

**Роль природных органических веществ в транспорте платины и палладия
органоминеральными коллоидами**

И. Я. Кошечева, О. А. Тютюнник, Д. Н. Чхетия, Л. В. Кригман, И. В. Кубракова
Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В. И. Вернадского, Москва

NMLab@geokhi.ru

С целью изучения миграционного поведения благородных металлов (БМ) в природных водных системах изучена сорбция растворенных хлоридных и гидроксохлоридных комплексов платины(IV) и палладия(II) на гуминовых кислотах (ГК), оксигидроксида железа (FeOOH) и алюмосиликатах (глинистом сланце и клиноптилолите) – основных компонентах взвесей и донных осадков – в условиях, характерных для поверхностных пресных вод. Исследовано распределение платины и палладия в реальных высокоцветных речных водах между фазой раствора и взвеси.

Ключевые слова: платина, палладий, миграция, природные водные системы

Ссылка: Кошечева, И. Я., О. А. Тютюнник, Д. Н. Чхетия, Л. В. Кригман, И. В. Кубракова (2012), Роль природных органических веществ в транспорте платины и палладия органоминеральными коллоидами. *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Одними из основных компонентов водных систем, влияющих на миграцию ионов металлов в водах и почвах, являются растворенные и нерастворенные органические вещества гумусовой природы – фульво- и гуминовые кислоты, а также гидроксиды железа(III) и алюмосиликаты. Ионы металлов образуют с фульвокислотами (ФК), как правило, хорошо растворимые, достаточно прочные подвижные комплексы, остальные компоненты могут формировать как коллоиды, так и взвеси, концентрирующие на себе микроэлементы и растворенные органические вещества (ФК). Целью работы было рассмотрение взаимодействия платины и палладия с этими сорбционными фазами.

Для модельных экспериментов ГК выделяли по известной методике [Варшал Г.М. и др., 1996] из торфа Подмосковья, обрабатывая его 0.1 М NaOH, далее раствор подкисляли до pH 1.5–2.0, выпавшие ГК отделяли от раствора и осадок деминерализовали 5%-ным раствором HF. Оксигидроксид железа приготовлен порциями по 50 мг путем гидролиза соли азотнокислого железа(III) раствором 0.1 М NaOH, осадки отмыты от маточного раствора и отделены центрифугированием без последующего их высушивания и использованы для сорбции БМ. В качестве алюмосиликатов взяты: глинистый сланец «Стандартный образец состава глинистого сланца ТВ» («Интермед», Германия) и природный клиноптилолит месторождения Хонгуруу (Якутия), их составы приведены в табл.1. Фульвокислоты (ФК) для модифицирования оксигидроксида железа и алюмосиликатов, необходимых для моделирования природных фаз коллоидов и взвесей, выделяли из высокоцветной воды истока реки Москвы по методике [Варшал Г.М. и др., 1973]. Модифицирование сорбентов фульвокислотами осуществляли путем их контакта при комнатной температуре в течение нескольких суток. По изменению цветности растворов судили о количестве ФК, извлеченном сорбентом. Установлено, что сорбция ФК на оксигидроксида протекает за одни сутки на 69–70%, оставаясь далее неизменной. Что касается алюмосиликатов, то даже 30-ти суточный контакт их с ФК не изменил оптической плотности последних. Таким образом, следует полагать, что в природных водах ФК не взаимодействуют с коллоидами и осадками алюмосиликатов, одновременно активно осаждаются на коллоидах и осадках оксигидроксида железа(III). По этой причине в работе рассмотрена сорбция платины и палладия как на оксигидроксида железа, так и на оксигидроксида, модифицированном ФК. Здесь необходимо отметить некоторые свойства ГК как сорбента: экстрагированные из торфяных пород (равно как и из бурого угля) ГК при pH 5.0 начинают постепенно растворяться, а с pH 7.0 и выше – растворяются значительно. При этом в раствор переходят относительно низкомолекулярные их фрагменты, по природе близкие к ФК. В системе же ГК – цветные воды (содержащие гумусовые вещества) при этих значениях pH могут протекать два

КОЩЕЕВА И ДР.: РОЛЬ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ

конкурирующих процесса: образование хорошо растворимых комплексов металлов с ФК и их сорбция на ГК.

Таблица 1. Состав глинистого сланца и клиноптилолита

Элемент	Состав глинистого сланца, %	Состав клиноптилолита, %
SiO ₂	60.24	67.27
Al ₂ O ₃	20.6	10.69
CaO	0.30	0.99
MgO	1.94	0.95
Fe ₂ O ₃	6.90	0.90
MnO	0.05	0.006
K ₂ O	3.85	0.91
Na ₂ O	1.34	3.98
P ₂ O ₅	0.095	-
TiO ₂	0.94	0.18
ППП	-	13.57

Эксперименты по сорбции выполняли по единому алгоритму: в ряд мерных колб емк. 50-100 мл вносили равные объемы стандартных растворов хлоридов платины(IV) или палладия(II) и устанавливали определенные значения pH растворов от 3.0 до 8.0. В течение 7–14 дней ежедневно контролировали величины pH и по необходимости подводили их к исходным значениям вплоть до времени установления равновесий в растворах (стабильных значений pH). Далее в тефлоновые стаканы емк. 100 мл с герметичными крышками помещали по 30–50 мг указанных выше сорбентов и заливали хлоридными или гидроксохлоридными (в зависимости от величины pH) растворами платины или палладия. Через 1, 3, 7, 14, 21 сутки отбирали аликвоты растворов по 3 мл через фильтр с диаметром пор 450 нм для измерения концентраций элементов в растворах. По этим данным строили кривые зависимости извлечения платины или палладия из растворов от времени их контакта с сорбентом. В свою очередь, используя результаты кинетических экспериментов, выявляли зависимость сорбции платины и палладия на исследуемых сорбентах от величины pH растворов.

На рис.1 представлена сорбция платины и палладия на ГК в зависимости от pH. Можно видеть резкую разницу в поведении этих двух элементов: в случае палладия при pH>5.0 преобладает его комплексообразование в фазе раствора с ФК, а для платины более характерны

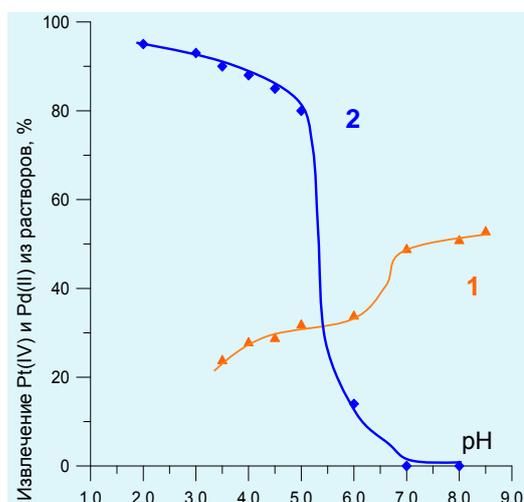


Рис. 1. Зависимость сорбции неорганических комплексных форм платины (1), палладия (2) на осадке гуминовых кислот от pH.

взаимодействия на границе раздела фаз (при pH 8.0 половина растворенной платины сорбируется).

Платина и палладий проявляют высокое сорбционное сродство по отношению к оксигидроксиду железа(III) выше pH 5.0 (рис.2) и еще более высокое – во всем диапазоне

изученных рН (3.5–8.0) – к оксигидроксиду, модифицированному фульвокислотами (прототип

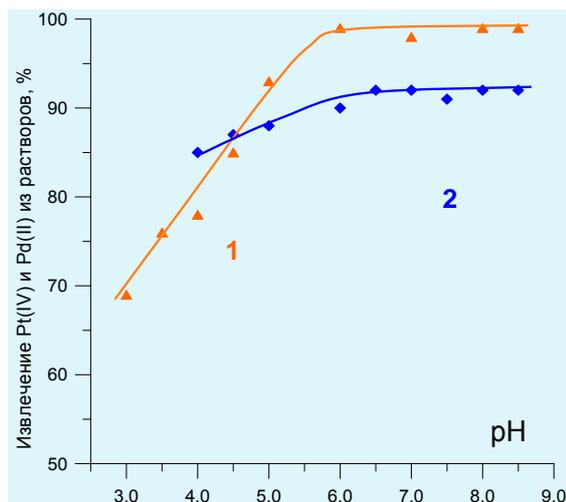


Рис. 2. Зависимость сорбции неорганических комплексных форм платины (1), палладия (2), на осадке оксигидроксида железа (III) от рН; время сорбции для платины 21 сутки, для

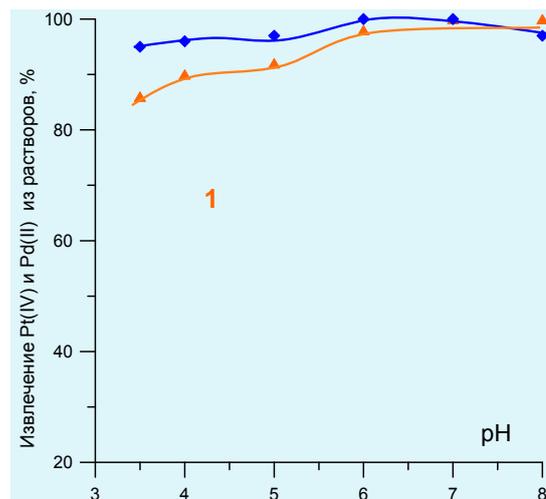


Рис. 3. Зависимость сорбции неорганических комплексных форм платины (1), палладия (2), на осадке оксигидроксида железа (III), модифицированном ФК, от рН; время сорбции для платины 21 сутки, для палладия – 14 суток.

органоминеральных коллоидов, обеспечивающих транспорт многих микроэлементов) (рис.3).

Что касается сорбции рассматриваемых элементов на алюмосиликатах, то платина сорбируется на глинистом сланце значительно эффективнее, чем палладий (рис.4). На другом алюмосиликате – клиноптилолите (рис. 5), работающем по механизму молекулярного сита, гидроксохлоридные комплексы палладия, имеющие меньшие стерические размеры, показывают более высокие значения сорбции, чем платина.

Таким образом, можно полагать, что в природных водах с содержанием гумусовых кислот (ФК) основной миграционной формой палладия будут прочные фульватные комплексы, а платина распределится между раствором и взвешенным (осадочным) веществом.

Полученные для индивидуальных сорбционных фаз данные совпадают с результатами термодинамического расчета распределения платины и палладия в системе «вода – ФК – осадок оксигидроксида железа – осадок ГК», прогнозирующего высокое сродство платины к оксигидроксиду железа, а палладия – к гумусовому веществу, особенно растворенному (ФК) [Кубракова и др., 2011].

Выявленная закономерность прослежена в сорбционных экспериментах с использованием образцов цветных природных вод, содержащих взвешенное вещество (состав воды и взвеси приведен в табл.2).

Динамику распределения платины и палладия, внесенных в пробу воды, между фазами раствора и взвеси исследовали в течение 21 суток. Полученные результаты (рис.6) подтвердили сделанные на основе экспериментальных и расчетных данных выводы о характере распределения исследованных металлов в природных условиях, показав отсутствие сорбированных форм палладия и накопление платины речной взвесью.

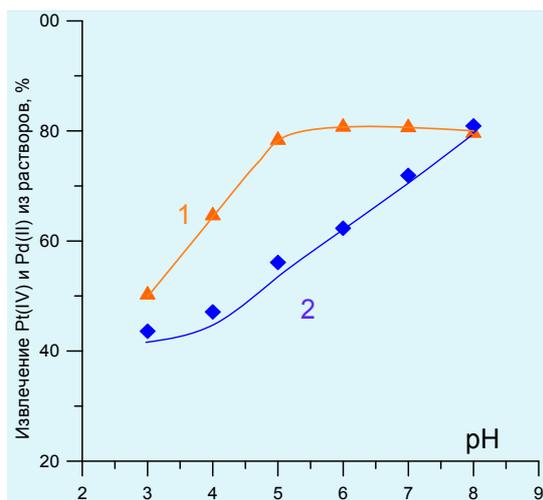


Рис. 4. Зависимость сорбции неорганических комплексных форм платины (1), палладия (2), на осадке глинистого сланца, время сорбции - 21 сутки.

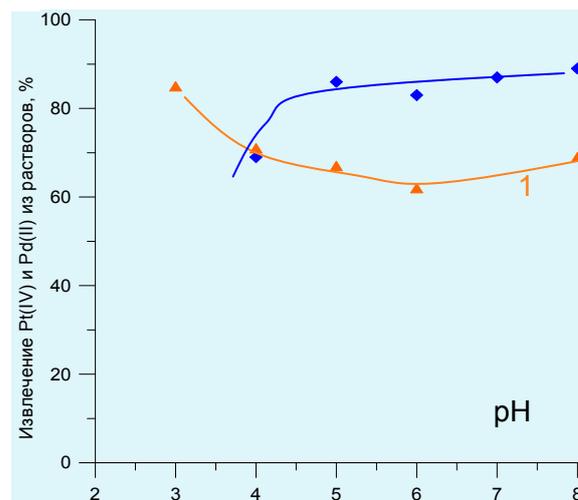


Рис. 5. Зависимость сорбции неорганических комплексных форм платины (1) и палладия (2) на осадке клиноптилолита от pH

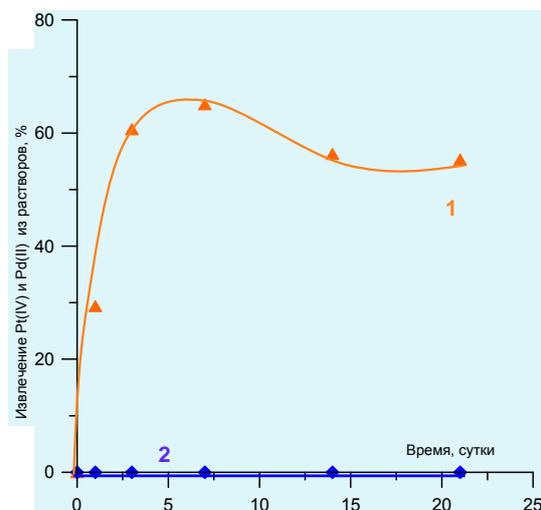


Рис. 6. Зависимость степени извлечения гидроксохлоридных комплексов Pt(IV)(1) и Pd (II) (2) от времени контакта с взвесью, выделенной из р.Тудовка (Тверская область). Масса взвеси 26 мг, объем воды 100 мл, pH 6.7

Таким образом, миграционная способность палладия и платины в природных системах существенно различается. Она определяется составом водных сред: pH, количеством растворенных гумусовых веществ, а также количеством взвешенного вещества и присутствия в его составе оксигидроксидов железа и гумуса. Можно полагать, что в цветных природных водах основной формой переноса палладия являются его растворенные формы, а для платины равнозначными путями миграции служат коллоидный транспорт и перенос растворенных форм.

КОЩЕЕВА И ДР.: РОЛЬ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ

Таблица 2. Состав взвеси и воды р.Тудовка

Элемент	Содержание во взвеси р.Тудовка	Элемент	Содержание в воде р.Тудовка, мкг/мл
SiO ₂ , %	60.30	Si	1.5
Al ₂ O ₃ , %	11.89	Al	0.086
CaO, %	3.77	Ca	10.1
MgO, %	1.80	Mg	1,22
Fe ₂ O ₃ , %	5.48	Fe	0,18
MnO, %	1.18	Mn	0,010
K ₂ O, %	1.77	K	0,53
Na ₂ O, %	1.34	Na	0,96
P ₂ O ₅ , %	1.83	P	0,049
TiO ₂ , %	0.60	Ti	0.002
S, %	0.31	Cr	0.004
Cr, ppm	117	Cu	<0.001
Cu, ppm	643	Ni	0.001
Ni, ppm	146	Sr	0.045
Sr, ppm	167	Zn	0.036
Zn, ppm	738	Cl ⁻	0.87
Органическое вещество, %	9,7	NO ₃ ⁻	0.52
		SO ₄ ²⁻	1.95
		HCO ₃ ⁻	34.3
		ФК	50
		pH	6.7

Литература

Варшал, Г. М., И. Я. Кощеева, Т. К. Велюханова, Д. Н. Чхетия, О. А. Тютюнник (1996). Сорбция тяжелых металлов и изотопных носителей долгоживущих радионуклидов на гуминовой кислоте. Сообщение I. Сорбция цезия(I), стронция(II), церия(III), рутения(IV) на гуминовой кислоте, *Геохимия*, №11, с.1107–1112

Варшал, Г. М., Т. К. Велюханова, И. С. Сироткина, Р. Д. Ярцева (1973). Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов органических веществ природных вод, *Гидрохимические материалы*, Гидрохимический институт (г. Новочеркасск), том LIX, с.143–151

Кубракова, И. В., А. В. Фортыхин, С. Г. Лобов, И. Я. Кощеева, О. А. Тютюнник, М. В. Мироненко (2011). Миграция платины, палладия и золота в водных системах платинометалльных месторождений, *Геохимия*, №11, с.1138–1152