

*На правах рукописи*



**Набиуллина Светлана Николаевна**

**КОМПЛЕКС АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
УЛЬТРАСЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТА В  
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМ  
ПЕРЕНОСА ЭТИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ**

1.4.2 – Аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Научный руководитель **Кубракова Ирина Витальевна**  
доктор химических наук, главный научный сотрудник, зав. лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН

Официальные оппоненты: **Лосев Владимир Николаевич**  
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник научной лаборатории №2 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования (ФГАОУ ВО) «Сибирский федеральный университет»

**Сапрыкин Анатолий Ильич**  
доктор технических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, г. Новосибирск)

Защита диссертации состоится 26 сентября 2024 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета 24.1.195.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГЕОХИ РАН: [http://www.geokhi.ru/Thesis/2024/Кандидатские/Набиуллина/Диссертация\\_Набиуллина\\_CN.pdf](http://www.geokhi.ru/Thesis/2024/Кандидатские/Набиуллина/Диссертация_Набиуллина_CN.pdf). Текст автореферата размещён на сайте ВАК Минобрнауки России <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью учреждения, просим направлять ученому секретарю совета по адресу 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19, а также на e-mail [elena.zakharchenko@gmail.com](mailto:elena.zakharchenko@gmail.com)

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2024г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Е.А. Захарченко

## **Общая характеристика работы**

**Актуальность темы.** Элементы платиновой группы (ЭПГ) и золото являются стратегически важными металлами и имеют большое значение для экономического развития страны. Основу исследования поведения этих элементов в природных условиях, включая их перенос и накопление, составляет установление содержаний и выявление основных закономерностей распределения ЭПГ в природных объектах. На это, в свою очередь, влияют формы нахождения металлов в жидких средах и характер их взаимодействия с компонентами природных сорбционных фаз.

Определение содержаний ЭПГ и золота в геологических объектах лимитируется их низким уровнем, сложностью пробоподготовки и чрезвычайно ограниченным количеством стандартных образцов состава. Применение наиболее чувствительных современных инструментальных методов анализа, таких как атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией (ЭТААС) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), осложнено interfering влиянием компонентов матрицы и требует их отделения. Этим объясняется значимость разработки новых схем инструментального анализа, необходимой стадией которых является концентрирование.

Аналитическими проблемами ограничено и прямое экспериментальное исследование механизмов переноса и накопления благородных металлов, что обуславливает необходимость модельных исследований, включающих получение и изучение индивидуальных форм нахождения благородных металлов (БМ) в природных растворах и исследование поведения БМ в присутствии сорбционных фаз. В качестве форм переноса в водных и органических средах чаще всего рассматриваются их растворенные комплексные формы; перенос БМ в виде наночастиц (НЧ) и выявление факторов, контролирующих способность миграции вещества в наноразмерном состоянии, изучены слабо.

Данная работа посвящена совершенствованию методов анализа природных объектов и развитию подходов к экспериментальному исследованию форм переноса и накопления БМ в природных условиях.

### **Цели работы** включали:

- разработку, апробацию, применение схем определения микроэлементного состава природных объектов, включая золото, серебро и все ЭПГ (кроме осмия) атомно-спектрометрическими методами и получение на этой основе новых данных о микроэлементном составе различных геологических материалов, а также стандартных образцов (СО) состава пород;

- модельные исследования переноса и накопления БМ в природных средах, включая получение индивидуальных форм металлов, их характеризацию и изучение поведения на границе раздела природных сорбционных фаз.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие **задачи:**

- основываясь на исследовании влияний компонентов матрицы при МС-ИСП и ЭТААС анализе объектов разных типов, выбрать условия количественного отделения следов/ультраследов БМ от интерферентов на катионообменных и комплексообразующих сорбентах;

- разработать и метрологически охарактеризовать схемы определения микроэлементного состава геологических объектов, включая ЭПГ и золото (нг/г-мкг/г) методами ЭТААС и МС-ИСП, на примере сульфидных медно-никелевых руд, черносланцевых пород, океанических перидотов, железомарганцевых образований, метеоритного вещества;

- получить новые данные по содержаниям ЭПГ, золота и других микроэлементов в СО состава железомарганцевых образований и углеродсодержащих пород;

- предложить способы получения модельных наноразмерных форм БМ, предназначенных для экспериментального моделирования поведения растворенных и наноразмерных форм БМ в природных водных средах, провести комплексное исследование их свойств и поведения на границе раздела природных сорбционных фаз, выявить характер распределения форм и условия их доминирования.

#### **Научная новизна:**

- получены статистически достоверные данные о содержаниях широкого круга микроэлементов, включая БМ, в СО состава железомарганцевых образований и черносланцевых пород, а также уникальных образцах океанических перидотитов и метеоритного вещества;

- предложены способы отделения мешающих компонентов при МС-ИСП и ЭТААС определении ЭПГ и золота в природных образцах с использованием новых вариантов концентрирования с применением ионообменных и комплексообразующих сорбентов;

- получены модельные формы золота, платины и палладия, характерные для природных водных сред; изучен характер взаимодействия этих форм при контакте с основными природными сорбентами.

**Практическая значимость работы.** Разработан комплекс аналитических методов для определения всей группы БМ (кроме осмия) в диапазоне содержаний нг/г-мкг/г. Схема апробирована и метрологически охарактеризована на примере анализа сульфидных медно-никелевых руд, черносланцевых пород, океанических перидотов, железомарганцевых образований и метеоритного вещества.

#### **Автор выносит на защиту:**

- экспериментальные данные о межэлементных влияниях при МС-ИСП определении БМ в присутствии Zr, Hf и др. микрокомпонентов и комбинированный способ отделения ультраследов БМ от интерферентов на катионообменных и комплексообразующих сорбентах;

- комплекс методик определения широкого круга микроэлементов, в том числе и БМ, в геологических объектах и его применение;

- новые данные о содержаниях ЭПГ и золота в СО состава железомарганцевых образований (GSMC-1, GSMC-2, СДО – 5, СДО – 6) и черносланцевых пород (СЧС-1А и СЛГ-1А);

- способы получения и закономерности поведения комплексных и наноразмерных форм БМ в природных средах.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации доложены на 4<sup>th</sup> Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (Bulgaria, 2007); XXII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019), Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии «ВЕСЭМПГ» (Москва, 2019); XI Всероссийской научной конференции и школе «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», посвященной 100-летию со дня рождения И.Г. Юделевича «АСиДВ-11» (Новосибирск, 2021); IV Съезде аналитиков России (Москва, 2022).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 15 работ: 7 статей и 8 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (главы 2-5), выводов и списка цитируемой литературы из 311 наименований. Работа изложена на 144 страницах печатного текста и включает 29 рисунков и 23 таблицы.

**Личный вклад автора.** В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2007 – 2023 гг. Личный вклад автора состоял в участии в общей постановке задач исследования, систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментов, обработке, анализе, подготовке материалов к публикации и представлении полученных результатов на конференциях. Все исследования, описанные в диссертации, выполнены лично автором или в сотрудничестве с коллегами.

## **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы ее цели и задачи, отмечена ее научная новизна и практическая значимость, изложены положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** (обзор литературы) рассмотрены природные объекты, представляющие интерес в качестве сырьевых источников БМ и объектов фундаментальных исследований, показана актуальность их анализа и основные аналитические проблемы. Обобщены литературные данные, касающиеся способов переведения образца в раствор, концентрирования БМ и методов их определения. Систематизирована информация о формах нахождения ЭПГ и золота в природных средах и влиянии физико-химических условий на поведение элементов в природных условиях. Рассмотрены методы изучения переноса БМ. Проанализированы возможности получения наноразмерных форм для изучения их геохимического поведения путем экспериментального моделирования.

**Во второй главе** перечислены аппаратура, реагенты, материалы, методики разложения, концентрирования, ЭТААС и МС-ИСП определения ЭПГ и золота, получения модельных форм БМ для экспериментального моделирования.

*Для определения нанограммовых концентраций* БМ в растворах использовали:

- атомно-абсорбционный спектрометр «SOLAAR MQZ» с электротермической атомизацией (ЭТААС) и зеемановской коррекцией фонового поглощения (Thermo Electron Corp., США). Измерение аналитических сигналов выполняли на наиболее чувствительных линиях (нм) (Au – 242.8, Pt – 265.9, Pd – 247.6).

- масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой высокого разрешения (**ВР-МС-ИСП**) с двойной фокусировкой Element XR (Finnigan MAT, Германия). Для измерения выбрали изотопы  $^{197}\text{Au}$ ,  $^{105}\text{Pd}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{194}\text{Pt}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{196}\text{Pt}$ ,  $^{191}\text{Ir}$ ,  $^{193}\text{Ir}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{99}\text{Ru}$ ,  $^{101}\text{Ru}$ . Масс-спектры изотопов БМ регистрировали в условиях низкого ( $m/\Delta m=300$ ) и среднего ( $m/\Delta m=4000$ ) разрешения.

*Для одновременного определения микрограммовых концентраций* Au, Pt, Pd (в сорбционных экспериментах), макро- и микроэлементов с целью выявления изменений вещественного состава пород использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) Iris Intrepid II XDL duo (Thermo Electron Corp., США).

*Для экспериментального исследования переноса и накопления металлов* в водной среде синтезировали наноразмерные частицы Au, Pt, Pd в микроволновой системе Discover SP-D (SEM Corp., США) с фокусированным излучением (частота 2,45 ГГц, максимальная мощность магнетрона 300 Вт).

*Для регистрации оптических спектров поглощения* хлоридных и наноразмерных форм БМ использовали двухлучевой сканирующий спектрофотометр UV-1800 (Shimadzu Corp., Япония) со спектральным диапазоном 190-1100 нм.

*Объектами исследований* служили образцы океанических перидотитов, железомарганцевых образований Тихого и Атлантического океанов, пород ряда месторождений Норильского региона и Йоко-Довыренского массива и метеоритного вещества (метеориты Chinge, New Westville, Сихотэ-Алинь, Челябинск). С целью получения дополнительных данных о составе ряда СО исследованы образцы железомарганцевых образований (GSMC-1, GSMC-2) и черных сланцев (СЛг-1А и СЧС-1А). Для подтверждения правильности предложенных методик анализировали образцы международной программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT (перидотит ОРУ-1, гарцбургит HAZ-01), СО состава диабаза (ТДВ-1), донных отложений (СДО-5, СДО-6), а также платиновой руды (SARM-7B), сульфидных медно-никелевых руд (ВТ-1 и Ж-3), золото-мышьяковистой углеродсодержащей руды (СОП-3-СР).

*Разложение образцов*, высушенных до постоянного веса, выполняли при нагревании в открытых сосудах из стеклоуглерода смесями конц. кислот: HF и HNO<sub>3</sub> (4:1), HF и свежеприготовленной смеси HCl:HNO<sub>3</sub>=3:1 («царская водка»), с последующим переводом солей в хлоридную форму. Нерастворившейся осадок после фильтрования сплавляли с Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при 600<sup>0</sup>С, обрабатывали смесью HCl:HNO<sub>3</sub>=3:1 и переводили в хлоридную форму. Полученные растворы объединяли и доводили до объема 100 мл 2 М HCl.

*Отделение матрицы на ионообменных смолах* проводили при комнатной температуре пропусканием аликвотной части анализируемого раствора через колонку, заполненную катионообменной смолой AG50Wx8 в H<sup>+</sup>-форме (матрица – сополимер стирола с дивинилбензолом, содержащий сульфогруппы, 100-200 μm, BRL, США). Одну часть полученного элюата использовали для МС-ИСП

определения Au, другую - для МС-ИСП определения Pt, Pd, Ir, Rh, Ru (после дополнительной очистки от Zr и Hf на комплексообразующей смоле LN-Resin (матрица – Amberlite XAD-7, функциональная группа – ди-2-(этилгексил)-фосфорная кислота, 100-150µm, TrisKem International, Франция)).

*Концентрирование Au(III), Pt(IV) и Pd(II) комплексообразующим сорбентом* ПОЛИОРГС IV (матрица – сополимер стирола с дивинилбензолом, комплексообразующая группа – 3(5)метилпиразол, ГЕОХИ РАН, РФ) выполняли при кипячении аликвоты анализируемого раствора с порошкообразным сорбентом в течение часа. Сорбент отделяли фильтрованием, добавляли 2%-ную HCl и перемешивали до образования однородной суспензии. Аликвотную часть суспензии объемом 5-20 мкл вносили в атомизатор для ЭТААС определения Au, Pt и Pd.

*Получение модельных форм благородных металлов в водной и органической средах.* Для приготовления модельных форм (комплексных хлоридных и наноразмерных) Au, Pt, Pd использовали растворы  $H[AuCl_4]$ ,  $H_2[PtCl_6]$  и  $H_2[PdCl_4]$  с концентрацией 1 – 4 мг/мл в 1М HCl, полученные растворением навесок соответствующих металлов в «царской водке» с последующей двукратной обработкой конц. HCl. В качестве *восстановителя для получения НЧ* использовали 1%-ный водный раствор цитрата натрия (о.с.ч., Реахим, Россия) и 1-10%-ные водные растворы боргидрида натрия (Sigma-Aldrich, Германия  $\geq 98\%$ ). Для *стабилизации наноразмерных частиц* использовали: цитрат натрия; фульвокислоты, выделенные из вод, отобранных из истока р. Москвы; бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ, Merck, Германия,  $\geq 97\%$ ); асфальтены, выделенные из тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и любезно предоставленные д.х.н. Марютиной Т.А. Приготовленные растворы использовали в экспериментах по сорбции ЭПГ и золота на оксигидроксида железа FeOОН и гуминовых кислотах (ГК).

*Получение модельных сорбционных фаз.* Оксигидроксид железа готовили осаждением растворенной соли  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (ч, Химмед, Россия) 0.1М NaOH. Промытые и выдержанные в течение 3 суток осадки центрифугировали и не высушивали для большего соответствия состава и структуры синтетической донной фазы природным взвесям железа (III). Малозольные препараты ГК выделяли из воздушно-сухой навески торфа (Тверская обл.) раствором 0.1М NaOH. Отделенные от осадка щелочные растворы подкисляли раствором HCl (1:1) до pH 1-1,5. Полученный осадок ГК отделяли от раствора, деминерализовали конц. HF и HCl, центрифугировали и после многократной промывки водой высушивали на воздухе.

*Моделирование поведения форм БМ при контакте с природными сорбционными фазами.* Сорбционные эксперименты на минеральном (FeOОН) и органическом (ГК) сорбентах при pH 5.0; 6.0; 7.0 проводили в тефлоновых стаканах, в которые помещали 50 мг сорбента и 40 мл раствора золота, платины и палладия в хлоридной и наноразмерной форме. Концентрация коллоидных растворов золота, платины и палладия составляла, соответственно, 0.7, 0.4, 0.3 мкг/мл, а хлоридных – 0.7, 0.9 и 0.9 мкг/мл. Процесс сорбции контролировали в течение нескольких дней измерением величины pH и концентрации металла в растворах над осадком через определенные временные промежутки. По значениям концентраций элемента в равновесных условиях выявляли зависимость сорбции форм металлов от времени. Растворы анализировали методами АЭС-ИСП и ЭТААС.

Основные результаты и их обсуждение представлены в **главах 3-5**.

## Сорбционное отделение БМ для их последующего спектрометрического определения в геологических объектах

Определение следовых и ультраследовых содержаний ЭПГ и золота (нг/г-мкг/г) на фоне избытков мешающих компонентов невозможно из-за наличия целого ряда матричных и межэлементных влияний со стороны макро- и микрокомпонентов. Радикальным путем устранения влияний после переведения образца в раствор является отделение целевых аналитов.

Наиболее информативным методом определения ультраследов ЭПГ и золота в породах является МС-ИСП. В сочетании с отделением матрицы (чаще всего ионообменным) метод позволяет получить данные о содержаниях всех элементов группы. Катионный обмен дает возможность отделить ЭПГ и золото, образующие анионные комплексы, от основных компонентов, присутствующих в кислых растворах в виде катионов, и обеспечивает одновременное выделение целевых аналитов в одну фракцию. Однако наряду с БМ прочные анионные комплексы при разложении с HF образуют и некоторые примесные компоненты (Ta, Zr, Hf); они не могут быть отделены от БМ путем ионного обмена. В процессе МС-ИСП определения эти компоненты образуют соединения, которые приводят к масс-спектральным наложениям и искажению аналитических результатов для палладия, платины, иридия, золота. Оценку вклада молекулярных ионов в МС-определение ЭПГ проводили на модельном растворе Zr и Hf в отсутствие ЭПГ. Экспериментальные данные, приведенные в табл.1, демонстрируют степень мешающего влияния оксидов этих элементов на определение ЭПГ в образце перидотита методом МС-ИСП.

Таблица 1. Мешающее влияние оксидов Zr и Hf при МС-ИСП определении ЭПГ (на примере образца перидотита ОРУ-1)

Изотоп	Мешающие ионы	Кажущаяся концентрация Pd, Ir, Pt (пг/мл) в модельном растворе, содержащем 340 нг/мл Zr и 10 нг/мл Hf	Концентрация ЭПГ (пг/мл) в растворе образца перидотита после отделения на катионите
$^{106}\text{Pd}$	$^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$	5492	300
$^{193}\text{Ir}$	$^{177}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	21.5	15
$^{194}\text{Pt}$	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	71.3	250
$^{195}\text{Pt}$	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	39	250
$^{196}\text{Pt}$	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$	127	250

Устранить эти проблемы инструментальными способами практически невозможно. Интерференции наблюдаются даже в режиме высокого разрешения (примеры расчета некоторых наложений для изотопов палладия приведены на рис.1). Метод изотопного разбавления наиболее эффективен для Ir и Ru, ограниченно применим для Pt и Pd и вообще не используется для моноизотопных Au и Rh. Таким образом, актуальным становится химическое отделение мешающих компонентов путем дополнительной очистки концентрата от анионообразующих примесей. Для

решения этой задачи разработан способ двухстадийного концентрирования ЭПГ и золота, обеспечивающий их отделение и определение в образцах пород с варьирующими и существенно превосходящими содержаниями мешающих элементов.

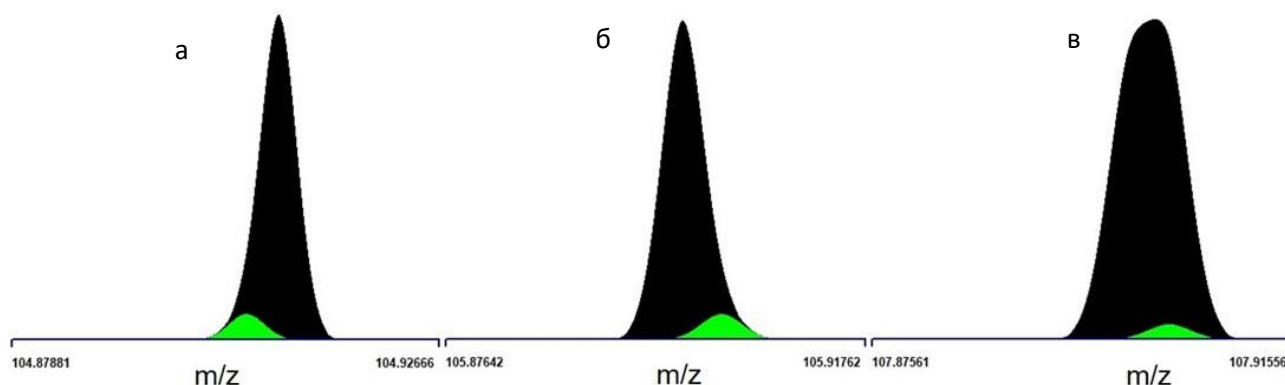


Рис.1. Модельные спектры, иллюстрирующие масс-спектральные наложения сигналов а)  $^{91}\text{Zr}^{14}\text{N}^+$  и  $^{105}\text{Pd}$  ( $m/\Delta m=28\ 900$ ), б)  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  и  $^{106}\text{Pd}$  ( $m/\Delta m=26\ 500$ ), в)  $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}^+$  и  $^{108}\text{Pd}$  ( $m/\Delta m=105\ 300$ ).

На первой стадии разделения мешающее влияние основных катионообразующих элементов, некоторые из которых являются потенциальными интерферентами для БМ, устраняли с использованием сильнокислотного катионита AG50Wx8. В отличие от анионообменных, катионообменные смолы позволяют количественно выделить всю группу БМ в одну фракцию с применением низких концентраций кислоты (0.1-1М HCl), что удовлетворяет требованиям МС-спектрометрии к кислотности и солесодержанию (<5% кислоты и <0.2% солей).

Выбор условий катионообменного отделения проводили на модельном растворе, содержащем 100 нг/мл ЭПГ и золота. Исследовано влияние кислотности (0.1-0.6 М HCl) и объема элюирующего раствора, обеспечивающих полное извлечение БМ. Установлено, что ЭПГ и золото можно количественно выделить в объем 15 мл раствором 0.25 HCl. С целью оценки допустимых избытков мешающих элементов изучено влияние количеств хрома и тантала на определение родия и золота, соответственно. На примере соотношений, характерных для ультраосновных пород, показано, что 2500-кратный избыток хрома и 150-кратный избыток тантала, соответствующие содержанию элементов в растворенных пробах перидотита, не влияют на правильность определения  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{197}\text{Au}$  при любом разрешении.

Для удаления анионообразующих примесей, в первую очередь, Zr и Hf, полученный после катионного обмена элюат дополнительно очищали на колонке с комплексообразующей смолой LN-Rezin с привитой ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислотой. Условия отделения выбирали с использованием модельного раствора, содержащего ЭПГ (50 нг) в 1 М HCl, с последующим элюированием 1 М HCl со следами  $\text{HNO}_3$  (рис.2). Методами ЭТААС и МС-ИСП показано, что для количественного выделения Pt, Pd, Ir, Rh, Ru достаточно 4 мл 1 М HCl. Выбранные условия использовали для определения следов ЭПГ в ультраосновных породах, где содержания циркония и гафния превосходят содержания палладия и платины более

чем в 1000 и 40 раз, соответственно, и в породах черносланцевого типа с более чем 80000-кратным избытком циркония и 1000-кратным избытком гафния.

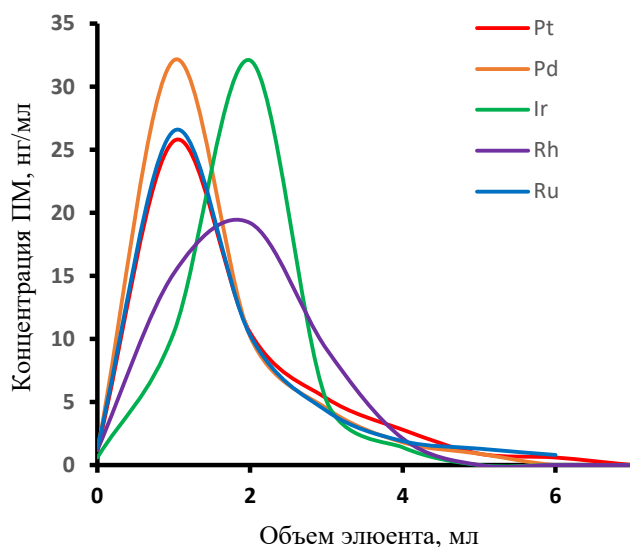


Рис. 2. Кривые элюирования ЭПГ (нг/мл) с колонки сорбента LN-Resin

Решение прикладных задач, где не требуется весь спектр ЭПГ, а также возможность контроля результатов МС-ИСП-определения, обуславливает применение метода ЭТААС, как независимого метода детектирования, обеспечивающего возможность анализа водного/органического элюата, а также твердых полимерных сорбентов, например, ПОЛИОРГС IV. После концентрирования ЭПГ и золота этот сорбент легко получить в виде достаточно устойчивой водной суспензии и обеспечить удовлетворительную воспроизводимость определения (показано, что относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ), рассчитанное на основе 5 измерений для различных концентраций, не превышает 4%). Матрица сорбента – сополимер стирола с дивинилбензолом – на предварительном этапе термообработки деполимеризуется с образованием газообразных продуктов, в результате в атомизаторе остается минимальное количество углеродистого остатка, не мешающего определению БМ.

ПОЛИОРГС IV широко применяется для выделения БМ из образцов руд и пород различной природы, однако возможность концентрирования ЭПГ и золота в геологических объектах с высоким содержанием железа и марганца (например, метеориты, железомарганцевые образования (ЖМО)) ранее не изучалась. Влияние марганца на сорбцию ЭПГ также не исследовалось.

Для исследования влияния основных компонентов ЖМО (до 40% железа и марганца) на степень извлечения БМ при их совместном присутствии готовили ряд растворов, имитирующих состав реакционной смеси после кислотного разложения природных ЖМО. Методом «введено-найдено» на примере Pt и Pd показано, что на фоне 2.5 мг/мл марганца и 2 мг/мл железа (средние содержания в растворе после кислотного растворения), определение целевых элементов ниже введенных, а степень их извлечения в фазу сорбента не превышает 65-75%. Повышение степени извлечения достигается снижением содержания железа и марганца в растворах до 1 мг/мл и не изменяется при концентрации ЭПГ от 1 нг/мл до 100 нг/мл. После выделения ЭПГ определяли методом ЭТААС.

Предложенный и апробированный комплекс аналитических методов, позволяющий полностью охарактеризовать микроэлементный состав образцов (свыше 50 элементов, включая всю группу БМ, кроме осмия), схематически показан на рис.3 и представляет собой совокупность известных и усовершенствованных химических приемов и инструментальных методов. Метод определения обуславливает выбор способа концентрирования и зависит от конкретной задачи.

*Метрологические характеристики предложенных методик. Оценка пределов обнаружения.* На основании контрольного опыта были рассчитаны пределы обнаружения (ПО) по 3 $\sigma$ -критерию (в пересчете на 1г исходного вещества) с учетом необходимых разбавлений или концентрирования, чистоты реагентов, выбранных инструментальных параметров методов ЭТААС (Au, Pd – 1, Pt – 2.5 нг/г) и МС-ИСП (Au, Pd – 0.2, Pt – 0.5, Rh, Ru – 0.1, Ir – 0.01 нг/г). Правильность результатов анализа проиллюстрирована на примере СО состава диабаз ТДВ-1, аттестованного на все ЭПГ и золото, содержания которых находятся на уровне нг/г. В табл.2. приведены данные анализа СО, полученные двумя методами, которые удовлетворительно согласуются между собой и с аттестованными значениями.

Таблица 2. Результаты ЭТААС и МС-ИСП определения золота и ЭПГ (нг/г) в СО состава диабаз ТДВ-1 (n=10, P=0.95)

	Au	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru
<b>ЭТААС</b>	5.8±0.5	6.2±0.6	21.0±1.3	Н.д.	Н.д.	Н.д.
<b>МС-ИСП</b>	6.0±0.6	5.4±0.4	21.4±1.6	0.4±0.1	0.9±0.3	0.4±0.1
<b>Аттестовано</b>	<b>6.3±1.0</b>	<b>5.8±1.1</b>	<b>22.4±1.4</b>	<b>0.15</b>	<b>0.7</b>	<b>(0.3)*</b>

\* данные в скобках не являются аттестованными значениями

Н.д. – нет данных

### Определение БМ в природных объектах методами ЭТААС и МС-ИСП

Совместное использование ЭТААС и МС-ИСП позволяет расширить круг и диапазон определяемых элементов, увеличить надежность анализа за счет межметодной проверки правильности процедуры измерения. Метрологические характеристики методик оценены с использованием СО состава пород океанического дна и руд различного генезиса. Примеры использования полученных данных для решения ряда геохимических задач приведены ниже.

*Данные о составе пород океанического дна* могут быть использованы для качественной оценки характера распределения сидерофильных и халькофильных элементов, скорости миграции и накопления ЭПГ и др. факторов. Рассмотрены методические особенности определения ЭПГ и золота в ЖМО и абиссальных перидотитах.

Состав ЖМО характеризуется высокими содержаниями железа и марганца, влияющими на концентрирование БМ, и необычными соотношениями содержаний этих элементов в образцах (резкое доминирование платины по отношению ко всем остальным БМ). Для оценки аналитических характеристик использованной методики проведен анализ ряда СО состава ЖМО (табл. 3). Результаты для СДО-5 и СДО-6

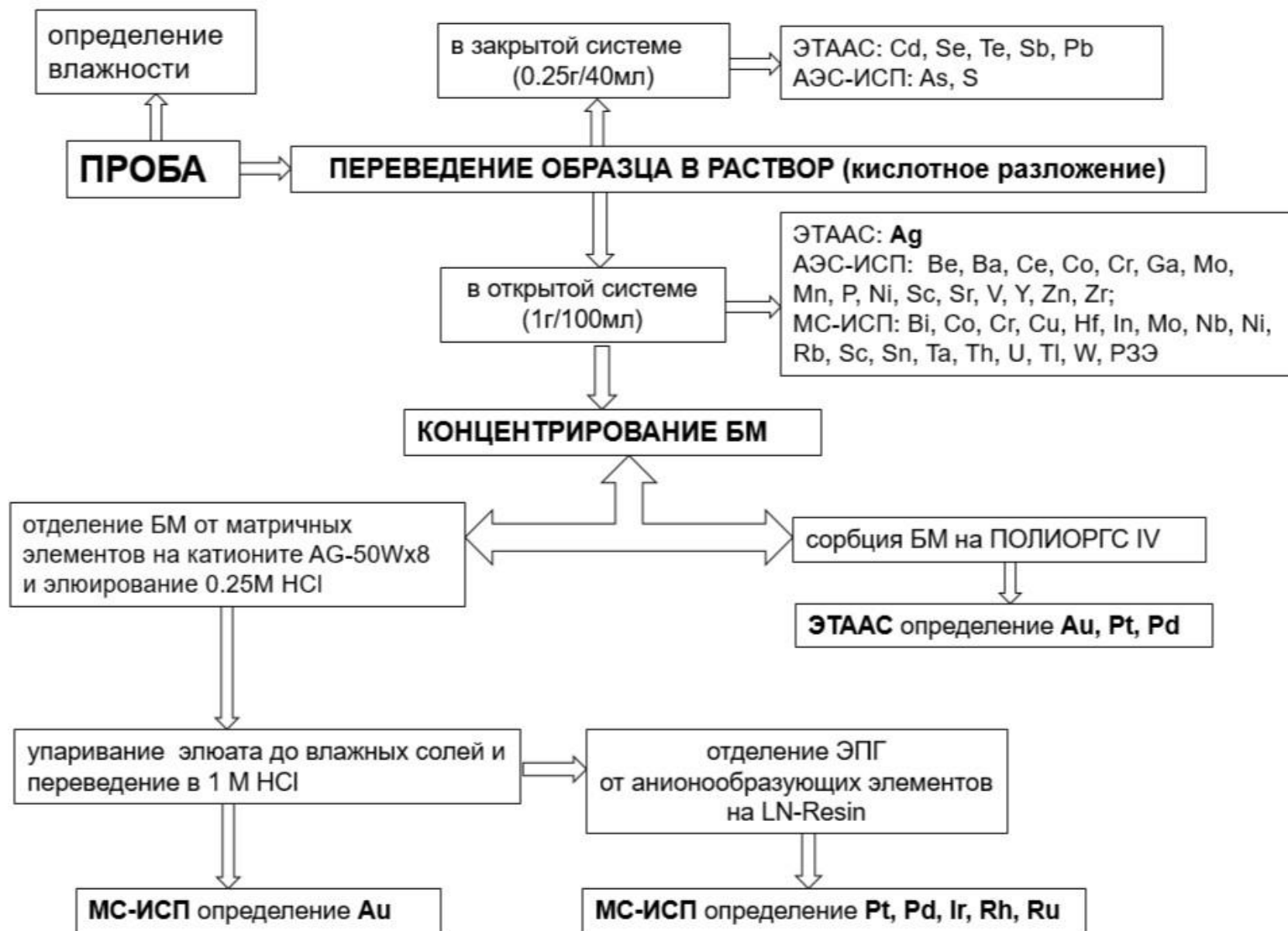


Рис. 3 Разработанная схема анализа природных объектов

удовлетворительно согласуются с аттестованными значениями. Это подтверждает возможность применения разработанной методики для анализа ЖМО различного происхождения при детальном исследовании микроэлементного состава этих объектов.

Данные о содержаниях БМ в GSMC-1 и GSMC-2 отсутствуют, поэтому значения, полученные нами, дают дополнительные возможности для геохимической характеристики этих СО. В совокупности с результатами экспериментального моделирования информация о содержаниях ЭПГ и золота в ЖМО различных регионах Мирового океана позволяет предположить механизм селективного накопления платины (вплоть до рудных содержаний) этими образованиями.

Таблица 3. Результаты (мкг/г) ЭТААС-определения золота, платины и палладия в СО состава железомарганцевых образований (n=5, P=0.95)

СО состава железомарганцевых образований	Au	Pt	Pd
GSMC-1	0.008±0.006	0.32±0.05	0.010±0.003
	S <sub>r</sub> = 0.7	S <sub>r</sub> = 0.15	S <sub>r</sub> = 0.36
GSMC-2	0.011±0.003	0.37±0.04	0.012±0.008
	S <sub>r</sub> = 0.3	S <sub>r</sub> = 0.1	S <sub>r</sub> = 0.7
СДО-5	0.007±0.003	0.07±0.02	0.007±0.005
	S <sub>r</sub> = 0.51	S <sub>r</sub> = 0.33	S <sub>r</sub> = 0.71
<b>Аттестовано</b>	<b>0.005</b>	<b>0.1</b>	<b>(0.006)*</b>
СДО-6	0.012±0.005	0.21±0.05	0.011±0.002
	S <sub>r</sub> = 0.37	S <sub>r</sub> = 0.24	S <sub>r</sub> = 0.19
<b>Аттестовано</b>	<b>0.01</b>	<b>0.21</b>	<b>(0.003)</b>

\* данные в скобках не являются аттестованными значениями

Другим объектом, важным для решения фундаментальных проблем океанического петрогенезиса, являются абиссальные перидотиты. Они характеризуются ультранизкими содержаниями БМ (единицы нг/г), и в ЭТААС возможно определение лишь платины, палладия и золота. При анализе методом МС-ИСП определяют весь спектр элементов; в этом случае больше всего проблем возникает при определении палладия. Правильность полученных результатов проверяли на образцах международной программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT – OPU-1 (перидотит) и HARZ-01 (гарцбургит), а результаты определения БМ сравнивали с немногочисленными литературными данными (табл.4). В дальнейшем эти образцы сравнения использовали для подтверждения правильности определения БМ в ультраосновных породах Тихого океана, проанализированных одновременно с пробами, отобранными на хребтах Стелмейт (Северо-Западная Пацифика) и Ширшова (Берингово море). Оценка изменений содержаний элементного состава пород океанического дна (в сочетании с данными экспериментального моделирования процессов переноса этих металлов, объясняющих бóльшую подвижность палладия по сравнению с платиной) позволила сделать геохимические выводы о вкладе магматических и гидротермальных процессов в эволюцию мантийного вещества.

Таблица 4. Результаты определения БМ (нг/г) в образце перидотита ОРУ-1 и гарцбургита HAZ-01

Образец	Au	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru	Литература	
ОРУ-1	Н.д.	20.0	Н.д.	7	Н.д.	Н.д.	U12	<a href="https://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2017/10/GeoPT20Report.pdf">https://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2017/10/GeoPT20Report.pdf</a>
	0.52	10.0	10.0	0.94	1.25	3.78	U36	
	0.92	10.2	10.8	0.95	1.35	4.17	U40	
	0.84	5.6	11.2	Н.д.	Н.д.	Н.д.	U48	
	1.41	11.4	11.7	0.97	1.46	4.54	U65	
	Н.д.	11.7	8.1	0.80	0.90	2.0	Аналитика и контроль. 2016, Т. 20, № 3, с. 190-201	
	Н.д.	12.9	12.2	1.06	1.53	4.89	Geostand. Geoanal. Res. 2008, Vol. 32, № 3, p. 377-387.	
	1.5	11.1	10.1	Н.д.	Н.д.	Н.д.	ЭТААС наши данные	
1.1	12.2	12.4	0.9	1.4	2.8	(МС-ИСП, n=3, P=0,95) наши данные		
HAZ-01	5	8	6	3	1	8	T14	<a href="https://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2017/10/GeoPT38AProvisionalReport.pdf">https://www.geoanalyst.org/wp-content/uploads/2017/10/GeoPT38AProvisionalReport.pdf</a>
	1	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	T41	
	5	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	Н.д.	T61	
	6.0	3.0	6.0	Н.д.	Н.д.	Н.д.	T96	
	1.56	8.20	6.16	4.04	1.54	8.69	Geostand. Geoanal. Res. 2010, Vol. 34, № 3, p. 281–291.	
	Н.д.	8.72	7.25	2.32	2.40	5.41		
	3.0	8.2	5.9	Н.д.	Н.д.	Н.д.	ЭТААС наши данные	
	2.6	8.8	6.5	3.1	2.8	4.4	(МС-ИСП, n=3, P=0,95) наши данные	

Н.д. – нет данных.

*Анализ пород черносланцевого типа* имеет практическое значение для оценки перспективности сырьевых источников БМ. Актуальность определения обусловлена отсутствием природных многоэлементных СО, в которых одновременно аттестованы повышенные и фоновые содержания золота и пяти ЭПГ. Такие СО необходимы также для детального изучения состава пород и руд, содержащих углеродистое вещество, различными инструментальными методами. Предложенная схема анализа апробирована в рамках дополнительной аттестации СО состава черных сланцев СЧС-1А и СЛг-1А. В табл. 5 приведенные результаты охарактеризованы метрологически; они удовлетворительно согласуются с опубликованными данными и существенно их дополняют. Результаты определения золота и ЭПГ, включая Rh, Ru, Ir, как наиболее сложных для определения, подтверждаются близостью данных, полученных независимыми аналитическими методами при использовании разных способов химической пробоподготовки, а также демонстрируют эффективность разработанного подхода к определению ультраследовых содержаний ЭПГ и золота. Представленная детальная информация о составе стандартных образцов черных сланцев необходима, в частности, для реализации возможностей прямых аналитических методов, таких, как сканирующая электронная микроскопия в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом (СЭМ-РСМА) и сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектрометрией (САЭС), а также для аналитического контроля результатов, получаемых инструментальными методами анализа, использующих химическую пробоподготовку (ААС, АЭС-ИСП, МС-ИСП и др.).

Таблица 5. Результаты ЭТААС и МС-ИСП определений БМ (нг/г)  
в СЧС-1А и СЛГ-1А

<b>СЧС-1А</b>	n	Au	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru
<b>Аттестовано, 2004</b>		<b>100±20</b>	<b>(1.2)*</b>	<b>(1.3)</b>	<b>Н.д</b>	<b>Н.д</b>	<b>Н.д</b>
Geostand. Geoanal. Res. 1998, Vol. 22, № 2, p.195-197.	4	101±9	0.41±0.10	1.57±0.14	0.25±0.05	0.06±0.03	0.14±0.04
Аналитика и контроль, 2001, Т.5, №3, с .245-252.	20	Н.д	1	1.2±0.12	Н.д	<0.2	Н.д
Геология и геофизика, 2018, Т. 59, № 8, с. 1238—1253	10	120±20	<30	1.6±0.5	<5	<5	<5
наши данные, 2023	9	46.3±18.8	3.3±1.0	2.3±0.3	0.2±0.1	0.9±0.4	2.8±0.6
<b>СЛГ-1А</b>	n	Au·10 <sup>3</sup>	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru
<b>Аттестовано, 2004</b>		<b>2.5±0.3</b>	<b>(2.2)</b>	<b>(2.3)</b>	<b>Н.д</b>	<b>Н.д</b>	<b>Н.д</b>
Geostand. Geoanal. Res. 1998, Vol. 22, № 2, p.195-197.	4	1.69±0.09	1.39±0.12	1.49±0.13	0.02±0.01	0.32±0.05	0.27±0.03
Аналитика и контроль, 2001, Т.5, №3, с .245-252.	30-42	Н.д	2.6±0.4	2.5±0.44	Н.д	1.8±0.34	Н.д
Геология и геофизика, 2018, Т. 59, № 8, с. 1238—1253.	10	2.6±0.2	<30	2.4±0.6	<5	<5	<5
наши данные, 2023	9	2.1±0.5	2.5±0.7	2.2±0.3	0.3±0.1	1.5±0.8	2.4±0.7

\* данные в скобках не являются аттестованными значениями

Н.д. – нет данных.

*Анализ руд*, содержание БМ в которых значительно выше, чем в ранее рассмотренных образцах, важен для изучения вопросов образования месторождений и исследования природы благороднометальной минерализации. В этом случае мы использовали ЭТААС методики определения ЭПГ и золота с применением ПОЛИОРГС-IV. Достоверность результатов определения БМ в рудах различных типов подтверждена совпадением полученных и аттестованных значений для СОС платиновой (SARM-7B), золотомышьяковистой углеродсодержащей (СОП-3-CP) и сульфидных медно-никелевых (BT-1 и Ж-3) руд (данные приведены в диссертации). Надежность полученных данных позволила использовать указанную методику для анализа сульфидных руд Талнахского месторождения и Йоко-Довыренского массива. Кроме того, эти данные послужили основой для определения БМ в метеоритном веществе, для которого СО состава отсутствуют.

К анализу метеоритного вещества предъявляются особые требования, поскольку на основании этих данных проводится классификация метеоритов, необходимая для выявления общих признаков материнского тела.

При изучении метеоритных выпадений (Челябинск, 2013) был проведен полный анализ этого материала, позволивший отнести его к группе LL обыкновенных хондритов. Получены первые данные о содержании ЭПГ и золота в различных фазах Челябинского метеорита. Определение платины, палладия, иридия и золота выполняли по методике ЭТААС определения после концентрирования на сорбенте ПОЛИОРГС IV с привлечением условий, выбранных для объектов с высоким содержанием железа. Наряду с Челябинским метеоритом также анализировали и другие метеоритные тела. Для некоторых из них по ряду элементов данные были получены впервые. Результаты анализа приведены в табл. 6.

Таблица 6. Результаты определения Ni, Co (%), ЭПГ и золота (мкг/г) в некоторых известных метеоритах и в фазах метеорита Челябинск

Источник	Ni	Co	Au	Pt	Pd	Ir
<b>Chinge, 1912</b>						
Meteoritics, 1971, Vol. 6, I. 3, p. 195-205.	16.7	0.55	Н.д*	Н.д	Н.д	Н.д
Icarus 1972, Vol. 17, p. 174–192.	16.4	Н.д	Н.д	Н.д	Н.д	3.6
Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, Vol 42, p. 1447-1458.	16.2	0.54	0.51	Н.д	Н.д	Н.д
Geochim. Cosmochim. Acta, 1984, Vol.48, p.805–813.	16.5	0.58	0.51	Н.д	Н.д	3.9
Meteorit. Planet. Sci., 2004, Vol. 39, № 10, p. 1685–1697.	16.2	Н.д	0.52±0.05	9.56±0.32	7.89±0.34	4.13±0.22
Meteorit. Planet. Sci., 2012, Vol. 47, № 9, 1491–1501.	16.38	0.55	Н.д	9.56	7.79	3.60
Наши данные	16.2	0.55	0.48	9.52	7.9	3
<b>New Westville, 1941</b>						
Icarus 1972, Vol. 17, p. 174–192.	9.36	Н.д	Н.д	Н.д	Н.д	0.55
Geochim. Cosmochim. Acta, 2001, Vol. 65, p. 951–970.	9.41	0.41	2.442	5.0	Н.д	0.490
Наши данные	8.72	0.39	2.9	4.42	5.2	0.29
<b>Сихотэ-Алинь, 1947</b>						
Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, Vol. 29, p. 329-342.	Н.д	Н.д	1.26	4.1	Н.д	0.014
Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, Vol. 33, p. 859–876.	5.87	Н.д	Н.д	Н.д	Н.д	0.029
Академия наук СССР. Метеоритика, 1975, Вып.34. с.21-26.	5.94	0.38	Н.д	Н.д	Н.д	Н.д
Chem. Geol., 1990, Vol.85, p. 295-303.	5.87	Н.д	0.98	Н.д	Н.д	0.016
Chem. Geol., 1993, Vol. 106, p. 207-218.	5.87	Н.д	Н.д	3.50	3.36	Н.д
Geostandards Newsletter, 2003, Vol. 27, № 3, p. 215–225.	5.81	0.5	0.893	5.1	2.23	0.023
Meteorit. Planet. Sci., 2004, Vol. 39, № 10, p. 1685–1697.	5.87	Н.д	0.958±0.056	5.42±0.34	2.84±0.50	<0.05
Наши данные	5.95	0.49	0.95	5.61	1.9	Н.д
<b>Челябинск, 2013</b>						
Светлая фаза	1.11	0.05	0.093	0.61	0.54	0.25
Темная фаза	1.15	0.05	0.12	0.74	0.57	0.26
Металлическая часть Геохимия, 2013, № 7, с. 580–598.	18.3	1.5	2.62	14.3	10.8	5.22

\* Н.д. – нет данных.

\*\*\*

Данные об элементном составе пород, полученные с использованием разработанной схемы анализа, дополнены результатами экспериментального

моделирования, направленного на установление закономерностей переноса и накопления элементов и основанного на изучении их форм, включая получение и характеристику. Этот подход был использован при изучении поведения ЭПГ в процессах формирования ЖМО, преобразований перидотитов под действием морской воды, а также при исследовании миграции БМ в зонах разработки рудных месторождений.

В заключительной части работы рассмотрены способы получения форм БМ и их взаимодействие с природными сорбционными фазами, что создает основу для прогноза поведения форм БМ в различных природных обстановках.

### Модельные формы переноса благородных металлов

В качестве основного механизма миграции БМ в природных условиях рассматривается гидротермальный перенос их растворенных комплексных форм; другим возможным и эффективным способом транспорта и накопления элементов может служить перенос наноразмерных форм.

*Получение и характеристика форм БМ.* Растворенные формы золота, платины и палладия получали из разбавленных исходных хлоридных растворов  $H[AuCl_4]$ ,  $H_2[PtCl_6]$  и  $H_2[PdCl_4]$  путем варьирования кислотности среды до заданного значения с выдержкой в 10-14 дней для установления равновесия.

Наноразмерные формы этих металлов получали путем микроволнового гидротермального синтеза. Для восстановления и стабилизации частиц использовали цитрат натрия (cit) и природные фульвокислоты (FA). Выбраны основные параметры синтеза (температура и скорость ее набора, продолжительность нагрева, соотношение реагентов, область pH, характерная для природных вод). Полученные частицы, обладающие температурной (до  $200^{\circ}C$ ) и временной устойчивостью, охарактеризованы методом спектрофотометрии по пикам в области 215, 230 и 510-560 нм для платины, палладия и золота, соответственно, а также с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и метода динамического рассеяния света (ДРС). Установлено, что размер Au@cit и Au@FA составляет 10-20 и 30-40 нм (рис. 4), Pd@cit – 15-20 нм и Pt@FA – 10-30 нм.

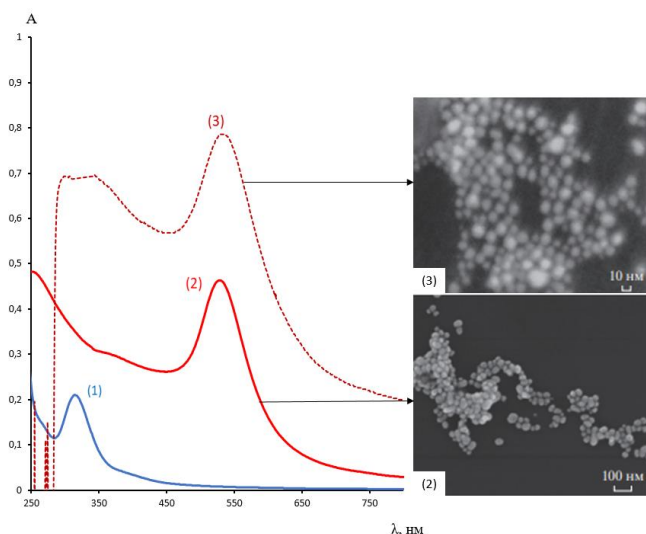
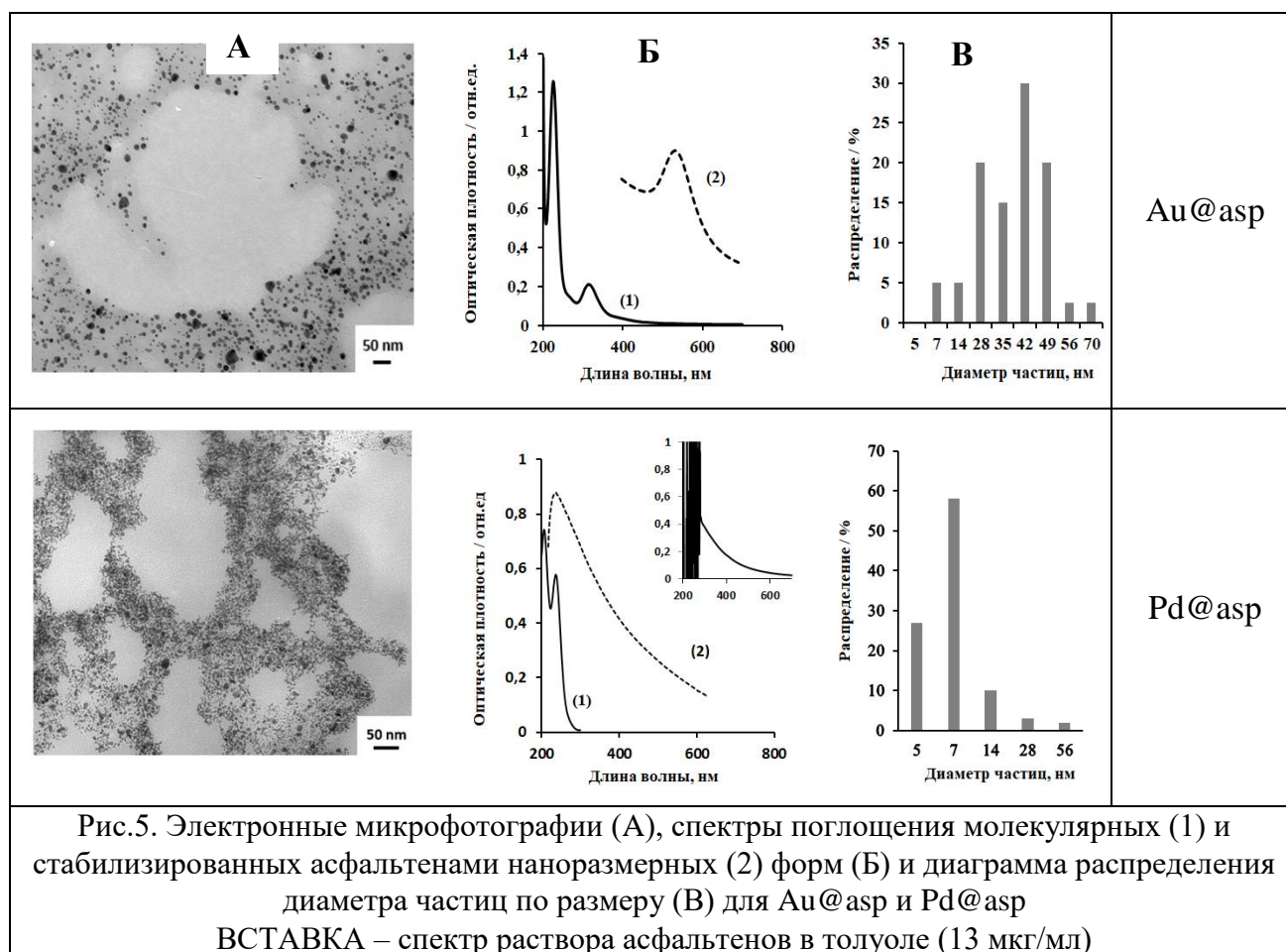


Рис.4. Спектры поглощения растворов и изображения AuNC  
 1- спектр поглощения раствора  $H[AuCl_4]$  (20 мкг/мл)  
 2-Au@cit и электронная микрофотография;  
 3-Au@FA и электронная микрофотография

НЧ золота и палладия, устойчивые в органических (полностью неводных) средах, получены восстановлением комплексных форм БМ в присутствии природных асфальтенов (asp). Исследованы факторы, влияющие на выход и устойчивость наноразмерных форм – концентрация межфазного переносчика ионов ЦТАБ (0.38-5.5 мг/мл) и восстановителя  $\text{NaBH}_4$  (0.1-10%), различные неполярные органические среды (толуол, гексан, керосин, смесь толуола и гексана (1:1) и др.). Полученные частицы охарактеризованы методами спектрофотометрии, ДРС и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис.5). Размер  $\text{Au}@asp$  и  $\text{Pd}@asp$  составляет 35-50 нм и 5-7 нм, соответственно (рис.5), и устойчивы не менее трех недель.



*Моделирование поведения форм БМ.* Экспериментальное и расчетное моделирование поведения элементов основывается на данных о формах нахождения элементов, их устойчивости, а также процессах, протекающих на границе раздела сорбционных фаз, наиболее характерных для конкретной природной системы.

В рамках данной работы исследовано сорбционное поведение гидроксохлоридных и наноразмерных форм БМ на границе раздела природных сорбционных фаз – оксигидроксида железа  $\text{FeOOH}$  и гуминовых кислот (ГК) как основных природных сорбентов, в частности, в присутствии фульвокислот.

Выявленные в модельных экспериментах с индивидуальными сорбционными фазами закономерности (преимущественная сорбция палладия и платины оксигидроксидами железа, снижение связывания палладия в присутствии ФК в околонеutralной области, более слабая (по сравнению с оксигидроксидами железа) кинетика связывания палладия силикатным веществом) суммированы в табл. 7,

прослежены на примере образцов цветных речных вод, содержащих природное взвешенное вещество, и рассматриваются как частный случай взаимодействия металлов с природными сорбционными фазами. (Детальная информация приведена в диссертационной работе).

Выявлены существенные различия в миграционном поведении различных форм платины, палладия, родия и золота и показано, что комплекс данных о составе водных растворов и техногенного взвешенного вещества, формах нахождения исследуемых элементов в этих системах и поведении их доминирующих форм при контакте с сорбционными фазами позволяет выполнить прогноз поведения БМ, в частности, возможного техногенного загрязнения окружающей среды. По этим данным, в отсутствие органического вещества и оксигидроксидов железа перенос платины и палладия, попадающих в окружающую среду из вторичных источников (вскрышных и отвальных пород в зонах разработки месторождений, дорожной пыли вблизи крупных магистралей и т.д.), может осуществляться как путем миграции растворенных форм, так и путем псевдоколлоидного транспорта, родия и золота – только взвешенным веществом. В условиях речного стока, в присутствии оксигидроксидов железа и органического вещества, перенос ЭПГ и золота будет осуществляться преимущественно путем коллоидного транспорта.

Таблица 7. Доля растворенных форм металлов в речной воде (по данным расчета с использованием коэффициентов распределения  $K_d$ , полученных в модельных сорбционных экспериментах)\*, %

Состав взвешенного вещества	Золото	Платина	Палладий	Родий
Fe(OH) <sub>x</sub>	42	3	42	5
Fe(OH) <sub>x</sub> ФК	6	6	12	2
ГК	100	44	98	26
Глинистый сланец	-	40	70	2

\*Данные получены при допущении, что вода содержит 6 мг/л взвешенного вещества, состоящего из одного из компонентов; расчет проводили по формуле  $D = (1 + K_d TSS)^{-1}$ , где TSS – содержание взвешенного вещества.

Экспериментально подтвержден механизм перехода растворенных хлоридных форм БМ из водной фазы (растворов, имитирующих состав кислых солевых флюидов) в неполярную углеводородную. Установлено, что соединения, перешедшие в органическую фазу, могут участвовать в окислительно-восстановительных процессах с образованием наноразмерных форм. На примере золота и палладия показано, что в присутствии неполярных соединений (“геополимеров”), характерных для природных органических сред, образуются НЧ, устойчивые при температуре >200<sup>0</sup>С. Полученные модельные формы могут быть использованы для выявления механизмов и условий переноса и накопления БМ углеводородными средами.

В целом эксперименты, моделирующие поведение комплексных и наноразмерных форм БМ в водных и органических средах и их подвижность в различных природных обстановках, являются значимым дополнением к данным о содержаниях и распределении этих элементов в геологических объектах.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы химической пробоподготовки для определения ультранизких содержаний ЭПГ и золота и других микроэлементов в геологических объектах, включающие различные варианты кислотного разложения в сочетании с сорбционным отделением матричных и некоторых примесных элементов на комплексообразующих сорбентах и ионообменных смолах. Сочетание методов ЭТААС и МС-ИСП обеспечивает определение золота и всех ЭПГ (кроме осмия) в диапазоне содержаний (доли нг-мкг)/г в образцах, содержащих значительные избытки мешающих элементов.
2. Разработанный комплекс методов позволил детально охарактеризовать микроэлементный состав широкого круга объектов: пород океанического дна, метеоритного вещества, пород и руд ряда месторождений на более, чем 50 элементов, включая благородные металлы (кроме осмия). Пределы обнаружения (нг/г), достигнутые методом ЭТААС, составляют: Au, Pd -1.0, Pt - 2.5; и методом МС-ИСП- Au, Pd -0.2, Rh, Ru – 0.1, Pt – 0.5 и Ir – 0.01.
3. Получены новые данные о содержании ЭПГ и золота в стандартных образцах состава железомарганцевых образований (GSMC-1, GSMC-2, СДО-5, СДО-6) и черносланцевых пород (СЧС-1А и СЛг-1А). Результаты определений охарактеризованы метрологически и существенно уточняют информацию о содержании широкого круга элементов.
4. Для прогнозирования путей переноса БМ в природных средах выполнено экспериментальное моделирование миграционного поведения этих элементов. Получены и исследованы характерные комплексные и наноразмерные формы золота, платины и палладия, оценено соотношение растворенных и связанных форм БМ при контакте с природными сорбционными фазами (оксигидроксидом железа и гумусовыми веществами) и выявлены условия доминирования форм нахождения ЭПГ.

*Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. И.В. Кубраковой за участие в постановке задач работы, научно-методическую помощь, ценные советы и всестороннюю поддержку; с.н.с. О.А. Тютюнник за помощь в совместных исследованиях по выбору условий динамического концентрирования БМ и определениях содержания БМ, микро- и макроэлементов с использованием АЭС-ИСП; с.н.с. М.О. Аносовой за помощь в МС-ИСП определении ЭПГ и золота, а также всей лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов за консультации, обсуждение результатов и методические указания. Автор глубоко признателен своим учителям Д.Н. Чхетия и И.Я. Коцеевой и благодарит свою семью за поддержку и терпение.*

## Основное содержание работы изложено в следующих работах (Web of Science):

### Статьи

1. Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Аносова М.О. Кубракова И.В. Определение следовых содержаний элементов платиновой группы и золота в ультраосновных породах с использованием сорбентов AG-X8 и LN-RESIN методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75 №6. с.527-536.

Tyutyunnik O. A., Nabiullina S. N., Anosova M. O., Kubrakova I. V. Determination of trace amounts of platinum group elements and gold in ultrabasic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry using AG-X8 and LN-Resin sorbents // J. Analyt. Chem. 2020. V. 75. № 6. p. 769–777.

2. Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Кубракова И.В. Определение микроэлементного состава черносланцевых пород и руд. Стандартные образцы состава СЛг-1 и СЧС-1 // Геохимия. 2023. № 9. с. 982-992.

Tyutyunnik O.A., Nabiullina S.N., Kubrakova I.V. Determination of the trace-element composition of black shale rocks and ores. Certified reference materials SLg-1 and SChS-1 // *Geochem. Int.* 2023. V. 61. № 9. p. 989-999.

3. Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Тютюнник О.А. Определение ЭПГ и золота в геохимических объектах: опыт использования спектрометрических методов // Геохимия. 2020. Т. 65. № 4. с. 328-342.

Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A. Au and PGE determination in geochemical materials: experience in applying spectrometric techniques // *Geochemistry Int.* 2020. V. 58. № 4. p.377-390.

4. Силантьев С.А., Кубракова И.В., Набиуллина С.Н. Мафит-ультрамафитовые комплексы хребтов Стелмейт (Северно-западная Пацифика) и Ширшова (Берингово море): геохимическое сходство и различие // Петрология. 2021. Т. 29. № 1, с.3-18.

Silantyevev S. A., Kubrakova I. V., Nabiullina S. N. Mafic–Ultramafic complexes of the Stalemate Ridge, NW Pacific, and the Shirshov Rise, Bering Sea: geochemical similarities and differences // *Petrology.* 2021. V. 29. № 1. p. 1–13.

5. Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Кощеева И.Я., Садагов А.Ю., Набиуллина С.Н. Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах. // Геохимия. 2017. №1. с.68-85.

Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Nabiullina S.N., Sadagov A.Y. Migration behavior of platinum group elements in natural and technogeneous systems // *Geochemistry Int.* 2017. V. 55. № 1. p. 108-124.

6. Kubrakova I.V., Nabiullina S.N., Tyutyunnik O.A. Nanosized noble metals functionalized by natural asphaltene as model phases for geochemical research // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. I. 6, p. 815-816.

7. Кубракова И.В., Набиуллина С.Н., Пряжников Д.В., Киселева М.С. Органическое вещество как формирующий и транспортирующий агент в процессах переноса ЭПГ и золота // Геохимия. 2022. Т.67. № 8, с. 741-749.

Kubrakova I. V., Nabiullina S. N., Pryazhnikov D. V., Kiseleva M. S. Organic Matter as a Forming and Transporting Agent in Transfer Processes of PGE and Gold // *Geochemistry Int.* 2022. V. 60. p. 748-756.

## Тезисы докладов

1. Getsina M.L., Chkhetija D.N., Tyutyunnik O.A., Belenkaya S.N. (Набиуллина), Kubrakova I.V. ETAAS determination of noble metals in underwater ferromanganese ores / 4<sup>th</sup> Black sea Basin Conference on Analytical Chemistry. Bulgaria, 19-23 September 2007. Abstract P.35.

2. Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Гребнева-Балюк О.Н. Определение содержаний ЭПГ и золота в стандартных образцах состава руд и пород: аналитические характеристики / Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2019). Москва. 16-17 апреля 2019. Тез. докл. С.407-409.

3. Тютюнник О.А., Кригман Л.В., Набиуллина С.Н., Аносова М.О., Кубракова И.В. Международное тестирование геоаналитических лабораторий (программа GeoPT). Результаты элементного анализа / Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2019). Москва. 16-17 апреля 2019. Тез. докл. С. 414-417.

4. Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Аносова М.О., Кубракова И.В. ИСП-МС определение следовых содержаний ЭПГ и золота в ультраосновных породах после двухстадийного концентрирования / Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2019). Москва. 16-17 апреля 2019. Тез. докл. С.421-424.

5. Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Гребнева-Балюк О.Н., Набиуллина С.Н. Современные методы определения благородных металлов в фундаментальных геохимических исследованиях: задачи и возможности / XXII Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Москва. 18-22 ноября 2019. Тез. докл. С.14

6. Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н. Комплекс методов атомно-спектрометрического определения благородных металлов для геохимических исследований / XI Всероссийская научная конференция и школа "Аналитика Сибири и Дальнего Востока", посвященная 100-летию со дня И.Г. Юделевича. Новосибирск. 16-20 августа 2021. Тез. докл. С.133.

7. Тютюнник О.А., Набиуллина С.Н., Кубракова И.В. ИСП-МС определение следовых содержаний ЭПГ и золота в ультраосновных породах с использованием двухстадийного концентрирования / XI Всероссийская научная конференция и школа Аналитика Сибири и Дальнего Востока", посвященная 100-летию со дня И.Г. Юделевича. Новосибирск. 16-20 августа 2021. Тез. докл. С.155.

8. Набиуллина С.Н., Киселева М.С., Пряжников Д.В., Кубракова И.В. Формы нахождения благородных металлов в природных органических средах / IV Съезд аналитиков России. Москва. 26-30 сентября 2022. Тез. докл. С. 271.