментов) достигала в среднем 89500 авто/день. Интенсивная поставка МПГ в окружающую среду с автомобильными выхлопами в районе этой площадке показана в работах других авторов. Контрольная (фоновая) экспериментальная площадка была заложена в ботаническом саду университета в Карлсруэ (расположена вне зоны прямого влияния транспорта, в 200 м от главной улицы города, защищена высокими деревьями, стеной и зданиями). На этой площадке МПГ (из размолотых катализаторов) вносились в почву с помощью пульверизатора в виде тонкого порошка. Установлено, что растения салата-латука отличались более высоким накоплением МПГ в зоне дороги, нежели в контроле, причем биодоступность Pd была выше, чем Pt и Rh. Металлы, поступающие через корни в побеги растений, характеризовались высокой мобильностью в пределах растения. Если Pd активно поглощался корнями, то Pt больше поглощалась надземными органами растений. Ячмень показал более высокую общую концентрацию МПГ, но содержал меньше платины и палладия, чем картофель. Картофель аккумулировал больше Pt и Pd, чем салат-латук. Палладий (в отличие от платины) был не только более мобилен в картофеле и салате, но и несколько более токсичным для картофеля. К выраженным токсическим симптомам, которые проявились в растениях, относятся чахлый рост, хлорозы, почернение корневой системы, небольшие листья, бурая пятнистость на листьях. В общем случае токсические симптомы были более тяжелыми для картофеля, чем для салата-латука и ячменя. Установлено, что различия в концентрациях Pt и Pd в органах картофеля определяют различные токсические эффекты. Принципиальное различие между Pt и Pd просматривается в дозах металлов, поступающих аэральным путем или поглощаемых корнями для всех трех растительных видов.

Таким образом, дорожная пыль и почвы придорожных территорий являются компонентами, концентрирующими значительную часть МПГ, поступающих в окружающую среду с выхлопами автомобилей, оборудованных катализаторами. Особенно интенсивно в пыли и почвах накапливаются платина, палладий и (в меньшей степени) родий, концентрации которых обычно многократно превышают их средние содержания в земной коре. Если до начала массового использования автомобильных катализаторов (конец 1970-х гг.) уровни содержания, например, платины и палладия в дорожной пыли были относительно невелики (не более 0,7 и 0,3 мкг/г соответственно), то в настоящее время они превышают указанные параметры в десятки и сотни раз, существенно увеличены также концентрации родия и некоторых других платиноидов. Обычно соотношение содержаний Pd:Pt:Rh в пыли (особенно) и в почвах коррелирует с таковым в автомобильных катализаторах. Определяющую роль в концентрировании платиноидов в пыли и почвах играет интенсивность автомобильного движения.

Для распределения металлов в дорожной пыли характерна довольно выраженная сезонная вариация. Обычно максимальные уровни Pd, Pt и Rh характерны для летнего периода, а меньшие уровни МПГ в пыли обычно присущи зимнему периоду, отличающегося обилием атмосферных осадков, что указывает на роль поверхностного стока в мобилизации и удалении МПГ-содержащей пыли с дорожного полотна. В ряде случаев установлена также значительная еженедельная вариация концентраций платиноидов в дорожной пыли, во многом определяемая частотой выпадения и интенсивностью дождей. Как правило, более низкие уровни МПГ в пыли наблюдались в периоды интенсивных дождей. В условиях, при которых атмосферное влияние сведено к минимуму (например, в автомобильных туннелях), обычно наблюдается особенно значительное концентрирование платиноидов в дорожной пыли.

В придорожных почвах наиболее интенсивно техногенные аномалии платины, палладия и родия проявляются на участках, непосредственно примыкающих к дорожному полотну, как правило, не далее 1,5–3 м от него. По мере удаления от дорожного полотна их концентрации достаточно быстро (на расстоянии в несколько метров) и существенно снижаются. Обычно распределение металлов в почвах носит экспоненциальный характер, что, очевидно, указывает на по-

ставку металлов из автомобилей главным образом в элементарной (металлической) форме, связанной с твердыми частицами.

Доминирующими формами палладия в дорожной пыли (дородных отложениях) являются восстанавливаемые (около 60% от общего содержания), на долю окисляемых форм приходится до 15–20%, обменные формы составляют первые проценты, прочносвязанные (остаточные) – 10–18%, извлекаемых деионизированной водой в течение 15 час. – до 65%, дождевой водой (рН=3) – до 35%. Для родия заметно преобладают обменные фракции (до 50–60%), доля восстанавливаемых форм – около 8%, окисляемых – 3 – 5%, остаточных фракций – до 20 – 30%, извлекаемых деионизированной водой в течение 15 час. – не более 1%, дождевой водой (рН=3) – до 1%. При обработке проб пыли деионизированной водой в течение 15 час. в раствор переходило не более 1% платины, при дождевой водой (рН=3) – также не более 1%.

В общем случае мобильность металлов платиновой группы в придорожных почвах зависит от рН, Eh, содержания хлоридов в почвенных растворах (придорожные почвы могут отличаться их повышенным содержанием из-за использования различных протигололедных реагентов), а также от особенностей нахождения металлов в дорожной пыли. В присутствии в необходимом количестве органических соединений родий и особенно палладий могут достаточно прочно связываться с твердым осадочным материалом, формировать с органическим веществом почв хелаты, что способствует миграции металлов. В частности, установлено, что МПГ способны накапливаться в различных растениях, произрастающих вблизи дорог, что не исключает вероятности их включения в биогеохимические и пищевые цепи.

В целом почвы урбанизированных районов отличаются от субурбанизированных и сельскохозяйственных территорий намного более высокими (нередко на порядок) концентрациями МПГ. Важно отметить, что существенное (направленное) увеличение концентраций МПГ в пыли и почвах придорожных ландшафтов произошло за короткий срок (порядка 10–15 лет). Есть все основания считать, что в ближайшие десятилетия в придорожных и городских почвах будет происходить дальнейший рост уровней содержания МПГ (особенно палладия, платины и родия, а при наличии соответствующих источников – других платиноидов) и увеличение площади формируемых ими техногенных аномалий.

9. МПГ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Источники поступления, уровни содержания и особенности поведения металлов платиновой группы в водных системах (как в природных, так и техногенных условиях) до недавних пор были установлены и изучены очень слабо. Широкий интерес к этой проблеме стал возрастать примерно с начала 1980-х гг. главным образом в связи с активным практическим использованием МПГ, особенно в автомобильной промышленности. К настоящему времени выполнены достаточно многочисленные исследования, направленные на выяснение источников и масштабов поступления платиноидов в водные объекты, изучение особенностей их концентрирования и распределения в водных экосистемах.

9.1. Поставка МПГ в водные системы

В общем случае следует различать две основных группы источников поступления платиноидов в водные объекты. Первую группу составляют точечные источники, осуществляющие сброс сточных вод в водотоки по системам канализации (канализационный сток). Например, в городах таким источником являются общегородские очистные сооружения, принимающие бытовые и производственные стоки различных предприятий и организаций и сбрасывающие их после очистки в водные объекты. Нередко в городскую канализацию поступает также поверхностный сток с территории городов, улиц, автострад и т. п. Отведение сточных вод, минуя городскую канализацию, производится с локальных очистных сооружений разнообразных предприятий (включая горнодобывающие и горнообогатительные). Точечный сброс сточных вод осуществляется также с сельскохозяйственных объектов (животноводческие комплексы и т. п.). Вторая группа объединяет так называемые неточечные (площадные) источники загрязнения: непосредственное (прямое) поступление в водные объекты стока с территории (города, предприятий, автострад, сельскохозяйственных угодий и т. д.) талых, дождевых и поливочных вод, а также внутрипочвенный и грунтовый сток. В некоторых городах определенное значение могут иметь снегосплав (сброс снега в водотоки) и разгрузка загрязненных подземных вод. В силу известных причин непосредственная поставка МПГ в водные объекты с ат-

мосферными выпадениями несущественна, но она может играть определенную роль в формировании состава поверхностного стока. В этом случае особую роль, как отмечалось выше, могут играть выбросы предприятий, сжигающих ископаемый уголь, мазут и другие нефтепродукты. При наличии в городах дренажной сети поверхностный сток с их определенной части нередко накапливается в прудах-отстойниках и затем точно сбрасывается в водотоки.

Во многих случаях важнейшим первичным источником поступления металлов платиновой группы на очистные сооружения или непосредственно в водные объекты является поверхностный сток с автомобильных дорог и с территории придорожных ландшафтов. Платиноиды присутствуют в сточных водах предприятий электронной промышленности, по переработке нефти, производству автомобильных и химических катализаторов, платиносодержащих лекарств, стекольной и ювелирной промышленности, крупных больниц и стоматологических поликлиник, научных лабораторий. Источниками поступления платиновых металлов в водные системы являются также предприятия цветной металлургии (добывающие и перерабатывающие). В данном случае платиноиды могут поступать как в составе сбрасываемых (в той или иной мере очищенных) сточных вод, так и с поверхностным (дождевым и талым) стоком, загрязненного промышленными выбросами и отходами. В бытовой сток металлы платиновой группы могут поступать в результате абразии ювелирных изделий и использования соответствующих лекарств городскими жителями, хотя, например, по мнению [341], экскреции человека отличаются очень низкими концентрациями платины и не имеют существенного значения как источник ее поставки в осадки сточных вод. Установлено присутствие некоторых МПГ в сточных водах и отходах животноводства, а также в удобрениях (особенно фосфорных). Существенным источником поступления МПГ в агроландшафты может быть использование осадков городских сточных вод (и других отходов) в качестве агромелионтов. Необходимо отметить, что во многих европейских странах сброс, например, сточных вод, образующихся при обработке драгоценных металлов, регулируется нормативными актами [238]. В Германии в требованиях по химическому анализу осадков сточных вод, образующихся на очистных сооружениях, указано, что для некоторых промышленно-урбанизированных районов (особенно в тех, где развиты гальванические производства) определение содержания в них платины является обязательным.

Значимость городского канализационного стока как источника поставки МПГ в водные объекты подтверждается многочисленными данными об их накоплении в осадках сточных вод (ОСВ), образующихся на очистных сооружениях. Так, уже в конце 1990-х гг. было отмечено, что в ОСВ многих городов наблюдается направленный рост содержания палладия [407]. В частности, немецкие исследователи изучили распределение Ag и Pd, используемых в стоматологии, в золе, образующейся при утилизации (сжигании) ОСВ на главной станции очистки сточных вод г. Штутгарта [232]. Авторы цитируемой работы для своих исследований использовали архивные образцы золы ОСВ, хранящиеся с 1972 г. Средний объем сточных вод, поступающий на станцию очистки (в сухую погоду), составляет ~ 220 тыс. м³/сут. После предварительной механической очистки стоков, сбраживания ила и его биологической обработки образуется примерно 69 т (сухой массы) ОСВ (средний возраст осадка 8–15 дней). После уплотнения, обезвоживания и обработки органическими реагентами ОСВ сжигаются на специальной установке при 950°C, на электрофильтрах которой ежедневно образуется около 35 т золы. С 1972 г. на очистных сооружениях регулярно отбирались несколько проб золы, составленных из случайных образцов за 10-дневный период. Вещественная матрица золы состоит из кремния (35%), кальция (13%), железа (10%), фосфатов (7%), сульфатов (3%). Если в начале 1970-х гг. уровни Ag в золе составляли 140–193 мг/кг, то с начала 1980-х гг. и до 2000 г. они снизились до 40–60 мг/кг, что является следствием уменьшения использования этого металла в зубном деле. Иная ситуация отмечается для распределения палладия. Так, если в начале 1970-х гг. его уровни в золе ОСВ составляли 70–80 мкг/кг, то с начала 1980-х гг. они стали увеличиваться и достигли в 1990-х гг. 300–450 мкг/кг, что в существенной степени обусловлено введением в Европе в 1994 г. трехфазных автомобильных катализаторов. Установлена также определенная связь уровней Pd в золе ОСВ с объемами его использования в стоматологии. (Зубные пломбы на основе палладиевых сплавов стали применяться в Западной Европе с 1982 г. [347].)

Исследование распределения МПГ в золе, образующейся при сжигании ОСВ с муниципальных очистных сооружений в Карлсруэ (Германия), показало, что в период с 1993 по 1997 г. концентрация Pd увеличилась с 64 до 138 мкг/к, Rh с 4,8 до 6,3 мкг/кг, уровни Pd варьировались от 300 до 450 мкг/кг без какой-либо существенной тенденции, хотя эти концентрации были в 10 раз выше, чем в 1972 г. [377].

Соотношение Pt:Rh составило 20:1, что значительно отличается от соотношения 6:1, характерного для компонентов окружающей среды, на которые влияют выбросы транспортных средств. Это явно указывает на вклад, особенно в крупных промышленных городах, других источников поставки МПГ в сточные воды.

В ОСВ, образующихся на муниципальных очистных сооружениях Германии (обследовано более 30 городов) концентрации палладия находились в пределах 38–4700 мкг/кг, платины изменялись от < 10 до 1070 мкг/кг, осмия – от < 3 до < 51, иридия – от 0,6 до 26,5, рутения – от < 2 до 390, родия – от < 2 до 352 мкг/кг сухой массы [341]. ОСВ промышленных районов закономерно отличались более высокими уровнями платиноидов, нежели ОСВ сельских районов. Тем не менее автор цитируемой статьи справедливо подчеркнул, что наличие повышенных концентраций МПГ в ОСВ в сельских районах указывает на существование дополнительных источников, которые еще предстоит определить в ходе дальнейших исследований. Для распределения МПГ в ОСВ различных муниципальных очистных сооружений характерна очень высокая вариация (табл. 64). Тем не менее, как правило, максимальные концентрации всех МПГ в ОСВ заметно (часто многократно) превышают их средние уровни, например, в континентальной коре.

Таблица 64. Концентрации металлов платиновой группы в муниципальных ОСВ в США и ФРГ, мг/кг сухой массы [342]

Металл	США			ФРГ			Континентальная кора [443]
	min	max	кол-во проб	min	max	кол-во проб	
Pt	0,05	0,74	15	<0,01	1,07	26	0,4
Pd	0,23	16,20	44	0,04	4,70	26	0,4
Ru	0,05	7,05	44	<0,01	0,39	13	0,1
Rh	0,08	2,70	31	<0,01	0,35	13	0,06
Os	0,06	3,18	15	<0,01	0,05	13	0,05
Ir	0,05	0,46	15	<0,01	0,03	13	0,05

Согласно [332], в Пфорцхайме (город на западе германской земли Баден-Вюртемберг, столица региона Нордшварцвальд, всемирно известен как европейский центр ювелирной и часовой промышленности), уровни платины в ОСВ составляли 1070 мкг/кг сухой массы (в 2675 раз выше среднего содержания в континентальной коре), тогда как в соседних сельских районах они находились в пределах 2–25 мкг/кг. По данным [238], максимальные концентрации палладия в

ОСВ указанного города достигали 4700 мкг/кг (в 11750 раз выше среднего содержания в континентальной коре).

Изучение распределения МПГ в ОСВ и их золе (образующейся на мусоросжигательной станции) в девяти городах Великобритании (всего 91 проба) показало, что максимальные концентрации платины достигали 602 мкг/кг, палладия 710, родия 65, рутения 100, иридия 33 и осмия 12 мкг/кг (табл. 65) [314], что соответственно в 1505, 1175, 1083, 1000, 660 и 240 раз выше их среднего содержания в континентальной коре.

Таблица 65. Средние концентрации МПГ в осадках сточных вод (ОСВ) и их золе после сжигания в инсинераторе, города Великобритании, мкг/кг [314]

Город	Материал	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd
Шеффилд	ОСВ	0	2	6	3	60	60
	«Свежая» зола	4	16	54	21	196	230
	«Старая» зола	3	6	26	9	105	203
Бирмингем	ОСВ	0	2	10	9	137	127
	«Свежая» зола	0	3	19	30	422	466
	«Старая» зола	–	–	–	–	265	317
Уиднес	ОСВ	0	0	8	4	26	170
	«Свежая» зола	0	1	25	8	66	290
Лондон, Крос-снесс	ОСВ	0	0	4	3	27	23
	«Свежая» зола	0	0	7	9	142	126
Лондон, Бектон	«Свежая» зола	9	28	34	65	513	350
Рединг	«Свежая» зола	0	0	5	2	33	15
Лидс	«Свежая» зола	–	–	–	–	62	101
Брэдфорд	«Свежая» зола	0	0	19	6	49	80
Колдер-Вэлли	«Свежая» зола	–	–	–	–	35	267
	Сухие ОСВ	0	2	9	3	43	93
Континентальная кора [443]		0,05	0,05	0,1	0,06	0,4	0,4

Обычно зола осадков сточных вод отличается более высокими уровнями МПГ, нежели «нативные» ОСВ, причем соотношения МПГ в этих обоих компонентах практически не меняются. Отмечено также, что родий более подвижен, чем другие МПГ, активно транспортируется с дорог в дренажные системы и в канализацию. Соотношение Pt/Pd, равное 1,0 в дорожной пыли и 0,9 в сточных водах и золе мусоросжигательных заводов, свидетельствует о том, что Pd более подвижен, чем Pt во время рассеивания. Концентрации Os, Ir и Ru в золе ОСВ Шеффилда и Лондона были выше, чем в других городах, что, по мнению авторов исследования, указывает на их возможное поступление из точечных промышленных источников. Показательно, что интенсивность концентрирования платины, палладия и родия в

обследованных материалах прямо коррелировало с численностью населения, т. е., по сути, с количеством транспортных средств. В свою очередь, концентрации рутения, осмия и иридия не были связаны с количеством жителей в конкретном населенном пункте (что указывает на их поступление из других источников). Расчеты, основанные на данных по Шеффилду и Бирмингему, показали, что в 2006 г. в окружающую среду поступило от 80 до 400 кг платины и палладия.

В 1996 г. в Германии общая эмиссия платины из госпиталей оценивалась в 14,2 кг, из автокатализаторов – в 187,2 кг [329]. По данным [377], уровни платины и палладия в стоках больниц составляли 115 и 125 нг/л соответственно, что, например, для Германии определяло в конце 1990-х гг. их поставку в канализацию в пределах 84–99 кг в год. Считается, что в сточных водах, поступающих на очистку, платиноиды присутствуют в виде твердых частиц и в сорбированной на твердых частицах форме (очевидно, эти формы преобладают), в виде растворенных органических и неорганических комплексов, в коллоидной форме [341]. В золе ОСВ обнаружены частицы, содержащие МПГ, включая скопления (диаметром 20 мкм) частиц платины размером <3 мкм, которые могут быть остатками фрагментов каталитического нейтрализатора, подвергнувшегося сжиганию [378]. По мнению авторов, форма этих частиц показывает, что они, вероятно, находятся в ОСВ преимущественно в виде частиц двух размеров: либо они прикрепляются к более крупным фрагментам каталитического нейтрализатора, либо высвобождаются в виде отдельных подвергнувшегося крошечных частиц размером от менее 0,3 мкм до наночастиц.

В работе [417] приведены результаты изучения в 1998 и 2001 г. распределения МПГ в осадках сточных вод различных населенных пунктов Швейцарии. Пробы ОСВ отбирались на станциях очистки сточных вод, расположенных в трех типах местности: 1) тип А – сельские районы, где расположены небольшие предприятия местной промышленности (на очистные сооружения поступают бытовые сточные воды, штормовые и инфильтрационные стоки), 2) тип В – по характеру близок типу А, но в его пределах имеются более крупные предприятия (на очистные сооружения поступают бытовые сточные воды, штормовые и инфильтрационные стоки, а также незначительное количество промышленных сточных вод), 3) тип С – урбанизированные районы, где имеются промпредприятия (на очистные сооружения поступают бытовые сточные воды, штормовые и инфильтра-

ционные и промышленные стоки, доля которых достигает 11–20%). На очистных сооружениях указанных населенных пунктов отбирались пробы осадков сточных вод, которые высушивались при 105°C в течение 24 час.; затем из них выделялась фракция размером < 0,5 мм, в которой исследовалось распределение металлов платиновой группы (табл. 66, 67). Полученные данные свидетельствуют о высоких концентрациях всех изученных платиноидов (родия, палладия и платины) в осадках сточных вод, которые многократно превышают их средние уровни в континентальной коре, и указывают на важную роль в техногенной поставке металлов на очистные сооружения штормовых стоков во всех изученных районах и промышленных стоков в урбанизированном районе. Сравнение результатов разных лет свидетельствует о росте уровней платиновых металлов в осадках сточных вод обследованных пунктов (табл. 68). Обращают на себя внимание также разные значения соотношений изученных платиновых металлов (родия, палладия и платины) в осадках сточных вод и в континентальной коре.

Таблица 66. МПГ в ОСВ населенных пунктов Швейцарии, февраль-март 2001 г. [417]

Населенный пункт	Структура сточных вод, %			Потери при прокаливании (ППП), %	мкг/кг			Отношение	
	бытовые	штормовые	промышленные		Rh	Pd	Pt	Pt/Rh	Pd/Pt
<i>Тип местности А</i>									
Chevilly	60	40	0	42,9	3,2	36,8	12,0	3,70	3,07
Cronay	44	56	0	43,9	4,4	25,1	6,6	1,49	3,82
Thierrens	45	55	0	41,1	3,4	23,1	10,6	3,08	2,19
Prahins	88	12	0	46,0	3,3	47,5	32,9	9,84	1,44
<i>Тип местности В</i>									
Echallens	35	60	5	57,3	5,6	53,1	14,3	2,54	3,70
Cousset	26	72	2	58,1	3,7	30,5	12,2	3,31	2,50
Wohlen	27	73	0	57,8	16,0	24,5	44,9	2,80	0,55
Wenslingen	43	57	0	32,8	3,5	36,3	15,1	4,25	2,41
Ruswil	55	42	3	50,8	5,6	38,8	25,1	4,50	1,54
Seuzach	22	75	4	53,7	9,8	62,0	48,9	4,99	1,27
<i>Тип местности С</i>									
Konolfingen	19	69	12	55,1	3,6	33,0	69,5	19,24	0,47
Muri	24	62	14	54,1	7,1	41,8	39,7	5,60	1,05
Reinach	16	72	12	53,0	3,8	40,4	25,2	6,67	1,60
Affoltern	24	56	20	55,9	6,3	52,6	37,2	5,95	1,41
Gossau	33	58	11	48,3	4,8	74,1	75,2	15,52	0,99

Таблица 67. Среднее содержание МПГ в ОСВ различных типов местности *

Тип местности	Структура сточных вод, %			ППП, %	мкг/кг			Отношение	
	бытовые	штормовые	промышленные		Rh	Pd	Pt	Pt/Rh	Pd/Pt
A	59,3	40,7	0	44,8	3,58	33,13	15,50	4,53	2,63
B	34,6	63,1	2,3	51,8	7,40	40,90	26,75	3,73	2,00
C	23,2	63,4	13,8	53,8	5,12	48,38	49,36	10,60	1,10
Среднее содержание в земной коре [443]					0,06	0,4	0,4	6,7	6,7

* Рассчитано по данным табл. 61.

Таблица 68. МПГ в ОСВ населенных пунктов Швейцарии в разные годы [417]

Населенный пункт (тип местности)	Год	ППП, %	мкг/кг			Отношение	
			Rh	Pd	Pt	Pt/Rh	Pd/Pt
Chevilly (A)	1998	42,3	2,7	28,8	15,7	5,84	1,84
	2001	42,9	3,2	36,8	12,00	3,70	3,07
Wohlen (B)	1998	57,0	4,8	25,5	25,8	5,31	0,99
	2001	57,8	16,0	24,5	44,9	2,80	0,55
Wenslingen (B)	1998	36,6	1,8	17,1	11,7	6,68	1,46
	2001	32,8	3,5	36,3	15,1	4,25	2,41
Seuzach (B)	1998	56,4	2,7	46,4	17,9	6,54	2,60
	2001	53,7	9,8	62,0	48,9	4,99	1,27
Muri (C)	1998	57,8	2,7	13,7	11,9	4,47	1,15
	2001	54,1	7,1	41,8	39,7	5,60	1,05

Как уже отмечалось, важнейшим источником поставки МПГ в водные объекты является поверхностный (талый, дождевой, поливочно-моечный) сток с автострад и прилегающих городских территорий [333], непосредственно поступающий в водные объекты. Так, в отложениях (с учетом их архивных образцов) озера, расположенного близ г. Бостона (США), наблюдается направленный рост уровней МПГ [383]. Авторы, сравнив темпы осаждения металлов в озере Аппер-Мистик и соседнем болоте, пришли к выводу, что дождевой сток является важным источником их поступления в озеро (табл. 69).

Таблица 69. Ввод МПГ в озеро и в торфяное болото, мкг/м² в год [383]

Металл	Озеро Аппер-Мистик		Торфяное болото	
	1948–1971 гг.	1975–2002 гг.	Литогенный ввод	1979–2002 гг.
Pt	0,6±0,3	7±5	0,012	–
Pd	1,2±0,6	9±5	0,0035	0,68
Rh	0,22±0,06	1,1±0,5	0,0004	0,21

В отложениях поверхностного стока с автострады в Германии (слой 0–2 см, расстояние от дороги 0–1 м) концентрации палладия изменялись от 0,7 до 19,3 мкг/кг [250].

Достаточно детальные исследования источников и особенностей поставки палладия в водные системы были выполнены в 2003–2004 гг. в пределах федеральной земли Северный Рейн-Вестфалия, где проживает около 21% населения Германии [425]. Здесь одним из важнейших источников указанного металла является поверхностный сток с автомобильных дорог, с которым в водные объекты в то время поступало до 4 нг Pd на 1 км трассы (при среднем содержании металла в поверхностном стоке с автострад в 8 нг/л). В сточных водах различных производств, сбрасываемых в водные объекты указанного региона, концентрации растворенного (фильтрование через фильтр 0,45 мкм) палладия изменялись от < 2 до 10 нг/л. Уровни общего палладия (после разложения проб царской водкой в микроволновой печи) были существенно выше (в некоторых случаях более чем на порядок). Самые высокие концентрации металла наблюдались в фильтрате свалок (до 180 нг/л), в стоках очистки скрубберов, а также в сточных водах предприятий химической и металлообрабатывающей промышленности. Поставка палладия в поверхностные воды в результате прямого сброса промышленных сточных вод оценивается авторами цитируемой работы примерно в 1,1 кг/год (табл. 70). Как видим, среди промышленных источников важнейшая роль в поставке палладия в водные объекты принадлежит химической промышленности и производству синтетических волокон.

Таблица 70. Поставка палладия со сточными водами различных производств в поверхностные воды земли Северный Рейн-Вестфалия [425]

Индустриальный сектор	г/год	Доля, %
Производство брикета	27	2,5
Керамические продукты	0,1	0,01
Химическая промышленность	823	76,1
Охлаждающие системы	11	1
Производство углеводородов	13,3	1,2
Производство цветных металлов	1,6	0,2
Металлообработка	4,5	0,4
Производство синтетических волокон	165	15,2
Очистка скрубберов	34,5	3,2
Фильтрат свалок	1,8	0,1
Сумма	1082	100

Поставка палладия со стоками и отходами (средняя концентрация 217 мкг/л) зубных кабинетов в федеральной земле Северный Рейн-Вестфалия была оценена в 55 г/год. На предприятиях по рециклингу отработанных автокатализаторов, существовавших в то время в этом регионе, образовывались поверхностные стоки, которые часто сбрасывались в муниципальную канализацию. Уровни палладия в этих стоках составляли 328–5000 нг/л (среднее – 2400 нг/л). Количество таких предприятий в земле Северный Рейн-Вестфалии составляет 2–5 г, а поставка палладия из этого сектора не превышает 100 г в год. Концентрации палладия в сточных водах, сбрасываемых с муниципальных очистных сооружений, варьировались от < 2 (на 22 станциях из 33 изученных) до 12 нг/л (на 11 изученных станциях очистки значимые уровни палладия менялись от 2,1 до 12 нг/л). С этими стоками в водные объекты ежегодно поступало ~1475 г палладия. В целом для всей земли Северный Рейн-Вестфалия муниципальные станции очистки сточных вод поставляли в поверхностные водные объекты порядка 5,7 кг/год палладия. Таким образом, в федеральной земле Северный Рейн-Вестфалия муниципальные станции очистки стоков идентифицированы как основной источник поставки в водные объекты палладия (5,7 кг/год), меньший вклад принадлежит прямому сбросу индустриальных стоков (~ 1,1 кг/год) и прямому смыву с автострад (~ 0,2 кг/год). В сумме это составляет ~7 кг/год. Не исключено, что изложенные выше результаты исследований достаточно адекватно отражают реальную ситуацию, характерную для многих промышленно-урбанизированных регионов.

По данным [377], из общей массы поступающей в городскую канализацию (на очистные сооружения) платины в конечном счете около 70% концентрируется в осадках сточных вод, т. е. порядка 30% этого металла «уходит» в водные системы в составе сбрасываемых сточных вод и в той или иной мере включается в геохимические и биогеохимические процессы, протекающих в водных системах. Можно предположить, что аналогичная ситуация – в той или иной мере – типична и для других металлов платиновой группы.

Особо следует отметить, что определенными источниками поступления МПГ в водные объекты могут являться места размещения различных промышленных и бытовых отходов (свалки и т. п.), складирования осадков сточных и золы от их сжигания, использование ОСВ и золы в различных целях (в том числе, на сельскохозяйственных угодьях), а также применение на значительных территориях ми-

неральных (особенно фосфорных) удобрений. Как уже отмечалось выше, МПГ – в том или ином количестве (нередко в повышенных уровнях, по крайней мере, относительно земной коры) – присутствуют в ископаемых углях, нефтях, фосфоритах, бокситах, марганцевых и железных рудах, железных кварцитах. Разработка указанных полезных ископаемых, сопровождающаяся образованием многотоннажных отходов, и использование продуктов из них в различных отраслях хозяйства, неизбежно сопровождается поступлением платиноидов в сточные воды и поверхностный сток, а затем в поверхностные водные объекты.

Таким образом, в настоящее время в горнопромышленных, промышленно-урбанизированных и (в меньшей степени) в сельскохозяйственных районах существуют разнообразные источники поступления МПГ в водные системы. Поскольку важной особенностью платиноидов является их чрезвычайно низкое содержание как в различных компонентах природных (фоновых) ландшафтов, так и в земной коре в целом, то даже существующая (относительно невысокая в абсолютной массе) техногенная поставка способна резко менять распределение этих металлов в окружающей среде и неизбежно обуславливать формирование в водных объектах их техногенных геохимических аномалий разной степени интенсивности и протяженности.

9.2. Распределение МПГ в водных системах

В поверхностных водах платиноиды мигрируют в трех основных формах – растворенной, коллоидной и взвешенной. Как валовые содержания металлов, так и уровни содержания, особенности поведения и соотношения (баланс) их основных форм в фоновых (природных, естественных) условиях изучены чрезвычайно слабо. Судя по всему, концентрации МПГ (прежде всего, платины, палладия и родия) в растворе фоновых природных вод ниже (возможно, существенно) 1 нг/л. Так, фоновая концентрация (данные 1980-х гг.) растворенного палладия в водах р. Рейн (Германия) в 1980-х гг. оценивалась в 0,4 нг/л [265]. Есть старые данные о среднем (глобальном) содержании в океанической воде растворенного рутения – 0,7 нг/л (Turekian, 1969) и осмия – 1 нг/л (Sharma, Parekh, 1968).

В зонах техногенного воздействия концентрации платиноидов в поверхностных водах заметно и нередко существенно увеличиваются.

Например, в воде водоемов, расположенных вблизи автострад, концентрации растворенных форм платины составляли 17–78 нг/л [457], тогда как фоновое содержание в дождевой воде было ниже 0,2 нг/л [214, 215]. Уровни палладия в загрязненных речных водах в Швеции (район г. Гетеборга) достигали 10,2 нг/л [216].

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в поверхностных водах активно фиксируются осадочным (особенно взвешенным в воде) материалом, что, в частности, отмечено для палладия и родия [249]. В экспериментах с фильтрованной речной водой установлена достаточно активная адсорбция МПГ твердыми взвешенными веществами, при этом доля ионообменных форм металлов, извлекаемых ацетатно-аммонийной вытяжкой, увеличивалась в ряду $Pd > Pt > Rh$ [433]. Авторы цитируемой работы приходят к выводу, что в водной среде палладий обладает наибольшей потенциальной способностью к миграции и биоаккумуляции. В работе [425] приводятся данные (начало 2000-х гг.) о распределении растворенного и взвешенного палладия в водах Рейна и его притоков в пределах земли Северная Рейн-Вестфалия (Германия), уровни которого во всех случаях были менее 2 нг/л. В то же время удельные концентрации этого металла в речной взвеси изменялись от 3 (местный фон) до 18 мкг/кг (зоны техногенного загрязнения) (табл. 71).

Таблица 71. Палладий во взвешенном веществе р. Рейн и его притоков [425] *

Река	Место	Pd, мкг/кг
Рейн	Бад-Хоннеф	3*
Рейн	Дюссельдорф	7
Рейн	Биммен	5
Зиг	Менден	3
Эрфт	Эппингховен	2
Рур	Дуйсбург	10
Эмшер	Динслакен	18
Континентальная кора [443]		0,4

* Учитывая высокую дисперсность материала речной взвеси, можно обоснованно предположить, что данная концентрация металла (3 мкг/кг) вполне реально отражает его местный фоновый уровень.

Гидравлическое осаждение взвеси, обогащенной МПГ, в существенной мере определяет их накопление в донных отложениях в зонах техногенного загрязнения [445], особенно, судя по всему, в активно формирующихся здесь техногенных илах [202]. Так, в отложе-

ниях водоемов, принимающих поверхностный сток с автострады А-3 (Германия), содержание Pt достигало 208 мкг/кг, Rh – 49, Pd – 35 мкг/кг [288], что многократно превышает глобальные и фоновые параметры распределения этих металлов. В отложениях одной из рек в районе г. Гетеборга (Швеция) концентрация платины в 1988 г. составляла 14,9 мкг/кг [389], в 1999 г. (на двух створах опробования) – уже 33,7 и 43,7 мкг/кг [357]. Очень высокие уровни платины (730–31220 мкг/кг сухой массы) установлены в отложениях (фракция < 2 мкм) отводного канала Рейна в Германии, близ Майнца, что в 15000 раз больше, нежели в незагрязненных отложениях средней части Северного моря [258]. Уровни палладия в образцах с высокой концентрацией платины достигали 4000 мкг/кг (изменяясь от 4 до 4000 мкг/кг), концентрации золота находились в пределах 100–400 мкг/кг.

Исследования распределения МПГ в р. Стаур (Кент, Великобритания), выполненные в 1999 и 2001 гг., показали следующее [441, 442]. Техногенными источниками платиноидов в бассейне реки являются фотолаборатории, предприятия по производству удобрений, абразия ювелирных изделий, зубные кабинеты, госпитали, автомобильные выхлопы и загрязненный поверхностный сток, особенно с дорог. Основная часть металлов поступает в водоток в виде мельчайших металлических частичек или в ассоциации со взвешенными веществами. Было установлено очень неоднородное распределение МПГ в донных отложениях реки, причем не только в масштабах всего водотока, но и на коротких отрезках русла (даже в пределах одного поперечного профиля). Так, концентрации Pt изменялись от < 0,29 до 63,55 мкг/кг, Pd – от < 0,16 до 9,36, Rh – от < 0,11 до 4,25 мкг/кг. Причинами пространственной неоднородности распределения МПГ в отложениях, по вполне справедливому мнению авторов, являются особенности гранулометрического состава отложений, морфологии русла, скорость течения водного потока. Определенную роль играют также разная интенсивность поставки металлов с поверхностным стоком и водообильность водотока. В частности, в 2001 г. пробы отложений отбирались после сильных дождей. Авторы цитируемой работы подчеркивают, что отбор единичных проб не дает правильного представления об особенностях накопления МПГ в речных отложениях. Лишь в условиях эстуария в отложениях происходит своеобразное нивелирование распределения металлов. Надо отметить, что исследования других авторов также указывают на высокую пространственную неоднородность распределения МПГ в речных отложениях

[258, 307]. Предполагается, что высокая вариабельность пространственного распределения присуща природе платиновых металлов (формирование самородков и пр.).

Как отмечено выше, рост содержаний МПГ установлен в отложениях городского озера близ Бостона (США, шт. Массачусетс) [383, 384]. Здесь концентрации платины, палладия и родия (с началом их использования в автокатализаторах) увеличились в 6–16 раз (см. табл. 69). Соотношения концентраций этих элементов в озерных отложениях близки их соотношениям в автокатализаторах, что является доказательством их поступления в составе автомобильных выхлопов. Увеличение уровней иридия и рутения в отложениях авторы также связывают с влиянием автотранспорта, а рост концентраций осмия – с ранее действовавшими предприятиями по дублению кожи, а также, как они считают, если исходить из особенностей его изотопного состава – с другими техногенными источниками (табл. 72). Очевидно, можно предположить, что данные за период 1948–1971 гг. в определенной степени характеризуют местные фоновые (природные) уровни металлов платиновой группы в озерных отложениях.

Таблица 72. Темпы аккумуляции МПГ в отложениях озера, Бостон [380]*

Металл	Темпы аккумуляции, мкг/м ² /год	
	1948–1971 гг.	1992–2002 гг.
Платина	0,6±0,3**	9±5
Палладий	1,2±0,6	10±4
Родий	0,22±0,06	1,3±0,4
Осмий	0,029±0,008	0,045±0,017
Иридий	0,034±0,015	0,069±0,018
Рутений	0,055±0,017	0,5±0,5

* Темпы аккумуляции осмия без учета пиковых данных за 1967 г. ** Среднее ± стандартное отклонение.

Бостонская гавань (т. е. западная часть Массачусетского залива) испытывает значительную техногенную нагрузку и является приемником поверхностного стока с прилегающих территорий (включая автострады) и сточных вод различных производств, с которыми в нее поступают МПГ. Для этого района, как уже отмечалось, имеются архивные образцы поверхностных отложений и кернов отложений. Эти факторы, по мнению авторов статьи [432], делают Бостонскую гавань отличной областью для изучения распределения Pt и Pd, поступающих в морскую систему из техногенных источников. Было установ-

лено, что концентрации указанных металлов в глубоких отложениях Массачусетского залива составляют в среднем $0,6 \pm 0,3$ нг/г, что значительно ниже концентраций в отложениях Бостонской гавани. (По данным [216], максимальные уровни палладия в верхнем слое донных отложениях Бостонской бухты достигали 12,5 мкг/кг.) С учетом гранулометрии отложений, содержания глины, органического углерода и глинозема фоновые (природные) уровни Pt и Pd в донных отложениях авторы цитируемой работы оценили в 0,2–0,8 и 0,4–0,9 нг/г соответственно. Установлено, что техногенная деятельность привела к значительному (в несколько раз по сравнению с фоном) росту уровней платины и палладия в верхнем слое отложений гавани (рис. 10). Показательно заметное снижение уровней свинца в отложениях, что во многом связано с постепенным отказом от использования этилированного бензина (полный отказ от него был завершён в 1993 г.). Таким образом, антропогенная деятельность может существенно повлиять на запасы МПГ в прибрежной морской зоне.

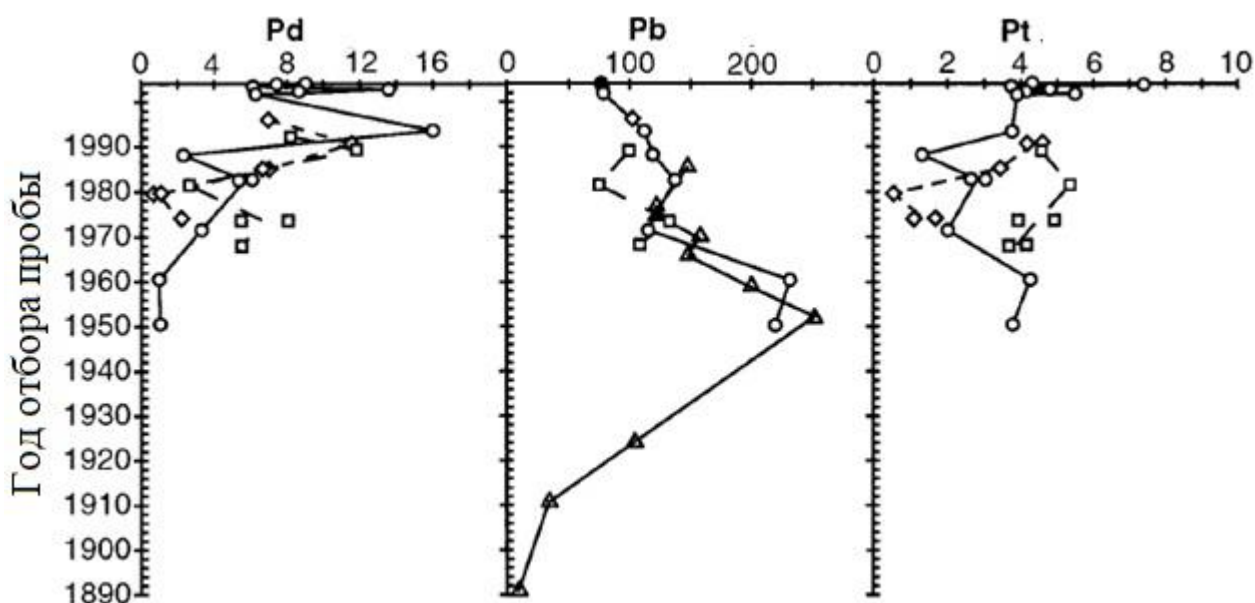


Рис. 10. Распределение скорректированных концентраций палладия (нг/г), свинца (мкг/г) и платины (нг/г) в верхнем (15 см) слое донных отложений Бостонской гавани в разные годы (вертикальная ось была преобразована во времени с учетом даты отбора образцов: 1996 (круги), 1993 (ромбы), 1987 (квадраты), 1978 (треугольники) [432].

Направленный рост концентраций платины установлен в отложениях оз. Мичиган, уровни которой в колонках отложений, образовавшихся за последние 50 лет, увеличились с 0,3 до 0,43 мкг/кг сухой массы [285]. Показательно, что за этот же период времени уровни

свинца уменьшались, что связано с ограничением его эмиссии от автотранспорта и промышленности.

Высокие концентрации МПГ установлены в современных донных отложениях Венецианской лагуны [252]. В ходе исследований было отобрано шесть двойных колонок около моста, который соединяет Венецию с основной сушей, на расстоянии от моста в 1 м (пара колонок 1), в 10 м (пары колонок 2–5) и примерно в 200 м (пара колонок 6). Для отбора проб использовались пластиковые трубки с внутренним диаметром 7 см. Интенсивность автомобильного движения на мосту составляла более 30 тыс. авто/день. Уровни содержания платиноидов в отложениях лагуны существенно превышают параметры их глобального распределения (табл. 73). Обращает на себя внимание очень высокая вариации распределения металлов, хотя, что важно практически все минимальные концентрации превышают среднее содержание в континентальной коре.

Таблица 73. Уровни МПГ в отложениях Венецианской лагуны, мкг/кг [252]

Объект		Родий	Палладий	Платина
Лагуна	Колонка 1	0,96 (0,062–3,21)	4,81 (1,61–9,15)	0,59 (0,024–3,96)
	Колонка 3	1,96 (0,56–7,10)	6,47 (1,43–30,1)	1,19 (0,33–10,04)
	Колонка 6	5,32 (1,19–43,64)	7,48 (1,62–34,07)	0,97 (0,44–6,30)
Континентальная кора [443]		0,06	0,4	0,4

Известно, что коммерческий осмий отличается своеобразным изотопным составом, поскольку он добывается из рудных месторождений, характеризующихся низким $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ отношением и, соответственно, низким отношением $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, равным примерно 0,1–0,2. Для природных (незагрязненных) образцов (например, для континентальной коры) характерно более высокое отношение изотопов $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (~1,05–1,4). По данным [372], для континентальной коры отношение $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ составляет $1,4 \pm 0,3$, отношение $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ – 34,5. Изучение изотопного состава и распределения осмия в устьевых отложениях гавани Нью-Хейвен и прилегающих к Лонг-Айленду участков (США), показало, что «доиндустриальные» отложения имели концентрации осмия в 40–42 пг/г и отношение $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ в 8,8 [270]. Поверхностные слои отложений отличались высокой концентрацией осмия (64–774 пг/г) и отношением $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ в 1,8–5,0, причем осадки сточных вод, образующиеся на местных очистных соору-

жениях, характеризовались самыми низкими значениями указанного соотношения (1,28). Это, в частности, позволяет по соотношению изотопов осмия идентифицировать техногенные источники его поступления в окружающую среду. В частности, низкие значения этого показателя свойственны осадкам сточных вод промышленных городов, дорожной пыли, загрязненным донным отложениям, что свидетельствует об эмиссии осмия из автомобильных катализаторов и других техногенных источников, в которых изотопный состав металла близок таковому в рудных месторождениях (табл. 74, 75).

Таблица 74. Соотношение изотопов осмия в осадках сточных вод

Компонент	Место	Os, пг/г	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Осадки сточных вод [270]	Нью-Хейвен	0,57	0,18
Осадки сточных вод [392]	Бостон	1,31–4,01	0,15–0,17
Континентальная кора		0,05	1,40

Таблица 75. Уровни осмия и отношение $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в фоновых и загрязненных образцах (обобщение литературных сведений) [390]

Компонент	Место	Os, пг/г	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
<i>Фон</i>			
Континентальная кора		0,03	1,40
Прибрежные отложения	Лонг-Айленд	0,04	1,04–1,08
Прибрежные отложения	Массачусетс	0,02–0,11	0,972–1,093
Озерные отложения	Озеро Аппер-Мистик	0,06–0,16	1,92–2,21
Почвы	Австрия	0,04–0,09	–
<i>Зоны загрязнения</i>			
Прибрежные отложения	Лонг-Айленд и бухта Нью-Хейвен	0,06–0,77	0,22–0,60
Прибрежные отложения	Бостонская бухта	0,29	0,354
Прибрежные отложения	Лонг-Айленд	0,06–0,13	0,613–0,689
Озерные отложения	Озеро Аппер-Мистик	0,19–0,40	0,361–0,685
Озерные отложения	Озеро Аппер-Мистик	0,09–0,15	0,651–1,177
Осадки сточных вод	Нью-Хейвен	0,57	0,18
Осадки сточных вод	Бостон	1,31–4,01	0,15–0,17
Придорожная пыль	Австрия	<0,004–2,36	–
Туннельная пыль	Австрия	1,21	0,271

Авторами [383] исследовалось изменение концентраций металлов платиновой группы и изотопного состава осмия в торфе из болота в районе Конкорд (США, шт. Массачусетс). Для установления источников поступления осмия использовалось отношение $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Датировка торфа осуществлялась по ^{210}Pb . Установлено, что накопив-

шийся в отложениях осмий состоит на 4% из литогенной составляющей (атмосферное поступление почвенной пыли), на 41% – из антропогенной (техногенной) составляющей, а 55% – определяется поставкой его из нелитогенных и неантропогенных источников (вклад дождей). Существенный техногенный и дождевой вклад установлен также для иридия. Платина, палладий и родий, накапливающиеся в отложениях, были преимущественно техногенного происхождения. Обогащение отложений платиной, палладием и родием указывает на то, что автомобильные катализаторы (автомобильные выхлопы) являются источниками поступления металлов платиновой группы в болото, которое расположено относительно далеко от промышленных предприятий, но примерно в 300 м от автомобильных дорог (табл. 76–79).

Таблица 76. МПГ в колонке торфа № 1, мкг/кг [383]

Глубина, см	Год	Al, %	Os	Pd	Pt	Rh	Ir	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
0–6,5	2002	0,084	9,7	1,35	289	486	21	0,559
6,5–8,7	1997	0,151	8,6	1,07	86	522	31	0,642
8,7–10,6	1996	0,105	8,0	0,84	131	-	25	0,657
10,6–12,5	1994	0,084	8,8	0,99	3,45	363	46	0,622
12,5–14,5	1992	0,085	6,9	1,15	16	276	43	0,771
14,5–16,5	1990	0,108	23,9	1,12	–	398	44	0,361
16,5–18,5	1988	0,119	9,4	1,40	5,97	–	43	0,766
18,5–20,5	1986	0,139	9,0	1,35	43	699	97	0,741
20,5–22,55	1983	0,141	15,7	1,36	205	365	32	0,577
22,6–24,3	1981	0,144	14,3	1,60	–	–	27	0,662
24,3–25,8	1979	не опр.	12,1	1,36	18	444	44	0,657

Таблица 77. МПГ в колонке торфа № 2, мкг/кг [383]

Глубина, см	Год	Os	Pd	Pt	Rh	Ir	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
3,9–4,8	2000	23,5	2,46	144	464	65	1,067
5,7–6,6	1998	20,9	1,37	3,72	546	35	0,963
7,5–8,3	1996	11,3	1,77	3,70	296	65	0,814
9,1–9,8	1994	10,3	2,09	5,43	372	208	0,895
10,5–11,4	1992	45,6	3,14	–	–	57	0,227
12,3–13,3	1990	9,2	1,10	3,97	547	47	0,737
12,3–13,3	1990	–	1,17	4,87	–	46	–
14,1–15,1	1988	11,5	2,01	4,68	711	22	0,722
16,2–17,5	1985	10,4	1,31	4,11	290	25	0,772
18,4–19,4	1982	27,7	1,39	3,79	–	25	0,394
20,3–21,2	1980	24,2	1,18	2,71	333	33	0,580

Таблица 78. Средние и медианные концентрации, фактор обогащения, литогенные и нелитогенные фракции МПГ в торфяном болоте [383]

Металл	Среднее (2σ), нг/г	Медиана, мкг/кг	Фактор обогащения *	Литогенная фракция, мкг/кг (%)	Нелитогенная фракция, мкг/кг (%)
Pt	50 (166)	5,0	694	0,007 (0,1)	5,0 (99,9)
Pd	1,5 (1,0)	1,4	191	0,007 (0,5)	1,39 (99,5)
Ph	0,44 (0,3)	0,42	496	0,0009 (0,2)	0,42 (99,8)
Ir	0,05 (0,08)	0,04	129	0,0003 (0,8)	0,04 (99,2)
Os	0,015 (0,018)	0,011	25	0,0004 (4,0)	0,011 (96,0)

* Рассчитан на основе медианной концентрации МПГ, концентрации алюминия в торфе болота (колонка 1) и платиноидов в земной коре.

Таблица 79. Средние уровни МПГ и вклад различных источников в их поставку в торфяное болото, мкг/кг [383]

Металл	Поставка			
	Общая	Литогенная	Дождь	Антропогенная
Os	0,0015	0,0004	0,0006	0,0005
Ir	0,05	0,0003	0,01	0,04
Pt	5,0	0,007	0,1	4,9
Pd	1,4	0,007	0,1	1,3
Rh	0,42	0,0009	0,02	0,40

По мнению [116], в отсутствие органического вещества и оксигидроксидов железа перенос платины и палладия, поступающих в водные системы из вскрышных и отвальных пород в зонах разработки месторождений, из дорожной пыли вблизи крупных магистралей и т. д., может осуществляться как путем миграции их растворенных форм, так и путем псевдоколлоидного транспорта, родия – только взвешенным веществом. В присутствии оксигидроксидов железа и органического вещества миграция МПГ будет осуществляться преимущественно в коллоидных формах. В общем случае, считают авторы цитируемой работы, платиновые металлы характеризуются значительными различиями в поведении в природных водных системах, коррелирующими с химическими свойствами элементов.

Известны данные, указывающие на то, что в речных отложениях в зонах техногенного загрязнения отмечается хорошая корреляция между высоким содержанием платины и органическим углеродом [257]. Предполагается, что органическое вещество, особенно гуминовые и фульвокислоты, а также пептиды, связывают Pt и Pd (при соответствующих рН-Eh условиях) в водной среде и играют важную роль

в их транспорте и осаждении [267, 268]. Установлено также, что платина формирует растворимые комплексы с аммиаком, цианидами, аминами, олефинами, органическими сульфидами и третичными арсинами. Однако, как считают [280], количество таких лиганд, присутствующих в природных водах, недостаточно для увеличения подвижности этого металла.

Таким образом, в поверхностных водах платиноиды мигрируют в трех основных формах – растворенной, коллоидной и взвешенной. Как валовые содержания металлов, так и уровни содержания, поведение и соотношение (баланс) их основных форм изучены чрезвычайно слабо. Судя по всему, концентрации МПГ (прежде всего, платины, палладия и родия) в растворе фоновых природных вод ниже (возможно, существенно) 1 нг/л. Как в природных, так и особенно в техногенных условиях органическое вещество, особенно гуминовые и фульвокислоты, а также пептиды и оксигидрооксиды связывают Pt и Pd (при соответствующих рН-Eh условиях) в водной среде и играют важную роль в их транспорте и осаждении. При наличии достаточного количества разнообразных лиганд МПГ, особенно платина, способны формировать растворимые комплексы. В составе транспортируемого водными потоками осадочного вещества (в составе взвеси) МПГ могут присутствовать в виде ионообменных форм, что наиболее характерно для родия, в меньшей степени для платины и палладия. В зонах техногенного воздействия концентрации платиноидов в поверхностных водах заметно существенно увеличиваются и могут превышать местные фоновые уровни в десятки раз. Наиболее сильно возрастают их уровни во взвешенной форме, что во многом связано с высокими удельными концентрациями металлов в твердом взвешенном веществе и, отчасти, с ростом мутности воды. Особенно интенсивно (в десятки и сотни раз выше фона и глобальных параметров распределения) МПГ концентрируются в донных отложениях водных объектов. Для отложений рек характерно чрезвычайно неоднородное распределение МПГ как вниз по течению от источников их поставки, так по площади в пределах даже одного поперечного профиля, что обусловлено особенностями гранулометрического состава отложений, морфологией русла, скоростью течения водного потока. Определенную роль играют также разная интенсивность поставки металлов с поверхностным стоком и водообильность водотока. В донных отложениях озер и бухт наблюдается направленный во времени рост содержаний МПГ (особенно платины, палладия и родия), начало кото-

рого связано, в первую очередь, с активным использованием указанных металлов в автомобильной промышленности. Обычно соотношения концентраций этих элементов в донных отложениях близки их соотношениям в автокатализаторах, что является доказательством их преимущественного поступления в составе автомобильных выхлопов. По сравнению с фоновыми районами для отложений загрязненных объектов характерны более низкие отношения $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (фон – обычно заметно выше 1, зоны загрязнения – заметно ниже 1). В общем случае многочисленные данные свидетельствуют о том, что в настоящее время металлы платиновой группы (особенно палладий, платина и родий) стали типичными поллютантами водных систем многих промышленных и урбанизированных районов.

9.3. Биогеохимические особенности поведения МПГ в водных системах

Платиновые металлы, поступающие в водные системы из различных (природных и особенно техногенных) источников, в той или иной мере способны включаться в биогеохимические циклы и пищевые цепи. Известны данные лабораторных экспериментов и полевых исследований, которые свидетельствуют о том, что металлы платиновой группы достаточно активно концентрируются гидробионтами и способны оказывать на них негативное влияние [467, 468]. Так, согласно [268], уровни содержания палладия в водном гиацинте изменялись от 100 до 800 мкг/кг сухой массы. В морских макрофитах близ Калифорнии концентрации платины варьировались от 0,08 до 0,32 мкг/кг сухой массы [267]. По данным [451], уровни палладия в различных морских макрофитах, собранных также вблизи Калифорнии в 1986 г., находились в пределах 0,11–0,44 мкг/кг (фактор биоконцентрации металла был очень высок и изменялся от 5000 до 22000). Морские ракообразные (в частности, пятнистая креветка) накапливали палладий до очень высоких концентраций – до 6 мг/кг сухой массы [268].

В работе [255] приведены результаты экспериментов по накоплению платиновых и других металлов водными растениями *Elodea canadensis* и *Peltandra virginica*. В данном случае растения выращивались в течение 2 недель в питательном растворе с Pt^{4+} в концентрациях между 0,05 и 5 мг/л или в смеси 0,1 мг/л Pt^{4+} , Rh^{3+} , Pd^{2+} . В ходе

экспериментов применялась обработка Ca^{2+} , Zn^{2+} или гуминовой кислотой (при разных значениях pH) для изучения влияния этих компонентов на интенсивность поглощения платиноидов растениями. Было установлено существенное накопление платины в растительных тканях, причем фактор концентрирования изменялся в пределах 55–326. Этот показатель рассчитывался как отношение количества платины в растительной ткани к количеству металла, добавленного в стандартную питательную среду. Интенсивность концентрирования платиновых металлов растениями прямо зависела от их содержания в питательной среде (табл. 80–82). При pH 8 добавка гуминовой кислоты удваивала аккумуляцию платины по сравнению с контролем. Добавление экзогенных минералов не оказывало существенного влияния на поглощение металла. Синтез хлорофилла в новых побегах также не влиял на накопление платины, тем не менее видимые проявления хлороза наблюдались в старых побегах при уровнях платины в 5 мг/кг.

Таблица 80. Накопление платины *E. canadensis* при различной концентрации металла в питательной среде [255]

Содержание Pt в среде, мг/кг	Концентрация Pt в тканях растения, мг/кг *	Фактор концентрирования
0,05	6,4 ± 0,9	127,4
0,1	8,8 ± 1,1	87,7
1,0	215,9 ± 7,3	215,9
5,0	1628,4 ± 95,7	325,7

* Среднее из трех определений ± стандартное отклонение

Таблица 81. Накопление родия и платины *E. canadensis* и *P. virginica* при различной концентрации металлов в питательной среде [255] *

Содержание металлов	Фактор концентрирования	
	Родий	Платина
<i>E. canadensis</i>		
0,1 ppm МПГ **	962	221
0,1 ppm МПГ + гуминовая кислота	450	105
0,1 ppm МПГ + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	558	183
<i>P. virginica</i>		
0,1 ppm МПГ	226	112
0,1 ppm МПГ + гуминовая кислота	363	132

* Приведены средние значения из трех определений.

** Включает Pt, Pd и Rh в концентрациях 0,1 ppm каждого металла.

Таблица 82. Накопление родия, кальция и меди *E. canadensis*, мг/кг [255]

Условия	Rh	Ca	Cu
Контроль	5,5	7315,7	6,9
0,1 ppm МПГ (Pt, Pd и Rh в уровнях по 0,1 ppm каждый)	96,2	10544,6	4,6
0,1 ppm МПГ + гуминовая кислота	45,0	7408,4	4,3
0,1 ppm МПГ + Ca(NO ₃) ₂	55,8	11231,2	6,3

Изучение концентрирования палладия речным (обыкновенным) угрем *Anguilla Anguilla* и усачом *Barbus barbus* (при воздействии на них материалов, из которых изготовлены автомобильные катализаторы) показало, что металл особенно активно накапливается в почках и печени рыб, в существенно меньшей степени в кишечнике и незначительно в мышцах [419, 420]. Очень высокие уровни палладия обнаруживались в паразитах кишечника указанных рыб. Так, его концентрации в *Paratenuisentis ambiguus* были в 4 раза выше, чем в почках или печени угря и усача, а в *Pomphorhynchus laevis* в 17 и 12 раз больше, чем в почках и печени усача. Европейский угорь, помещенный в воду с дорожной пылью (10 кг/100 л), обогащенной палладием, интенсивно аккумулировал этот металл [419]. Средняя концентрация палладия в печени угря составила $0,18 \pm 0,05$ нг/г, в почках его уровни были ниже предела обнаружения.

Некоторые крупные беспозвоночные способны активно аккумулировать МПГ из воды [357]. Например, интенсивность их биоаккумуляции из раствора изоподами (равноногими ракообразными) *Asellus aquaticus* выглядела следующим образом: Pd (150) > Pt (85) > Rh (7). Темпы смертности организмов при воздействии индивидуальных растворов МПГ (500 мкг/л, после 24 ч экспозиции) изменялись от 34 до 47%. Исследования поглощения платины изоподами *Asellus aquaticus* из воды двух урбанизированных рек и дождевой воды, показали, что ее концентрации в организмах находились в пределах 0,04–12,4 мкг/г, причем 60–90% платины связывалось с экзоскелетом *A. aquaticus*, т. е. значительная часть металла не принимала участия в метаболизме [386]. Хорошим биоиндикатором присутствия платиновых металлов в водной среде является моллюск *Dreissena polymorpha* [466]. Так, авторами [421] выполнены лабораторные эксперименты с моллюсками *Dreissena polymorpha* (из оз. Мондзее, Австрия), помещенными в воду, содержащую дорожную пыль в концентрациях 1 кг/10 л. Пыль была собрана с дороги с интенсивным движением в Карлсруэ (Германия). Содержание в пыли Pt – 244 мкг/кг, Pd – 29

мкг/кг, Rh – 26 мкг/кг. Период экспозиции составил 26 недель. Установлено, что все три металла накапливались в мягких тканях моллюсков: Rh – до 0,11 нг/г сухой массы, Pt – до 1,7, Pd – более 3 нг/г. Отношения концентраций МПГ в моллюске к содержанию их в дорожной пыли составили: 0,007 для Pt, 0,11 для Pd, 0,004 для Rh. Биоаккумуляция увеличивалась в следующем ряду: Rh < Pt < Pd. В другом эксперименте с моллюсками *Dreissena polymorpha* (вода, содержащая дорожную пыль, свыше 26 недель) факторы биоконцентрирования (отношение концентрации металла в мышечной ткани моллюска к его содержанию в воде) составили: для Cu 4,6, Cd 3, Ag 1, Pd 0,8, Pb 0,31, Sb 0,30, Fe 0,08, Pt 0,06, Rh 0,04 [466]. Данные, приводимые в таблице 83, свидетельствуют о том, что для целей биомониторинга наиболее эффективно использовать представителей изопод и моллюсков.

Таблица 83. Факторы биоконцентрирования (ФБК) палладия различными гидробионтами (обобщение литературных данных, выполненное в [427])

Биоиндикатор	Часть	Источник металла	Экспозиция	ФБК
Изоподы <i>Asellus aquaticus</i>	В целом, сухая масса	Стандартный раствор	24 час	150
		Материал автокатализатора	24 час	36
Моллюск <i>Dreissena polymorpha</i>	Мягкие ткани, сухая масса	PdSO ₄	4 недели	38
		Материал автокатализатора	6 недель	2,7
		Дорожная пыль	26 недель	0,8
Угорь обыкновенный <i>Anguilla anguilla</i>	Печень, сырая масса	Материал автокатализатора	6 недель	0,121
	Почки, сырая масса			0,119
Усач <i>Barbus barbus</i>	Печень, сырая масса	Материал автокатализатора	4 недели	0,123
	Почки, сырая масса			0,088
<i>Paratenuisens ambiguus</i>	В целом, сырая масса	Материал автокатализатора	6 недель	0,482
<i>Pomphorhynchus laevis</i>			4 недели	1,47

Таким образом, данные полевых исследований и особенно лабораторных экспериментов свидетельствуют о том, что металлы платиновой группы достаточно активно концентрируются гидробионтами

и таким образом способны включаться в биогеохимические циклы и пищевые цепи, а также оказывать на гидробионтов негативное влияние. Факторы биоконцентрации металлов платиновой группы могут быть очень высоки. Для целей биомониторинга платиновых металлов наиболее эффективно использовать представителей изопод и моллюсков, водного гиацинта и некоторых других макрофитов.

10. МПГ В ЛОКАЛЬНЫХ, РЕГИОНАЛЬНЫХ И ГЛОБАЛЬНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПОТОКАХ

В настоящее время, судя по имеющимся данным, платиновые металлы достаточно активно включаются в локальные, региональные и даже глобальные геохимические потоки и циклы. Это обусловлено, как уже отмечалось выше, наличием довольно большого количества разнообразных их техногенных источников поступления в биосферу. В частности, еще раз отметим, что металлы платиновой группы поступают в окружающую среду (в том числе, в атмосферу) не только с выбросами автомобильного транспорта, но и при сжигании и переработке ископаемого топлива (например, каменного угля, нефти, других углеродистых пород), при переработке бокситов, фосфоритов, некоторых железных и марганцевых руд, руд цветных металлов, при производстве минеральных (особенно фосфорных) удобрений, в ходе некоторых металлообрабатывающих и химических процессов, при добыче и переработке МПГ-содержащих руд, при получении платиноидов, при переработке МПГ-содержащих отходов [103, 204, 267, 268, 453, 454, 455]. В некоторых районах важным источником поставки (преимущественно в водные системы и в отходы) палладия и платины в окружающую среду являются ювелирная промышленность, стоматологические поликлиники и зубные пломбы, содержащие платиноиды. Отмечается, что осмий может поступать во внешнюю среду в виде летучего тетраоксида осмия при металлообрабатывающих процессах [55].

Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что в условиях техногенеза, например, платина и палладий могут достаточно интенсивно накапливаться в различных компонентах окружающей среды, техногенных образования, материалах и продуктах (табл. 84, 85).

Таблица 84. Уровни содержания платины и палладия в различных компонентах окружающей среды (обобщение литературных данных [313]), ppb (кроме особо оговоренных)

Компонент	Кол-во проб	Среднее	Минимум	Максимум
<i>Платина</i>				
Выхлопные газы автомобилей, мкг/м	6	0,00004	–	–
Сточные воды больниц, мкг/л	–	–	0,1	145
Атмосферные частицы, мкг/м ³	368	0,000006	0,0000006	0,000057
Дорожная пыль	223	128,3	0,4	2252
Почвы	277	20,3	0,0	330
Трава	5	5,1	1,2	17
Отложения дренажных коллекторов	23	8	3,5	155
Осадки сточных вод	121	63,3	nd	266
Зола инсениратов	8	–	60,9	393
Речная воды, мкг/л	11	4,62	0,0102	34,6
Речные и озерные отложения	33	24,1	1	103,8
Морские отложения	14	4,2	0,1	12,5
<i>Палладий</i>				
Выхлопные газы автомобилей, мкг/м	6	0,000028	–	–
Атмосферные частицы, мкг/м ³	368	0,00001	0,0000008	0,000151
Дорожная пыль	223	106,4	0,0	556,3
Почвы	277	18,8	0,0	125,9
Трава	5	2,9	1,2	8,6
Отложения дренажных коллекторов	23	–	–	–
Осадки сточных вод	121	35,8	nd	560
Зола инсениратов	8	–	161	2360
Речная воды, мкг/л	11	0,939	0,000	5900
Речные и озерные отложения	33	11,7	0,1	61,2
Морские отложения	14	11,8	0,5	39,9

Примечание. Прочерк – нет данных, nd – ниже предела обнаружения.

Интересные данные получены в г. Шеффилде (Англия), где было изучено распределение Pt и Pd в различных компонентах окружающей среды и отходах (дорожная пыль, отложения дренажных коллекторов, почвы, отложения рек, озер, осадки сточных вод, зола мусоросжигательных заводов, осадок, образующийся при очистке улиц и дренажных коллекторов) [313]. Результаты исследований суммированы в таблице 86, на основе которых авторы построили для г. Неффилда «диаграмму концентраций Pt и Pd» в различных образованиях (отложениях) и определили пути миграции этих металлов (рис. 11). Установлено, что большая часть Pt и Pd вымывается с основных до-

рожных развязок в придорожные овражки, откуда металлы попадают в естественную речную дренажную систему или в городскую дренажную систему. Платина и палладий, присутствующие в искусственном дренаже, затем обнаруживаются в сточных водах и золе мусоросжигателя, которая направляется на спецсвалку. Снижение их уровней на один порядок происходит между дорожной пылью и реками, причем более половины Pt и Pd, концентрирующихся в пыли, удаляется (в составе осадка) машинами для уборки улиц.

Таблицы 85. Платина в различных компонентах окружающей среды, продуктах и биоматериалах [362]

Компонент, продукт, материал	Концентрации
Листья бузины, рядом с автомагистралью	800–2500 пг/г
Листья тополя, незагрязненные (Анды, Чили)	40 пг/г
Побеги ели	100–550 пг/г
Бензин	0,15–5,2 нг/л
Почва:	
природные	20–260 пг/г
окультуренные	150–3900 пг/г
вблизи автомагистралей	15600–31700 пг/г
Пыль атмосферная	5–130 нг/г; 0,3–30 пг/м ³
Водопроводная вода	0,1 нг/л
Дождевая воды, Германия	0,2–0,8 нг/л
Морская вода	0,3–2,4 нг/л
Речная вода (Эльба, 1991 г.):	
растворенные формы	0,8–7 нг/л
взвешенные формы	≤0,2–0,8 нг/л
Картофель очищенный	100 пг/г
Салат	2100 пг/г
Мука	≤40 пг/г
Вино	≤0,4–2,4 нг/л
Мед	≤2 пг/г
Брюссельская капуста, 100 м от автомагистрали	250 пг/г
Моча:	
вне загрязнения	0,5–14 пг/г
в зоне загрязнения	2,1–2900 пг/г
Плазма крови:	
вне загрязнения	≤0,8–6,9 пг/г
в зоне загрязнения	9,5–180 пг/г
после Cis-Pt терапии	1100–1600 мкг/л
Цельная кровь:	
вне загрязнения	≤0,8–6,9 пг/г
в зоне загрязнения	9,5–80 пг/г

Таблица 86. Платина и палладий в различных компонентах окружающей среды и отходах, г. Шеффилд, ppb [313]

Компонент, отходы	N	Платина			Палладий		
		1	2	3	1	2	3
Дорожная пыль	43	146	27	408	164	26	453
Придорожные почвы	4	164	8	606	272	8	1050
Отложения дренажных оврагов	50	98	16	416	105	20	472
Отложения дорожного коллектора	1	15	15	15	28	28	28
Речные отложения	31	17	nd	85	15	nd	57
Озерные отложения	5	7	3	14	6	3	11
Осадки сточных вод	1	36	36	36	80	80	80
Зола инсенираторов	17	190	91	457	222	127	573
Зола инсенираторов на свалке	24	107	37	571	184	38	357
Осадок от очистки улиц	11	83	28	134	271	32	2040
Осадок от промывки оврага	5	54	25	105	48	29	108

Примечание. N – количество проб, nd – ниже предела обнаружения; 1 – среднее, 2 – минимальное, 3 – максимальное значение.

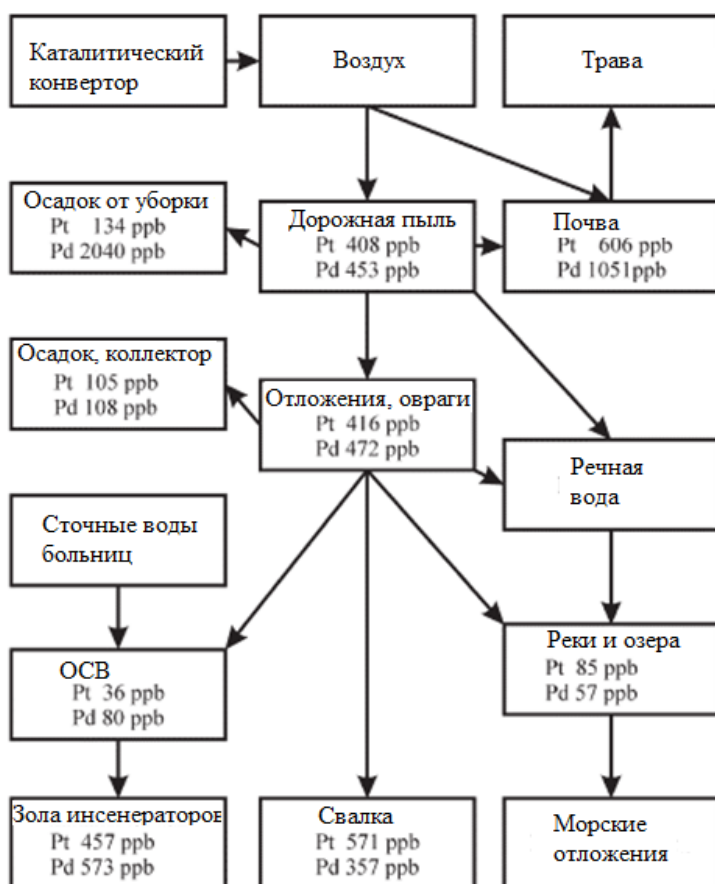


Рис. 11. Схема распределения максимальных концентраций Pt и Pd в районе г. Шеффилда. Дорожная пыль включает и осадок дренажа автомагистрали [313].

Существенным источником поставки МПГ не только в локальные, но и в региональные и в глобальные геохимические потоки являются предприятия по добыче и производству платиноидов. В частности, как отмечалось выше, извлечение платиноидов в обогатительном цикле «Норникеля» составляют примерно 81,5–85,2%, в металлургическом цикле – 91,5–99,8%. Отсюда следует, что в первом случае «теряется» 14,8 – 18,5%, во втором – 0,2 – 8,5% металлов, которые в конечном счете оказываются в различных отходах и стоках, а также поступают в атмо-

сферу. Определенное количество платиноидов может «теряться при добыче руды. Для «Норникеля» такие потери могут составлять для платины до 5–6 т, для палладия – до 20 т, прочих МПГ – до 1 т в год, а для всей мировой МПГ-промышленности они вполне могут быть увеличены почти на порядок. С большой долей условности можно также предположить, что до 10–20% от указанных количеств «теряемых» платиноидов эмитируется в атмосферу в составе промышленных выбросов.

В районе предприятий по добыче и производству МПГ формируются техногенные (аэрогенные) аномалии платиноидов в различных компонентах окружающей среды, прежде всего, в снежном покрове и почвах. Так, например, по данным [294], уровни Pd в снеговой воде (взвешенные формы) близ г. Мончегорска (в зоне влияния крупного центра цветной металлургии, где на момент исследований перерабатывались руды норильских месторождений, содержащие высокие концентрации металлов платиновой группы) изменялись от <1 до 2770 нг/л. По данным [235], в образцах снега, отобранных близ обогатительной фабрики в пос. Заполярный и металлургического комбината в Мончегорске, установлены повышенные концентрации родия, платины и палладия. Во всех случаях концентрации металлов платиновой группы уменьшались с удалением от промышленных объектов и закономерно изменялись в соответствии с преобладающим направлением ветра. В другой работе было изучено распределение палладия и платины на значительной территории Кольского полуострова (188000 км²) [397]. В данном случае было исследовано 598 проб наземного мха и 617 проб органогенного горизонта почв. На момент проведения исследования руда норильских месторождений, содержащая высокие концентрации металлов платиновой группы, перерабатывалась на Мончегорском металлургическом заводе. Металлургический завод в г. Никеле и завод по обжигу руды в г. Заполярном перерабатывали преимущественно местную печенгскую руду с низкими концентрациями МПГ. Показано, что местные плавильные заводы являются важными источниками поставки металлов платиновой группы в окружающую среду, в том числе, и в атмосферу, влияние которых прослеживается на расстояние до 200 км, где концентрации платиноидов достигают фоновых значений. По ориентировочным расчетам авторов цитируемой работы, Мончегорский металлургический завод ежегодно выбрасывает в атмосферу 2,2 т палладия и 0,8 т платины.

Повышенные и даже очень высокие валовые уровни МПГ и их кислоторастворимых форм отмечались в почвах вблизи Череповецкого металлургического комбината (табл. 87). Очевидно, что техногенные аномалии платиноидов в почвах (и других компонентах окружающей среды) могут формироваться и в зонах влияния других металлургических предприятий (особенно крупных), перерабатывающих железные руды, а также в районах разработки их месторождений. В снежном покрове южных районов Амурской области установлены повышенные концентрации родия, поступающего в атмосферу при сжигании ископаемого топлива [163]. Как уже отмечалось выше, глобальная техногенная поставка платины от сжигания угля оценивается в 500 т/год [323].

Таблица 87. Содержания МПГ в почвах зоны воздействия Череповецкого металлургического комбината (ЧМК), мкг/кг [118]

Место	Ru		Rh		Pd		Ir		Pt	
	1*	2*	1	2	1	2	1	2	1	2
Вблизи	4,3	0,114	48,9	0,551	95	11,52	12	0,10	85,6	6,25
Вблизи	≤0,2	≤0,003	4,6	0,006	22	3,43	6	0,08	14,7	0,65
На удалении	≤0,2	≤0,003	0,3	0,007	14	3,20	3	0,07	3,0	0,05

* 1 – валовое содержание, 2 – кислоторастворимые формы.

Поставка МПГ из стационарных (промышленных) катализаторов, применяемых в химической промышленности, зависит от типа последних. Например, потери платины в производстве азотной кислоты оценивались в 0,15 г на 1 т кислоты [416]. Из этого количества 70–85% улавливалось на фильтрах (в золото-палладиевых сборниках), что снижало ее потери до 0,03 г/т азотной кислоты. В 1998 г. в США общие потери платины в форме рассеянного использования и невозстановливаемого скрапа оценивались в 4 и 8,5 т соответственно, что в сумме составляет примерно 11% производства платины в стране [278]. Известно также, что радионуклиды ^{103}Ru и ^{106}Ru выделяются в окружающую среду при ядерных реакциях [150]. Имеются указания, что ^{106}Ru интенсивно накапливается в верхних слоях почв, однако в кислых почвах он становится подвижным и, вероятно, мигрирует вниз по почвенному профилю; ^{106}Ru относительно доступен для растений, но большая часть его накапливается в корнях, поэтому он, судя по всему, слабо включается в пищевую цепь [103].

Как отмечалось выше, в сельскохозяйственных районах источниками поступления МПГ в агроландшафты являются используемые в

качестве агромелиорантов осадки сточных вод. Надо отметить, что, по оценке [236], на середину 1980-х гг. в ОСВ, образующих в мире, ежегодно аккумулировалось 8 т платины и 80 т палладия, т. е. за последние 30–35 лет в этих отходах (с учетом увеличения поставки МПГ на очистные сооружения) накопилось (по меньшей мере) несколько сотен тонн платины и несколько тысяч тонн палладия. Не исключено, что заметная часть их была рассеяна в окружающей среде, в том числе, при сжигании, захоронении и использовании в сельском хозяйстве.

Исследования, выполненные в одном из западных районов Швеции, показали, что в заметных количествах МПГ присутствуют в навозе свиней и молочного скота, в минеральных и особенно в фосфорных удобрениях (табл. 88). Использование навоза и удобрений на значительных по площади сельскохозяйственных угодьях приводит, безусловно, к поступлению МПГ в окружающую среду и их включению в геохимическую миграцию.

Таблица 88. МПГ в навозе и удобрениях, мг/кг [269]

Металл	Навоз	Минеральные удобрения	Фосфорные удобрения	Континентальная кора [443]
Иридий	–	0,001	0,0043	0,00005
Палладий	0,49	0,006*	0,016*	0,0004
Платина	–	0,03	0,02	0,0004
Родий	–	–	0,017*	0,00006
Рутений	–	–	0,008*	0,0001

* Среднее значение неопределенно, многие значения ниже предела обнаружения.

По мнению [381], выбросы автотранспорта способствуют формированию в основном локальных и в редких случаях региональных потоков МПГ. Тем не менее, если исходить из значительной общей протяженности автомобильных дорог в мире (не менее 65 млн. км), их высокой плотности во многих странах мира (особенно в европейских и в США), а также из примерно 1,2 млрд. эксплуатируемых в мире автомобилей, то данный источник воздействия (действующий на протяжении последних 40–45 лет) вполне может рассматриваться в качестве глобального. По самым ориентировочным расчетам, сейчас с автомобильными выхлопами в окружающую среду в мире ежегодно поступает (при пробеге одного автомобиля в 10 тыс. км/год) порядка 1,2 т платины, 0,6 т палладия и 0,8 т родия. Общая эмиссия указанных

металлов за все время использования автокатализаторов, по очень скромным подсчетам, может составлять десятки тонн для каждого из них (для платины – не менее 60 т, палладия и родия – не менее чем по 30 т). вполне можно предположить, что к настоящему времени территории многих стран покрыты сетью узких (в среднем – с учетом полотна дорог – первые десятки метров), но очень протяженных техногенных геохимических аномалий МПГ, в первую очередь, платины, палладия и родия.

Подтверждением активного включения в региональные и глобальные геохимические и биогеохимические потоки «техногенных» платиновых металлов являются следующие факты. Так, исследования распределения платины, палладия и родия в перьях хищных птиц в Швеции, собранных в 1917–1999 гг., свидетельствуют об увеличении концентраций этих металлов в перьях перепелятника и сокола, особенно после 1986 г. [316].

Снежный покров высокогорных (особенно в Альпах) и полярных районов мира характеризуется повышенными концентрациями МПГ (табл. 89).

Таблица 89. МПГ в снеге Альп, Гренландии и Антарктиды, пг/г [224]

Регион	Палладий	Платина	Родий
Альпы	3,6±4,2	0,29±0,62	0,10±0,09
Гренландия	0,93±0,33	0,37±0,18	0,05±0,03
Антарктида	0,54±0,12	0,81±0,36	0,04±0,01

Исследования распределения Ag, Au, Pt, Pd и Rh на различных интервалах глубины 140–метрового снежно-ледяного керна (характеризующего последние два столетия), электромеханически пробуренного на высоте 4250 м во французско-итальянских Альпах, показали следующее [436]. Установленные концентрации варьировались от 0,2 до 12 пг/г для Ag, 0,07–0,35 пг/г для Au, 0,08–0,62 пг/г для Pt, 0,5–10 пг/г для Pd и 0,01–0,39 пг/г для Rh. В слоях керна, датированного XVIII в., не наблюдалось явного увеличения уровней золота и платины. По сравнению с более древним льдом наиболее заметное увеличение концентраций палладия, родия и серебра, установлено для последних десятилетий. Авторы цитируемой работы считают, что источниками указанных металлов (причиной увеличения их концентраций в высокогорном снежно-ледяном покрове Монблана) являются вулканическая деятельность, горнодобывающая и металлургическая промыш-

ленность, мусоросжигающие заводы. По данным [234], если в снегах и льдах Альп, датируемых XVI–XVII вв., концентрации палладия не превышают 1 пг/г, то в слоях, соответствующих 1950–2000 гг., они составляют 4–8 пг/г [234].

Платиноиды (явно техногенного происхождения), обнаруженные в снегах и льдах Гренландии, по мнению [385], однозначно указывает на то, что эти металлы уже стали глобальными поллютантами. В частности, по данным [225], в современных (1995 г.) образцах снега и льда Гренландии уровни платины были примерно в 40 раз выше, чем ее содержания в более древних льдах. Семь столетий назад содержания палладия в льдах Гренландии составляли около 0,01 пг/г. В это время его источником служила пыль, образующаяся при эрозии горных пород и почв, вулканы и т. п. Уровни палладия в снеге Гренландии, датируемого 1969–1975 гг., достигли уже 0,1–0,2 пг/г (т. е. в 10–20 раз выше условного местного фона), с 1975 г. они стали увеличиваться и после 1990 г. находятся в пределах 0,7–1,1 пг/г, т. е. темпы увеличения их содержания составляют примерно 0,03 пг/г в год. По данным [225], направленный рост концентраций МПГ в снежном покрове в Саммите (Центральная Гренландия) отчетливо наблюдается с середины 1990-х гг. Темпы осаждения Pt, Pd и Rh в Гренландии в середине 1990-х гг. оценивались примерно в $0,08 \pm 0,04$, $0,2 \pm 0,1$ и $0,011 \pm 0,005$ мкг/м² в год соответственно [382].

В результате природных процессов выветривания горных пород в геохимическую миграцию, по имеющейся оценке [323], ежегодно вовлекается около одной тонны платины. Дополнительная поставка этого металла в геохимический цикл (порядка нескольких тонн в год) осуществляется гидротермальной активностью (глубоководными морскими и наземными гидротермальными источниками) и космогенными источниками (космическая пыль и метеориты), и также составляют несколько тонн в год (Soyol-Erdene, Nuh, 2012, цит. по [395]).

Одним из важнейших резервуаров платины является мировой океан, в котором ее общее количество (при средней концентрации Pt в морской воде примерно 0,5 нг/кг) оценивается в $6,8 \times 10^7$ т [395]. Порядка тонны платины, по предположению авторов цитируемого обзора, ежегодно удаляется из океанов в результате субдукции. Основным источником поступления платины (в растворенной и взвешенной форме) с материков в океаны является речной сток (Soyol-Erdene, Nuh, 2012, цит. по [395]). Авторы оценили поступление этого

металла в океаны через реки и эстуарии примерно в 4 т/год, а время ее пребывания в океане – от 16 до 45 тыс. лет. Эти данные, по мнению [395], позволяют предположить, что годовой дотехногенный оборот Pt между различными поверхностными геосферами составлял нескольких десятков тонн. Считается, что с момента начала (с 1960-х гг.) широкомасштабного использования Pt в промышленных процессах и в автомобильных каталитических нейтрализаторах тысячи тонн этого металла были добыты и в конечном счете поступили в окружающую среду. По оценке [323], в настоящее время (начало 2000-х гг.) в результате техногенной деятельности рассеивается порядка нескольких сотен тонн платины.

По оценке [323], геохимические циклы металлов платиновой группы являются одними из наиболее «техногенизированными» (рис. 12).

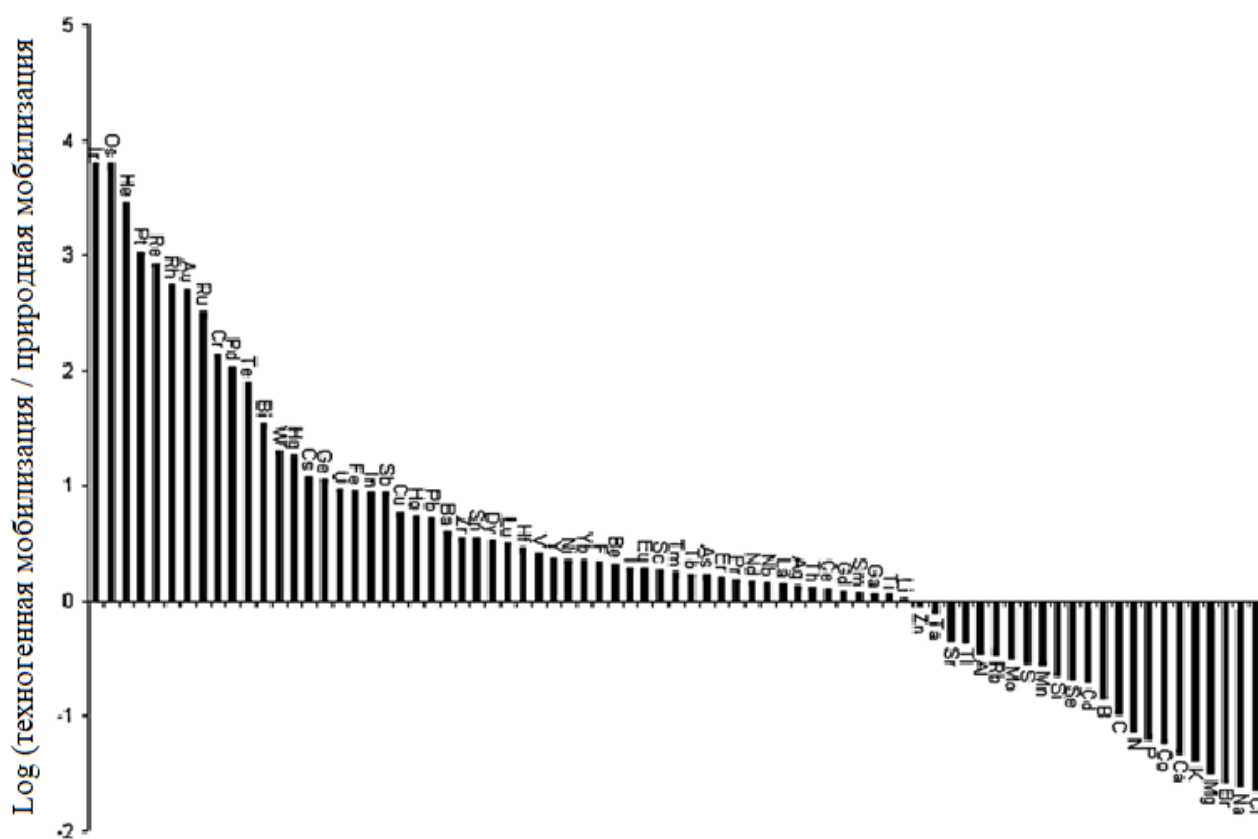


Рис. 12. Сравнение соотношения техногенных и природных потоков мобилизации химических элементов. Человеческая деятельность мобилизует больше каждого элемента в левой части диаграммы; естественные процессы мобилизуют больше каждого элемента в правой части диаграммы [323].

Так, согласно указанным авторам, отношение техногенной мобилизации платины в результате горнодобывающей деятельности, про-

мышленного использования и сжигания угля к естественной мобилизации в результате процессов выветривания превышает 1000. Судя по всему, указанное отношение (причем не только для платины, но для других МПГ) с каждым годом увеличивается. Платиновые металлы характеризуются и чрезвычайно высокой технофильностью (информационный показатель, представляющий собой отношение ежегодной добычи/производства металла в тоннах к его среднему содержанию в земной коре, т. е. к кларку).

Таким образом, в настоящее время в результате техногенной деятельности МПГ, особенно платина и палладий, интенсивно накапливаются в различных компонентах окружающей среды, техногенных образования, материалах и продуктах, нередко формируют площадные интенсивные техногенные аномалии, особенно в снежном покрове и почвах, и активно включаются в локальные, региональные и глобальные геохимические потоки и циклы. Снежный покров и льды высокогорных и полярных районов мира характеризуются повышенными концентрациями МПГ, что однозначно свидетельствует о том, что они являются уже глобальными поллютантами окружающей среды. Современные геохимические потоки и циклы металлов платиновой группы являются одними из наиболее «техногенизированных», а собственно МПГ характеризуются очень высокой технофильностью. Если годовой дотехногенный оборот Pt между различными поверхностными геосферами оценивается в нескольких десятках тонн, то с момента начала (с 1960-х гг.) широкомасштабного использования ее в промышленности были добыты и в конечном счете поступили в окружающую среду тысячи тонн. В настоящее время в результате техногенной деятельности в окружающей среде рассеивается порядка нескольких сотен тонн платины и других платиноидов.

В конечном счете, на что в свое время указал академик В.И. Вернадский, это приводит к обогащению поверхности нашей планеты платиновыми металлами, к их включения в геохимические потоки, к неизбежной геохимической и биогеохимической трансформации и перераспределению между различными компонентами окружающей среды, включая почвы, грунтовые, подземные, озерные, речные и морские воды, наземные и океанические отложения и биоту. К сожалению, имеющихся данных о концентрациях, формах нахождения и особенностях поведения металлов платиновой группы в окружающей среде все еще недостаточно, чтобы надежно оценить значимость и интенсивность их биогенной миграции.

11. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ТОКСИЧНОСТЬ МПГ

Долгое время металлы платиновой группы считались биологические неактивными и токсикологически неопасными. По сведениям [177], их первая токсикологическая систематика была проведена после 1945 г. Было отмечено, что металлы платиновой группы обладают способностью образовывать комплексные соединения, способны связываться с аминокислотами, ДНК и другими макромолекулами. Это, в свою очередь, может приводить к различным изменениям в биологических системах, а структура связей, например, палладия, как и хорошая растворимость его соединений, сказывается на его поведении в организме и интенсивности проявления токсикологического воздействия.

Сведений о естественном содержании, особенностях поступления и обмена металлов платиновой группы в организме человека относительно немного. Основное население обычно испытывает первичную экспозицию к платиновым металлам через зубные сплавы, ювелирные изделия, пищу и эмиссию от автокатализаторов и промышленных предприятий. В диете основного населения Великобритании среднее количество палладия и платины оценивается в 1 мкг/день и 0,2 мкг/день соответственно [268]. Питьевые воды обычно содержат следовые количества платиноидов, поэтому их поступление с водой незначительно. Например, потребление палладия с питьевой водой максимально оценивается в 0,03 мкг на человека в день (при ежедневном употреблении 2 л воды). Следует отметить, что есть сведения о достаточно высоких концентрациях палладия в питьевой воде (например, до 0,3 мкг/л в одном из городов Китая). Поставка палладия от зубных сплавов может составлять 1,5–15 мкг на человека в день (1,5 л слюны в день), с атмосферным воздухом – около 2,2 нг на человека в день (ингаляция 22 м³ воздуха в день). Ограниченные экспериментальные наблюдения показывают, что основными органами накопления палладия и платины являются почки, печень и селезенка, в которых их концентрации выше (особенно в почках), чем в крови [134, 267, 268]. По данным ВОЗ, уровни платины в крови основного населения изменяются от 0,1 до 2,8 мкг/л; в сыворотке крови профессиональных рабочих – от 150 до 440 мкг/л [267]. Уровни палладия в моче основного (взрослого) населения находятся в пределах от 0,006 до < 0,3 мкг/л [268]. Палладий был обнаружен в виде следов в печени людей, в зубах которых имелись палладиевые пломбы [52]. Есть све-

дения о присутствии иридия в мышечной ткани человека ($2 \times 10^{-9}\%$) и в следовых количествах в крови [199]. Сравнительно высокое всасывание рутения из желудочно-кишечного тракта различных видов млекопитающих свидетельствует о том, что этот элемент в небольших количествах может накапливаться в организме человека. Биологическое поведение родия, очевидно, схоже с поведением рутения. Основной путь выведения платины из организма – почки и желудочно-кишечный тракт (при пероральном приеме), причем при однократном введении в желудок общая задержка металла в организме составляет 0,4% [55].

Американские авторы [317, 318] исследовали (в первой половине 1970-х гг.) образцы тканей 10 людей, возрастом от 12 до 75 лет, которые умерли от разных причин в Южной Калифорнии. Все образцы печени, почек, селезенки, легких, мышц и жира содержали платину ниже предела обнаружения (0,2–2,6 мкг/кг сырой массы). В биосубстратах 282 человек из Южной Калифорнии, проживающих около шоссе (г. Лос-Анджелес) или в пустынном районе близ Ланкастера, концентрации платины также были ниже предела обнаружения. В работе [261] исследовались образцы тканей 95 человек (Южная Калифорния) и 2-х человек (Нью-Йорк), не имевших профессионального контакта с платиной или не принимавших платиновые медикаменты. У 42 индивидов платины не обнаружено. Из 1313 исследованных образцов тканей только в 62 образцах (т. е. в 5%) была определена платина, уровни которой изменялись от 0,003 до 1,466 мг/кг сырой массы (среднее 0,16 мг/кг, медиана 0,067 мг/кг). Исследования суточных образцов мочи жителей Италии (выборка 136 человек), проведенные в 1989 г., показали, что уровни палладия были ниже 0,15 мкг/л [351]. По данным [413], в суточных образцах мочи жителей Германии (выборка 14 человек, некурящие) концентрации палладия составляли 0,03–0,2 (среднее 0,11) мкг/л. В работе [440] приводятся данные о содержаниях платины в биопробах 21 взрослого жителя г. Сиднея и 3 человек из незагрязненного района Австралии. Установлено, что средняя концентрация платины не зависела от места проживания людей и составила в крови 0,56 мкг/л, в волосах 3,84 мкг/кг, моче 0,18 мкг/л (или 0,23 мкг на 1 г креатинина), в кале 10,5 мкг/кг. У взрослого мужчины суточное выделение платины с мочой колебалось от 0,76 до 1,07 мкг, с калом – от 0,61 до 0,73 мкг. Определен ее уровень в 25 пищевых продуктах растительного и животного происхождения, причем максимальное количество платины выявлено в печени – 8,11

мкг/кг, минимальное в молоке – 0,13 мкг/кг. Среднесуточное потребление металла взрослым жителем г. Сиднея с пищей оценивается в 1,44 мкг (мужчины – 1,73 мкг, женщины – 1,15 мкг). По данным ВОЗ, в различных образцах мяса были измерены следующие средние концентрации палладия: курица – 0,6 мкг/кг сырой массы, говядина – 0,7, свинина – 0,5, ветчина – 2 мкг/кг [268].

Биологическая роль металлов платиновой группы изучена все еще не достаточно полно. Предполагается, что они наряду с железом и кобальтом принимают участие в транспорте и хранении молекулярного кислорода [55]. Установлено, что ряд комплексных соединений платины и родия обладают противоопухолевым действием. Так, в 1967 г. американским биологом Б. Розенбергом и его сотрудниками при изучении роста *Escherichia coli* в электрическом поле двух «инертных» платиновых электродов в растворе NH_4Cl было обнаружено, что бактерии сильно разрастаются в длину и перестают делиться. Причина этого явления (понятая не сразу) заключалась в переходе некоторого количества платины с электродов в раствор в виде Pt^{2+} и Pt^{4+} с образованием комплексных соединений с аммиаком и ионами хлора. Последующие исследования показали, что за наблюдавшийся Б. Розенбергом эффект отвечает комплекс цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (названный позже цисплатином), образуемый двухвалентной платиной в условиях эксперимента [339]. Обзор доказательств общепринятого сейчас механизма воздействия цисплатина (и сходных по структуре соединений, синтезированных позже) на живые клетки, включающий нарушение репликации клеточной ДНК, выполнен Робертсом и Томсоном [399].

Обнаружение Б. Розенбергом биологической активности соли цис-дихлородиаминоплатина(II) (цис-ДДП) и установление механизма ее взаимодействия с азотистыми основаниями ДНК стимулировали развитие исследований по синтезу координационных соединений платины и платиновых металлов, обладающих антиканцерогенной активностью, созданию высокоэффективных технологий синтеза соединений и лекарственных форм, поиск новых направлений в современной биологии, биохимии, медицине [84]. Дальнейшие исследования цисплатина показали его исключительно высокую способность останавливать рост клеток как прокариот, так и эукариот. Особенно сильным оказалось воздействие цисплатина на клетки опухолей (в опытах – саркомы у мышей), в некоторых случаях длительная терапия цисплатином полностью излечивала у подопытных животных

рак. Цисплатин последовательно прошел все стадии клинических испытаний и в настоящее время является одним из наиболее действенных и широко применяемых препаратов в терапии рака у человека, причем против некоторых опухолей процент излечения (полный лизис опухоли и метастаз) достигает 80% [394]. В наши дни препарат на основе цис-ДДП производится во многих странах под торговыми названиями цисплатин, биоцисплатин, неоплатин, платинол, и без него уже немыслима химиотерапия рака. Среди перспективных препаратов, проходящих клинические испытания, необходимо выделить циклоплатам, синтезированный в ИОНХ им. Н.С. Курнакова, и карбоплатин [84]. Следует отметить, что наряду с высокой противоопухолевой активностью применение препаратов платины сопровождается рядом серьезных побочных явлений, наиболее тяжелыми из которых являются нефро-, орто- и нейротоксичность, миелосупрессия, поражение ЖКТ и др. [398]. Поэтому одним из основных направлений в исследованиях противоопухолевых препаратов сегодня является разработка нетоксичных аналогов цисплатина (который, кстати, при введении мышам помимо лекарственного эффекта может вызывать все выше описанные симптомы вплоть до конвульсий и летального исхода). Некоторые соединения, при совместном с цисплатином введении, существенно снижают токсичность последнего, например, маннит в сочетании с большим потреблением воды вызывает обильный диурез и снижает токсическую нагрузку на почки [161, 399]. Сразу после обнаружения противоопухолевого эффекта цисплатина, многие лаборатории по всему миру предприняли исследования его структурных аналогов. К сожалению, очень немногие из найденных лекарств по терапевтическому индексу (отношение активность/токсичность) превзошли цисплатин. Наиболее важными и используемыми в клинической практике соединениями являются карбоплатин, ДАССР, спироплатин (ТНО-6), РНІС, РУР, циклоплатам, ипроплатин (СНІР, ЈМ-9), оксоплатин. В последние годы проводятся исследования по созданию биоактивных препаратов палладия, который также убивает и замедляет рост раковых клеток, причем не хуже платины. В настоящее время известно порядка 10 соединений палладия, обладающих более высокой, чем, например, цисплатин, противоопухолевой активностью, установленной в эксперименте на животных, и имеющих в 5–10 раз более низкую токсичность, чем соединения платины. Большинство изменений структуры внутренних органов, возникающих под действием палладия, оцениваются как слабо-

поврежденные и носят обратимый характер. Современная биохимия начала активно использовать также соединения рутения – ближайшего аналога железа для выявления биологической роли оксида азота (III). Как теперь стало известно, этот оксид способствует расширению кровеносных сосудов и обеспечивает способность лейкоцитов убивать опухолевые клетки. Считается, что комплексам рутения принадлежит будущее как ингибиторам синтеза оксида азота.

Обычно платина при введении в организм либо никак себя не проявляет, либо вызывает тяжелейшие поражения, в первую очередь почек, печени, нервной и иммунной систем. Сама по себе металлическая платина токсического действия не оказывает, однако, примеси, содержащиеся в платиновой черни (в первую очередь, теллур), ядовиты, и при попадании порошка Pt в желудочно-кишечный тракт возникают некрозы участков его слизистой, зернистая дистрофия гепатоцитов, набухание эпителия извитых канальцев почки, а также общая интоксикация. Смертельные отравления металлической платиной не отмечены. Некоторые платиновые металлы и их комплексные соли обладают потенциальной риском для здоровья людей, являясь причиной астмы, аллергии, ринитов, конъюнктивитов [349, 350]. Хлорплатиниты характеризуются острой нейротоксичностью и являются причиной повреждения сосудов, кардиотоксичности и конвульсий [282]. Соли платины дают общую интоксикацию организма с гибелью подопытных животных в период от трех часов до трех суток после введения препарата. Наиболее ядовиты (при энтеральном введении) $PtCl_6$ (для крыс $LD_{50}=0.8$ мАт/кг), $(NH_4)_2PtCl_6$ ($LD_{50}=0.4$ мАт/кг) и цис- $Pt(NH_3)_2Cl_2$. При ингаляционном отравлении гексахлороплатинатом аммония смертельные концентрации не были достигнуты. Интоксикация сопровождается нарушением углеводного, белкового и холестерина обмена. У человека наблюдаются тошнота, диарея, понижение уровня гемоглобина в крови, разрушение почек. Гексахлороплатинат аммония способен впитываться в кожу, при этом Pt обнаруживается в всех внутренних органах, крови и моче, накопление происходит в селезенке, надпочечниках, почках и половых органах (даже через тридцать дней после ее введения). Введенный беременным крысам гексахлороплатинат калия через некоторое время проникает во все ткани плода. В работе [218] была показана биодоступность платины для крыс. Установлена также сильная связь платины и палладия с металлотioneином в печени и почках грызунов [452, 316]. Известно также, что некоторые вещества (например, кофе-

ин) способны усиливать токсическое действие соединений платины [55].

В общем случае острая токсичность платины зависит от вида ее соединений [267]. Растворимые соединения металла намного более токсичны, нежели нерастворимые (включая металлическую платину). Например, оральная токсичность для крыс (LD_{50}) увеличивалась в следующем ряду: $Na_2[PtCl_6]$ (25-50 мг/кг) > $(NH_4)_2[PtCl_6]$ (195-200 мг/кг) > $PtCl_4$ (240 мг/кг) > $Pt(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (1010 мг/кг) > $PtCl_2$ (> 2000 мг/кг) > PtO_2 (> 8000 мг/кг). Палладий и его соединения характеризуются различной острой токсичностью (от очень низкой до умеренной), характер проявления которой зависит от их растворимости [268]. Некоторые соли палладия могут быть причиной тяжелых кожных и глазных раздражений. Наибольший эффект при воздействии растворимых соединений платины и палладия проявляется в сенсибилизации. Некоторые галогеновые соли этих металлов обладают высоким аллергическим действием для человека. Так, при хроническом контакте с соединениями платиноидов, особенно с их простыми и комплексными солями (например, с хлоридами палладия и платины), у человека может развиваться симптомокомплекс, получивший название платиноза [55]. Он проявляется в заболеваниях дыхательных путей (вазомоторный ринит, фарингит, астмоидный бронхит, бронхиальная астма), кожных покровов (контактный дерматит, экзема, крапивница), поражении глаз (аллергический конъюнктивит, блефарит). Заболевание начинается через несколько недель или месяцев после контакта с соединениями металлов платиновой группы и в дальнейшем обостряется, либо симптомы, временно исчезнувшие, появляются при каждом новом контакте. При легкой форме платиноза все явления быстро проходят после прекращения контакта, а при длительном течении проявляется дополнительная сенсибилизация к другим аллергенам. У страдающих платинозом выявлен дисбаланс адренорецепторной регуляции. При длительной работе с платиной приобретенная аллергия возникает приблизительно в половине случаев.

В производственных условиях комплексные соединения платины при вдыхании в виде пыли или тумана (в дозах 5–70 мг/м³) вызывают синюху, затруднение дыхания, кашель, при длительном воздействии бронхиальную астму [55]. В ряде случаев отмечались аллергические реакции (покраснение и шелушение кожи, высыпания на открытых участках тела). Сходное действие оказывают платинохлористоводо-

родная кислота и гексахлороплатинат аммония. Известны случаи, когда у химиков-аналитиков при действии $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ развивались светобоязнь, насморк, а при длительном воздействии – астма. Любопытно отметить, что по индивидуальной чувствительности к соединениям платины у разных людей наблюдаются существенные отличия, связанные, судя по всему, с некоторыми генетически обусловленными признаками. Так, блондины, как правило более чувствительны (реакцию вызывает концентрация 10^{-8} М) к растворам солей, в то же время малочувствительные к платине люди не реагируют даже на непосредственное нанесение на кожу раствора с концентрацией металла 10^{-2} М.

Считается даже, что платиновые металлы обладают наибольшей сенсibilизирующей активностью по сравнению с другими элементами [242, 243]. Некоторые исследователи полагают, что аллергенный потенциал соединений палладия в настоящее время явно недооценивается [414].

После вдыхания паров осмиевого ангидрида в легких и почках животных могут развиваться дистрофические изменения, а также анемия. Согласно [199], летучий осмий – высокотоксичен, RuO_4 – высокотоксичен, палладий и платина в общем нетоксичны, родий предположительно канцероген, а надежные данные о его токсичности отсутствуют. Комплексы Pt^{2+} токсичны для растений [274]. Есть сведения, что палладий характеризуется слабой фитотоксичностью, но при высоких концентрациях в питательном растворе (1–3 мг/л) у клеток наблюдалось повреждение различных структурных единиц [103]. С увеличением концентрации палладия в растительных тканях наблюдалось также подавление некоторых метаболических процессов. Хелаты платиновых металлов в невысоких концентрациях активны против некоторых бактерий, грибов и вирусов [55]. Указывалось, что низкие концентрации комплексов МПГ в питательных растворах стимулируют рост растений [274, 405]. Сообщалось также, что комплексные соединения платины обладают мутагенным и канцерогенным действием; неорганические комплексы платины оказывали мутагенное воздействие на бактерий [283]. Современное ранжирование 80 металлов по их токсичности показывает, что Pt(II) и Pt(IV) занимают 10-е и 11-е место (подобно Hg(II) и Pb(IV)) [450]. Фитотоксичность хлорида Pt (II) на растения установлена исследованиями еще в 1901 г. (Coupin, 1901, Brenchley, 1934, цит. по [210]).

В работе [398] подчеркивается скудость сведений о кинетике МПГ в растениях, животных, организме человека и особенностях их воздействия на последнего в производственных условиях. Традиционно считается, что основное промышленно-токсикологическое значение имеет аллергенное действие металлов платиновой группы, однако контингенты, подвергающиеся этому профессиональному риску, во всем мире не превышают нескольких тысяч человек. Крайне жесткая регламентация содержания соединений МПГ в воздухе рабочей зоны определяется именно их аллергенностью. Летучие тетроксиды осмия и рутения обладают раздражающим действием. Профессиональный риск платины имеет место на различных производствах, в том числе на рудниках [267]. Однако профессиональное воздействие платины принципиально ограничивается некоторыми галогенными комплексами растворимых платиновых солей при их воздействии через ингаляцию при каждом контакте [400]. Эти соединения образуются в основном при рафинировании платины и производстве катализаторов. Основное профессиональное воздействие палладия (его солей) также связано с его рафинированием и с производством катализаторов [268]. Зубные техники могут испытывать воздействие палладия (пыли) во время обработки и полировки Pd-содержащих сплавов. Отмечалось, что у зубных техников проявляется выраженная тенденция к более высоким концентрациям палладия в моче по сравнению с контрольной группой. Высокими уровнями содержания платины в крови и моче отличаются ювелиры, работающие с драгоценными металлами.

На производстве пыль и аэрозоль МПГ могут поступать в организм ингаляционным путем, через кожу и желудочно-кишечный тракт [55]. Обычно максимальная концентрация их обнаруживается в местах проникновения. Попав в кровь, платиноиды транспортируются во все внутренние органы, но в повышенных количествах задерживаются в селезенке, надпочечниках и половых органах. Основная масса платиноидов при остром воздействии выводится из организма в течение 2 ч – 5 сут., но в кумулирующих органах обнаруживаются и через 30 сут. Пути выведения – моча и ЖКТ. Авторы [350], обследовавшие влияние палладия на рабочих заводов по производству автокатализаторов, установили потенциальное ингаляционное воздействие этого металла (при его уровне в воздухе от 15 до 150 нг/м³), проявляющиеся в аллергическом отклике. Обследование рабочих по рафинированию платины в Юж. Африке показало, что концентрации

Pd в моче рабочих изменялись от <10 до 2538 нг/л [363]. Известны и более высокие уровни этого металла в моче профессиональных рабочих, достигающие 3400 нг/л. Необходимо отметить, что данные по содержанию МПГ в воздухе рабочей зоны ограничены. Есть старые сведения, что концентрации платины в воздухе изменяются от 0,9 до 1700 мкг/м³, но они возможно не достоверны [267]. В современных исследования приводятся данные о концентрациях платины от $<0,05$ мкг/м³ до 0,1 мкг/м³, уровни палладия (среднесменные за 8 час.) составляли от 0,4 до 11,6 мкг/м³. В некоторых странах установлена ПДК растворимых солей платины в воздухе рабочей зоны (2 мкг/м³) [267]. Рекомендованная ПДК для аэрозоля растворимых соединений МПГ в воздухе рабочей зоны производственных помещений, при которой не наблюдается аллергических заболеваний, составляет 0,001 мг/м³ [55]. Воздух рабочих мест некоторых производств отличается высокими уровнями Pd: в Садбери (Онтарио) – 0,29 мкг/м³; в Нью-Джерси (рафинирование Pd и Pt) – от 0,001 до 0,36 мкг/м³; в рабочей зоне зубных техников средние концентрации составляют 3,5 мкг/м³ (наивысшие 9,8 мкг/м³) и 5,5 (наивысшие 15) мкг/м³ [268]. В 2006 г. ВОЗ была предпринята попытка оценить опасные уровни палладия в городском воздухе и о возможной дозе его для человека в условиях города [449]. В частности, что при содержании палладия в воздухе не более 0,1 нг/м³ (нативные концентрации обычно много меньше) его поглощение ингаляционно не превысит 2,2 нг/день (при ингаляции 22 м³ воздуха в день), хотя, судя по всему, реальные дозы поглощения Pd для большей части современного городского населения заметно ниже.

В условиях производства палладий может быть причиной кожных контактовых дерматитов. Контактный дерматит, вызываемый металлическим палладием, для профессиональных условий описан в 1950-х гг. [348]. Для палладия установлены два пути развития контактного дерматита: аллергический (примерно 20% случаев) и раздражающий (примерно 80% случаев) [365]. Аллергические контактные дерматиты обычно проявляются в форме экземы. Если в основе этих дерматитов лежат иммунологические механизмы, то в основе раздражающих дерматитов – неиммунологический механизм. Некоторые соли палладия при контакте также вызывают раздражение. Минимальное раздражающее действие характерно для хлорида палладия [241]. Профессиональные рабочие, испытывающие воздействие солей палладия в химической промышленности, могут испытывать

первичное раздражение кожи и глаз. В литературе описаны такие аллергические реакции, вызываемые палладием, как контактные стоматиты [324], дерматиты кожи рук и тела [331], красные плоские лишай [352] и др. Сообщалось даже об аллергической контактной гранулеме саркоидозного типа [244]. Сенсibilизация может не развиваться при воздействии палладия в элементарной форме, но может формироваться при влиянии различных его соединений [404]. Описана профессиональная астма, вызванная металлическим палладием [251].

Развитие дерматитов может быть обусловлено ятрогенными причинами (включая влияние зубных пломб). Так, с 1973 г. Pd-содержащие сплавы стали применяться в зубном деле, и уже в начале 1980-х гг. появились сообщения об аллергическом влиянии палладия (контактном дерматите), входящего в состав зубных пломб [245, 437]. Например, у 486 больных кожной клиники проводили эпикутантные тесты (ЭКТ) на чистый палладий и его сплавы, используемые при изготовлении зубных протезов [220]. Положительные реакции наблюдали в 17,9% случаев на сульфат никеля, в 8,6% – на сульфат кобальта, в 7,4% – на хлорид палладия и в 4,1% – на бихромат калия. Положительные реакции на хлорид палладия часто коррелировали с реакциями на сульфат никеля. У 18 из 36 больных с положительной реакцией на хлорид палладия проводили повторный ЭКТ, а также тест на слизистой оболочке ротовой полости на хлорид палладия и чистый палладий. Положительную реакцию в ЭКТ на чистый палладий отметили только у 1 больного. Авторы цитируемой работы рекомендуют обязательное проведение аллергических тестов перед вставлением зубных протезов, содержащих палладий.

С конца 1980-х – начала 1990-х гг. в мире, особенно в западных странах, стало фиксироваться увеличение сенсibilизации к палладию (прежде всего, от ювелирных изделий, пирсинга и пр.). Так, в Австрии у больных экземой (случайная выборка) было обнаружено 8,3% сенсibilизации [209]. В Германии имелось 7,4% положительных аппликационных накожных проб на металл [221], в Англии 9% [277], в Турции (у женщин моложе 40 лет) также 9% [211], в Северной Ирландии 2% [430], в Израиле 13% [364].

С недавних пор изучению биологической роли и токсичности палладия (генотоксичности, канцерогенности, клеточной токсичности, аллергенного потенциала и др.) в условиях окружающей среды стало уделяться достаточно пристальное внимание [268, 282, 308, 401, 418, 467]. Выполненные исследования позволяют отметить, что

соединения платины и родия в основном показали более сильную генотоксичность, чем соли палладия. Получена определенная информация по онкогенности палладия. Имеются указания на потенциальную канцерогенность PdCl_2 , но, как подчеркивается в публикациях, надежная интерпретация данных затруднена. Аллергенный потенциал палладия исследуется также в связи с его ятрогенным воздействием, включая влияние зубных пломб. Описаны такие симптомы, как контактный дерматит, стоматит или воспаление слизистой оболочки описаны. Известны многочисленные исследования цитотоксичности PdCl_2 и PdSO_4 [268]. Некоторыми исследователями наблюдалась ингибция палладием ДНК, протеиновых систем, нарушение других клеточных функций. Можно считать, что ион палладия обладает способностью ингибировать ряд клеточных функций.

Общая токсичность палладия и других МПГ исследовалась в тестах с *Photobacterium phosphoreum* [418]. Авторы цитируемой работы провели эксперименты по определению EC_{50} (концентрации, продуцирующей определенные эффекты в 50% тестируемых организмов) растворимых хлоридных соединений платины, палладия и родия. После 30 мин. экспозиции EC_{50} было для платины 130 мкг/л, для палладия 90 мкг/л, 96 мкг/л для родия. Этот уровень был много выше, чем для других металлов, обычно присутствующих в поверхностном стоке с автодорог (например, свинец и медь). Тем не менее в условиях окружающей среды негативное воздействие металлов платиновой группы на микроорганизмы не исключено. Данные, свидетельствующие об острой токсичности различных соединений палладия для мышей, крыс и кроликов, суммированы в [268]. В частности, значения LD_{50} (доза, приводящая к гибели 50% тестируемых животных) изменялись от 3 мг/кг массы тела (PdCl_2 , внутривенно, крыса) до >4900 мг/кг массы тела (PdO , орально, крыса). Имеющиеся сведения показывают, что палладий из всех МПГ обладает наибольшей биодоступностью. Вопросы токсичности этого металла для животных подробно рассматриваются в обзоре, в основу которого положены материалы ВОЗ и более 160 опубликованных работ [348]. Установлена связь между повышенными уровнями палладия в моче и заболеванием щитовидной железы и иммунной системы [297]. Ионы палладия обладают способностью вызывать цитотоксические эффекты [268]. В экспериментах показано, что соли палладия были очень токсичны для водных растений, ракообразных и рыб, показывая $\text{LD}_{50}/\text{EC}_{50}$ ниже 1 мг палладия на 1 л [268].

Платиновые металлы из загрязненных почв способны переходить в растения (*Spinacia oleracea*, *Lepidium sativum*, *Urtica dioica*, *Phacelia tanacetifolia*), увеличиваясь в ряду $Pd > Pt \geq Rh$ [260]. Они также накапливаются в придорожных травах и других растениях, особенно в районах интенсивного автомобильного движения [256], обладают фитотоксичностью, являются (при высоких концентрациях) причиной водного стресса, хлорозов [223, 326, 408]. Эксперименты показали, что наблюдается относительно активное поглощение платины овощными и плодовыми культурами; платина включается в пищевые цепи и вызывает хлороз у растений [368]. Авторы цитируемой работы приводят литературные данные, опубликованные в первой половине 1970-х гг., которые указывают на поглощение платины и палладия овощными культурами, растениями табака и о негативном влиянии металлов на растения. Обращается внимание на то, что палладий (по сравнению с другими платиновыми металлами) более подвижен в окружающей среде и способен достаточно интенсивно поглощаться растениями и животными, что установлено как в лабораторных экспериментах, так и природных условиях [427, 449]. Например, трава, растущая вдоль шоссе А5 в Германии, содержала 2–3 мкг/кг палладия. Показана токсичность платиноидов в среде гидропоники [257]. Следует отметить, что в этих экспериментах часто использовались питательные растворы с очень высокими концентрациями металлов платиновой группы, практически не встречающимися в условиях окружающей среды.

Имеются данные об активном включении металлов платиновой группы в пищевые цепи в условиях окружающей среды. Так, авторами [262, 263] исследовалась биоаккумуляция платиноидов соколом-сапсаном, обитающим в южных районах Швеции. Установлено, что платина более интенсивно накапливалась в его крови, в яйцах, в печени, почках, перьях и экскрементах; палладий – в перьях, печени, крови, яйцах, почках; родий – в крови, печени, почках и яйцах, перьях. В другой работе изучались биодоступность и бионакопление Pt, Pd и Rh и их распределение в организме хищных птиц Швеции [264]. Использовались следующие виды птиц: ястреб-перепелятник (живет в городских и сельских районах вокруг г. Гетеборга), сокол-сапсан (одна группа обитает на севере Швеции, другая группа – на юге Швеции), кречет, а также их добыча – домовый воробей (г. Гетеборг) и белая куропатка. Как уже отмечалось выше, установлен направленный рост концентраций платиноидов в перьях птиц во вре-

менном аспекте – для перепелятника (1939–1996 гг.) и сапсана (1917–1999 гг.) [316]. Наиболее высокие уровни платины (до 10 нг/г) и палладия (до 6 нг/г) обнаружены в перьях воробья, в перьях остальных птиц они были ниже (часто существенно) 1 нг/г [316]. В работе [281] изучалось влияние металлов платиновой группы на мох *Sphagnum* и на крыс 6-недельного возраста. Изучение поглощения платиновых металлов мхами показало существенное уменьшение длины и биомассы растений при увеличении концентраций металлов. Гистологический и патологический анализы животных обнаружили вакуолизацию, эозинофильные включения тел в надпочечную железу, гломерулярные сокращения в почках, увеличение белковой пульпы в селезенке

До недавних пор опасность для человека металлов платиновой группы, поступающих в окружающую среду с выхлопными выбросами автомобилей, оценивалась как ничтожная [398]. Например, в работе [330] рассматривается позиция министерства здравоохранения ФРГ в отношении результатов известного в свое время исследования Х. Нипера (1985 г.) о мнимых рисках для здоровья человека в связи с применением платиновых катализаторов для очистки выхлопных газов автотранспорта. Министерство пришло к выводу, что указанные гипотетические риски могут рассматриваться либо как преувеличенные, либо даже как спекулятивные. Кроме того, указывает министерство, Х. Нипер не удосужился рассмотреть и проанализировать положительное воздействие на человека и окружающую среду названных катализаторов. Отмечалось, что в исследованиях Фраунхофского Института токсикологии и исследования аэрозоля также не выделены аспекты, указывающие на какое-либо вредное воздействие в результате установки платиновых катализаторов. Считается, что поскольку платина не эмитирует из автокатализаторов в виде галогеновых растворимых солей, то ее возможный сенсibilизационный эффект при поступлении во внешнюю среду очень низок [267]. Указывалось также, что большая часть палладия находится в биосфере в виде металла или оксидов металла, которые почти нерастворимы в воде, устойчивы в большинстве реакций (абиотическая деградация, ультрафиолетовая радиация, окисление гидроксильными радикалами) и не улетучиваются в воздух [268]. В то же время предполагается, что 10% платины эмитирует из шариковых катализаторов в потенциально аллергической форме (в аллергических растворимых формах) [268]. Кроме того, палладий обнаружен в золе некоторых растений, что указывает на

то, что он более мобилен в окружающей среде и более биодоступен, нежели платина.

К настоящему времени известны данные, указывающие на то, что повышенные уровни металлов платиновой группы, особенно палладия и платины, обнаруживаются в организме людей (по сравнению с контрольной группой), испытывающих воздействие автомобильных выхлопов, особенно, у рабочих по ремонту дорог. Например, повышенные уровни платины установлены в крови и моче дорожных ремонтников, обслуживающих шоссе в сельских районах, в крови и моче ювелиров и сотрудников Королевского колледжа, которые живут и работают в Лондоне и подвергаются воздействию автомобильных выхлопов (табл. 90–92). Показательно, что свинец в крови представителей всех указанных профессиональных групп людей распределялся достаточно однородно, лишь у ювелиров его концентрации были (очевидно, вполне закономерно) несколько выше (табл. 93).

Таблица 90. Платина в почвах и дорожной пыли, нг/г [275, 276]

Тип дороги	Кол-во проб	Интервал	Среднее
Перекрестки главных дорог	5	11,2–23,7	20,8
Главные дороги	13	7,17–24,3	12,9
Промежуточные дороги	3	0,42–4,92	1,93
Малые дороги	8	0,35–4,26	2,29

Таблица 91. Платина в крови представителей разных профессиональных групп, пмоль/л (мкг/л*) [276]

Профессиональная группа	Кол-во проб	Среднее	Интервал
Ювелиры	7	1263 (0,246)	780–2170 (0,152–0,423)
Дорожные ремонтники	10	744 (0,145)	645–810 (0,126–0,158)
Персонал Королевского колледжа	5	660 (0,129)	590–713 (0,115–0,139)

* $1,95 \times 10^{-4}$ пмоль Pt = мкг Pt.

Таблица 92 Платина в моче представителей разных профессиональных групп, пмоль/ммоль креатинина (мкг/л/креатинина) [276]

Профессиональная группа	Кол-во проб	Среднее	Интервал
Ювелиры	7	272 (0,47)	122–682 (0,21–1,18)
Дорожные ремонтники	10	33,7 (0,058)	13–78 (0,022–0,135)
Персонал Королевского колледжа	5	65,6 (0,113)	28–130 (0,048–0,224)

Таблица 93. Свинец в крови людей, мкг/100 мл [276]

Профессиональная группа	Кол-во проб	Среднее	Интервал
Ювелиры	7	4,03	2,7–8,0
Дорожные ремонтники	10	3,02	2,5–4,0
Персонал Королевского колледжа	5	3,28	1,8–5,0

Безусловно, следует согласиться с авторами [335], которые считают, что люди, живущие или работающие вблизи оживленных автомобильных дорог, тем или иным способом и в той или иной мере контактируют с дорожной пылью и загрязненным воздухом и могут пострадать от негативного воздействия содержащихся в них платиновых металлов, особенно, судя по всему, от негативного влияния палладия.

В любом случае, учитывая существующую и постоянно растущую техногенную нагрузку на биосферу металлами платиновой группы, необходимы дальнейшие исследования их биологической роли и токсичности в нативных условиях окружающей среды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распространенность, особенности концентрирования и поведения в земной коре и различных компонентах окружающей среды металлов платиновой группы, состав и кристаллографические особенности их минералов, изменение и разрушение последних в ходе выветривания, основные типы месторождений (коренных и россыпных) платиноидов и районы и закономерности их расположения весьма интересовали В.И. Вернадского, начиная с 1890-х гг. (с его первых лекций в Московском университете) и практически до конца 1930-х гг. В своих замечательных работах он с максимальной полнотой систематизировал и обобщил доступные на то время данные отечественных и зарубежных авторов и его собственные исследования по минералогии и геохимии платиновых металлов, сведения о месторождениях платиноидов и основных районах их размещения, а также материалы по истории изучения платиновых металлов. В свое время эти работы сыграли важную роль в деле научного изучения платиновых металлов и не потеряли своего значения в наши дни. Не менее выдающейся была роль В.И. Вернадского в организации в нашей стране работ по разностороннему изучению металлов платиновой группы, их минералов, руд и месторождений. В 1915 г. им была разработана первая и достаточно полная программа «изучения руд редких металлов платиновой группы», послужившая в дальнейшем основой для широкого развертывания в России научных и прикладных работ в этом направлении.

В своих фундаментальных трудах академик В.И. Вернадский показал, что человек постепенно втягивает все химические элементы, известные в биосфере, в круг своего влияния, нарушает их естественные геохимические циклы и в существенной мере определяет особенности их поведения в окружающей среде. Он указал на обогащение поверхности нашей планеты платиновыми металлами, являющееся следствием как их непосредственного практического применения, так и при масштабном использовании различных природных, особенно минеральных, ресурсов, а также поставил вопрос о необходимости изучения роли живого вещества в истории платиноидов и их биогенной миграции, прежде всего, геохимической миграции, обусловленной деятельностью человека, т. е. биогенной миграции атомов 3-го рода, или – как еще называл ее Вернадский – технической биогенной миграции химических элементов.

Многочисленные данные, систематизированные и обобщенные в данной книге, однозначно свидетельствует о том, что металлы платиновой группы – с точки зрения их вовлечения в техническую биогенную миграцию – не являются исключением. Отличаясь крайне низкими природными (фоновыми) содержаниями в различных компонентах биосферы и ультрамалыми кларками в земной коре, эти металлы активно, используясь человеком непосредственно или вовлекаясь им (в ходе своей хозяйственной и иной деятельности) в миграцию косвенным образом, даже при незначительной (в абсолютных массах) техногенной поставке в окружающую среду, способны формировать в ней интенсивные геохимические аномалии. Это еще раз подтверждает гениальное положение академика В.И. Вернадского о грандиозной роли живого вещества и человечества как его составной части в истории (миграции) всех известных химических элементов в современной биосфере.

Действительно, в последние 30–35 лет платиновые металлы, особенно палладий, платина и родий, стали типичными поллютантами во многих техногенных ландшафтах, где они, поступая от техногенных источников, свойственных многим районам, интенсивно концентрируются в различных компонентах окружающей среды, техногенных образованиях, материалах и продуктах (часто до уровней содержания, которые в десятки-сотни-тысячи раз превышают их фоновые и глобальные параметры распределения), формируют протяженные линейные и обширные площадные техногенные геохимические аномалии, активно включаются не только в локальные, но и в региональные и глобальные геохимические потоки. Это обусловлено наличием довольно большого количества разнообразных техногенных источников поступления платиноидов в окружающую среду (выбросы автомобильного транспорта, сжигание и переработка ископаемого топлива, прежде всего, угля и нефти, добыча и переработка бокситов, фосфоритов, некоторых железных и марганцевых руд, руд цветных металлов, золото-серебряных руд, производство минеральных и особенно фосфорных удобрений, некоторые металлообрабатывающие и химические процессы, добыча и переработка МПГ-содержащих руд, производство и аффинаж платиновых металлов, переработка МПГ-содержащих отходов, ювелирная промышленность, стоматологические поликлиники и зубные пломбы, содержащие платиноиды, сточных воды и отходы животноводства и др.). На сельскохозяйственных территориях существенным источником поступления металлов пла-

тиновой группы в окружающую среду являются осадки городских сточных вод (и некоторые другие отходы), используемые в качестве удобрений и агроулучшителей.

К настоящему времени территории многих стран покрыты своеобразной сетью узких, но очень протяженных техногенных геохимических аномалий (нередко в разных компонентах окружающей среды) платины, палладия и родия, формирование которых обусловлено влиянием автомобильных выхлопов. Современный снежно-ледовый покров высокогорных и полярных районов мира характеризуется существенно повышенными содержаниями платиновых металлов, что однозначно свидетельствует о том, что они уже являются глобальными поллютантами окружающей среды. Для различных регионов мира характерно направленное (во времени) увеличение концентраций платиноидов в окружающей среде, что фиксируется при изучении колонок донных отложений водоемов и кернов вековых снегов и льдов, а также при исследовании разных по времени отбора образцов осадков городских сточных вод и биологических материалов (например, перьев птиц). Металлы платиновой группы обладают относительно высокой способностью к биоконцентрированию, т. е. способны включаться в биогеохимические циклы и пищевые цепи, а также оказывать на живые организмы негативное влияние. Факторы их биоконцентрирования достаточно высоки. Люди, живущие или работающие вблизи оживленных автомобильных дорог и некоторых промышленных предприятий, могут испытывать негативное воздействие платиновых металлов. Есть сведения, что в техногенных условиях – по сравнению с природными – металлы платиновой группы отличаются заметно более высокой миграционной (геохимической) подвижностью, что увеличивает их доступность для живых организмов.

Современные геохимические потоки и циклы металлов платиновой группы являются одними из наиболее «техногенизированных», а собственно платиновые металлы характеризуются очень высокой технофильностью. В частности, если годовой дотехногенный оборот платины между различными поверхностными геосферами оценивается в нескольких десятках тонн, то с момента начала (с 1960-х гг.) широкомасштабного использования ее в промышленности были добыты и в конечном счете поступили в окружающую среду тысячи тонн этого металла. Сейчас в результате техногенной деятельности в окружающей среде ежегодно рассеивается порядка нескольких сотен тонн платины и других платиноидов, т. е. в современном геохимическом

круговороте их в поверхностных средах уже преобладает техногенная составляющая.

Безусловно, учитывая существующую и постоянно растущую техногенную нагрузку на биосферу МПГ, необходимы дальнейшие, особенно в нашей стране, исследования их поступления, распределения, перераспределения, форм миграции и нахождения, биологической роли и токсичности в нативных условиях окружающей среды, что позволит еще более адекватно оценить геохимическую интенсивность и экологическую значимость их биогенной миграции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автокатализаторы и драгоценные металлы // <http://www.autocatalizator.ru/info5.htm>.
2. *Актуганова К.В.* Источники погрешностей при электротермическом атомно-абсорбционном определении платиновых металлов во вторичном и техногенном сырье: Автореф. дис.... канд. техн. наук. – М., 2006. – 26 с.
3. *Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А., Дальнова О.А. и др.* Современное состояние и проблемы аналитического контроля отработанных автомобильных катализаторов (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2017, т. 83, № 11, с. 5–14.
4. *Арсентьев А.В.* Поиски и разведки золота и платины. – М.-Л.: Всесоюзное изд-во цветной и золото-платиновой промышленности, 1932. – 174 с.
5. *Баранников А. Г., Осовецкий Б. М.* Платиновые и платиносодержащие россыпи Урала, критерий и признаки их пространственной связи с первоисточниками // Изв. Уральского государственного горного ун-та, 2014, № 3, с. 13–39.
6. *Барелко В., Быкова Н.* Перспективы оптимизации российского рынка палладия на основе поиска и технологического освоения новых катализаторов // Платиновые металлы и водородная энергетика. Док-ты и мат-лы Междунар. симп. «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ», Москва, МИРЭА, 2 ноября 2004 года. – М., 2004, с. 216–249.
7. *Бетехтин А.Г.* О некоторых особенностях уральских коренных платиновых руд // Горный журнал, 1930, № 1, с. 152–161.
8. *Бетехтин А.Г.* Платина и другие минералы платиновой группы. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1935. – 148 с.
9. *Берг Г.* _Геохимия месторождений полезных ископаемых: Пер. с нем. М.-Л.-Новосибирск: ОНТИ НКТП СССР. Горно-геол.-нефт. изд-во, 1933. – 352 с.
10. *Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н. и др.* Химическое конструирование бинарных ТWC-катализаторов для конверсии NO_x, CO и углеводородов // Химия в интересах устойчивого развития, 2005, т. 12, с. 737–742.
11. *Боярко Г.* Платиноиды: катализатор роста // Металлы Евразии, 2002, № 5, с. 46–49.
12. *Боярко Г.* Изменение цен – процесс естественный // Эквивалент, 2003, № 1, с. 42-44.
13. *Боярко Г.Ю.* Рынок платиноидов и перспективы его развития // Платина России. Проблемы развития, оценки, воспроизводства и комплексного использования минерально-сырьевой базы платиновых металлов. Т. V. – М.: ООО «Геоинформмарк», 2004, с. 64–76.
14. *Булгаков С.Н.* Сочинения в 2 т.: Т. 1. – М.: Наука, 1993. – 603 с.
15. *Буслаева Т. М.* Платиновые металлы и их роль в современном обществе // Соревновательный образовательный журнал, 1999, № 11, с. 45–49.
16. *Буслаева Т., Дробот Д., Шуталев А., Флид В.* Технология молекулярного распознавания в аффинаже платиновых металлов // Платиновые металлы и водородная энергетика. Док-ты и мат-лы Междунар. симп. «Водородная энер-

гетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ», Москва, МИРЭА, 2 ноября 2004 года. – М., 2004, с. 161–168.

17. *Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г. и др.* Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов. – Минск: Университетское, 1990. – 279 с.

18. *Буслаева Т.М., Фесик Е.В., Кхан Н.А.* Рутений: прошлое и настоящее // Тонкие химические технологии, 2019, т. 14, № 6, с. 22–30.

19. *Быховский Л.З., Спорыхин Л.В.* Россыпные месторождения в сырьевой базе и добыче полезных ископаемых // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление, 2013, № 6, с. 6–17.

20. *Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. и др.* Комплексообразование как причина концентрирования платиновых металлов углеродистым веществом пород и потеря этих металлов в аналитических операциях // Геология и генезис месторождений платиновых металлов. – М.: Наука, 1994, с. 277–286.

21. *Венецкий С.И.* Рассказы о металлах. – М.: Metallurgy, 1985. – 240 с.

22. *Вернадский В.И.* Лекции описательной минералогии. – М., 1899. – 288 с.

23. *Вернадский В.И.* Опыт описательной минералогии. Т. 1. Самородные элементы. Вып. 1. – СПб., 1908. – 176 с.

24. *Вернадский В.И.* Опыт описательной минералогии. Т. 1. Самородные элементы. Вып. 2. – СПб., 1909. – с. 177–336.

25. *Вернадский В.И.* Минералогия. 3-е изд. Вып. 1. – М., 1910. – 344 с.

26. *Вернадский В.И.* Об использовании химических элементов в России (Доклад в Петроградском обществе естествоиспытателей в 1915 г.) // Русская мысль, 1916, № 1, с. 73–88.

27. *Вернадский В.И.* Срочные задачи изучения руд редких металлов платиновой группы // Отчеты о деятельности Комиссии по изучению естественных производительных сил России, 1916, № 5, с. 88–97.

28. *Вернадский В.И.* О государственной сети исследовательских институтов // Отчеты о деятельности Комиссии по изучению естественных производительных сил России, 1917, № 8, с. 156–161.

29. *Вернадский В.И.* Записка об изучении живого вещества с геохимической точки зрения // Известия РАН, сер. 6, 1921, т. 15, № 1-18, с. 120–123.

30. *Вернадский В.И.* Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры. – Пг.: Время, 1922. – 48 с.

31. *Вернадский В.И.* Живое вещество в химии моря. – Пг.: Научн. хим.-техн. изд-во, 1923. – 36 с.

32. *Вернадский В.И.* О размножении организмов и его значении в строении биосферы // Известия АН СССР, 1926, т. 20, № 9, с. 697–726, № 12, с. 1053–1060.

33. *Вернадский В.И.* Биосфера. – Л.: Научн. хим.-техн. изд-во, 1926. – 146 с.

34. *Вернадский В.И.* История минералов земной коры. Т. 1. Вып. 2. – Пг.: НХТИ, 1927. – с. 209–376.

35. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии. – М.-Л.: Гос. изд-во, 1927. – 368 с.

36. *Вернадский В.И.* Эволюция видов и живое вещество // Природа, 1928, № 3, стлб. 227–250.

37. *Вернадский В.И.* О некоторых основных проблемах биогеохимии // Известия АН СССР. ОМОН, сер. геол., 1938, 18, № 1, с. 19–34.
38. *Вернадский В.И.* Биогеохимические очерки. 1922–1932. – М.-Л.: Изд-во АН СССР. – 1940. – 250 с.
39. *Вернадский В.И.* Несколько слов о ноосфере // Успехи современной биологии, 1944, 18, вып. 2, с. 113–120.
40. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. Т. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 696 с.
41. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. Т. 5. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 422 с.
42. *Вернадский В.И.* Живое вещество. – М.: Наука, 1978. – 358 с.
43. *Вернадский В.И.* Проблемы биогеохимии. – М.: Наука, 1980. – 320 с.
44. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. – М.: Наука, 1987. – 339 с.
45. *Вернадский В.И.* Труды по истории науки в России. – М.: Наука, 1988. – 467 с.
46. *Вернадский В.И.* Философские мысли натуралиста. – М.: Наука, 1988. – 520 с.
47. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии [Введение в геохимию]. Лекции, прочитанные в Академии наук в Петрограде в 1921 г. // Труды по геохимии. – М.: Наука, 1994, с. 7–158.
48. *Вернадский В.И.* Дневники, 1935–1941: в 2 кн. Кн. 2: 1939–1941. – М.: Наука, 2008. – 295 с.
49. *Вернадский В.И.* Письма Н.Е. Вернадской. 1909–1940. – М.: Наука, 2007. – 299 с.
50. *Вернадский В.И.* Человечество как часть живой материи и его значение в геохимии // Бюллетень Комиссии по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского, 2019, № 23, с. 29–33 (публикация и примечания Е.П. Янина).
51. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 555–571.
52. *Войнар А.И.* Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. – М.: Высшая школа, 1960. – 544 с.
53. *Володько В.В., Кисель Л.Ф., Коляго А.Е. и др.* Пробирно-спектральный метод определения металлов платиновой группы во вторичном сырье в практике деятельности УП «Унидрагмет БГУ» // Вестник БГУ. Серия 2: Химия. Биология. География, 2013, № 1, с. 33–37.
54. Воспоминания об ученых Института геологии и геохимии. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2012. – 231 с.
55. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп: Справ. изд. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
56. *Высоцкий Н.К.* Месторождения платины Исковского и Нижне-Тагильского районов на Урале. Вып. I. Текст // Труды Геологического комитета. Новая серия, 1913, вып. 62, с. VI+696 с.

57. *Высоцкий Н.К.* Месторождения платины Исовского и Нижне-Тагильского районов на Урале. Вып. II. Таблицы // Труды Геологического комитета. Новая серия, 1913, вып. 62, 58 с.
58. *Высоцкий Н.К.* О коренных месторождениях платины на Урале и в Сибири // Известия Геологического комитета, 1923, т. 42, № 1, с. 15–21.
59. *Высоцкий Н.К.* Платина и районы её добычи. Ч. 1. Платина в промышленности и торговле. Естественные производительные силы России. Т. IV. Полезные ископаемые. Вып. 11. – Пг., 1923. – 108 с.
60. *Высоцкий Н.К.* Платина и районы её добычи. Ч. 2–3. Минералы и руды платины. Геологическая характеристика месторождений платины. Естественные производительные силы России. Т. IV. Полезные ископаемые. Вып. 11. – Пг., 1923. – С. 109–344.
61. *Высоцкий Н.К.* Платина и районы её добычи. Ч. 4. Обзор районов добычи платины на Урале. Естественные производительные силы России. Т. IV. Полезные ископаемые. Вып. 11. – Л., 1925. – С. 345–692.
62. *Высоцкий Н.К.* Платина и районы её добычи. Ч. 5: Обзор месторождений платины вне Урала. – Л.: Изд-во АН СССР, 1933. – 240 с.
63. *Генкин А.Д.* Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. – М.: Наука, 1968. – 106 с.
64. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др.* Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972. – 613 с.
65. «ГИРЕДМЕТ» – Надежные попутчики // <http://www.giredmet.ru/26.08.04-3.html>.
66. Годовой отчет ОАО «РАО «Норильский никель» за 2006 год // <http://www.nornik.ru>.
67. Годовой отчет за 2019 год. ПАО «ГМК «Норильский никель». – 373 с. // <https://www.nornickel.ru>.
68. *Голосман Е.З., Саломатин Г.И., Смирнова Т.Н. и др.* Применение содержащих Ni, Cu, Zn, Mn катализаторов на основе алюмокальциевых цементов для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания // Химия в интересах устойчивого развития, 2005, т. 13, с. 843–845.
69. *Горев Д.* ГМК «Норильский никель» – выше, быстрее, сильнее... // <http://www.finam.ru>.
70. *Гурская Л.И., Смелова Л.В., Колбанцев Л.В. и др.* Платиноиды хромитовых массивов Полярного Урала. – СПб.: Изд-во СПб картфабрики ВСЕ-ГЕИ, 2004. – 306 с. + 16 вкл.
71. *Гурская Л.И., Снежко О.Н., Васильев С.П., Молчанов А.В.* Техногенные месторождения платиновых металлов – новый источник ценного промышленного сырья // Региональная геология и металлогения, 2016, № 66, с. 80–89.
72. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2019 году». – М.: МПР РФ, 2020. – 494 с.
73. *Губин С.П.* Химия кластеров. – М.: Наука, 1987. – 263 с.

74. *Гурская Л.И., Додин Д.А.* Минеральные ресурсы платиновых металлов России: перспективы расширения // Региональная геология и металлогения, 2015, № 64, с. 84–92.

75. *Гусев А.И., Кукоева М.А.* Платина и платиноиды в офиолитах Салаира, Алтая и Горной Шории // Успехи современного естествознания, 2011, № 11, с. 20–23.

76. *Десятых Е.А., Десятых Т.О., Швыдкий В.С.* Извлечение драгоценных металлов из катализаторов в плазменных печах периодического действия // Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве. Сб. докл. VI Всерос. научн.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных (ТИМ'2017) с междунар. участием. – Екатеринбург, 2017, с. 32–35.

77. *Додин Д.А.* Мировой минерально-сырьевой потенциал платиновых минералов // Платина России. Проблемы развития, оценки, воспроизводства и комплексного использования минерально-сырьевой базы платиновых металлов. Т. V. – М.: ООО «Геоинформмарк», 2004, с. 38–63.

78. *Додин Д.А., Додина Т.С., Чернышов Н.М. и др.* Программа «Платина России»: результаты и основные направления работ // Разведка и охрана недр, 2005, № 6, с. 80–86.

79. *Додин Д.А., Додина Т.С., Золоев К.К. и др.* Платина России: состояние и перспективы // Литосфера, 2010, № 1, с. 3–36.

80. *Додин Д.А., Коробейников А.Ф.* Особенности размещения и генезиса крупных и уникальных месторождений платиновых металлов России // Крупные и уникальные месторождения редких и благородных металлов: 1-й Междунар. симп., С.-Петербург, 8–11 окт., 1996: Сб. науч. статей. – СПб., 1998, с. 193–209.

81. *Додин Д.А., Чернышов Н.М., Полферов Д.В., Тарновецкий Л.Л.* Платинотетральные месторождения мира. Т. 1. Кн. 1: Платинотетральные малосульфидные месторождения в ритмично расслоенных комплексах. – М.: Геоинформмарк, 1994. – 279 с.

82. *Додин Д.А., Чернышов Н.М., Якуевич Б.А. и др.* Состояние и проблемы развития минерально-сырьевой базы платиновых металлов // Платина России. – М.: Геоинформмарк, 1995, с. 7–48.

83. *Доменнов В.А.* Уралплатина в 1922 г. – Екатеринбург: Издание Уралплатины, 1922. – 21 с.

84. *Дробот Д.В., Буслаева Т.М.* Редкие и платиновые металлы в XX–XXI вв. // Российский химический журнал, 2001, № 2, с. 46–55.

85. *Ермаков А.В., Набойченко С.С.* Иридий: производство, потребление, перспективы // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия, 2012, № 4, с. 20–30.

86. *Житенко Л.П., Киселева И.Н., Хомутова Е.Г.* Методы исследования техногенного загрязнения окружающей среды металлами платиновой группы (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015, т. 81, № 3, с. 5–11.

87. *Заварицкий А.Н.* Коренные месторождения платины на Урале. – Л.: Издание Геологического комитета, 1927. – 56 с.

88. *Зайков В.В., Таиров А.Д., Зайкова Е.В.* Геоархеология благородных металлов Центральной Евразии // Геоархеология и археологическая минералогия, 2015, т. 2, с. 5–14.
89. *Зайцев С.П., Дубровин К.Э.* Производство драгоценных металлов // Энциклопедия технологий. Эволюция и сравнительный анализ ресурсной эффективности промышленных технологий. – М.-СПб.: Центр экологической промышленной политики, 2019, с. 305–345.
90. *Захарова Е.М.* Минералогия россыпей. – М.: Недра, 1994. – 271 с.
92. *Звягинцев О.Е.* Советская платина. – М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство, 1931. – 56 с.
92. *Звягинцев О.Е.* Геохимия платины. – Ленинград: ОНТИ – ХИМТЕОРЕТ, 1936. – 96 с.
93. *Звягинцев О., Лебединский В.* Значение металлов платиновой группы и их изучение в СССР // Природа, 1925, № 7–9, стлб. 133–144.
94. *Звягинцев О.Е., Соловьев Ю.И., Старосельский П.И.* Лев Александрович Чугаев. – М.: Наука, 1965. – 198 с.
95. *Зыбин О.* Аффинаж // http://www.dfa.ru/win/ass/w_lab11.htm.
96. Европейское агентство по окружающей среде, 2010. Окружающая среда Европы: состояние и перспективы – 2010. Обобщающий доклад. Копенгаген. – 222 с.
97. *Иванов В.К.* Из истории Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук (Доклад на научной сессии Научного совета РАН по химической технологии, 24 мая 2019 г.) // http://www.igic.ras.ru/docs/History_Institute/doklad_v.k._ivanova_24.05.19.pdf.
98. *Иванов О.К.* А.Г. Бетехтин – классический исследователь платиновых месторождений Урала XIX столетия // Уральская минералогическая школа, 2017, № 23, с. 7–11.
99. *Иващенко В.И., Голубев А.И.* Золото и платина Карелии: формационно-генетические типы оруденения и перспективы. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 369 с.:
100. Из устава Института для изучения платины и других благородных металлов (1 апреля 1918 г.) // Организация науки в первые годы Советской власти (1917–1925). Сб. документов. – Л.: Наука, 1968, с. 139–140.
101. Информационно-аналитический обзор «Состояние и перспективы мирового и внутреннего рынков цветных, редких и благородных металлов». Вып. 21. Золото, серебро, металлы платиновой группы. – М.: ИАЦ ООО «ИНФО-МЕТГЕО», 2002. – 68 с.
102. История рынка платиноидов // <http://www.russmet.chat.ru/color/plat.html>.
103. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
104. *Каменев В., Хрипач Н., Лежнев Л.* Транспортная водородная энергетика и применение материалов платиновой группы на автомобилях // Платиновые металлы и водородная энергетика. Док-ты и мат-лы Междунар. симп. «Во-

дородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ», Москва, МИРЭА, 2 ноября 2004 года. – М., 2004, с. 152–156.

105. *Карпинский А. Н.К. Высоцкий* // Природа, 1933, № 2, с. 75–76.

106. *Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Васильев М.В.* Разработка стандартных образцов вторичного сырья в виде отработанных катализаторов, содержащих благородные металлы // Заводская лаборатория, 2003, № 4, с. 62–64.

107. *Кириченко А.С.* Актуальные проблемы рециклинга автомобильных катализаторов // Современные проблемы науки и образования, 2013, № 3, с.43.

108. *Кольцов А.В.* Ленинский план научно-технических работ и Академия наук (Из фондов Архива АН СССР) // Вестник АН СССР, 1968, № 4, с. 67–74.

109. *Кольцов А.В.* Деятельность комиссии по изучению естественных производительных сил России: 1914–1918 гг. // Вопросы истории естествознания и техники, 1999, № 2, с. 128–139.

110. *Кочнев-Первухов В.И., Заскинд Е.С., О.М.Конкина О.М. и др.* Минеральное сырье. Металлы платиновой группы. Справочник. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. – 58 с.

111. *Кравцова Р.Г., Таусон В.Л., Никитенко Е.М.* Формы нахождения золота, платины и палладия в арсенопиритах золоторудного месторождения Наталкинское (Северо-Восток России) // Геохимия, 2015, № 11, с. 991–999.

112. *Кривенко А.П., Глотов А.И., Толстых Н.Д.* Состав платиновых минералов и вопросы платиноносности Алтае-Саянской складчатой области. – Новосибирск: Институт геологии и геофизики СО АН СССР, 1990. – 27 с.

113. *Кривцов А.Н.* Месторождения платиноидов: (Геология, генезис, закономерности размещения) // Итоги науки и техники. Рудные месторождения. Т. 18. – М.: ВИНТИ, 1988. – 132 с.

114. *Крижанич Ю.* Политика. – М.: Наука, 1965. – 735 с.

115. *Кубракова И.В., Никулин А.В., Кощеева И.Я., Тютюнник О.А.* Платиновые металлы в окружающей среде: содержание, определение, поведение в природных системах // Химия в интересах устойчивого развития, 2012, т. 20, № 6, с. 645–656.

116. *Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Кощеева И.Я. и др.* Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах // Геохимия, 2017, № 1, с. 68–85.

117. *Кузин А.А.* История открытия рудных месторождений в России до середины XIX в. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 360 с.

118. *Ладонин Д.В.* Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах: Автореф. дис. ... доктора биол. наук. – М., 2016. – 42 с.

119. *Лазарева Е.В.* Исторические роли иностранного капитала в уральской платиновой промышленности в конце XIX – начале XX вв. // Восьмые Татищевские чтения: мат-лы региональной научн. конф. (Екатеринбург, 27–28 мая 2010 года). – Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2010, с. 431–435.

120. *Лазаренков В.Г., Марченко А.Г. Таловина И.В.* Геохимия платиновых элементов. – СПб.: Санкт-Петербургский горный институт, 1996. – 93 с.

121. *Лазутин А.А.* Управление финансовыми рисками на рынке платины // <http://www.riskman.ru>.
122. *Левинсон-Лессинг Ф.Ю.* Платина. – Пг.: КЕПС, 1922. – 20 с.
123. *Ливингстон С.* Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. – М.: Мир, 1978. – 366 с.
124. *Линденер Б.А.* Природные богатства СССР и их изучение Академией наук // *Природа*, 1925, № 7–9, стлб. 229–238.
125. *Литвин А.* Норильский никель: покупая золото // <http://www.zerich.ru>.
126. *Лозе Ж., Матье К.* Толковый словарь по почвоведению: Пер. с франц. – М.: Мир, 1998. – 398 с.
127. *Мазеин Д.В., Смирнов А.А.* Золото и платина в черносланцевых толщах Пермского края // *Металлогения древних и современных океанов–2010*. – Миасс: ИМин УрО РАН, 2010, с. 181–184.
128. *Макаров В.* благородные металлы в биосфере Якутска // *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России. Мат-лы X Всерос. научн.-практ. конф. с междунар. участием*. – Якутск, 2020, с. 494–498.
129. *Менделеев Д.И.* Границ познанию предвидеть невозможно. – М.: Сов. Россия, 1991. – 589 с.
130. *Металлургия благородных металлов* / Под ред. Л.В. Чугаева. – М.: Metallurgy, 1987. – 432 с.
131. *Минералы благородных металлов: Справочник*. – М.: Недра, 1986. – 272 с.
132. *Минеральные ресурсы мира на 1.01.2001 года. Стат. справ. (издание официальное)*. – М.: ИАЦ «Минерал», 2002. – 475 с.
133. *Моисеенко В.Г., Степанов В.А., Эйриш Л.В., Мельников А.В.* Платиноносность Дальнего Востока. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 176 с.
134. *Москалев Ю.И.* Минеральный обмен. – М.: Медицина, 1985. – 288 с.
135. *Мочалов И.И.* Владимир Иванович Вернадский. 1863–1945. – М: Наука, 1982. – 488 с.
136. Национальный статистический комитет Республики Беларусь: <http://www.belstat.gov.by>.
137. *Никулова Н.Ю., Филиппов В.Н., Шуйский А.С., Макеев Б.А.* Самородная платина в хондрите // *Вестник Пермского университета. Геология*, 2020, т. 19, № 1, с. 38–43.
138. *Новиков А., Шевченко И., Антонов А. и др.* Электрохимическая технология извлечения платиноидов из автомобильных катализаторов // *Платиновые металлы и водородная энергетика. Док-ты и мат-лы Междунар. симп. «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ»*, Москва, МИРЭА, 2 ноября 2004 года. – М., 2004, с. 157–160.
139. *Новости – Сырье со свалки* // <http://www.recyclers.ru/news+print.storyid+316.htm>.
140. *Объяснительная записка к законопроекту об учреждении Института для изучения платины и других благородных металлов (1 апреля 1918 г.)* // *Организация науки в первые годы Советской власти (1917–1925). Сб. документов*. – Л.: Наука, 1968, с. 136–139.

141. *Округин А.В.* Платиноносные месторождения Якутии // Ювелирные известия, 2005, № 1 // <http://www.jewelleryrussia.ru>.
142. *Окружающая среда: энциклопедический словарь-справочник: Пер. с нем.* – М.: Прогресс, 1993. – 640 с.
143. *Онищенко П.В., Лобанов В.Г.* Сорбционно-химический метод утилизации отработанных растворов аффинажного производства // Экологические проблемы промышленных регионов. Мат-лы 7 Всерос. науч.-практ. конф. Екатеринбург, 2006. – Екатеринбург: АМБ, 2006, с. 173.
144. Организация науки в первые годы Советской власти (1917–1925). Сб. документов. – Л.: Наука, 1968. – 419 с.
145. Организации объединённых наций по промышленному развитию (ЮНИДО) http://economy.gov.ru/rninc/activity/sections/foreignEconomicActivity/economic_organization/russiaun/unido.
146. *Орлов А.* Новые области промышленного использования палладия // Платиновые металлы и водородная энергетика. Док-ты и мат-лы Междунар. симп. «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ», Москва, МИРЭА, 2 ноября 2004 года. – М., 2004, с. 210-215.
147. Отчет о деятельности Комиссии по изучению естественных производительных сил России за 1916 год. – Пг., 1917. – 52 с.
148. Отчет о деятельности Комиссии по изучению естественных производительных сил России за 1917 год. – Пг., 1918. – 62 с.
149. Отчет о деятельности Комиссии по изучению естественных производительных сил России за 1918 год. – Пг., 1919. – 104 с.
150. *Павлоцкая Ф.И.* Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. – М.: Атомиздат, 1974. – 215 с.
151. *Пармон В., Бухтияров В.* (Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН) На старте катализаторы нового поколения // Инженерная газета, 2007, № 29–30.
152. *Перельман А.И.* Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
153. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. – М.: Астрель, 2000, 1999. – 768 с.
154. *Петренко Д.Б.* Элементы группы платины в окружающей среде и их экологическая опасность // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки», 2011, № 5, с. 49–53.
155. *Пильников Б.* Всемирный конгресс по металлам платиновой группы // <http://www.explan.ru/adeks/magazin/031901/02-11.htm>.
156. Письма В.И. Вернадского А.Е. Ферсману. – М.: Наука. 1985. – 272 с.
157. Платиновые металлы и водородная энергетика. Док-ты и мат-лы Междунар. симп. «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ», Москва, МИРЭА, 2 ноября 2004 года. – М., 2004. – 259 с.
158. *Плюснина Л.П., Ханчук А.И., Гончаров В.И. и др.* Золото, платина и палладий в рудах Наталкинского месторождения (Верхне-Колымский регион) // Доклады Академии наук, 2003, т. 391, № 3, с. 383–387.

159. *Попова Н.М.* Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. – Алма-Ата: Наука, 1987. – 224 с.
160. Популярная библиотека химических элементов. В 2-х кн. – М.: Наука, 1983. – Кн. 1 – 575 с.; кн. 2 – 572 с.
161. *Преснов М.А., Коновалова А.Л., Горбунова В.А.* Второе поколение противоопухолевых комплексных соединений платины в экспериментальной и клинической практике // Вестник АМН СССР, 1986, № 12, с. 79–89.
162. *Пушкарев Е.В.* Платина Урала // Соровский образовательный журнал, 2001, № 7, с. 86–93.
163. *Радомский С.М., Радомская В.И., Горковенко Н.Е.* Атмосферная миграция благородных металлов // Вестник Амурского научного центра. Сер. 2, 2002, № 3, с. 20–22.
164. *Романова Т.А., Бакиит Ф.Б.* Первый выпуск горных инженеров Сибири // Известия Томского политехнического университета, 2009, т. 315, № 1, с. 96–101.
165. Российский рынок катализаторов, содержащих металлы платиновой группы // http://www.info-mine.info/rus/product/chem/sorbents/cat_pt.shtml.
166. Россия в окружающем мире: 2000. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. – 328 с.
167. Рудные месторождения СССР. Т. 3. – М.: Недра, 1974. – 472 с.
168. *Рябов В.В.* Платина сибирских траппов. – Новосибирск, 1994. – 31 с.
169. *Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
170. Свойства элементов: Справочное издание. В 2-х кн. Кн. 2. – М.: Металлургия, 1997. – 448 с.
171. *Сенчина Н.П.* Связь электрохимических процессов зоны гипергенеза с геохимическим образом рудного объекта. // Мат-лы IX междунар. научн.-практ. конкурс-конференции молодых специалистов «Геофизика 2013». – С.-Петербург, 2014, с. 57–60.
172. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. – М.: Наука, 1964. – 340 с.
173. *Смирнов В.И., Гинзбург А.И., Григорьев В.М., Яковлев Г.Ф.* Курс рудных месторождений. – М.: Недра, 1986. – 360 с.
174. *Соловьев Ю.И.* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. – М.: Наука, 1993. – 190 с.
175. Справочник по геохимии. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
176. Страницы автобиографии В.И. Вернадского. – М.: Наука, 1981. – 349 с.
177. *Таблер Н.В., Швезиг Д., Фунтиков В.А.* Определение мобильности палладия и родия в атмосферных осадках // Вестник Балтийского федерального университета им. И. Канта, 2012, вып. 1, с. 61–65.
178. *Ткаченко В.Г.* Регенерация автомобильных катализаторов с использованием возможностей производства вторичных драгоценных металлов // <http://www.esopoligon.ru>.
179. *Токарев И.Ф.* Месторождения платины и золота среди отложений артинского яруса по западному склону Урала. – Екатеринбург: Издание Объеди-

нения государственных платиновых предприятий Урала (Уралплатина), 1922. – 22 с.

180. *Трифонов В.П.* Жизнь, научная и практическая деятельность Николая Константиновича Высоцкого // Очерки по истории геологических знаний, вып. 13, 1971, 108–134.

181. Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина, т. XVII. – СПб.: ОАО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», 2014. – 86 с.

182. *Федоренко Н.В.* Развитие исследований платиновых металлов в России. – М.: Наука, 1985. – 264 с.

183. *Федоренко Н.В.* К юбилею Института по изучению платины и других благородных металлов // Вопросы истории естествознания и техники, 2009, № 2, с. 99–107.

184. *Ферсман А.Е.* Геохимия: Т. 2. – Л.: Химтеорет, 1934. – 354 с.

185. *Харитонова А.Н.* Канадий – платиновый металл или элемент № 75? // Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова. Годичная научная конференция, 2008. – М.: ИДЭЛ, 2009, с. 323–326.

186. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2. – М.: Сов. энциклопедия, 1990. – 671 с.

187. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 3. – М.: Бол. Рос. энциклопедия, 1992. – 639 с.

188. *Чернышов Н. М.* Где добывают платиновые металлы // Соровский образовательный журнал, 1998, № 5, с. 72–76.

189. *Чернышов Н.М.* Платиноносные формации Курско-Воронежского региона (Центральная Россия). – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2004. – 448 с.

190. *Чернышов Н.М.* Благороднометалльносодержащие парагенезисы сульфидов и их аналогов в железорудных месторождениях КМА (Центральная Россия) // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Серия: Геология, 2007, № 1, с. 101–104.

191. *Чернышов Н.М.* Техногенный золото-платиноидный тип месторождений КМА (Центральная Россия) // Вестник Воронежского гос. ун-та. Серия: Геология, 2010, № 1, с. 175–191.

192. *Чернышов Н.М., Додин Д.А.* Формационно-генетическая типизация месторождений металлов платиновой группы для целей прогноза и металлогенического анализа // Геология и геофизика, 1995, т. 36, с. 65–70.

193. *Чернышов Н.М., Молотков С.П., Резникова О.Г.* Золото-платиноносность главнейших типов железорудных формаций мира // Вестник Воронежского гос. ун-та. Серия: Геология, 2003, № 2, с. 144–168.

194. *Чугаев Л.А.* О необходимости учреждения Института для изучения платины, золота и других благородных металлов // Отчеты о деятельности Комиссии по изучению естественных производительных сил России, 1917, № 8, с. 173–177.

195. *Чугаев Л.А.* О назначении и задачах Института по изучению платины и других благородных металлов // Известия Института по изучению платины и других благородных металлов, 1920, т. I, вып. I, с. 1–11.

196. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. – М.: Недра, 1996. – 238 с.
197. Шумовский С. Столетие платины. эволюция ценообразования металлов платиновой группы // *Металлы Евразии*, 2007, № 1 // www.eurasmet.ru.
198. Экономика / Новости. СИА, Иркутск // <http://www.radiadion.irk.ru/news/econ.html>.
199. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
200. Ювелирная оптика... // <http://www.ochki.net/articles/article-11-54.html>.
201. Юшко-Захарова О.Е. Платиноносность рудных месторождений. – М.: Недра, 1975. – 248 с.
202. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. – М.: ИМГРЭ, 1999. – 68 с.
203. Янин Е.П. Экологическая геохимия и проблемы биогенной миграции химических элементов 3-го рода // *Техногенез и биогеохимическая эволюция таксонов биосферы*. – М.: Наука, 2003, с. 37–75.
204. Янин Е.П. Платиновые металлы в окружающей среде (распространенность, источники, техногенное загрязнение, рециклинг) // *Научные и технические аспекты охраны окружающей среды*, 2008, № 5, с. 2–94.
205. Янин Е.П. Геохимические последствия хозяйственной деятельности человека // *Экологическая экспертиза*, 2017, № 3, с. 2–43.
206. Янин Е.П. Учение В.И. Вернадского о живом веществе, его биогеохимических функциях и геохимической роли в биосфере // *Экологические системы и приборы*, 2017, № 3, с. 45–55.
207. Янин Е.П. В.И. Вернадский о биогенной миграции химических элементов // *Энергия: экономика, техника, экология*, 2021, № 4, с. 11–19.
208. Янин Е.П. Из архивного наследия академика В.И. Вернадского. История геологических наук и научного знания. – М.: НП «АРСО», 2021. – 380 с.
209. Aberer W., Holub H., Strohal R., Slavicek R. Palladium in dental alloys – the dermatologist` responsibility to warn? // *Contact. Dermatit*, 1993, v. 28, p. 163–165.
210. Aboughalma H. Uptake, translocation, accumulation, and phytotoxicity of platinum group elements (PGE) on potato, lettuce, and barley: Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften an der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation. – 2004. – 176 p.
211. Akasya-Hillendbrand E., Ozkaya-Bayazit E. Patch test results in 542 patients with suspected contact dermatitis in Turkey // *Contact. Dermatit*, 2002, v. 46, p. 17–23.
212. Albert H.J. Platinum // *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*. 7th Ed. – New York: McGraw-Hill, Inc., 1992.
213. Alt F., Vambauer A., Hoppstock K. et al. Platinum traces in airborne particulate matter – determination of whole content, particle size distribution and soluble platinum // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, v. 346, p. 693–696.
214. Alt F., Messerschmidt J., Fleischer M., Schaller K.H. Platinum // *Analysis of hazardous substances in biological materials*. Vol. 4. – Weinheim: Verlag Chemie, 1994, p. 187–205.

215. *Alt F., Eschnauer H.R., Mergler B. et al.* A contribution to the ecology and ecology of platinum // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, v. 357, p. 1013–1019.

216. *Angelone M., Pinto V., Nardi E., Cremisini C.* Palladium in environmental matrices: a review // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 455–485.

217. *Angelone M., Spaziani F., Cremisini C., Salluzzo A.* Determination of PGE and REE in urban matrices and fingerprinting of traffic emission contamination // *Highway and Urban Environment: Proc. of the 8th Highway and Urban Environment Symposium, 12–14 June 2006, Nicosia, Cyprus.* – Berlin: Springer, 2007, p. 271–281.

218. *Artelt S., Creutzenberg O., Kock H. et al.* Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study // *Sci. Total Environ.*, 1999, v. 228, p. 219–242.

219. *Artelt S., Levsen K., König H.P., Rosner G.* Engine test bench experiments to determine platinum emissions from three-way catalytic converters // *Anthropogenic platinum-group element emissions. Their impact on man and environment.* – Berlin: Springer-Verlag, 2000, p. 33–44.

220. *Augthum M., Kammerer G., Wendenburg D.* Zur Sensibilisierung auf Palladium und Nickel bei Eingliederung von palladiumhaltigen Zahnersatz // *Allergologie*, 1992, 15, № 3, s. 103.

221. *Augthum M., Lichtenstein M., Kammerer G.* Studies on the allergenic potential of palladium alloys // *Dtsch. Zahnarztl.*, 1990, v. 45, p. 480–482.

222. *Balgord W.D.* Fine Particles from Automotive Emissions-Control Catalysts // *Science*, 1973, 180, № 4091, p. 1168–1169.

223. *Ballach H.-J.* Ozone and heavy metals from automobile catalytic converters // *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 1997, v. 4, p. 131–139.

224. *Barbante C., Cozzi G., Capodaglio G. et al.* Determination of Rh, Pd and Pt in polar and Alpine snow and ice by double focusing ICP-MS with microconcentric nebulization // *Anal. Chem.*, 1999, v. 71, p. 4125–4133.

225. *Barbante C., Veysseyre A., Ferrari C. et al.* Greenland snow evidence of large scale atmospheric contamination for platinum, palladium, and rhodium // *Environ. Sci. Technol.*, 2001, v. 35, p. 835–839.

226. *Beinrohr E., Lee M.I., Tschöpel P., Tölg G.* Determination of platinum in biotic and environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after its electrodeposition into a graphite tube packed with reticulated vitreous carbon // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, v. 346, p. 689–692.

227. *Bencs L., Ravindra K., Van Grieken R.* Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters // *Spectrochim. Acta. Part B*, 2003, v. 58, p. 1723–1755.

228. *Bencs L., Ravindra K., Van Grieken R.* Spatial and temporal variation on anthropogenic palladium in the environment // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 433–454.

229. *Berg G.* Vorkommen und Geochemie der mineralischen Rohstoffe. – Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1929. – X+414 S.

230. *Bocca B., Petrucci F., Alimonti A., Caroli S.* Traffic-related platinum and rhodium concentrations in the atmosphere of Rome // *J. Environ. Monit.*, 2003, 5, № 4, p. 563–568.

231. *Boch K., Schuster M., Russe G., Schwarzer M.* Microwave-assisted digestion procedure for the determination of palladium in road dust // *Anal. Chim. Acta*, 2002, v. 459, p. 257–265.

232. *Boch K., Schuster M.* Determination of palladium in road dust and sewage sludge ashes // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 191–201.

233. *Boulyga S.F., Heumann K.G.* Direct determination of platinum group elements and their distribution in geological and environmental samples at the ng g⁻¹ level using LA-ICP-ODMS // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, v. 383, p. 442–447.

234. *Boutron C.F., Barbante C.* Man-induced changes of palladium in Polar and Alpine snow and ice archives // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 355–367.

235. *Boyd R., Niskavaara H., Kontas E. et al.* Anthropogenic noble-metal enrichment of topsoil in the Monchegorsk area, Kola Peninsula, northwest Russia // *J. Geochem. Explor.*, 1997, v. 58, p. 283–289.

236. *Bowen H.J.M.* The cycles of copper, silver and gold // *The natural environment and the biogeochemical cycles. The handbook of environmental chemistry.* – Berlin: Springer-Verlag, 1985, v. 1, part D, p. 1–27.

237. *Böck R.* Automotive Catalysts // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 3–23.

238. *Böck R.* Use and demand of palladium for the industry // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 39–51.

239. *Brandis H. v., Wagner F.E., Sawicki J.A., Rolston J.U.* Mössbauer analysis of the state of iridium and platinum in supported catalysts // *Hyperfine Interactions*, 1989, v. 45, p. 575–582.

240. *Brubaker P.E., Moran J.P., Bridbord K., Hueter F.G.* Noble metals: a toxicological appraisal of potential new environmental contaminants // *Environ. Health. Perspect.*, 1975, 10, p. 39-56.

241. *Campbell K.I., George E.L., Hall L.L., Stara J.F.* Dermal irritancy of metal compounds. Studies with palladium, platinum, lead, and manganese compounds // *Arch. Environ. Health.*, 1975, v. 30, p. 168–170.

242. *Caroli S., Petrucci F., Alimonti A. et al.* Platinum group metals in urine of urban children as a consequence of the adoption of car catalytic converters // *Abstract Book of IX Italian-Hungarian Symposium on Spectrochemistry. Urban Health: A*

change for the third millennium. Siena 11-15 October 1999. Istituto Superiore di Sanità. Abstracts, p. 12.

243. *Caroli S., Alimonti A., Petrucci F. et al.* Assessment of exposure to platinum-group metals in urban children // *Spectrochim. Acta B*, 2001, v. 56, p. 1241–1248.

244. *Casper C., Groth W., Hunzelmann N.* Sarcoidal-type allergic contact granuloma: a rare complication of ear piercing // *Am. J. Dermatopathol.*, 2004, v. 26, p. 59–62.

245. *Castelain P.Y., Castelain M.* Contact dermatitis to palladium // *Contact Dermatitis*, 1987, v. 16, p. 46.

246. *Cawthorn R.G.* The platinum and palladium resources of the Buchveld Complex // *South Africa J. of Science*, 1999, v. 95, November/December, p. 481–489.

247. *Cicchella D., De Vivo B., Lima A.* Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts // *Sci. Total Environ.*, 2003, v. 308, p. 121–131.

248. *Cinti D., Angelone M., Mosi U., Cremisini C.* Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latium (Italy) significance for pollution by automobile catalytic converter // *Sci. Total Environ.*, 2002, 293, № 1-3, p. 47–57.

249. *Claus T., Zereini F., Urban H.* Verteilung und Konzentrationen von Platin, Palladium und Rhodium in Umweltmaterialien an der Bundesautobahn A5 (Akm 458-Akm 524) // *Emissionen von Platinmetallen*. – Berlin, 1999, p.147–159.

250. *Cubelic M., Pecoroni R., Schäfer J. et al.* Verteilung verkehrsbedingter Edelmetallimmissionen in Böden // *Umweltwiss Schadstoff-Forsch*, 1997, 9, s. 249–258.

251. *Daenen M., Rogiers P., Van de Walle C. et al.* Occupational asthma caused by palladium // *Eur. Respir. J.*, 1999, v. 13, p. 213–216.

252. *De Boni A., Cairns W., Capodaglio G. et al.* On-line matrix separation for the determination of PGE in sediments by ICP-MS // *Highway and Urban Environment: Proc. of the 8th Highway and Urban Environment Symposium*, 12–14 June 2006, Nicosia, Cyprus. – Berlin: Springer, 2007, p. 259–269.

253. *Dick G.B.* Platinmetalle in der Technik // *Galvanotechnik*, 2003, 94, № 5, s. 1134–1136.

254. *Didikh J., Eckhardt J.-D., Berner Z., Stüben D.* Sorption behaviour of Pt, Pd, and Rh on different soil components: results of an experimental study // *Highway and Urban Environment: Proc. of the 8th Highway and Urban Environment Symposium*, 12–14 June 2006, Nicosia, Cyprus. – Berlin: Springer, 2007, p. 283–294.

255. *Diehl D.B., Gagnon Z.E.* Interactions between essential nutrients with platinum group metals in submerged aquatic and emergent plants // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 2007, v. 184, p. 255–267.

256. *Dietl C., Laschka D., Wäber M., Peichl L.* Biomonitoring of platinum emissions from motor vehicles // *Anthropogenic platinum-group-element emission*.

Their impact on man and environment. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2000, p. 65–71.

257. *Dissanayake C.B.* Metal-organic interactions in environmental pollution // *Int. J. Environ. Stud.*, 1983, v. 22, p. 25–42.

258. *Dissanayake C.B., Kritsotakis K., Tobschall H.J.* The abundance of Au, Pt, Pd and the mode of heavy metal fixation in highly polluted sediments from the Rhine River, near Mainz, West Germany // *Inter. J. Environmental Studies*, 1984, 22, p. 109–119.

259. *Dongarrá G., Varrica D., Sabatino G.* Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy) // *Appl. Geochem.*, 2002, v. 18, p. 109–116.

260. *Dubiella-Jackowska A., Polkowska Ż., Namieśnik J.* Platinum Group Elements: A Challenge for Environmental Analytics. Review // *Polish J. of Environ. Stud.*, 2007, v. 16, № 3, p. 329–345.

261. *Duffield F.V.P., Yoakum A., Bumgarner J., Moran J.* Determination of human body burden baseline data of platinum through autopsy tissue analysis // *Environ. Health Perspect.*, 1976, v. 15, p. 131–134.

262. *Ek K.H., Morrison G.M., Rauch S.* Environmental routes for platinum group elements to biological materials – a review // *Sci. Total Environ.*, 2004, v. 334–335, p. 21–38.

263. *Ek K.H., Rauch S., Morrison G.M., Lindberg P.* Environmental routes for platinum group elements to biological materials – a review // *Sci. Total Environ.*, 2004, v. 334–335, p. 149–159.

264. *Ek K.H., Rauch S., Morrison G.M., Lindberg P.* Distribution of palladium, platinum and rhodium in birds of prey // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 537–547.

265. *Eller R., Alt F., Tölg G., Tobschall H.J.* An efficient combined procedure for the extreme trace analysis of gold, platinum, palladium and rhodium with the aid of graphite furnace atomic-absorption spectrometry and total-reflection X-ray-fluorescence analysis // *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1989, v. 334, p. 723–739.

266. *Ely J.C., Neal C.R., Kulpa C.F. et al.* Implications of platinum-group element accumulation along U.S. roads from catalytic-converter attrition // *Environ. Sci. Technol.*, 2001, v. 35, p. 3816–3822.

267. *Environmental Health Criteria. № 125. Platinum.* – World Health Organization, Geneva, 1991 // <http://www.who.dk>.

268. *Environmental Health Criteria. № 226. Palladium.* – World Health Organization, Geneva, 2002 // <http://www.who.dk>.

269. *Eriksson J.* Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in oil and crops. Report 5159. – Uppsala: Swedish Environmental Protection Agency, 2001. – 68 p.

270. *Esser B.K., Turekian K.K.* Anthropogenic osmium in coastal deposits // *Environ. Sci. Technol.*, 1993, v. 27, p. 2719–2724.

271. European Environment Agency. Proportion of the vehicle fleet meeting certain emission standards // www.eea.europa.eu.

272. Exploration for deposits of platinum-group elements. Mineralogical Association of Canada Short Course Series. V. 35. Ed. J.E. Mungall. Short Course delivered on behalf of the Mineralogical Association of Canada in Oulu, Finland, 6–7 August 2005. – 498 p.

273. *Fang Jing, Hang Yan, Yan Xiu-Ping, Ni Zhe-Ming* Selective quantification of trace palladium in road dusts and roadside soils by displacement solid-phase extraction online coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry // *Environ. Sci. and Technol.*, 2005, 39, № 1, p. 288–292.

274. *Farago M.E., Parsons P.J.* The uptake and accumulation of platinum metals by the water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) // *Inorg. Chim. Acta*, 1983, v. 79, p. 233–234.

275. *Farago M.E., Kavanagh P., Blans R. et al.* Platinum metal concentrations in urban road dust and soil in the United Kingdom // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, v. 354, p. 660–663.

276. *Farago M.E., Kavanagh P., Blanks R. et al.* Platinum concentrations in urban road dust and soil, and in blood and urine in the United Kingdom // *Analyst*, 1998, v. 123, March, p. 451–454.

277. *Finch T.M., Prais L., Fouls I.S.* Palladium allergy in a British patch test clinic population // *Contact. Dermatitis*, 1999, v. 41, p. 351–352.

278. Flow of platinum and the platinum group metals in the United States // <http://www.utexas.edu/research/ceer/greenmaterial/Assignments/Sampe%20Projects/platinum%20flows.doc>.

279. *Fritsche J., Meisel T.* Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soil along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS // *Sci. Total Environ.*, 2004, v. 325, p. 145–154.

280. *Fuchs W.A., Rose A.M.* The geochemical behavior of platinum and palladium in the weathering cycle in the Stillwater Complex, Montana // *Econ. Geol.*, 1974, v. 69, № 3, p. 332–346.

281. *Gagnon Z., Newkirk C., Hicks S.* Impact of platinum group metals on the environment: toxicological, genotoxic and analytical chemistry studies // *J. Environ. Sci. and Health, Part A*, 2006, v. 41, № 3, p. 39–45.

282. *Gebel H.T.* Toxicology of platinum, palladium and rhodium and their compounds // *Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000, p. 245–256.

283. *Gebel T., Lantzsch H., Pleßow K., Dunkelberg H.* Genotoxicity of platinum and palladium compounds in human and bacterial cells // *Mutation Res.*, 1997, v. 389, p. 183–190.

284. *Giandomenico C.M.* Platinum-group metals compounds // *Encyclopedia of chemical technology*, v. 19. – New York: Wiley, 1996, p. 375–407.

285. *Goldberg E.D., Hodge V., Griffin J.J. et al.* The impact of fossil fuel combustion on the sediments of Lake Michigan // *Environ. Sci. Technol.*, 1981, v. 15, p. 466–471.

286. *Goldberg E.D., Hodge V., Kay P. et al.* Some comparative marine chemistries of platinum and iridium // *Appl. Geochem.*, 1986, v. 1, p. 227–232.

287. *Goldberg E.D., Koide M., Yang J.S., Bertine K.K.* Comparative marine chemistry of the platinum group metals and their periodic table neighbors // *Metal speciation: Theory, analysis and application.* – Chelsea, Michigan: Lewis Publ., 1988, p. 201–217.

288. *Golwer A., Zereini F.* Anreicherung anorganischer Stoffe in Sedimenten eines Versickerbeckens der Bundesautobahn A 3 bei Frankfurt an Main // *Straße & Autobahn.*, 1998, 4, s. 189–199.

289. *Gómez B., Gómez M.M., Palacios M.A.* Control of interferences in the determination of Pt, Pd and Rh in airborne particulate matter by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta*, 2000, 40(2), p. 285–294.

290. *Gómez B., Gómez M.M., Palacios M.A.* ICP-MS determination of Pt, Pd and Rh in airborne and road dust after tellurium coprecipitation // *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, v. 18, p. 80–83.

291. *Gómez B., Gómez M., Sanchez J.L. et al.* Platinum and rhodium distribution in airborne matter and road dust // *Sci. Total Environ.*, 2001, v. 269, p. 131–144.

292. *Gómez B., Palacios M.A., Gómez M. et al.* Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities // *Sci. Total Environ.*, 2002, 299, № 1-3, p. 1-19.

293. *Grass F., Westphal G.P., Lemmel H., Sterba J.* Rhodium in car exhaust tips by total automatic activation analysis // *J. Radioanal. and Nuclear Chem.*, 2007, v. 271, p. 503–506.

294. *Gregurek D., Melcher F., Niskavaara H. et al.* Platinum-Group- Elements (Rh, Pd, Pt) and Au distribution in snow samples from the Kola Peninsula, NW Russia // *Atmos. Environ.*, 1999, v. 33/20, p. 3291–3299.

295. *Hall G.E.M., Pelchat J.C.* Determination of palladium and platinum in freshwaters by inductively coupled plasma-mass spectrometry and activated-charcoal preconcentration // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, v. 8, p. 1059–1065.

296. *Heinrich E., Schmidt G., Kratz K.-L.* Determination of Platinum-Group Elements (PGE) from catalytic converters in soil by means of docimasy and INAA // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, v. 354, p. 883–885.

297. *Helm D.* Association between palladium urinary concentrations and diseases of the thyroid and the immune system // *Sci. Total Environ.*, 2002, v. 299, p. 247–249.

298. *Helmers E.* Platinum emission rate of automobiles equipped with catalytic converters: Comparison and assessment of results from various approaches // *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 1997, v. 4, p. 100–103.

299. *Helmers E., Nergel N.* Platinum and rhodium in a polluted environment: Studying the emissions of automobile catalysts with emphasis on the application of CSV rhodium analysis // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1998, v. 362, p. 522–528.

300. *Helmers E., Schwarzer M., Schuster M.* Comparison of palladium and platinum in environmental matrices: Palladium pollution by automobile emissions? // *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 1998, v. 5, p. 44–50.
301. *Higney E., Olive V., MacKenzie A.B., Pulford I.D.* Isotope dilution ICP-MS analysis of platinum in road dust from west central Scotland // *Appl. Geochem.*, 2002, v. 17, p. 1123–1129.
302. *Hill R.F., Mayer W.J.* Radiometric determination of platinum and palladium attrition from automotive catalysts // *IEEE Transact. Nucl. Sci.*, 1977, NS-24, p. 2549–2554.
303. *Hodge V.F., Stallard M.O.* Platinum and palladium in roadside dust // *Environ. Sci. Technol.*, 1986, v. 20, p. 1058–1060.
304. *Hodge V.F., Stallard M., Koide M., Goldberg E.D.* Platinum and the platinum anomaly in the marine environment // *Earth planet. Sc. Lett.*, 1985, v. 72, p. 158–162.
305. *Hodge V.F., Stallard M., Koide M., Goldberg E.D.* Determination of platinum and iridium in marine waters, sediments, and organisms // *Anal. Chem.*, 1986, v. 58, p. 616–620.
306. *Hoffman J.E.* Precious-metal-bearing scrap: some considerations in sampling and negotiations // *JOM*, 1992, 44, № 7, p. 42.
307. *Holdham M.T., Jarvis I., Jarvis K.E.* A new method for the determination of the platinum-group elements in sedimentary materials // *Mineralogical Magazine*, 1994, v. 58A, p. 422–423.
308. *Hopstock K., Sures B.* Platinum-Group Metals // *Elements and their compounds in the environment.* – Weinheim: Wiley-VCH, 2004, p. 1047–1086.
309. <http://www.avtostandart.net/n27/number/00000280.htm>.
310. *Hutchinson E.J., Farago M.E., Simpson P.R.* Changes in platinum concentration in soil and dusts from UK cities // *Anthropogenic platinum group elements emissions. Their impact on man and environment.* – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2000, p. 57–64.
311. *Inacker O., Malessa R.* Experimentalstudie zum Austrag von Platin aus Automobilabgaskatalysatoren // Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) / GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH, Projektträger «Umwelt- und Klimaforschung»: Edelmetall – Emissionen. Abschlußpräsentation, Hannover, 1996, s. 48–53.
312. ISTC – Projects // <http://www.istc.ru/istc/sc.nsf/html/projects.htm?open&id=3143&lang=ru>.
313. *Jackson M.T., Sampson J., Prichard H.M.* Platinum and palladium variations through the urban environment: Evidence from 11 sample types from Sheffield, UK // *Science of the Total Environment*, 2007, v. 385, p. 117–131.
314. *Jackson M.T., Prichard H.M., Sampson J.* Platinum-group elements in sewage sludge and incinerator ash in the United Kingdom: Assessment of PGE sources and mobility in cities // *Sci. Total Environ.*, 2010, v. 408, № 6, p. 1276–1285.

315. *Jarvis K.E., Parry S.J., Piper J.M.* Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment // *Environ. Sci. Technol.*, 2001, v. 35, p. 1031–1036.
316. *Jensen K.H., Rauch S., Morrison G.M., Lindberg P.* Platinum group elements in the feathers of raptors and their prey // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2002, 42, № 3, p. 338–347.
317. *Johnson D.E., Prevost R.J., Tillery J.B. et al.* Baseline levels of platinum and palladium in human tissue. Southwest Research Institute, San Antonio, Texas, USA, 1976. Report EPA/600/1-76/019. – 258 p.
318. *Johan Z., Ohnenstetter M., Fischer W., Amossé J.* Platinum-Group minerals from the Durance River alluvium, France // *Mineralogy and Petrology*, 1990, v. 42, p. 287–306.
319. *Johnson D.E., Tillery J.B., Prevost R.J.* Levels of platinum, palladium, and lead in populations of Southern California // *Environ. Health Perspect.*, 1975, v. 12, p. 27–33.
320. *Kanitsar K., Köllensperger G., Hann S. et al.* Determination of Pt, Pd and Rh by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) in size-classified urban aerosol samples // *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2003, v. 18, p. 239–246.
321. *Kayanuma Y., Okabe T.H., Maeda M.* Metal vapor treatment for enhancing the dissolution of platinum group metals from automotive catalyst scrap // *Metallurgical and materials transactions B*, 2004, v. 35B, № 10, p. 817–824.
322. *Kennedy P.C.* Trace elements in particulate material on New Zealand road surfaces – what elements in the periodic table should we be concerned about? // <http://www.kma.co.nz/downloads/PDFs/Publications/Trace%20Elements.pdf>.
323. *Klee R.J., Graedel T.E.* Element cycles: a status report on human or natural dominance // *Annu. Rev. Environ. Resour.*, 2004, v. 29, p. 69–107.
324. *Koch P., Baum H.P.* Contact stomatitis due to palladium and platinum in dental alloy // *Contact. Dermatitis*, 1996, v. 34, p. 253–257.
325. *Komendová-Vlašánková R.* Determination of the trace amounts of platinum group metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, after separation and preconcentration, in environmental samples // *Chem. Listy*, 2001, v. 95, p. 805–806.
326. *Kothny E.L.* Palladium in plant ash // *Plant Sci.*, 1979, v. 53, p. 547–550.
327. *Kovacheva P., Djingova R.* Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta*, 2002, v. 464, p. 7–13.
328. *König H.P., Hertel R.F., Koch W., Rosner G.* Determination of platinum emissions from a three-way catalyst-equipped gasoline engine // *Atmos. Environ.*, 1992, v. 26A, p. 741–745.

329. *Kümmerer K., Helmers E., Hubner P. et al.* European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources // *Sci. Total Environ.*, 1999, v. 225, p. 155–166.
330. *Lahmann E., Thron H.* Platin und Katalysatoren – mögliche Auswirkungen auf die Umwelt // *Schriftenr. Ver. Wasser-, Boden und Lufthyg.*, 1987, № 74, s. 219–226.
331. *Larese Filon F., Uderzo D., Bagnato E.* Sensitization to palladium chloride: a 10-year evaluation // *Am. J. Contact. Dermat.*, 2003, v. 14, p. 78–81.
332. *Laschka D., Nachtwey M.* Platinum in municipal sewage treatment plants // *Chemosphere*, 1997, 14(8), p. 1803–1812.
333. *Laschka D., Striebel T., Daud J., Nachtwey M.* Platin im Regenabfluß einer Straße // *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.*, 1996, 8, s. 124–129.
334. *Lee D.S.* Palladium and nickel in Northeast Pacific waters // *Nature*, 1983, v. 305, p. 47–48.
335. *Leopold K., Maier M., Weber S., Schuster M.* Long-term study of palladium in road tunnel dust and sewage sludge ash // *Environmental Pollution*, 2008, v. 156, p. 341–347.
336. *Limbeck A.* Short-term variation of palladium in airborne particulate matter // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 381–396.
337. *Limbeck A., Rendl J., Puxbaum H.* ETAAS determination of palladium in environmental samples with on-line preconcentration and matrix separation // *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, v. 18, p. 161–165.
338. *Limbeck A., Rendl J., Heimbürger G. et al.* Seasonal variation of palladium, elemental carbon and aerosol mass concentrations in airborne particulate matter // *Atmos. Environ.*, 2004, v. 38, p. 1979–1987.
339. *Lippert B.* Impact of Cisplatin on the recent development of Pt coordination chemistry: a case study // *Coordination Chemistry Reviews*, 1999, v. 182, p. 263–295.
340. *Locatelli C., Melucci D., Torsi G.* Determination of platinum-group metals and lead in vegetable environmental bio-monitors by voltammetric and spectroscopic techniques: critical comparison // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, v. 382, p. 1567–1573.
341. *Lottermoser B.G.* Gold and platinoids in sewage sludges // *Inter. J. Environ. Studies*, 1994, v. 46, p. 167–171.
342. *Lottermoser B.G., Morteani G.* Sewage sludges: Toxic substances, fertilizers, or secondary metal resources? // *Episodes*, 1993, 16, № 1–2, p. 329–333.
343. *Lucena P., Vadillo J.M., Lacerna J.J.* Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry // *Anal. Chem.*, 1999, v. 71, p. 4385–4391.
344. *Lustig S., Zang S., Beck W., Schramel P.* Dissolution of metallic platinum as water soluble species by naturally occurring complexing agents // *Mikrochim. Acta*, 1998, v. 129, p. 189–194.

345. *Lustig S., Zang S., Michalke B. et al.* Platinum determination in nutrient plants by inductively coupled plasma mass spectrometry with special respect to the hafnium oxide interference // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, v. 357, p. 1157–1163.
346. *Lüdke C., Hoffmann E., Skole J., Artelt S.* Particle analysis of car exhaust by ETV-ICP-MS // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, v. 355, p. 261–263.
347. *Marx H.* Present status of palladium alloys // *Zahnärztliche Mitteilungen*, 1987, 77(3), p. 211–218, 220–224.
348. *Melber C., Mangelsdorf I.* Palladium toxicity in animals in *in vitro* test systems – an overview // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 575–596.
349. *Merget R.* Occupational platinum salt allergy. Diagnosis, prognosis prevention and therapy // *Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000, p. 257–265.
350. *Merget R., Rosner G.* Evaluation of the health risk of platinum group metals emitted from automotive catalytic converters // *Sci. Total Environ.*, 2001, v. 270, p. 165–173.
351. *Minoia C., Sabbioni E., Apostoli P. et al.* Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Community: I. A study of 46 elements in urine, blood and serum of Italian subjects // *Sci. Total Environ.*, 1990, v. 95, p. 89–105.
352. *Mizoguchi S., Setoyama M., Kanzaki T.* Linear lichen planus in the region of the mandibular nerve caused by an allergy to palladium in dental metals // *Dermatology*, 1998, v. 196, p. 268–270.
353. *Moldovan M.* Origin and fate of platinum group elements in the environment // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, v. 388, p. 537–540.
354. *Moldovan M., Gómez-Gómez M.M., Palacios-Corvillo M.A.* Release of particulate and acid soluble palladium from catalytic converters into the environment // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 25–38.
355. *Moldovan M., Gomez M., Palacios M.A.* Determination of platinum, rhodium and palladium in car exhaust fumes // *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, v. 14, p. 1163–1169.
356. *Moldovan M., Palacios M.A., Gómez M.M.* Environmental risk of soluble and particulate platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters // *Sci. Total Environ.*, 2002, v. 296, p. 199–208.
357. *Moldovan M., Rauch S., Gómez M. et al.* Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* // *Water Res.*, 2001, v. 35 (17), p. 4175–4183.
358. *Moldovan M., Veschambre S., Amouroux D., Donard O.F.X.* Palladium in a mountain ecosystem (Aspe Valley, Pyrenees, France // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 369–380.

359. *Morton O., Puchelt H., Hernández E., Lounejeva E.* Traffic-related platinum group elements (PGE) in soil from Mexico City // *J. Geochem. Explor.*, 2001, v. 72, № 3, p. 223–227.
360. *Müller M., Heumann K.G.* Isotope dilution inductively coupled plasma quadruple mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, v. 368, p. 109–115.
361. *Nachtigall D., Kock H., Artelt S. et al.* Platinum solubility of a substance designed as a model for emissions of automobile catalytic converters // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, v. 354, p. 742–746.
362. Nuclear analytical methods for platinum group elements. IAEA-TECDOC-1443. – Vienna: International Atomic Energy Agency, 2005. – 53 p.
363. *Nygren O.* Palladium occupational exposure // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 557–563.
364. *Orion E., Matz H., Wolf R.* Palladium allergy in an Israeli contact dermatitis clinic // *Contact. Dermatitis*, 2003, v. 49, p. 216–217.
365. *Orion E., Wolf R.* Contact dermatitis to palladium // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 551–555.
366. *Palacios M.A., Gómez M.M., Moldovan M. et al.* Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalysts surfaces // *Sci. Total Environ.*, 2000, v. 257, p. 1–15.
367. *Palacios M.A., Moldovan M., Gómez M.M.* The automobile catalyst as an important source of PGE in the environment // *Anthropogenic platinum group element emissions. Their impact on man and environment.* – Berlin: Springer-Verlag, 2000, p. 3–14.
368. *Pallas J.E.Jr., Jones J.B.Jr.* Platinum uptake by horticultural crops // *Plant and Soil*, 1978, v. 50, p. 207–212.
369. *Patel K.S., Sharma P.C., Hoffmann P.* Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of palladium in soil // *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, v. 367, p. 738–741.
370. *Petrucci F., Bocca B., Alimonti A., Caroli S.* Determination of Pd, Pt and Rh in airborne particulate and road dust by high-resolution ICP-MS: a preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of Rome // *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2000, v. 15, p. 525–528.
371. *Parry S.J., Jarvis K.E.* Temporal and spatial variation on palladium in the roadside environment // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 419–432.
372. *Peucker-Ehrenbrink B., Jahn B.-m.* Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2001, v. 2, p. 1061.

373. Platinum-group metals // <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/platimcs06.pdf>.
374. Platinum-Group Metals – World Supply and Demand. By D.R. Wilburn and D.I. Bleiwas. U.S. Geological Survey Open-File Report 2004-1224 / U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey // <http://pubs.usgs.gov/of/2004/1224/2004-1224.pdf>.
375. Platinum 2004. Johnson Matthey // <http://www.platinum.matthey.com/publications>.
376. Platinum 2007. Johnson Matthey // <http://www.platinum.matthey.com/publications>.
377. Pollutants in urban waste water and sewage sludge. – Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2001. – 244+XVII p.
378. *Prichard H.M., Fisher P.C.* Identification of platinum and palladium particles emitted from vehicles and dispersed into the surface environment // *Environ. Sci. Technol.*, 2012, v. 46, № 6, p. 3149–3154.
379. *Probst T.U., Rietz B., Alfassi Z.B.* Platinum concentrations in Danish air determined by instrumental neutron activation analysis // *J. Environ. Monit.*, 2001, v. 3, p. 217–219.
380. *Rauch S., Hemond H.F., Peucker-Ehrenbrink B.* Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake // *Environ. Sci. and Technol.*, 2004, 38, № 2, p. 396–402.
381. *Rauch S., Hemond H., Peucker-Ehrenbrink B. et al.* Regional and global transport of platinum group elements from automobile catalysts // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 295–305.
382. *Rauch S., Hemond H.F., Barbante C. et al.* Importance of automobile catalysts for the dispersion of platinum group elements in the Northern Hemisphere // *Environ. Sci. Technol.*, 2005, v. 37, p. 8156–8162.
383. *Rauch S., Hemond H.F., Peucker-Ehrenbrink B.* Source characterisation of atmospheric platinum group element deposition into an ombrotropic peat bog // *J. Environ. Monitor.*, 2004, v. 6, p. 335–343.
384. *Rauch S., Hemond H.F.* Sediment-based evidence of platinum concentration change in an urban lake near Boston, MA // *Environ. Sci. Technol.*, 2003, v. 37, p. 3283–3288.
385. *Rauch S., Knutsson J.* The relative impact of automobile catalysts and Russian smelters on PGE deposition in Greenland // *Highway and Urban Environment: Proc. of the 8th Highway and Urban Environment Symposium, 12-14 June 2006, Nicosia, Cyprus.* – Berlin: Springer, 2007, p. 215–222.
386. *Rauch S., Morrison G.M.* Platinum uptake by the freshwater isopod *Asellus aquaticus* in urban rivers // *Sci. Total Environ.*, 1999, v. 235, p. 261–268.
387. *Rauch S., Morrison G.M.* Routes for Bioaccumulation and Transformation of Platinum in the Urban Environment // *Anthropogenic Platinum-Group-Element*

Emissions and their Impact on Man and Environment. – Berlin: Springer, 2000, p. 85–93.

388. *Rauch S., Morrison G.M., Moldovan M.* Scanning laser ablation-ICP-MS tracking of platinum group elements in urban particles // *Sci. Total Environ.*, 2002, v. 286, p. 243–251.

389. *Rauch S., Motelica-Heino M., Morrison G.M., Donard O.F.X.* Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulisation and high resolution ICP-MS // *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, v. 15, p. 329–334.

390. *Rauch S., Peucker-Ehrenbrink B., Hemond H.* Source characterization of platinum group elements using the isotopic composition of osmium // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 407–418.

391. *Ravindra K., Bencs L., Van Grieken R.* Platinum group elements in the environment and their health risk // *Sci. Total Environ.*, 2004, v. 318, p. 1–43.

392. *Ravizza G.E., Bothner M.H.* Osmium isotopes and silver as tracers of anthropogenic metals in sediments from Massachusetts and Cape Cod bays // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, p. 2753–2763.

393. *Recucling von Edelmetall-Katalysatoren bei der Degussa* // *Chem. – Ing. – Techn.*, 1990, 62, № 2, s. A52.

394. *Reedijk J.* The mechanism of action of platinum antitumor drugs // *Pure and Applied Chemistry*, 1987, 59, № 2, p. 181–192.

395. *Reith F., Campbell S.G., Ball A.S., Pringe A., Southam G.* Platinum in Earth surface environments // *Earth-Science Reviews*, 2014, 131, p. 1–21.

396. *Rehkämper M.* Tracing the earth's evolution // *Nature*, 2000, v. 407, p. 848–849.

397. *Reimann C., Niskavaara H.* Regional distribution of Pd, Pt and Au-emissions from the nickel industry on the Kola Peninsula, NW-Russia, as seen in moss and human samples // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 53–70.

398. *Renner H., Schmuckler G.* Platinum-group metals // *Metals and Their Compounds Environ.: Occurrence, Analysis, and Biol. Relevance.* – Weinheim etc, 1991, p. 1135–1151.

399. *Roberts J.J., Thomson A.J.* The mechanism of action of antitumor platinum compounds // *Progress in Nuclear Acid Research and Molecular Biology*, 1979, v. 22, p. 71–133.

400. *Rosner G., Merget R.* Allergenic potential of platinum compounds // *Immunotoxicity of metals and immunotoxicology.* – New York, London: Plenum Press, 1990, p. 93–102.

401. *Rosner G., Merget R.* Evaluation of the health risk of platinum emissions from automotive emission control catalysts // *Anthropogenic platinum-group-element emission. Their impact on man and environment.* – Berlin, Heidelberg: Springer, 2000, p. 267–281.

402. *Rudnick R.L., Gao S.* Composition of the Continental Crust // Treatise on Geochemistry (Second Edition). V. 4, 2014, p. 1–51 (<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>).

403. *Rühle T., Schneider H., Find J. et al.* Preparation and characterization of Pt/Al₂O₃ aerosol precursors as model Pt-emissions from catalytic converters // *Appl. Catal.*, 1997, v. 14, p. 69–84.

404. *Santicci B., Cristaudo A., Cannistraci C., Picardo M.* Interaction of palladium ions with the skin // *Exp. Dermatol.*, 1995, v. 4, p. 207–210.

405. *Sarwar M., Thibert R.J., Benedict W.G.* Effect of palladium chloride on the growth of *Poa Pratensis* // *Can. J. Plant Sci.*, 1970, v. 50, p. 91–96.

406. *Schäfer J., Eckhardt J.D., Puchelt H.* Traffic-related noble metal emissions in Southwest Germany // *VM Goldschmidt Conf., J. Conf. Abstr.*, 1996, v. 1, p. 536.

407. *Schäfer J., Eckhardt J.D., Berner Z.A., Stüben D.* Time-dependent increase of traffic-emitted platinum group elements (PGE) in different environmental compartments // *Environ. Sci. Technol.*, 1999, v. 33, p. 3166–3170.

408. *Schäfer J., Hannker D., Eckhardt J.-D., Stüden D.* Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants // *Sci. Total Environ.*, 1998, v. 215, p. 59–67.

409. *Schäfer J., Puchelt H.* Platinum-group-metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils // *J. Geochem. Explor.*, 1998, v. 64, p. 307–314.

410. *Scheff P.A., Wadden R.A., Ticho K.K.L. et al.* Toxic air pollutants in Chernivtsi, Ukraine // *Environ. Int.*, 1997, v. 23, № 3, p. 273–290.

411. *Schlögl R., Indelkofer G., Oelhafen P.* Mikropartikel emissionen von Verbrennungs-motoren mit Abgasreinigung, rontgen-Photoelektronenspektroskopie in der Umweltanalytik // *Angew. Chem.*, 1987, v. 99. s. 312–322.

412. *Schmitt D., Fuess H., Klein H. et al.* Influence of platinum precursors on the activity of diesel oxidation catalysts. An EXAFS study // *Topics in Catalysis*, 2001, v. 16/17, № 1–4, p. 355–362.

413. *Schramel P., Wendler I., Angerer J.* The determination of metals in urine samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 1997, v. 69, p. 219–223.

414. *Schuster M., Schwarzer M., Risse G.* Determination of palladium in environmental samples // *Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions. Their Impact on Man and Environment.* – Berlin: Springer-Verlag, 2000, p. 173–182.

415. *Schutysse P., Govaerts A., Dams R., Hoste J.* Neutron-activation analysis of platinum metals in airborne particulate matter // *J. Radioanal. Chem.*, 1977, v. 37, p. 651–660.

416. *Sperner F., Hohmann W.* Rhodium-platinum gauzes for ammonia oxidation // *Platinum Met. Rev.*, 1976, 20, p. 12–20.

417. *Stüben D., Kupper T.* Anthropogenic emission of Pd and traffic-related PGEs – results based on monitoring with sewage sludge // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 325–341.

418. Sures B., Singer C., Zimmermann S. Biological effects of palladium // Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 489–499.

419. Sures B., Zimmermann S., Messerschmidt J. et al. First report on the uptake of automobile catalyst emitted palladium by European eels (*Anguilla anguilla*) following experimental exposure to road dust // Environ. Pollut., 2001, v. 113, p. 341–345.

420. Sures B., Thielen F., Messerschmidt J., Bohlen A. The intestinal parasite *Pomphorhynchus laevis* as a sensitive accumulation indicator for the platinum group metals Pt, Pd and Rh // Environ. Res. // Published online doi: 10.1016/j.envres.2004.05.010.

421. Sures B., Zimmermann S., Messerschmidt J., Bonlen A. v. Relevance and analysis of traffic related platinum group metals (Pt, Pd, Rh) in the aquatic biosphere, with emphasis on palladium // Ecotoxicology, 2002, v. 11, p. 385–392.

422. Sutherland R.A. A first look at platinum in road-deposited sediments and roadside soils, Honolulu, Oahu, Hawaii // Arch. Environ. Contam. and Toxicol., 2003, 44, № 4, p. 430–436.

423. Sutherland R.A., Tolosa C.A., Tack F.M.G., Verloo M.G. Characterization of selected element concentrations and enrichment ratios in background and anthropogenically impacted roadside areas // Arch. Environ. Contam. and Toxicol., 2000, 38, p. 428–438.

424. Sylvania Resources добудет около 8 тонн платиноидов из отвалов // <http://www.ktiam.ru/index.php?module=infoeonews&id=20584>.

425. Schwesig D., Rübeler A., Furtmann K. Palladium in waste waters and surface waters of North Rhine-Westfalia // Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 307–323.

426. The Platinum Metals Report. August 2007 // <http://www.platinum.matthey.com>.

427. Thielen F., Zimmermann S., Sures B. Biomonitoring of palladium in the environment using different accumulation indicator // Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 513–523.

428. Tilch J., Lüdke C., Hoffmann E. Determination of metals in airborne particulates by LEAFS and ICP-MS after sampling on reusable graphite filters // Fresenius J. Anal. Chem., 1996, v. 355, p. 913–915.

429. Tilch J., Schuster M., Schwarzer M. Determination of palladium in airborne particulate matter in a German city // Fresenius J. Anal. Chem., 2000, v. 367, p. 450–453.

430. Todd D.J., Burrows D. Patch testing with pure palladium metal in patients with sensitivity to palladium chloride // Contact. Dermatitis, 1992, v. 26, p. 327–331.

431. Tsuzaki N., Osaki M., Owari M., Nihei Y. Characterization of environmental particles originating from automobile catalyst // Third Seoul National

University-University of Tokyo Joint Workshop on Environmental Science and Engineering, 2003, p. 49–52.

432. *Tuit C.B., Ravizza G.E., Bothner M.N.* Anthropogenic platinum and palladium in the sediments of Boston harbor // *Environ. Sci. Technol.*, 2000, v. 34, p. 927–932.

433. *Turner A., Crussell M., Millward G.E. et al.* Adsorption kinetics of platinum group elements in river water // *Environ. Sci. Technol.*, 2006, v. 40, № 5, p. 1524-1531.

434. *Twigg M.V.* Twenty-five years of autocatalysts // *Plat. Metals Rev.*, 1999, v. 43, p. 168–171.

435. *Ure A.M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B.* Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities Intern // *J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, № 51, p. 135–151.

436. *Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G. et al.* Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium and rhodium in Mont Blanc ice and snow since the 18th century // *Atmos. Environ.*, 2000, v. 34, p. 3117–3127.

437. *Van Ketel W.G., Niebber C.* Allergy to palladium in dental alloys // *Contact Dermatitis*, 1981, v. 7, p. 331.

438. *Varga A., Barbante C., Gozzi G. et al.* Platinum group element distribution in urban particulate matter from the Lagoon of Venice // *J. de Physique IV*, 2003, v. 107, p. 1337–1340.

439. *Varrica D., Dongarrà G., Sabatino G., Monna F.* Inorganic geochemistry of roadway dust from the metropolitan area of Palermo, Italy // *Environmental Geology*, 2003, 44, № 2, p. 222–230.

440. *Vaughan G.T., Florence T.M.* Platinum in the human diet, blood, hair and excreta // *Sci. Total Environ.*, 1992, 111, № 1, p. 47–58.

441. *Vos E. de, Edwards S.J., McDonald I. et al.* A baseline survey of the distribution and origin of platinum group elements in contemporary fluvial sediments of the Kentish Stour, England // *Appl. Geochem.*, 2002, v. 17, p. 1115–1121.

442. *Vos E. de, Edwards S., McDonald I.* The importance of assessing variability in the distribution on anthropogenic palladium, platinum and rhodium in fluvial sediments // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 343–353.

443. *Wedepohl K.H.* The composition of the continental crust // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, № 7, p. 1217–1232.

444. *Wei C., Morrison G.* Platinum analysis and speciation in urban gullypots // *Anal. Chim. Acta*, 1994, v. 284, p. 587–592.

445. *Wei C., Morrison G.* Platinum in road dusts and urban river sediments // *Sci. Total Environ.*, 1994, v. 146/147, p. 169–174.

446. *Whiteley J.D.* Seasonal variability of platinum, palladium and rhodium (PGE) levels in road dusts and roadside soils, Perth, Western Australia // *Water, Air, and Soil Pollut.*, 2005, 160, № 1–4, p. 77–93.

447. *Whiteley J.D., Murray F.* Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia // *Sci. Total Environ.*, 2003, 317, № 1–3, p. 121–135.

448. *Wingenfeld P.* Edelmetallrückgewinnung durch Elektrolyse oder Ionenaustauscher // *Galvanotechnik*, 2001, 92 (6), s. 1686–1692.

449. *Wiseman C.L.S.* Palladium from catalytic converters: exposure levels and human risk // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 565–574.

450. *Wolterbeek H.T., Verburg T.G.* Predicting metal toxicity revisited: general properties vs. specific effects // *Sci. Total Environ.*, 2001, v. 279, p. 87–115.

451. *Yang J.S.* The comparative chemistries of platinum group metals and their periodic neighbors in marine macrophytes // *Heavy metals in the environment: International conference. Vol. 2. Geneva, 12-15 September 1989.* – Edinburgh: CEP Consultants, 1989, p. 1–4.

452. *Zelazowski A.J., Garley J.S., Hoeshle J.D.* *In vivo* and *in vitro* binding of platinum to metallothionein // *Arch. Biochem. Biophys.*, 1984, 229 (1), p. 246–252.

453. *Zereini F., Alt F.* (eds) *Emissionen von Platinmetallen: Analytik, Umwelt- und Gesundheitsrelevanz.* – Berlin, Heidelberg: Springer, 1999. – 327 p.

454. *Zereini F., Alt F.* (eds) *Anthropogenic platinum-group element emission – Their impact on man and environment.* – Berlin, Heidelberg: Springer, 2000. – 308 p.

455. *Zereini F., Alt F.* (eds) *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 639 p.

456. *Zereini F., Alt F., Messerschmidt J. et al.* Palladium in airborne particulate matter: total concentrations and particle size distribution // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 397–405.

457. *Zereini F., Alt F., Rankenburg K. et al.* Verteilung von Platingruppenelementen (PGE) in den Umweltkompartimenten Boden, Schlamm, Straßenstaub, Straßenkehrgut und Wasser // *UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox.*, 1997, 9, s. 193–200.

458. *Zereini F., Alt F., Messerschmidt J. et al.* Concentration and distribution of platinum group elements (Pt, Pd and Rh) in airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany // *Environ. Sci. Technol.*, 2004, v. 38, p. 1686–1692.

459. *Zereini F., Alt F., Messerschmidt J. et al.* Concentration and particle size distribution of road-specific heavy metals in urban airborne particulate matter // *Environ. Sci. Technol.*, 2005, v. 39, p. 2983–2989.

460. *Zereini F., Dirksen F., Skerstupp B., Urban H.* Sources of anthropogenic platinum-group elements (PGE): Automotive catalysts versus PGE-processing industries // *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 1998, v. 5, p. 223–230.

461. Zereini F., Skerstupp B., Alt F. et al. Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: Experimental results and environmental investigations // *Sci. Total Environ.*, 1997, v. 206, p. 137–146.

462. Zereini F., Skerstupp B., Rankenburg K. et al. Anthropogenic emission of platinum-group elements (Pt, Pd and Rh) into the environment: concentration, distribution and geochemical behaviour in soils // *J. Soils Sediments*, 2001, v. 1, p. 44–49.

463. Zereini F., Wiseman C., Alt F. et al. Platinum and rhodium concentrations in airborne particulate matter in Germany from 1988 to 1998 // *Environ. Sci. Technol.*, 2001, v. 35, p. 1996–2000.

464. Zereini F., Skerstupp B., Rankenburg K. et al. Anthropogenic emission of platinum-group elements (Pt, Pd and Rh) into the environment: Concentration, distribution and geochemical behaviour in soils // *Anthropogenic platinum-group-element emission. Their impact on man and environment.* – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2000, p. 73–84.

465. Zhang Q., Zhong W., Xing B. et al. Binding properties and stoichiometries of a palladium (II) complex to metallothioneins *in vivo* and *in vitro* // *J. Inorg. Biochem.*, 1998, v. 72, p. 195–200.

466. Zimmermann S., Alt F., Messerschmidt J. et al. Biological availability of traffic-related platinum-group elements (palladium, platinum, and rhodium) and other metals to the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) in water containing road dust // *Environ. Toxicol. Chem.*, 2002, v. 21, p. 2713–2718.

467. Zimmermann S., Sures B. Significance of platinum group metals from automobile exhaust gas converters for the biosphere // *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2004, v. 11, p. 194–199.

468. Zimmermann S., Sures B. Uptake of palladium by the fauna // *Palladium emission in the environment. Analytical methods, environmental assessment and health effects.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006, p. 501–511.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. В.И. Вернадский о металлах платиновой группы	5
1.1. Работы В.И. Вернадского по минералогии и геохимии металлов платиновой группы	6
1.2. Роль В.И. Вернадского в организации работ по изучению металлов платиновой группы	14
2. Биогенная миграция химических элементов и особенности ее проявления	33
2.1. Живое вещество и его геохимическая роль	35
2.2. Основные положения учения В.И. Вернадского о биогенной миграции химических элементов	39
2.3. В.И. Вернадский о необходимости изучения биогенной миграции платиновых металлов	46
3. Основные свойства и практическое применение платиноидов	47
4. Распространенность МПГ в природе	60
5. Месторождения и минерально-сырьевая база МПГ	69
6. Производство и потребление платиноидов	79
7. МПГ в автомобильных катализаторах	97
7.1. Общая характеристика	98
7.2. Темпы эмиссии МПГ из катализаторов и ее причины	105
8. МПГ в придорожных ландшафтах	113
8.1. МПГ в атмосферном воздухе и снежном покрове	113
8.2. МПГ в дорожной пыли, почвах и растениях	123
9. МПГ в водных системах	147
9.1. Поставка МПГ в водные системы	147
9.2. Распределение МПГ в водных системах	157
9.3. Биогеохимические особенности поведения МПГ в водных системах	167
10. МПГ в локальных, региональных и глобальных геохимических потоках	171
11. Биологическая роль и токсичность МПГ	182
Послесловие	197
Литература	201

Евгений Петрович Янин

Платиновые металлы в окружающей среде (эколого-геохимические аспекты)

Отпечатано в ООО «Красногорская типография».

143405, Московская область, г. Красногорск,

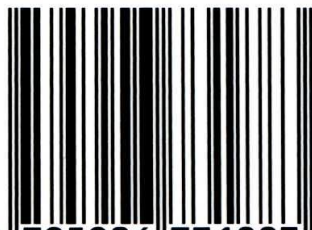
Коммунальный квартал, дом 2.

Заказ 1441.

Формат 60x90/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 14,21.

ISBN 978-5-906731-88-3



9 785906 731883