

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.

1. Основные свойства МПГ
2. Практическое применение МПГ
3. Распространенность МПГ в природе
4. Месторождения и минерально-сырьевая база МПГ
5. Производство и потребление МПГ
6. МПГ в автомобильных катализаторах
7. МПГ в придорожных ландшафтах
 - 7.1. МПГ в атмосферном воздухе и снежном покрове
 - 7.2. МПГ в дорожной пыли, почвах и растениях
 - 7.3. Темпы эмиссии МПГ из катализаторов и ее причины
8. МПГ в водных системах
 - 8.1. Поставка МПГ в водные системы
 - 8.2. Распределение МПГ в водных системах
 - 8.3. Биогеохимические особенности поведения МПГ в водных системах
9. МПГ в региональных и глобальных геохимических потоках
10. Биологическая роль и токсичность МПГ
11. Рециклинг платиноидов

В свое время В.И. Вернадский отметил, 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. Ярким примером являются платиновые металлы (платиноиды, металлы платиновой группы, МПГ), в последние 15-20 лет ставшие типичными поллютантами городской среды во многих регионах мира. Хорошо известно, что МПГ отличаются чрезвычайно низкими фоновыми уровнями в земной коре и в различных природных компонентах, поэтому даже незначительная (в абсолютных массах) техногенная эмиссия платиноидов, практическое использование которых с каждым годом увеличивается, приводит к формированию в биосфере их интенсивных геохимических аномалий. Это определяет необходимость изучения распространенности платиноидов в природе, их техногенных источников, особенностей поведения в окружающей среде и экологической значимости. В отечественной литературе работы, посвященные изучению распределения МПГ в окружающей среде в связи с техногенными факторами, практически отсутствуют. В предлагаемом обзоре предпринята попытка восполнить, хотя бы частично, данный пробел.

1. Основные свойства МПГ

Платиновые металлы – семейство из 6 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. МПГ 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. 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, и 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 H_2 и O_2 . 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) [36].

По ядерному строению (массовым числом) 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 МПГ 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 [42]. В пределах каждой из этих групп металлов происходит постепенное изменение главных физических свойств (табл. 1). Как типичные переходные элементы МПГ 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 [38]. Известны сотни простых и тысячи комплексных соединений платиновых металлов. В растворах существуют только комплексные ионы МПГ. Одна из особенностей химии МПГ – 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 $Ir > Rh > Pt > Ru > Os > Pd$ [68].

Таблица 1. Характеристика металлов платиновой группы [62, 68]

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	$8,28 \times 10^{-6}$	$8,37 \times 10^{-6}$	$9,28 \times 10^{-6}$	$8,49 \times 10^{-6}$	$8,62 \times 10^{-6}$	$9,09 \times 10^{-6}$
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
Земная кора, мг/кг	0,005	0,001	0,01	0,05	0,001	0,005

* По У. Пирсону (1977) [42].

Согласно [36], химические свойства МПГ можно обобщить следующим образом: 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 температурах, 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°С); 5) сульфид платины PtS₂ растворим в царской водке и разлагается при температуре около 600°С; PtS и PdS – соединения стойкие, а сульфид палладия PdS₂ при температуре около 600°С диссоциирует на PdS и S; 6) Os, Ir, Ru, Rh образуют подвижные карбонильные соединения. Как подчеркивает [8], химия платиновых металлов есть преимущественно химия координационных соединений. Действительно, именно платиноидам обяза-

ны своими достижениями и самым развитием координационная химия и химия металлоорганических соединений. 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 [25]. В результате изучения свойств и строения соединений платины и редких МПГ возникло и было сформулировано понятие «химия кластеров» [20]. Сегодня это направление бурно развивается и в теоретическом плане и в прикладном отношении как химия наноразмерных материалов.

В настоящее время наиболее общим методом определения МПГ в компонентах окружающей среды является ICP-MS (масс-спектрометрия с индукционной плазмой) и ее различные модификации; используются также PIXE (рентгеновское излучение, возбужденное протонами), ESCA (рентгеноэлектронная спектроскопия для химического анализа), вольтамперометрия, нейтронно-активационный анализ, различные методы атомно-абсорбционной спектроскопии, рентгенофлуоресцентный анализ, жидкостная хроматография и др. [2, 10, 68, 94, 99, 104, 158, 169, 184, 198, 210, 217, 264, 283].

2. Практическое применение МПГ

Самородная платина (т. е. «серебришко», от исп. *plata* – серебро) известна человечеству с незапамятных времен: следы платины обнаруживаются уже в древнеегипетских инкрустациях. Платина была известна жителям Америки – древние ацтеки умели изготавливать платиновые зеркала. Первое описание платины выполнено испанским мореплавателем, астрономом и математиком Антонио де Ульоа в 1748 г. (в его двухтомном труде «Путешествие по Южной Америке»). Обстоятельное изучение платины провел шведский химик Х. Шеффер, который доказал, что она является не смесью уже известных металлов (например, золота и железа), как утверждали некоторые, а новым химическим элементом. В 1803 г. англичанин У.Г. Волластон обнаружил в растворе платины в царской водке палладий (назван в честь астероида Паллас) и родий (от греч. *rhodon* – розовый; соли родия имеют розовую окраску). В 1804 г. другой английский исследователь, С. Теннант, 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 при исследовании уральской руды был открыт рутений (от ср.-век. лат. *Ruthenia* – Россия) [11, 55, 66].

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. [55]. В 1909 г. из платиновых сплавов были предложены катализаторные сетки, используемые до настоящего времени в производстве азотной кислоты [50]. 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 платины с палладием (до 18%), с родием (до 4%) и с рутением (до 0,5%) [3]. В 1930-е гг. в Германии были разработаны сплавы на основе палладия с серебром и золотом под общим названием «Alba», которые предназначались для всех видов стоматологических работ.

В мае 1918 г. в России был организован Институт по изучению платины, вошедший позднее в состав Института общей и неорганической химии АН СССР. К настоящему времени состоялось несколько Всемирных конгрессов по МПГ [53]. 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. В Российской Федерации с конца 1990-х гг. осуществляется государственная программа «Платина России». Известны различные международные проекты, посвященные платиновым металлам (например, International Geological Correlation Project 479 «Sustainable Use of PGE in the 21st Century: Risks and Opportunities» [134]).

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. 2, 3). По оценке [16], 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 2. Обобщенная структура потребления МПГ в конце XX в., % [25]

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 3. Потребление платины и палладия в Сев. Америке (данные компании «Johnson Matthey», 2003), кг [140]

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.

Платиноиды, 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. 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, за-

щитные 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. 4).

Таблица 4. Примерные составы сплавов, используемых в стоматологии, % [103]

№ 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 «рутениеевую 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 рефлек-

торов прожекторов и технических зеркал 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. Палладиевые катализаторы применяют также в промышленных установках по очистке дымовых газов от органических поллютантов, CO, 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 неамальгирующих 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 используется 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, гидроксилирования, 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 [52]. Полученные результаты имеют практическое значение для обеспечения различных процессов, где применяются катализаторы, содержащие 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 [54]. 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 систем 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 РАО «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 «Соколинская 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. Предполагается, что в 2010 г. объем потребления платиноидов для производства КТЭ должен составить 50 т [7]. Есть сведения, что правительство Японии планирует через 5 лет выпустить 10 тыс. водородных автомобилей, а еще через 10 лет довести их число до 50 тыс.

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 МПГ 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 [25], 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 автомобилях 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 электроэнергию 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.

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 [9]. 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.

3. Распространенность МПГ в природе

Геолого-геохимический анализ закономерностей образования благороднометалльных минералов позволил сделать общий вывод, что их распределение в природе тесно связано с особенностями атомного строения химических элементов и что минералы и промышленные минеральные концентрации МПГ 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 [42]. 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 наиболь-

шей 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 МПГ 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 геохимической миграции и минералообразования. Палладий в определенной мере отличается более низким сродством к постороннему электрону и чаще образует сульфидные и сульфосольные минералы. Все МПГ, особенно Os, Ru и Rh, являются амфотерными элементами. Рутений и осмий могут формировать легколетучие оксиды (RuO_4 , OsO_4).

Среди 280 минералов благородных металлов (включая Au и Ag) на долю минералов МПГ приходится порядка 100 минеральных видов [42, 68]. 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 общем случае минералы, содержащие МПГ, можно разделить на три группы [36]: 1) собственно платиновые минералы; 2) сульфиды, нередко концентрирующие в себе повышенные количества МПГ; 3) другие минералы (оксиды, силикаты и др.), в первую очередь минералы ультраосновных пород, с которыми связаны месторождения МПГ. В целом список минералов платиновых металлов в первом приближении соответствует количеству их химических соединений. 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. [26, 68]. Известны элювиальные, склоновые и аллювиальные (долинные, террасовые, погребенные) россыпи самородной платины и платиноидов. На Аляске и в Новой Зеландии обнаружены платиноносные россыпи шельфовой зоны. Как сопутствующий компонент платиноиды отмечаются в россыпях золота, алмазов (ЮАР, Индонезия, Новая Зеландия). В медно-никелевых сульфидных рудах, являющихся основным промышленным источником МПГ, присутствуют различные соединения платиноидов с S, Fe, As, Bi, Pb, например, спериллит, куперит, брэггит, стибиопалладинит, лаурит, холлингуорейт и др. Уникальными по разнообразию присутствующих в них минералов МПГ являются руды Норильского месторождения [15]. Разнообразные минералы МПГ установлены в аллювии р. Дюранс (левый приток Роны, Франция) [178].

Более 99% благородных металлов находится в земной коре и только малое количество их предполагается присутствующими в земной мантии [248]. Считается, что общий механизм осадочной дифференциации способствовал рассеянию МПГ в породах осадочной оболочки Земли, лишь местами создавая повышенный геохимический фон МПГ в разных отложениях или небольшие россыпные концентрации их преимущественно около мафит-ультрамафитовых зональных и офиолитовых массивов (табл. 5). МПГ являются высоко сидерофильными элементами [36].

Таблица 5. Глобальные параметры распределения МПГ, мкг/кг

Объект	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Земная кора [74]	1	0,2	0,6	0,1	0,003	~10
Земная кора [294]	0,1	0,06	0,4	0,05	0,05	0,4
Континентальная кора [243]	-	-	0,52	0,031	0,021	0,51
Горные породы, разные типы [31]	0,01-60	0,01-20	0,1-200	0,06-50	0,01-20	0,1-75

МПГ в относительно повышенных концентрациях присутствуют в каменных углях (фоновые уровни – $n \times 0,1$ мкг/кг), в углеродистых породах и нефтях (сумма МПГ – 50-160 мкг/кг), бок-

ситах (32 мкг/кг Pt и 52 мкг/кг Pd), в вулканических выбросах. Содержания родия достигают 0,02 мг/кг в черных сланцах и 7 мг/кг в пирротинах; он концентрируется в сидеритах в пределах 0,0п-0,п мг/кг, палладий – в марганцевых рудах, в углях и фосфоритах [31]. 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 [149]. По данным [165], содержания палладия в пелагических океанических отложениях достигают 21,9 мкг/кг; в 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 [166], в глубоководных отложениях Массачусетского залива – $0,6 \pm 0,3$ мкг/кг, поверхностных отложениях Бостонского залива 0,77-12,50 мкг/кг [281]. В природных почвах содержания палладия изменяются от 0,0005 до 0,140 мг/кг, платины (верхний горизонт песчаных почв) – от 0,020 до 0,075 мг/кг [31]. В магнитной фракции почв уровни 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 [193]. По данным [148], 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.

Детальная информация о геохимическом поведении платины и ряда других МПГ в природных условиях получена на месторождении Стиллиутер (шт. Монтана, США) [142]. Установлено, что в почвах мобильность Pt зависит от форм нахождения ее в материнских породах, от pH-Eh условий, содержания хлоридов в почвенных растворах. Отношение между Eh и pH условиями указывает на то, что поведение металла в зоне гипергенеза зависит также от типа руд, с которыми она ассоциируется. В частности, если Pt 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 pH и Eh указывают также на то, что увеличение концентраций хлоридов в почвенных водах может способствовать увеличению подвижности платины. Таким образом, Pt может быть относительно подвижной только в очень кислых водах или в водах с высоким уровнем хлоридов. В ветках сосны из района указанных шахт уровни Pt 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.

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 во многих странах растет доля вторичного производства платиноидов.

4. Месторождения и минерально-сырьевая база МПГ

Металлы платиновой группы, обладая крайне низкими средними содержаниями в земной коре, в определенных геологических обстановках образуют значительные локальные скопления вплоть до промышленных месторождений [21-24, 34, 61, 63, 69, 70, 111]. К гигантским концентрациям МПГ относятся крупные (сотни тонн МПГ) и уникальные (тысячи тонн МПГ) месторождения сульфидной платиноидо-медно-никелевой (норильско-талнахский и мончегорский типы), малосульфидной платинометальной (стиллиутерский 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 руд-

но-метасоматические (РММС) системы. РМС и РММС с крупными и уникальными месторождениями МПГ расположены в узлах своеобразной планетарной решетки, образованной серией пересекающихся субмеридиональных и субширотных металлогенетических поясов, представляющих собой протяженные блоки нашей планеты. Устанавливаются субмеридиональные Восточно-европейский, Уральский (часть Уральско-Бушвельдского планетарного пояса), Алдано-Североземельский (отрезок Алдано-Гренландского 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 МПГ является их вхождение в приуроченные к рифтогенам рудно-магматические и рудно-метасоматические системы сложного строения и длительного многоэтапного становления. В коренных месторождениях содержания МПГ колеблются от 3-5 до 10-15 г/т; в собственно платиноидных месторождениях промышленные концентрации МПГ изменяются от 3 до 25 г/т; при этом содержания Pt и Pd, обычно резко преобладающих над другими металлами группы, составляют соответственно от 1 до 5 г/т [34]. В комплексных никелево-медных и медно-никелевых месторождениях, где МПГ выступают в качестве попутных компонентов, их суммарная концентрация 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 [43]. 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. т). 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 Бушвельдского массива; в США их связывают с некоторыми недостаточно изученными участками магматического комплекса Стиллиутер, а также (значительно меньше) с комплексом Дулут, аналогичного Стиллиутеру. 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 платинометалльные, сульфидные платиноидно-медно-никелевые и платиноидно-хромитовые месторождения [34].

Мировые подтвержденные запасы МПГ к началу 2001 г. составляли 52430 т (в том числе платины – 25030 т) [43]. Россия по запасам МПГ и платины в 2000 г. занимала второе место в мире после ЮАР. До 96-97% разведанных запасов МПГ страны 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 (Федерово-Панское, Мочегорское и др. на Кольском полуострове, Бураковское в Карелии) пока недоразведаны.

Промышленные месторождения МПГ относятся к четырем разновидностям [63]: 1) ликвационные, 2) раннемагматические, 3) позднемагматические, 4) россыпные. Платиноиды 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. 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). Элювиальные, делювиальные и аллювиальные россыпи платиноидов 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 десятки километров. Содержание платиноидов в аллювиальных россыпях изменяется от единиц миллиграммов до сотен граммов на 1 м³. Платиноиды 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. Значительная часть МПГ (около половины их производства) получается (попутно) при переработке комплексных платиносодержащих руд магматических месторождений сульфидных медно-никелевых руд, а также из коренных месторождений платиноидов и лишь небольшая доля – из россыпей. Например, в России более 95% производства МПГ осуществляется из сульфидных медно-никелевых руд Норильского района [24]. В Канаде при переработке поликомпонентных медных руд производится свыше 700 кг платино-палладиевого сплава, содержащего 85% Pd, 12% Pt и 3% других платиноидов [69]. В ЮАР на каждую тонну рафинированной меди приходится 654 г Pt, 973 г Rh и до 25 г Pd. В Казахстане на Усть-Каменогорском комбинате из колчеданно-полиметаллических руд ежегодно извлекают около 75 кг МПГ. 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 [29]. 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 [229]. 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.

Безусловный промышленный интерес представляют отвалы (хвосты) платинометаллических обогатительных фабрик (ОФ) на разрабатываемых Pt-содержащих месторождениях [24, 69]. К их числу, в частности, относятся Норильские техногенные месторождения, которые формировались в течение нескольких десятилетий при переработке богатейших сульфидных платиноидно-медно-никелевых руд и 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. В хвостах хромитовых рудников комплекса Бушвельд (ЮАР) содержится около 15 т МПГ, при этом ежегодно это количество увеличивается на 1 т. Сообщалось, что австралийская «*Sylvania Resources Ltd.*» планирует построить в ЮАР четыре предприятия по извлечению МПГ из отвалов хромитовых рудников Миллселл и Уотерклуф, принадлежащих компании «*Samancor Chrome Ltd.*», которые содержат до 15,6 т плати-

ноидов [276]. Ведутся разработки по извлечению МПГ из отработанных растворов аффинажного производства [49].

Растущий спрос на МПГ обусловил интенсивное проведение научно-методических и геологоразведочных работ, в результате которых в 1980-90-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 [23, 34, 70]. 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, Прибайкалье, 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 другие металлы (Mo, Ni, Zn, Cu, Pb, Ag, Co, U, V, P, W, Au, Bi, Se, Te). Уникальные ресурсы платиноидов сосредоточены в океанических железомарганцевых конкрециях (МПГ 0,2-45 г/т), а также в континентальных корах выветривания (железные шляпы и латериты Нов. Каледонии, Индонезии, Бразилии, Кубы, Греции, Юж. Сибири и Д. Востока России). Установлена золото-платиноносность крупных и уникальных месторождений железистых кварцитов, обеспечивающих свыше 60% мировой добычи железа. Эти месторождения в совокупности с продуктами их переработки (хвостотвалами) рассматриваются в качестве нового крупномасштабного нетрадиционного источника золото-платинодобычи [71].

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 [68]. При переработке медно-никелевых руд МПГ следуют за Ni и Cu по всем технологическим цепочкам, концентрируясь в черновом (неочищенном) никеле и черновой меди [41]. Если в исходной руде содержание МПГ колеблется от десятых долей грамма до нескольких граммов на 1 т, то в черновом никеле, например, ориентировочно присутствует 350 г/т Pt и 750 г/т Pd. На заключительном этапе – в процессе электролиза черного металла (он является катодом) – платиноиды, а также Au и Ag, 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 МПГ. Из них получают богатые МПГ-концентраты, а затем (на аффинажных заводах) путем сложных химических превращений комплексных соединений и сами металлы.

В настоящее время конъюнктура мирового производства МПГ из первичного рудного сырья определяется тремя странами: ЮАР, Россией и Канадой. Согласно оценкам, в ближайшее десятилетие может наблюдаться абсолютное доминирование ЮАР в результате наращивания добычи и производства МПГ из руд уникального платиноносного комплекса Бушвелд [69]. Аналитики также отмечают, что производство МПГ в России обладает определенной уязвимостью не только из-за значительных потерь при попутном их извлечении в технологическом цикле основного выпуска никеля и меди, но и вследствие неизбежного снижения доли богатых руд в общем объеме добычи. Тем не менее исследования, выполненные в рамках государственной программы «Платина России», свидетельствуют о том, что наша страна обладает уникальной минерально-сырьевой базой МПГ, достаточно мощным платинометалльным потенциалом для прироста ресурсов и запасов, расширения существующих и создания новых минерально-сырьевых баз платинодобычи, увеличения производства платиноидов и обеспечения лидирующего положения на мировом рынке.

Производство МПГ традиционно измеряется в тройских унциях (унция – единица массы в английском системе мер; тройская унция равна 31,1 г), а цены – в долларах США за тройскую унцию. Самый дешевый из металлов платиновой группы – рутений (в 1996 г. при цене на платину около 400 долл. за тройскую унцию рутений стоил не более 1 долл. [8]), хотя в последние годы его стоимость заметно возросла. В табл. 6 приведены лондонские фиксинги (London Fix) цен на платину и палладий в августе 2007 г. Стоимость родия находилась в пределах 6000-6175 долл., иридия – около 450 долл., рутения – 440-490 долл. [278]. 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. 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 [6]. Средняя фактическая цена Pt (в долларах за тройскую унцию) составляла в 2001 г. – 558, в 2002 г. – 539, в 2003 г. – 692 [39]. В декабре 2006 г. цена на Pt составила 1012 долл. за унцию (самый высокий показатель за почти 25 лет) [1]. Среднегодовая цена на 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) [17].

Таблица 6. Лондонские фиксинги цен на МПГ, за тройскую унцию, август 2007 г. [278]

Валюта	Цена		
	высокая	низкая	средняя
Платина			
Долл. США	1296,00	1237,00	1264,40
Фунт стерлингов	637,60	617,10	629,90
Евро	942,15	909,75	928,35
Палладий			
Долл. США	366,00	320,00	343,55
Фунт стерлингов	180,20	160,75	170,95
Евро	267,95	237,00	252,20

5. Производство и потребление МПГ

Целенаправленно платину начали добывать в конце XVIII в. 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. 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 [11, 35, 55, 72]. На Урале развиты два типа россыпей: элювиальные (залегающие непосредственно над платиноносными коренными породами) и аллювиальные (образовавшиеся после переноса и накопления каменного материала речными водами) [57]. Главными районами добычи платиновых металлов из россыпей являются Североуральский, Кытлымский, Невьянский, 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 или, точнее, с хромитовыми обособлениями в дунитах. Всего в Платиноносном поясе Урала насчитывается десять 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 типа.

В Якутии с 1908 г. известны золото-платиноносные россыпи по р. Виллой [47]. По докладу Якутского представительства, в 1918-1919 гг. скупщиками было продано около 15 пудов золота и примерно 1 пуд платины, добытых из виллойских россыпей. В последующие годы эти россыпи из-за невысокого содержания и мелких размеров частиц Au и Pt, которые трудно извлекаются, не могли составить конкуренцию месторождениям золота Алдана и других районов. 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 и с ним связано известное россыпное месторождение Кондер, где ежегодно добывается около 2 т платины, среди которой находят много самородков весом до 3 кг и более. Недалеко от г. Алдан старателями разрабатываются небольшие россыпи р. Инагли. В последние годы в ЯИГН СО РАН проводятся целенаправленные работы по изучению платиноносности россыпных и коренных месторождений. На основе этих разработок на территории Якутии были выделены 5 типов платиноносных россыпей, которые четко различаются 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. Уже 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. В начале XX в. на долю России приходилось около 80-90% (2-4 т/год) от общего количества платины, добываемой в мире (остальную платину производила Колумбия). Аффинаж русской платины осуществлялся, главным образом, в Англии компанией «*Johnson Matthey*» («Джонсон Маттей»), основанной в 1817 г., которая до сих пор остается крупнейшим дистрибьютором МПГ. За период с 1824 по 1990 г. из уральских россыпей было добыто не менее 450 т платины. В начале XX в. добыча россыпной платины осуществлялась уже в нескольких странах, но основным поставщиком оставалась Россия, хотя ее доля несколько сократилась. 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 платиноиды, но в полной мере на промышленную основу этот способ был поставлен только в 1934 г.

Многообразие сфер использования МПГ определяет неуклонное увеличение их добычи. Так, в 1957 г. в зарубежных странах добыча МПГ составила всего лишь 33,1 т [28]. В 1960 г. во всех развитых странах мира вместе взятых было добыто порядка 16 т платины [75]. В начале 1980-х гг. добыча МПГ в зарубежных странах превысила 60 т/год (табл. 7). В 1985 г. мировое производство МПГ достигло 121,1 т, в 1995 г. – 202,7 т, в 2000 г. уже около 400 т [69] (табл. 8). Современное мировое производство редких платиноидов (Rh, Ru, Ir и Os), которые извлекаются главным образом при аффинаже платиновых и палладиевых концентратов, составляет 15-16 т, 12-13, 2,5-3,1 и 0,3-0,5 т в год соответственно [16].

Таблица 7. Мировое производство МПГ [74] *

Металл	Производство, 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 ряда стран (быв. СССР и др.).

Таблица 8. Мировое рудничное производство и запасы МПГ, кг [228]

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
Мир в целом (округлено)	214000	218000	188000	216000	71000000

Рынок МПГ является одним из самых активно растущих сырьевых рынков (табл. 9). В 2001 г. мировое потребление МПГ составило 482,8 т [5], в 2002 г. рынок МПГ оценивался в 414,4 т [7]. В эти годы небольшое количество Pt использовалось для изготовления химически стойких емкостей, а Ru и Ir – для покрытий электродов в электрохимическом производстве. На инвестиции и тезаврации поступают 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. 10).

Таблица 9. Предложения и спрос на платину, палладий и родий, тонны [231]

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	233,66	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. 9

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.

Таблица 10. 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

В 1975-2001 гг. особенно значительно возрос спрос на палладий [274]. Например, его потребление возросло к 1999 г. по сравнению с 1986 г. в 18 раз и составило 183 т [7] (в 1995 г. мировое потребление Pd составляло около 150 т [46]). Производство автомобильных катализаторов стало крупным потребителем Pd, Pd и Rh с середины 1970-х гг. [30] (табл. 11, 12). Распространение автокатализаторов привело к росту потребления МПГ для их производства с 35 т в 1980 г. до 235 т 2000 г. [102, 103].

Таблица 11. Продажа платины для промышленности в США до и после введения автокатализаторов [130]

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

Таблица 12. Спрос на МПГ для автокатализаторов, т («Johnson Matthey Co.», 2004) [102]

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 середине 1970-х гг. потребление платины для производства автокатализаторов оценивалось в 23,3 т в год (1,49 г/год на одно транспортное средство) [224]. Затем использование МПГ для указанных целей заметно возросло (с 35 т в 1980 г. до 235 т в 2000 г.) [103]. В 1993 г. на производство автокатализаторов использовано 3,6 т палладия, в 2003 г. – 39,8 т, в 2004 г. – 115,5 т [306, 307]. Наблюдается рост спроса Pd в ювелирном деле. Так, если в 2003 г. в этой сфере использовалось лишь 5% произведенного Pd, но к 2006 г. доля этого рынка выросла до 15% [17]. В 2004 г. около 187 т Pd было продано на мировом рынке (автокатализаторы – 58%, электроника – 14%, ювелирное дело – 14%, зубохирургическое дело – 13%) [306]. По данным [102], в 1980-2000 гг. мировое потребление МПГ для производства катализаторов составило в сумме ~ 2000 т, из которых по 900 т приходится на Pd и Pt, около 200 т на Rh. Первичное производство этих металлов за указанный период оценивается в 5600 т, т. е. в производстве катализаторов использовано 35% МПГ. В настоящее время заметное количество Pd применяется в зубном деле, электронике, ювелирном деле, химической промышленности (табл. 13). В 2006 г. основными мировыми производителями Pd являлись (в %): ОАО «ГМК «Норильский никель» – 49,6, «Angloplat» – 21,1, «Impala» – 6,4, «Lonmin» – 6; платины: «Angloplat» – 40, «Impala» – 15,3, «Lonmin» – 13,5, ОАО «ГМК «Норильский никель» – 12,6 [19].

Таблица 13. Потребность (спрос) палладия в различных сферах деятельности («Johnson Matthey Co.», 2004) [103]

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

По оценке компании «Джонсон Маттей», Россия контролирует 65-70% мирового производства палладия (60-70 т). Доход страны от его ежегодных продаж составляет 1,4-1,5 млрд. долл., от алмазов – 1,4 млрд. долл. («Известия», 26.06.1998 г.). По оценке [230], производство платины и палладия в 2003 г. в России выглядело следующим образом (в тыс. унций): Норильск – платина – 650, палладий – 2700, Амурская артель «Kondyor» – платина – 130, Камчатка (Корякия) – платина – 90, Урал – платина – 10, общее – платина 880, палладий – 2700. В 2005 г. в России было добыто 153 т МПГ, в 2006 г. – 155 т МПГ [73]. ОАО «ГМК «Норильский никель» производит более 95% палладия и около 80% платины в России. На его долю приходится около 60% мирового производства палладия. С 1999 г. «Норильский никель» обладает 10-летней квотой на экспорт палладия, с 2002 г. пятилетней квотой на экспорт платины [37]. У «Норильского никеля» есть компания «Norimet», работающая как трейдер цветных металлов, что позволяет ему контролировать не только производство, но и сбыт металлов. ЗАО «Корякгеолдобыча», созданное в 1992 г., является вторым в России производителем платины; добывает (в Корякском АО) до 5-6 т/год платины.

Крупным потребителем МПГ являются США (табл. 14). Непосредственно в стране основным первичным производителем МПГ является компания «The Stilwater and East Boulder Mines» в Монтане [228]. Небольшое количество МПГ получают в Техасе и Юте как попутный продукт при рафинировании меди. Значительное количество МПГ импортируется, причем основным источником импорта в 2001-2004 гг. являлись: Pt – Южная Африка (45%), Великобритания (16%), Германия (12%), Канада (6%); Pd – Россия (33%), Южная Африка (22%), Великобритания (15%), Бельгия (8%). Ведущим сектором потребления МПГ является производство автокатализаторов (> 90 т в год), в химической промышленности, для очистки выбросов от органических соединений, монооксида углерода и неприятных запахов. Платина и ее сплавы применяются в ювелирном деле. Платина, палладий и различные их сплавы с Au-Ag-Cu используются для изготовления зубных пломб.

Таблица 14. МПГ в США в 2001-2005 гг., кг [228]

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 компании «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.

6. МПГ в автомобильных катализаторах

В мире за последние 60 лет количество автомобилей увеличилось с 40 млн. до более 700 млн., а к 2010 г. их число должно возрасти до 920 млн. Автотранспорт является одним из главных источников загрязнения окружающей среды, прежде всего атмосферы, углеводородами (СН), монооксидом углерода (СО), оксидами азота (NO_x), оксидами серы (преимущественно SO_2), 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 1970 г. в США (в Калифорнии) был принят Закон о чистом воздухе, который установил первые ограничения выбросов пассажирским транспортом с бензиновыми двигателями [60]. В соответствии с Законом уровень токсичных выхлопов автомобилей 1975 модельного года должен был стать в среднем наполовину меньше, чем у машин 1960 года 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 [102, 119, 137, 200, 210, 286]. Первые катализаторы появились в 1975 г. 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 современном автомобилестроении катализатором называют емкость, установленную в выпускной (выхлопной) системе карбюраторных двигателей, несущую на своих внутренних поверхностях вещества, обезвреживающие выхлопные газы [48, 67, 68, 200, 211]. Их назначение – превращать вредные компоненты выхлопных газов, такие как СО, СН и NO_x , соответственно в углекислый газ (CO_2), водяной пар (H_2O) и азот (N_2). 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 Al_2O_3 , а затем МПГ. Недогоревшие остатки (СО, СН, 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 [286]. 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 оборудованы Pd-содержащими катализаторами [131]. В 1995 г. фирма «Эмитек» разработала технологию подогрева катализатора мощным электрическим сопротивлением. Основанная на этом принципе модель катализатора была установлена на «БМВ-Альпина В12».

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 однофазного 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 достаточном 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 бессвинцовом 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 [65].

Появившиеся в 1975 г. (по другим сведениям, в 1974 г. [140]) на американских машинах первые (окислительные) катализаторы отработавших газов были двухкомпонентные, т. е. могли нейтрализовать только два токсичных компонента – CO и CH – путем окисления (фактически дожигания) молекул CO и CH с образованием углекислого газа CO₂ и воды H₂O. 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 правильное 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 CO и CH₄; 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 CO и CH₄, 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 TWC-катализаторов составляют инертные монолитные (сотовые) кордиеритовые (2MgO x 2Al₂O₃ x 5SiO₂), реже металлические (фехралевые) блоки с покрытием внутренних стенок каналов стабилизированным γ -Al₂O₃, импрегнированным смесью МПГ [4]. В зависимости от объема катализатора масса платиновых металлов в конвертере составляет 1-5 г. Кордиеритовые сотовые блоки имеют небольшую удельную поверхность (меньше 0,1 м²/г), поэтому для ее увеличения на стенки каналов блоков наносят слой γ -Al₂O₃ (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 фильтры 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. [102]. 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 [103]. Платина использовалась в Pt-Rh-катализаторах в отношении 5:1 [307]. По данным [210], 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 [137], 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 [216]. В сравнении с платиной палладий используется в катализаторах в больших концентрациях (вплоть до 5 г Pd на 1 литр объема катализатора) [306]. Согласно [181], общее содержание МПГ в катализаторах составляет в среднем 0,5-2 г/кг массы изделия. По данным [155], катализаторы содержат примерно 2 г Pt и 0,4 г Rh. По данным [28], 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). В табл. 15 приведены данные о содержании МПГ в современных автокатализаторах.

Таблица 15. МПГ в двух европейских катализаторах, среднее из 5 определений, мкг/г [84]

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

В последние годы для каталитических нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей разработаны катализаторы на основе Pt+Pd или только Pd-содержащих композиций, что обусловлено ограниченностью ресурсов родия. В 2006 г. в Европе был представлен первый палладиевый катализатор для автомобилей, оснащенных дизельными двигателями [17]. В России созданы много-

функциональные бинарные катализаторы Pt-Ni и Pd-Co для конверсии NO_x, CO и углеводородов [4], а также содержащие Ni, Cu, Zn, Mn катализаторы на основе алюмокальциевых цементов с небольшим содержанием палладия [18]. 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 [16].

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*», сегодня в Северной Америке эксплуатируется 18 млн. автомобилей, двигатели которых оснащены катализаторами, в Западной Европе – 17 млн., в Японии – 6 млн. В России этот показатель составляет 1,1 млн. [46]. В 2006 г. в мире было произведено более 60 млн. автомобилей, в которых применяются катализаторы, содержащие МПГ [17]. В странах ЕС в 1990 г. 13% автомобилей были оснащены автокатализаторами, в 1993 г. – 28%, в 1995 г. – 41%, в 1998 г. – 58% [133]. 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 [65]. 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 [65]. 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.

Основные производителями автокатализаторов в СНГ являются ФГУП «Уральский электрохимический комбинат» (г. Новоуральск, Свердловская обл.), ООО «Линдо» (г. Москва), ООО «НПП «ЭкоНАМИ» (г. Москва), ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (г. Ангарск, Иркутская обл.), ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань), ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» (г. Новокуйбышевск, Самарская обл.), ЗАО «Редкинский катализаторный завод» (г. Редкино, Тверская обл.), ОАО «Катализатор» (г. Новосибирск), ЗАО «Нижегородские сорбенты» (г. Нижний Новгород), ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» (г. Екатеринбург), ООО «НПК «Алвиго-КС» (г. Северодонецк, Луганская обл., Украина) [59]. Особое место на рынке отечественных нейтрализаторов занимает завод автомобильных катализаторов, входящий в состав Уральского электрохимического комбината [171]. Он был построен на основе лицензионного соглашения с американской фирмой «Энгельгард» и введен в эксплуатацию в 1994 г. Завод выпускает каталитические блоки для дизельных и бензиновых двигателей (до 2 млн. катализаторов в год), которые поставляются фактически на все автомобильные заводы России и СНГ. Количество автомобилей с нейтрализаторами отечественного производства,

сходящих с заводского конвейера ВАЗ, каждый год увеличивается: в 1999 г. – 50 тыс. автомобилей, в 2000 г., 2001 г. и 2002 г. – 120, 150 и 200 тыс. соответственно. В 1998 г. была начата разработка нейтрализаторов для автомобилей Горьковского автозавода, сначала для бензиновых моделей «Газель» ГАЗ-3302 и «Волга» ГАЗ-3110, ГАЗ-2752 «Соболь», затем для дизельной «Волги».

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 [210-215, 304-315]. Повышенные уровни МПГ в окружающей среде многих городов в существенной мере связаны именно с широким использованием этих металлов в автокатализаторах. Это увеличение требует изучения, поскольку относительно мало известно о подвижности, процессах бионакопления и токсичности МПГ в условиях окружающей среды.

7. МПГ в придорожных ландшафтах

Во время движения автомобиля МПГ, входящий в состав катализаторов, выбрасываются в окружающую среду, рассеиваются в атмосфере и аккумулируются, например, в дорожной пыли и придорожных почвах, в составе поверхностного стока поступают в водные системы, аккумулируются в живых организмах. Платиноиды в воздухе и почвах придорожных ландшафтов стали активно изучаться в последние 15 лет [244]. Поскольку, как отмечалось выше, фоновые уровни МПГ в различных природных компонентах невелики, то их техногенное поступление является достаточно существенной дополнительной нагрузкой на придорожные ландшафты. Так, немецкие исследователи [161] установили, что в некоторых районах Германии не более чем за 10 лет концентрации платины в уличной пыли достигли концентраций, близких ее уровням в Pt-содержащих рудах, причем рост содержаний МПГ в различных компонентах окружающей среды обычно прямо коррелирует с увеличением объемов применения металлов в производстве автокатализаторов.

7.1. МПГ в атмосферном воздухе и снежном покрове

В природных условиях уровни МПГ в атмосферном воздухе очень низки, причем относительно повышенные их концентрации, как правило, наблюдаются в районе рудных месторождений. Например, фоновые содержания палладия в окружающем воздухе, имеющим среднюю концентрацию пыли в 100 мкг/м³, составляют существенно менее 15 пг/м³ [281]. В Калифорнии до середины 1970-х гг. (т. е. до начала применения автокатализаторов) уровни этого металла в воздухе были ниже предела обнаружения (< 0,06 пг/м³). В середине 1970-х гг. фоновая (природная) концентрация палладия в воздухе различных районов Бельгии и Италии не превышала 0,7 пг/м³ [267]. В г. Гетеборге (Швеция) и г. Риме (Италия) современные среднефоновые уровни атмосферного палладия оцениваются в 5,2 и 3,6 пг/м³ соответственно [154]. По данным [309], содержания палладия в воздухе одного из районов Франкфурта-на-Майне (Германия), свободном от автотранспортного движения, составляли 2,8 (фракция пыли < 22 мкм) и 7,8 пг/м³ (фракция < 10 мкм), что, очевидно, может считаться современным городским фоном.

МПГ, 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) [173, 263], или поступает в составе частиц, содержащих серу [240]. В составе твердых атмосферных частиц различают так называемую кислоторастворимую (более подвижную, с геохимической точки зрения) форму металлов, извлекаемую соответствующими вытяжками. К настоящему времени во многих

странах выполнены исследования распределения МПГ в воздухе городов и придорожных территорий, которые свидетельствуют о существенном возрастании уровней этих металлов по сравнению с их концентрациями, свойственными «доиндустриальному» периоду или фоновым территориям. В последние годы наиболее детально изучается распределение в городском воздухе палладия (табл. 16).

Таблица 16. Палладий в атмосферном воздухе различных территорий

Местоположение	Проба	Год	Pd, пг/м ³
Калифорния [177]	Открытое шоссе	1974	< 0,06
Бельгия, Италия [267]	-	1976	< 0,7
Черновцы [262]	-	1990	56600 (среднее)
Чикаго [262]	-	1990	12700 (среднее)
Рим [226]	Городской район	1991	< 1,0
Берлин [281]	Городской воздух	1997	0,2-14,6
Рим [226]	Интенсивное движение	1998-99	21,2-85,7
Гетеборг [154]	Деловая часть города	1999-2000	4,6
Гетеборг [154]	Окружная дорога	1999-2000	1,6
Рим [154]	Деловая часть города	1999-2000	47,2
Рим [154]	Окружная дорога	1999-2000	54,9
Франкфурт на Майне [310]	Интенсивное движение	2001-2002	15,0 (среднее)
Франкфурт на Майне [310]	Боковая улица	2001-2002	6,0 (среднее)
Франкфурт на Майне [310]	Сельский район	2001-2002	3,0 (среднее)
Мадрид [152]	Деловая часть города	2002	5.1-32
Вена [180]	Фракция < 30 мкм	2002	14,4 (среднее,)
Вена [180]	Фракция < 10 мкм	2002	2,6 (среднее)
Вена [194]	Деловая часть города	2002	4-16
Вена [194]	Деловая часть города	2002	4-16
Зальцбург, Австрия [194]	Интервал за месяц	2003	7,1-31,2
Клагенфурт, Австрия [194]	Интервал за месяц	2003	2,9-5,0

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/м³ (при содержании пыли 144 мкг/м³). Эти результаты сравнивали с данными, полученными в г. Чикаго (Иллинойс, США), где общее содержание атмосферной пыли (PM₁₀) составило 30,3 мкг/м³, а уровень палладия в воздухе 12700 пг/м³ [262]. Авторы цитируемой работы 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.

В работе [232] исследовалось распределение Pt, Au и Са в 20 образцах атмосферного аэрозоля (пыли), 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. Результаты исследований показали, что уровни Pt в воздухе изменяются в пределах 0,25-2,74 нг/м³, Au – 0,10-1,96 нг/м³, Са – 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 г. Риме и его окрестностях (в сельском районе) проводился мониторинг распределения МПГ в атмосферном воздухе [96]. 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) пг/м³, родия – 0,8-9,4 (сред-

нее 4,0) пг/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. Отношение концентраций близко соотношению этих металлов в автокатализаторах. В зимнее время средние уровни Pt и Rh в воздухе составляли 23,8 и 5,1, а в летнее – 14,1 и 3,3 пг/м^3 соответственно, т. е. распределению металлов свойственно определенное сезонное колебание, что, очевидно, обусловлено гидрометеорологическими факторами.

В Венеции (район Местре) 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 пг/м^3 (в местах с интенсивным автомобильным движением), Rh – от 3,9 до 27,5, Pt – от 0,19 до 7,16 пг/м^3 [289]. Была установлена хорошая корреляция между распределением Rh и Pt, Rh и Se, Rh и Pb, что указывает на ведущую роль автотранспорта в их поставке в атмосферу.

Во многих работах особое внимание уделяется изучению распределения МПГ непосредственно в атмосферной пыли, а также в ее различных фракциях. Установлено, что в городах атмосферная пыль отличается высокими уровнями платиновых металлов при очень значительном варьировании их концентраций. Так, содержания платины в атмосферной пыли изменялись от 0,037 до 0,68 мг/кг [167], а по данным японских авторов (Mukai et al., 1990, цит. по [187]), от 0,073 до 0,184 мг/кг, что заметно выше ее кларковых содержаний в земной коре и различных горных породах. Размер МПГ-несущих частиц в городском воздухе изменяется от 0,1 мкм до 63,5 мкм [80, 153, 180, 226, 309]. МПГ-содержащие частицы диаметром от 1 до 10 мкм были идентифицированы как в городском воздухе, так и в автомобильных выхлопах. Согласно [164], 80% частиц, эмитируемых из автокатализаторов, имеют 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 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 [307]. 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) пг/м^3 , Rh от <0,5-11,6 (среднее 3,9) пг/м^3 . Тонкая пыль (< 2,1 мкм) содержит меньше Pd, чем пыль размером более 2,1 мкм. В образцах пыли, отобранных на главной улице, 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 концентратором палладия (табл. 17). Известно, что частицы пыли размером < 10 мкм отлагаются в бронхах, а частицы < 3 мкм могут достигать альвеолярного тракта легких. По данным [313], частицы размером от 4,7 до 5,8 мкм отличались максимальными уровнями платины по сравнению с другими фракциями аэрозолей, отобранных в Франкфурте-на-Майне.

Таблица 17. Палладий в атмосферной пыли, г. Франкфурт-на-Майне, пг/м^3 [307]

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 пг/м³ в воздухе; количество пыли варьировалось в пределах 13-72 мкг/м³ [80]. Платина главным образом концентрировалась (достаточно равномерно) в частицах размером от 0,5 до 8 мкм. Наименьшие уровни ее наблюдались в частицах > 8 мкм. Доля так называемой «кислоторастворимой» платины, извлекаемой из пробы разбавленной HCl, составляла от 31 до 43% общего содержания металла в пыли. Показательно, что в дорожной пыли (содержание платины 12,3 нг/г) из туннеля 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 концентрации платины изменялись от 0 (ниже предела обнаружения) до 190 мкг/кг, во фракции 4-8 мкм – от 0 до 2200, во фракции 2-4 мкм – от 15 до 330, во фракции 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-Адлерсноф) [281] (табл. 18). 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 [280].

Таблица 18. Палладий в воздухе в районе Берлин-Адлерсноф [281]

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 земной коре 0,4 мкг/кг [294].

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) [194]. В течение изученного периода палладий отличался выраженной динамикой распределения (табл. 19), причем его

уровни и особенности поведения зависели от интенсивности автомобильного движения, условий движения, а также текущих метеоусловий (ветер и дожди).

Таблица 19. Палладий и взвешенные частицы в воздухе разных районов г. Вены [194]

Таблица 19. Палладий и взвешенные частицы в воздухе разных районов Г. Дюна [134]						
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	
Концентрации палладия и взвешенных частиц 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
Концентрации палладия 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	

В г. Лондоне опробование атмосферного воздуха осуществлялось на обочине оживленной дороги в течение двух недель весной 2000 г. [227]. В течение указанного периода распределение МПГ в воздухе также было неоднородным, причем их наиболее высокие концентрации наблюдались во фракции 2,5-10 $\mu\text{м}$, что неплохо соотносится с результатами, полученными для других крупных городов Европы (табл. 20, 21). По данным [180], в воздухе г. Вены значительные количества Pt и Pd были связаны с грубыми аэрозолями (10-30 $\mu\text{м}$), а наивысшие концентрации металлов установлены в частицах с аэродинамическим эквивалентным диаметром от 1 до 2,15 $\mu\text{м}$. По данным [153], в воздухе городов Испании платина ассоциировалась с частицами разного размера, но максимальные уровни ее наблюдались во фракции < 0,39 $\mu\text{м}$.

Таблица 20. МПГ в атмосферном воздухе (фракция частиц PM_{10}) разных городов, $\mu\text{г}/\text{м}^3$

Место, год, автор	Платина		Палладий		Родий	
	размах	среднее	размах	среднее	размах	среднее
Мадрид, 1997-98 [151]	3,0-15,5	8,8			0-9,32	3,18
Рим, 1998-99 [226]	0*-93,4	15,7	0-152	55,8	0-12,8	3,12
Лондон, 2000 [227]	0-121	33,9	11,9-93,3	33,4	0-23,2	11,1

* Ниже предела обнаружения.

Таблица 21. Среднее содержание МПГ в атмосферном воздухе (фракции $\text{PM}_{2,5-10}$ и $\text{PM}_{2,5}$), $\mu\text{г}/\text{м}^3$

Место, год, автор	Размер частиц	Платина	Палладий	Родий
Гетеборг, 1999 [242]	2,5-10	14,1	4,9	2,9
Лондон, 2000 [227]	2,5	1,3	2,8	0,72
Лондон, 2000 [227]	2,5-10	32,6	30,6	10,4
Гетеборг, 1999 [242]	2,5	5,4	1,5	1,6

Сопряженный анализ состава атмосферной пыли, дорожной пыли и коры деревьев, пробы которых отобраны в разных городах Европы (Гетеборг, Мадрид, Рим, Мюнхен, Шеффилд, Лондон), выявил четкую связь содержания МПГ в указанных компонентах с интенсивностью дорожного движения [154]. Установлено, что среднее содержание платины в атмосферном воздухе находилось в пределах 4,1-17,7, родия – 0,8-3,0 $\mu\text{г}/\text{м}^3$. Платина обнаруживалась во всех фракциях атмосферных частиц, причем ее концентрации направленно снижались по мере уменьшения размеров последних. При среднем содержании платины в атмосфере примерно в 15 $\mu\text{г}/\text{м}^3$ (типичное значение для многих стран, как отмечают авторы) доля респираторной («трахеобронхиальной») фракции достигала 10%, а альвеолярной – 8%.

В долине Аспе, расположенной в Пиренейском национальном парке (Атлантические Пиренеи), который пересекается французской национальной дорогой RN134, изучено распределение Pd в воздухе, в эпифитных лишайниках и снеге [211]. 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 отбирались 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. 22) 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 22. МПГ в снеге из долины Аспе, пг/г [211]

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

7.2. МПГ в дорожной пыли, почвах и растениях

Дорожная пыль и почвы придорожных территорий являются компонентами, концентрирующими значительную часть МПГ, поступающих в окружающую среду с автovyбросами. Особенно интенсивно платиноиды накапливаются в дорожной (городской) пыли (табл. 23).

Таблица 23. Платина и палладий в дорожной пыли

Местоположение	нг/г *	Ссылка
Платина		
Мадрид, Испания	31-2252 (среднее 317)	[153]
Автострада М74, Шотландия	13-335 (медиана 59)	[163]
Улицы в жилых кварталах, Шотландия	2-12 (медиана 6)	[163]
Ноттингем, Англия	7-298 (геометрическое среднее 70)	[172]
Бирмингем, Англия	0,6-40 (геометрическое среднее 3)	[172]
Автострада А30, Англия	50-500	[175]
Автострада А335, Англия	<10-100	[175]
Рим, Италия	14-62 (медиана 43)	[226]
Карлсруэ, Германия	13-160 (медиана 60)	[261]
Штутгарт, Германия	13-1050 (медиана 280)	[261]
Автobан А5/А67, Германия	74-611 (среднее 340)	[313]
Франкфурт, Германия	22-719 (среднее 252)	[313]
Палладий		
Сан-Диего, открытое шоссе (>96000 авто/день)	38-280	[165]
Сан-Диего, жилые районы (<14000 авто/день)	15-150	[165]
Германия, шоссе	1-146	[258]
Германия. Франкфурт	6-117	[308]
Германия, Франкфурт, туннели	40,3-113,7	[97]
Германия, Мюнхен, туннели	32,9-100,5	[266]
Германия, Саарбрюккен, (улицы)	107	[186]
Рим, интенсивное движение	102-504	[226]
Германия, место парковки	108	[314]
Германия, Карлсруэ, сильное движение	21,3	[271]
Япония, туннель	297	[162]

* Среднее содержание платины и палладия в земной коре – по 0,4 мкг/кг [294].

Показательно, что исследования, выполненные в конце 1970-х – начале 1980-х гг., свидетельствуют об относительно невысоком уровне МПГ в дорожной и уличной пыли. Так, в 1985 г. в г. Сан-Диего (США) концентрации платины в пыли, отобранной с поверхности скоростного шоссе (с интенсивностью движения более 96000 авто/день), достигали 0,7 мкг/г, а палладия – 0,3 мкг/г [165]. Среднее отношение Pt/Pd в пыли составляло 2,5. В г. Ноттингеме (Великобритания) концентрации палладия в дорожной пыли (с главных улиц) в 1982 г. находились в пределах 0,69-4,92 мкг/кг, в 1998 – 5,6-556 мкг/кг [172]. 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 [97]. Существенное увеличение концентраций МПГ в пыли, безусловно, обусловлено их поставкой с автовыхлопами.

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, что особенно ярко проявилось для Pd, концентрации которого были существенно выше, чем в земной коре и в местных фоновых почвах (табл. 24).

Таблица 24. Палладий и платина в различных фракциях дорожной пыли (район г. Палермо), [290]

Фракция, 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
Кларк земной коры [294]	0,0004	-	0,0004	-

* Коэффициент концентрации относительно грубой фракции.

Для оценки поставки МПГ в окружающую среду особенно эффективно использование дорожной пыли из автомобильных туннелей, где атмосферное влияние сведено к минимуму. Так, авторами [98] в разные годы изучалась дорожная пыль из туннелей «Candid», «Trappentreu» и «Landshuter Allee» (район г. Мюнхена). Образцы пыли, отобранные в туннелях, высушивались в течение 24 час при 120°C и затем гомогенизировались в шаровой мельнице. Общий химический состав пыли приведен в табл. 25, уровни содержания в ней палладия – в табл. 26.

Таблица 25. Химический состав пыли из туннелей г. Мюнхена, 2001 г., мг/кг [98]

Элемент	Пыль из туннелей *			Кларк земной коры [64]
	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%).

Как видим, в пыли наблюдается направленное увеличение концентраций этого металла, которое, как отмечают авторы цитируемой работы, хорошо коррелирует с объемами его потребления для производства автокатализаторов. Обращает также на себя внимание специфический общий состав пыли, отличающийся повышенными (в сравнении с кларком земной коры) уровнями многих элементов. По данным [154], уровни платины в дорожной пыли в одном из автомобильных туннелей в г. Граце находились в пределах 55-81 мкг/кг. В образцах пыли, отобранных в Мадриде, уровни Pt и Rh составляли соответственно 317 и 74 мкг/кг [153].

Таблица 26. Палладий в дорожной пыли из туннелей Мюнхена [98]

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 [294].

Немецкие исследователи [259], изучившие состав дорожной пыли (в Германии), установили, что уровни МПГ в ней изменяются в течение года. По данным авторов [175], которые провели 28-кратное опробование дорожной пыли в течение 12 месяцев в двух местах, для распределения МПГ 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. По данным [153], 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».

Особое внимание уделяется оценке степени подвижности МПГ, концентрирующихся в дорожной и уличной пыли. В работе [175] для этих целей в качестве экстрагентов использовали деионизированную воду и аналог дождевой воды. Обработка 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 [218], растворимость МПГ зависит от размера несущих частиц и значений рН.

По данным [81], уровни платины в придорожных почвах Германии изменяются от 15 до 30 мкг/кг. В г. Дармштадте (Германия) в почвах близ дорог с интенсивным автомобильным движением концентрации палладия находятся в пределах 7,2-58,6 мкг/кг [225], а в пределах г. Неаполя (Италия) они изменяются от 10 (субурбанизированные районы) до 110 мкг/кг (урбанизированные районы) [112]. В г. Франкфурте-на-Майне уровни палладия в придорожных почвах достигали 6 мкг/кг, в почвах городского района – 4 мкг/кг [305]. В верхнем слое почв, пробы которых были отобраны в г. Риме в 2001 г., концентрации платины 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±1,0), что является отражением роста масштабов применения этого металла в автокатализаторах [113]. В почвах пригородных территорий (Лацио, Италия) средняя концентрация платины составила 3,1±2,1 мкг/кг. Повышенная поставка МПГ в придорожные почвы отмечена в Новой Зеландии [182]. Показательно, что в 1982 г. уровни палладия в садовых почвах в г. Ноттингеме находились в

пределах 0,001-0,99 мкг/кг [172], что существенно ниже его концентраций в зонах загрязнения. Исследования, выполненные в Германии вблизи автобана-67, установили, что около 78% платины аккумулируется в верхних 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 [312]. В верхнем слое почв близ автострады Франкфурт-Виесбфден они в среднем составляют 10 мкг/кг при максимуме в 87 мкг/кг (Zeireini et al., 1993, цит по [137]). Практически всегда наиболее интенсивно техногенные аномалии Pt, Pd и Rh в почвах проявляются на участках, непосредственно примыкающих к дорожному полотну, как правило, не далее 1,5 м от него [140]. Уже на удалении в несколько метров от дорожного полотна их концентрации существенно снижаются (табл. 27, 28). Обычно распределение МПГ, особенно Pt и Pd, в придорожных почвах носит экспоненциальный характер. Это, очевидно, указывает на то, что металлы эмитируют из автомобилей преимущественно в элементной (металлический) форме, связанной с твердыми частицами, а не в газовой фазе.

Таблица 27. Платина в придорожных почвах

Местоположение	Глубина отбора проб, см	Расстояние от дороги, м	Pt, мкг/кг
Индиана, США [129]	0-1	< 1	10,6-73,3 (медиана 37,4)
Мехико, Мексика [216]			
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, Германия [217]	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, Германия [260]	0-5	< 0,5	141-175 (медиана 158)
Автострада А3, Майнц, Германия [311]	0-2	< 0,2	23-112 (среднее 61)
Автострада А45, Майнц, Германия [311]	0-2	< 0,2	2-115 (среднее 39)
Кларк земной коры [294]	-	-	0,4

Таблица 28. МПГ в верхнем горизонте придорожных почв, мкг/кг [217])

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
Кларк земной коры [294]	0,4	0,4	0,1	0,05

Немецкие исследователи изучили распределение МПГ в почвах вблизи автострады А3 (Франкфурт-Кёльн) [158]. Пробы почв отбирались (с площади 20 х 20 см, глубина отбора 5 см) на удалении в 1, 2, 3, 4, 5, 6 м от дорожного полотна. Почвы характеризуются как лувисоли (группа почв, отличающаяся наличием иллювиального горизонта мощностью не менее 2 см, не менее половины которого состоит из гумилувиювического материала [40]) с гумусовым-глинистым А_h горизонтом; рН 6,2-7,3. Установлено, что наиболее интенсивное загрязнение почв платиноидами наблюдается в 3-метровой зоне от дорожного полотна. В пределах 1 м от автострады концентрации Pt составляли 330±223 мкг/кг, Pd 6,6±0,19, Rh 7,5±0,15 мкг/кг. По мере удаления от дорожного полотна происходит резкое снижение их содержаний. Так, на расстоянии в 3 м от дороги уровни Pd и Rh составляли ~ 4 и ~ 1 мкг/кг соответственно. При дальнейшем удалении от дороги отмечалось еще более значительное снижение уровней 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 других МПГ (осмия и рутения) были очень низкими (0,08 мкг/кг для Os и 0,11 мкг/кг для Ru) или вообще ниже предела обнаружения. Интересно отметить, что в глинистых почвах концентрации золота находились в пределах от 0,4 до 2,8 мкг/кг, в гумусовых – от 7 до 10 мкг/кг.

В настоящее время в Греции насчитывается около 3 млн. автомобилей, оснащенных катализаторами, что определяет повышенную поставку МПГ в придорожные ландшафты. В мае 2003 г. греческими исследователями было изучено распределение Pt и Pd (а также Pb, Cu, Zn, Mn, Fe и Ca) в верхнем (0-5 см) слое почв 4-х типичных районов Больших Афин (отобрано 72 образца почв): 1) автострада Афины-Фессалоники (интенсивность 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 опробования), 4) улица с незначительным движением в сельскохозяйственном районе (Марафон, 6 площадок опробования) [251]. Точки опробования в городских районах находились в центральной («зеленой») зоне автодорог; в агрораионе зеленая зона располагалась вдоль дороги. На каждой площадке опробования 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 табл. 29 приведены данные, характеризующие распределение Pt, Pd и Pb в почвах изученных участков.

Таблица 29. Платина, палладий (мкг/кг) и свинец (мг/кг) в почвах района Больших Афин [251]

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

В зоне влияния автострады средние уровни Pt и Pd составляют 141,1 и 125,9 мкг/кг соответственно, в урбанизированных районах они на 35% ниже, в сельском и субурбанизированном районах – 2,0 и 1,4 нг/г соответственно. Коэффициент корреляции между платиной и палладием очень высок ($r = 0,817$) и статистически значителен ($p < 0,001$), что указывает на единый источник 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 [129], отношение Pt:Pd в трехфазных катализаторах варьируется между 1 и 2,5. Принимая подобную вариацию отношения, греческие исследователи [251] считают возможным идентифицировать автокатализаторы как источник МПГ в дорожной пыли и почвах. По их данным, отношение Pt:Pd в районе автострады составляет $1,23 \pm 0,11$, в городе – $1,19 \pm 0,09$, т. е. укладывается в указанные выше пределы, характерные для автокатализаторов. В сельском (фоновом) районе соотношение указанных металлов было другим. Сравнение полученных данных по накоплению Pt и Pd в придорожных почвах с известными литературными сведениями свидетельствует о том, что район Больших Афин отличается максимальным накоплением этих металлов (табл. 30).

Таблица 30. Платина и палладий в придорожных почвах (автострады и городские улицы), мкг/кг

Место	Платина	Палладий
Афины [251]	126,8	112,3
Наполи [112]	2-52	10-110
Рим [113]	11,5	-
США [129]	58,3	21,1
Перт (Австралия) [298]	30,96-153,20	13,79-108,45
Австрия [141]	134	25
Мехико [216]	91,2-332,7	15,2-82,7
Кларк земной коры [294]	0,4	0,4

Интенсивность автомобильного движения нередко играет определяющую роль в концентрировании МПГ в почвах [216]. Так, в г. Мехико сейчас насчитывается около 4 млн. автомобилей, из которых 1,6 млн. снабжены катализаторами, что привело к росту поступления техногенных 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 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 МПГ и увеличение площади формируемых ими техногенных аномалий.

Заметное количество исследований посвящено сопряженному изучению распределения МПГ в дорожной пыли и придорожных почвах. Так, в работе [274] представлены результаты изучения распределения платины в дорожной пыли и придорожных почвах в непромышленном бассейне Маноя в Гонолулу (шт. Гавайи, США). Бассейн Маноя 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 геоигиенического фона [275]. Расчет фона осуществлялся на основе отбора образцов почв в небольшом районе в Маноя, слабо затронутого антропогенной деятельностью (17 образцов), и с учетом литературных данных по 24 образцам толеитов и пикритов вулканических островов Гавайского архипелага. Общая фоновая медианная концентрация платины составила $2,7 \pm 0,7$ мкг/кг (интервал 2,1-8,0), асимметрия – 0,85. Повышенные концентрации платины в природных (фоновых) почвах Гавайских островов объясняются геологическими причинами (некоторое обогащение платиной пикритовых и толеитовых базальтов). Пыль и почвы в пределах урбанизированного района заметно обогащены платиной, источником поступления которой является автотранспорт (табл. 31, 32).

М. Фараго и др. [137] изучали 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. 33). Повышенные содержания платины в почвах и пыли ассоциировались с высокой интенсивностью автомобильного движения. Образцы, отобранные на улицах с низкой интенсивностью движения, отличались невысокими уров-

ными платины, распределение которой корреспондировало с концентрациями свинца, являющегося типичным «дорожным» поллютантом.

Таблица 31. Статистические характеристики распределения платины в дорожной пыли и придорожных почвах, бассейн Маноя, Гавайи, мкг/кг [274]

Параметр	Пыль	Почвы (0-2,5 см)	Почвы (7,5-10 см)
Количество проб	10	13	11
Медиана $\pm$ MAD	33 ± 17	14 ± 11	4 ± 2
Среднее $\pm$ 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 32. Статистические характеристики распределения показателя обогащения платины в дорожной пыли и придорожных почвах, бассейн Маноя, Гавайи, мкг/кг [274]

Параметр	Пыль	Почвы (0-2,5 см)	Почвы (7,5-10 см)
Количество проб	10	13	11
Медиана $\pm$ MAD	$9,4 \pm 4,8$	$4,0 \pm 3,1$	$1,1 \pm 0,6$
Среднее $\pm$ стандартное отклонение	$13,2 \pm 12,7$	$8,6 \pm 12,3$	$2,7 \pm 2,9$
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

Таблица 33. Платина в почвах и пыли 4 секций различных категорий дорог в Ричмонде, мкг/кг [137]

Категория дорог	Кол-во проб	Интервал	Среднее *
Перекрестки (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 нг/г.

В работе [84] 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, отобранные в городах, заметно обогащены платиной относительно фона (табл. 34). Наивысшие концентрации металла обнаружены в туннельной пыли (следствие ограниченной воздушной циркуляции и ограниченного атмосферного влияния), что отмечалось другими исследователями [244]. 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 34. Платина в городской и природной среде Лацио [84]

Место	мкг/кг
Городские почвы. Рим	11,2 ± 4,1
Городские почвы, Витербо	10,3 ± 3,4
Туннельная пыль, Рим	344 ± 250
Дорожная пыль, Витербо	110 ± 26
Природные почвы Лацио	3,8 ± 1,9

Английские авторы изучали временную и пространственную вариацию распределения палладия в придорожных ландшафтах [227]. 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 м² с глубины 2-4 см; затем они высушивались при 50°С 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°С 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±1,7 и 8,5±1,0 на дорогах А30 и А355, а отношение Pt/Pd составляло 4,0±2,4 и 9,1±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 отличается 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. 35). 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 35. МПГ в дорожной пыли, 1998-99 гг., мкг/кг [227]

Дорога	Фракция, мкм	Платина		Палладий		Родий	
		размах	среднее	размах	среднее	размах	среднее
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

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 МПГ 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) [222]. Общие концентрации МПГ в дорожной пыли, установленные авторами [227], соотносятся с известными литературными данными и свидетельствуют о существенном техногенном воздействии на придорожные ландшафты (табл. 36).

Таблица 36. Среднее содержание МПГ в дорожной пыли, мкг/кг

Место	Год	Фракция, мкм	Pt	Pd	Rh
Германия, северо-запад, шоссе [259]	1998	-	59	-	10
Гетеборг, Швеция, городской район [242]	1998	< 63 63-250	157 171	- -	60 46
Рим, городской район [226]	1998	< 63	41	243	6
Ноттингем (главные и малые дороги) [172]	1998	< 2 мм	97	93	-
Суррей / Беркшир, Англия (главная дорога) [227]	1998	< 63 63-250	298 204	187 126	53 37
Перт, Австралия (главные дороги) [298]	2002	< 63	206	185	42
Кларк земной коры [294]	-	-	0,4	0,4	0,06

Для распределения МПГ в почвах характерна выраженная пространственная вариация (табл. 37). Концентрации всех элементов выше в верхнем слое почв, причем зона наиболее выраженного влияния прослеживается до 2-3 м от полотна дороги. Неоднородность (прежде всего, временная) распределения МПГ в дорожной пыли, по мнению авторов цитируемой работы, в существенной степени определяется дискретностью поставки металлов с выбросами автотранспорта.

Таблица 37. Уровни МПГ в почвах в зоне влияния шоссе М40, мкг/кг [227]

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) [298]. 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 концентрации 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 [297]. 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).

Мобильность МПГ в почвах зависит от pH, Eh, содержания хлоридов в почвенных растворах, от особенностей нахождения металлов в материнских породах [130]. 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 поглотительная (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 [118]. Так, значения pH 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, он адсорбируется 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 pH 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.

МПГ способны накапливаться в растениях, произрастающих вблизи дорог, что не исключает вероятности их включения в пищевые цепи. Так, морковь дикая (*Daucus carota*) вблизи шоссе с интенсивным движением (один из районов Нью-Йорка), содержала платину, палладий и родий в концентрациях 14,6, 10,2 и 0,7 мкг/кг соответственно [119]. Уровни палладия в сосне итальянской в г. Палермо и ближайших сельских районах находились в пределах 1-45 мкг/кг, платины – 1-102 мкг/кг [123]. В Германии в районе дорог с интенсивностью движения 89-120 тыс. авто/день (1995-96 гг.) концентрации палладия в сосне, березе и траве составляли 2 мкг/кг [160]. По данным [202], маис, редиска, картофель, лук, бобы извлекали менее 1% платины, присутствующей в природных почвах (0,15-0,11 мкг/кг). Уровни платины 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 (Beinrohr et al., 1993, цит. по [140]). В экспериментах установлено, что некоторые комплексы Pt (IV), в присутствии Pt (II), могут метилировать

ся бактериальным метилкобаламином при абиотических условиях, что делает их доступными для поглощения корнями растений [105].

Результаты детальных исследований биопоглощения и фитотоксичности МПГ для картофеля, салата-латука и ячменя приводятся в диссертационной работе [77]. Опытная площадка, расположенная в зоне влияния автострасы 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 размотых 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.

7.3. Темпы эмиссии МПГ из катализаторов и ее причины

Автомобильные катализаторы с течением времени выходят из строя (дезактивируются) главным образом по следующим причинам [65, 135, 201, 210, 215, 222, 223]: 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 автокатализаторы на керамической (более дешевые), так и на металлокерамической основе (металлокерамика представляет собой металлическую фольгу с покрытием из оксида алюминия). Авторы [211] 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 основными и драгоценными 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 [210]. 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 [105]. Экспериментальные данные того же периода показывают намного более низкие темпы эмиссии платины [130]. Так, по некоторым данным, 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 в 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 [210].

Эксперты ВОЗ, основываясь на единичных измерениях, оценивают эмиссию Pt из шариковых катализаторов примерно в 2 мкг на 1 км пробега автомобиля, причем 80% эмитируемых частиц имеют размер > 125 мкм [130]. Количество респираторной фракции не установлено. Около 10% Pt эмитирует в растворимой форме. Современные данные для новых монолитных катализаторов оценивают эмиссию Pt от 2 до 39 нг/км при скорости движения автомобиля от 60 до 140 км/час, причем средний аэродинамический диаметр частиц составляет 4-9 мкм. Возможные концентрации Pt в воздухе, рассчитанные на основе этих эмиссионных факторов и дисперсионных моделей, оцениваются между 0,005 и 9 нг/м³ для шариковых катализаторов и от 0,05 до 90 пг/м³ для монолитных катализаторов. Эти концентрации значительно ниже ПДК платины в воздухе рабочей зоны (1 мг/м³), установленной в развитых странах. Данные о темпах эмиссии Pd из современных палладий-родиевых трехфазных катализаторов скудные [131]. По разным оценкам, они составляют от 4 до 108 нг/км пробега, т. е. имеют тот же порядок, как и для Pt (табл. 38).

Таблица 38. Темпы эмиссии палладия с автомобильными выхлопами

Катализатор	Состав катализатора	Эмиссия, пг/км	Примечание
Бензиновый [212]	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 [212]		3,6-6,2	
Бензиновый [223]	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 [223]	Pt	217	Новый катализатор
		45,9±22,5	Пробег 30000 км
	Pt	27,1	Новый катализатор
		81,5±75,3	Пробег 30000 км
Бензиновый [241]		14,2	
Дизельный [241]		75,8	
Бензиновый [213]	Pt/Pd/Rh	22,0-108,0	Пробег 0 км
		1,4-19	Пробег 30-80 тыс. км
	Pd/Rh	15,5-132,1	Пробег 0 км
		1,9-21,5	Пробег 30-80 тыс. км
Дизельный [213]	Pt	4,2-84,4	Пробег 0 км
		4,00-110,4	Пробег 30-80 тыс. км

По данным [212], 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. 39). Установлено также, что МПГ эмитируют в металлических и оксидных формах, которые связаны с очень тонкими частицами Al_2O_3 [86, 222, 175].

Таблица 39. Эмиссия взвешенного и растворимого палладия с выхлопными выбросами от новых катализаторов, нг/км пробега автомобиля [212]

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 [129, 153, 160, 187, 222, 259, 314,]. Отмечается [85], что в 4 раза меньше Pt эмитируется из катализаторов, установленных на маломощных двигателях. По данным [222], 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 [187], эмиссионный фактор МПГ в экспериментах с двумя катализаторами при различных условиях эксплуатации изменялся от 2 до 40 нг/км. По данным [85], 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 [308] и даже 9700 нг/км [160].

Таким образом, МПГ поступают в окружающую среду в основном во взвешенной (металлической) форме (обладающей ограниченной биодоступностью), хотя, как уже отмечалось выше, не исключена их поставка в растворенной и газообразной формах [210]. Первое сообщение, касающееся измерения эмиссии платины в виде частиц в автомобильных выхлопах, приведено, судя по всему, в работе [263], где было высказано предположение, что эмитируемые частицы в основном присутствуют как Pt(0) и (очень мало) в виде Pt^{4+} . Некоторые авторы соглашались с этим предположением, считая, что платина реализуется в окружающую среду из нового бензинового катализатора в основном в виде частиц, хотя в выбросах бензиновых и дизельных катализаторов присутствует определенное (нередко существенное) количество растворенного металла [187, 213, 295]. Средние концентрации платины в выхлопных газах составляли 3,3-39,0 нг/м³ для частиц с медианным аэродинамическим диаметром больше 5 мкм [187]. По данным (Inacker et al., 1992, цит. по [187]), концентрации платины в выхлопах изменялись от 43 до 88 нг/м³ для частиц размером от 0,1 до 20 мкм. Согласно [203], концентрации палладия в автомобильных выхлопах составляли 0,3 нг/м³ (трехфазный катализатор, скорость движения 140 км/час.). По данным [137], 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 (Helmers et al., 1994, цит по [137]), эмиссия платины изменяется от 4,7 до 9,7 мкг/км пробега. По данным [83], 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 оценивается в 0,5 мкг/км движения (Vorm et al., 2002, цит. по [155]). Измерения палладия в выхлопах автомобилей с новыми бензиновыми катализаторами 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 [155].

По ранним данным (Hill, Mayer, 1977, цит. по [187]), около 10% Pt в выбросах присутствует в растворимой форме. Согласно [85, 86], в современных катализаторах содержится только 0,9% Pt, экстрагируемой раствором NaCl. По другим сведениям [255], в растворимых формах находится

5% эмитируемой Pt; по данным [164], примерно 10%. Авторы [213] считают, что Pd и Rh реализуются из катализаторов в широко эквивалентных количествах в растворенной и взвешенной форм. Согласно [202], в выхлопах до 95% платины присутствует в виде металлических нерастворимых частиц и поэтому она мало доступна для растений. По данным [218], 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 выше 450°C [79, 89], соответствующим условиям в каталитических конвертерах (реакции окисления в катализаторе происходят при температурах от 500 до 1000°C [89, 240]), 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 [222]. Предполагается, что Pd и частично Rh способны формировать карбонильные соединения, с которыми металлы связываются через кислород, серу, азот или фосфор [146]. Многие исследователи отмечают, что эмитируемые в виде металлических частиц МПГ способны подвергаться химической и биохимической трансформации в окружающей среде и формировать растворимые соединения [175, 214, 207]. Размер эмитируемых МПГ-содержащих частиц изменяется от субмикронных до нескольких микрометров [153, 243, 313]. Ранние исследования свидетельствуют о том, что ~80% эмитируемых из первых моделей катализаторов частиц Pd имели диаметр < 125 мкм [130]. Данные последних лет указывают на то, что 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 достаточно активно включаться в атмосферный перенос. Показано [283], 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 недавним исследованиям [210, 213, 215], 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 уровня 1998 г., были получены при выполнении проекта CEP LACA – европейского исследовательского проекта (декабрь 1997 – ноябрь 2000 г.), 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 функции продолжительности их работы и испытываемых ими стрессов. Было исследовано > 10 изделий, репрезентативных для Европы в 1998 г. 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 значения 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 [215] (табл. 40-42). В табл. 43 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 40. Эмиссия МПП из бензиновых и дизельных пассажирских автомобилей [215]

Место	Показатель	Палладий	Платина	Родий
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 41. Эмиссия МПП, нг/км, дизельный катализатор (1,29 г платины) [215]

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	nd-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	nd-7,1	0,7-5,9
Среднее арифметическое	2,7	3,1	3,2

Таблица 42. Эмиссия МПП из бензиновых катализаторов, нг/км [215]

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	нет данных - 44,2	нет данных - 1,8	нет данных - 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	нет данных - 5,7	0,3 - 5,0
Среднее арифметическое	8,7	1,6	2,6

Таблица 43. Расчетные концентрации платины в окружающем воздухе для различных ситуаций экспозиции [130]

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

8. МПГ в водных системах

Уровни содержания и особенности поведения МПГ в водных системах (как в природных, так и техногенных условиях) установлены и изучены чрезвычайно слабо. Лишь в последние годы были выполнены исследования, направленные на выяснение источников и масштабов поступления платиноидов в водные объекты, изучение особенностей их распределения в водных экосистемах и концентрирования в гидробионтах.

8.1. Поставка МПГ в водные системы

В промышленных городах МПГ в составе сточных вод поступают на очистные сооружения городов, что подтверждается данными об их накоплении в осадках сточных вод (ОСВ). Источниками поставки МПГ в сточные воды являются стоки различных производств и (при наличии комбинированной системы водоотведения) поверхностный сток с промышленно-урбанизированных территорий. В некоторых городах важным источником поставки МПГ в канализацию выступает ювелирная промышленность, а также (в бытовой сток) абразия ювелирных изделий. Во многих европейских странах сброс сточных вод, образующихся при обработке драгоценных металлов, регулируется нормативными актами [103]. По данным [199], в ОСВ более чем 30 городов Германии концентрации палладия находились в пределах 38-1000 мкг/кг, платины изменялись от < 10 до 130 мкг/кг сухой массы. Согласно [191], в г. Пфорцхайме (Германия), где имеется развитая ювелирная промышленность, уровни платины в ОСВ составляют 1070 мкг/кг сухой массы, тогда как в соседних сельских районах они находятся в пределах 2-25 мкг/кг. По [103], в ОСВ указанного города максимальные концентрации палладия достигают 4700 мкг/кг. В последние годы в ОСВ многих городов наблюдается направленный рост содержания этого металла [259].

Немецкие исследователи изучили распределение Ag и Pd, используемых в стоматологии, в золе, образующейся при сжигании ОСВ на главной станции очистки сточных вод г. Штутгарта [98]. 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 отбирается 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. [204].)

Одним из источников поступления МПГ в канализацию являются сточные воды электронной промышленности. В Германии в требованиях по химическому анализу ОСВ указано, что для некоторых промышленно-урбанизированных районов (особенно в тех, где развиты гальванические производства) определение содержания в них платины является обязательным [103]. Источниками поступления МПГ в водные системы являются также предприятия цветной металлургии. В данном

случае металлы могут поступать как в составе сбрасываемых сточных вод, так и с поверхностным (дождевым и талым) стоком, загрязненного промышленными выбросами и отходами. Так, по данным [156], уровни Pd в снеговой воде (взвешенные формы) близ г. Мончегорска изменялись от <1 до 2770 нг/л. Естественно, что важным источником поставки МПГ в водные объекты является поверхностный (талый, дождевой, поливочно-моечный) сток с автострад и прилегающих городских территорий [192]. Так, в отложениях озера, расположенного близ г. Бостона, наблюдается рост уровней МПГ [236]. Авторы, сравнив темпы осаждения металлов в озере и соседнем болоте, пришли к выводу, что дождевой сток является важным источником их поступления в озеро (табл. 44).

Таблица 44. Ввод МПГ в озеро и в торфяное болото, мкг/м² в год [236]

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 работе [269] приведены результаты изучения в 1998 и 2001 г. распределения МПГ в ОСВ 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 инфильтрационные и промышленные стоки, доля которых достигает 11-20%). На очистных сооружениях указанных населенных пунктов отбирались пробы ОСВ, которые высушивались при 105°С в течение 24 час.; затем из них выделялась фракция размером < 0,5 мм, в которой исследовалось распределение МПГ (табл. 45, 46). Сравнение результатов разных лет свидетельствует о росте уровней МПГ в ОСВ обследованных пунктов (табл. 47).

Таблица 45. МПГ в ОСВ населенных пунктов Швейцарии, февраль-март 2001 г. [269]

Населенный пункт	Структура сточных вод, %			Потери при прокаливании (ППП), %	мкг/кг			Отношение	
	быто-то-вые	штор-мовые	промыш-ленные		Rh	Pd	Pt	Pt/Rh	Pd/Pt
Тип местности А									
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
Тип местности В									
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
Тип местности С									
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 46. Среднее содержание МПГ в ОСВ различных типов местности *

Тип мест-ности	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	15,5	4,53	2,63
B	34,6	63,1	2,3	51,8	7,4	40,9	26,75	3,73	2
C	23,2	63,4	13,8	53,8	5,12	48,38	49,36	10,6	1,1
Среднее содержание в земной коре [294]					0,06	0,4	0,4	6,7	6,7

* Рассчитано по данным табл. 45.

Таблица 47. МПГ в ОСВ населенных пунктов Швейцарии в разные годы опробования [269]

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

В 2003-2004 гг. были изучены особенности поставки палладия в водные системы федеральной земли Северный Рейн – Вестфалия, где проживает около 21% населения Германии [277]. Одним из источников металла является поверхностный сток с автомобильных дорог, с которым в водные объекты поступает до 4 нг Pd на 1 км трассы (при среднем содержании металла в поверхностном стоке автострэд в 8 нг/л). В сточных водах различных производств, сбрасываемых в водные объекты, концентрации растворенного (фильтрование через фильтр 0,45 мкм) палладия изменялись от < 2 до 10 нг/л. Уровни общего Pd (после разложения проб с 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. 48).

Таблица 48. Поставка палладия со сточными водами различных производств в поверхностные воды земли Северный Рейн – Вестфалия [277]

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

Эмиссия палладия со стоками и отходами (средняя концентрация 217 мкг/л) зубных кабинетов в федеральной земле Северный Рейн – Вестфалия оценивается в 55 г/год. На предприятиях по рециклингу отработанных автокатализаторов образуются поверхностные стоки, которые часто

сбрасываются в муниципальную канализацию. Уровни палладия в этих стоках составляют 328-5000 нг/л (среднее – 2400 нг/л). Количество таких предприятий в Северный Рейн – Вестфалии составляет 2-5, 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 (в 22 станций из 33 изученных) до 12 нг/л (на 11 изученных станций очистки значимые уровни палладия менялись от 2,1 до 12 нг/л). С этими стоками в водные объекты ежегодно поступает ~1475 г палладия. В целом для всей земли Северный Рейн – Вестфалия муниципальные станции очистки сточных вод поставляют в поверхностные водные объекты порядка 5,7 кг/год Pd. 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 промышленных стоков (~ 1,1 кг/год) и смыву с автострад (~ 0,2 кг/год). В сумме это составляет ~7 кг/год.

8.2. Распределение МПГ в водных системах

В фоновых условиях в поверхностных водах содержатся минимальные количества растворенных и взвешенных форм МПГ. В зонах техногенного воздействия их уровень, особенно взвешенных форм, заметно увеличивается. Так, в воде водоемов, расположенных вблизи автострад, концентрации платины составляли 17-78 нг/л [308], тогда как фон в дождевой воде был < 0,2 нг/л [81, 82]. Если фоновая концентрация растворенного палладия в водах р. Рейн (Германия) в 1980-х гг. оценивалась в 0,4 нг/л [128], то уровни металла в загрязненных речных водах (район г. Гетеборга) составляют 10,2 нг/л [83].

В работе [277] приводятся данные о распределении растворенного и взвешенного палладия в водах Рейна и его притоков в пределах Северной Рейн-Вестфалии, уровни которого во всех случаях были менее 2 нг/л. Содержания палладия в речной взвеси изменялись от 3 (местный фон) до 18 мкг/кг (зоны техногенного загрязнения) (табл. 49). В экспериментах с фильтрованной речной водой установлена достаточно активная адсорбция МПГ твердыми взвешенными веществами, при этом доля ионнообменных форм металлов, извлекаемых ацетатно-аммонийной вытяжкой, увеличивалась в ряду Pd > Pt > Rh [285]. Таким образом, в водной среде палладий обладает наибольшей потенциальной способностью к миграции и биоаккумуляции.

Таблица 49. Палладий во взвешенном веществе р. Рейн и его притоков [277] *

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

* Уровни Pd в глубоководных морских отложениях составляют 0,05-0,9 нг/г [83]

Гидравлическое осаждение взвеси, обогащенной техногенными МПГ, судя по всему, в существенной мере определяет их накопление в донных отложениях [296, 239]. Например, в отложениях водоемов, принимающих поверхностный сток с автострасы А-3 (Германия), содержание Pt достигает 208 мкг/кг, Rh – 49, Pd – 35 мкг/кг [150]. Как уже отмечалось, рост содержаний платины отмечен в отложениях городского озера близ Бостона [237], а уровни палладия в поверхностных отложениях Бостонской бухты составляют 0,77-12,5 мкг/кг [83]. В отложениях р. Мелндаль (г. Гетеборг, Швеция) концентрация платины в 1988 г. составляла 14,9 мкг/кг [242], в 1999 г. (на двух сворах опробования) – уже 33,7 и 43,7 мкг/кг [214]. В отложениях поверхностного стока с авто-

страды в Германии (слой 0-2 см, расстояние от дороги 0-1 м) концентрации палладия изменялись от 0,7 до 19,3 мкг/кг [114]. 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 [122]. Уровни палладия в образцах с высокой концентрацией платины достигали 4000 мкг/кг (изменяясь от 4 до 4000 мкг/кг), уровни золота находились в пределах 100-400 мкг/кг.

В 1999 и 2001 г. было изучено распределение МПГ в р. Стаур (Кент, Великобритания) [292, 293]. Техногенными источниками МПГ 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 МПГ поступает в водоток в виде металлических частичек или в ассоциации со взвешенными веществами. 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). В частности, 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 являются особенности гранулометрического состава отложений и морфологии русла, скорость течения водного потока и т. д. Авторы цитируемой работы справедливо 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 МПГ. Исследования других авторов также указывают на высокую пространственную неоднородность распределения МПГ в речных отложениях [122, 169]. Предполагается, что высокая вариабельность присуща природе платиновых металлов (формирование самородков и пр.). Авторы [292, 293], сравнивая результаты опробования речных отложений в 1999 и 2001 г., выявили временную вариацию распределения в них МПГ. В частности, в одних местах наблюдалось увеличение их уровня, в других, наоборот, существенное снижение, что объясняется разной интенсивностью поставки металлов с поверхностным стоком и увеличением водообильности реки (в 2001 г. пробы отложений отбирались после сильных дождей).

В современных донных отложениях Венецианской лагуны установлены уровни МПГ, заметно превышающие кларки земной коры [116] (табл. 50). 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 составляет более 30 тыс. авто/день. Направленный рост накопления 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 [147]. Показательно, что за этот же период времени уровни свинца уменьшались, что связано с ограничением его эмиссии от автотранспорта и промышленности.

Таблица 50. Сравнение уровней МПГ в земной коре и в отложениях Венецианской лагуны, мкг/кг [116]

Объект		Родий	Палладий	Платина
Земная кора Лагуна		0,06	0,4	0,4
	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)

В загрязненных речных отложениях отмечается хорошая корреляция между высоким содержанием платины и органическим углеродом [121]. 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 [130, 131].

Известно, что платина формирует растворимые комплексы с аммиаком, цианидами, аминами, олефинами, органическими сульфидами и третичными арсинами. Однако, как считают [142], количество таких лиганд, присутствующих в природных водах, недостаточно для увеличения подвижности этого металла.

В 1993 г. было показано [132], что коммерческий осмий отличается своеобразным изотопным составом, поскольку он добывается из рудных месторождений, характеризующихся низким Re/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). Это позволяет по соотношению изотопов осмия идентифицировать техногенные источники его поступления в окружающую среду. Так, низкие значения этого показателя свойственны ОСВ 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 такому в рудных месторождениях (табл. 51, 52).

Таблица 51. Соотношение изотопов осмия в осадках сточных вод

Компонент	Место	пг/г	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Источник
Осадки сточных вод	Нью-Хейвен	0,57	0,18	[132]
Осадки сточных вод	Бостон	1,31-4,01	0,15-0,17	[245]

Таблица 52. Уровни осмия и отношение $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ в фоновых и загрязненных образцах (обобщение литературных сведений) [243]

Компонент	Место	Os, пг/г	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$
Фоновые образцы			
Земная 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	-
Загрязненные образцы			
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

В работе [236] исследовалось изменение концентраций МПГ и изотопного состава осмия в торфе из болота в районе Конкорд (шт. Массачусетс). Для установления источников поступления осмия использовалось отношение $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. Датировка торфа осуществлялась по ^{210}Pb . Установлено, что накопившийся 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 дождя). 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 МПГ в болото, расположенного вдали от промышленных предприятий, но примерно в 300 м от автомобильных дорог (табл. 53-56).

Таблица 53. МПГ в колонке торфа № 1, мкг/кг [236]

Глубина, см	Год	Al, %	Os	Pd	Pt	Rh	Ir	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ 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 54. МПГ в колонке торфа № 2, мкг/кг [236]

Глубина, см	Год	Os	Pd	Pt	Rh	Ir	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ 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 55. Средние и медианные концентрации, фактор обогащения, литогенные и нелитогенные фракции МПГ в торфяном болоте [236]

Элемент	Среднее (2σ), нг/г	Медиана, мкг/кг	Фактор обогащения *	Литогенная фракция, мкг/кг (%)	Нелитогенная фракция, мкг/кг (%)
Платина	50 (166)	5,0	694	0,007 (0,1)	5,0 (99,9)
Палладий	1,5 (1,0)	1,4	191	0,007 (0,5)	1,39 (99,5)
Родий	0,44 (0,3)	0,42	496	0,0009 (0,2)	0,42 (99,8)
Иридий	0,05 (0,08)	0,04	129	0,0003 (0,8)	0,04 (99,2)
Осмий	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 56. Средние уровни МПГ и вклад различных источников в их поставку в торфяное болото, мкг/кг [236]

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

8.3. Биогеохимические особенности поведения МПГ в водных системах

Данные лабораторных экспериментов и полевых исследований свидетельствуют о том, что МПГ достаточно активно концентрируются гидробионтами и способны оказывать на них негативное влияние [318, 319]. Так, уровни палладия в водном гиацинте изменялись от 100 до 800 мкг/кг сухой массы [131]. В морских макрофитах близ Калифорнии концентрации платины варьировались от 0,08 до 0,32 мкг/кг сухой массы [130]. По данным [302], уровни палладия в различных морских макрофитах, собранных вблизи Калифорнии в 1986 г., находились в пределах 0,11-0,44 мкг/кг (фактор биоконцентрации металла изменялся от 5000 до 22000). Морские ракообразные (в частности, пятнистая креветка) накапливали палладий до 6 мг/кг сухой массы [131].

В работе [119] приведены результаты экспериментов по накоплению МПГ 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 МПГ 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 металлов растениями прямо зависела от их содержания в питательной среде (табл. 57-59). 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 57. Накопление платины *E. canadensis* при различной концентрации металла в питательной среде [119]

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

* Среднее из трех определений $\pm$ стандартное отклонение

Таблица 58. Накопление родия и платины *E. canadensis* и *P. virginica* при различной концентрации металлов в питательной среде [119] *

Содержание металлов	Фактор аккумуляции	
	Родий	Платина
<i>E. canadensis</i>		
0,1 ppm МПГ **	962	221
0,1 ppm МПГ + гуминовая кислота	450	105
0,1 ppm МПГ + $Ca(NO_3)_2$	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 59. Накопление родия, кальция и меди *E. canadensis*, мг/кг [119]

Условия	Rh	Ca	Cu
Контроль	5,5	7315,7	6,9
0,1 ppm МПГ (Pt, Pd и Rh в концентрациях 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 автокатализаторы) показало, что металл особенно активно накапливается в почках и печени рыб, в существенно меньшей степени в кишечнике и незначительно в мышцах [271, 272]. 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 аккумуляировал этот металл [271]. Средняя концентрация Pd в печени угря составила $0,18 \pm 0,05$ нг/г, в почках уровни металла были ниже предела обнаружения.

Некоторые крупные беспозвоночные способны активно аккумулировать МПГ из воды [214]. Например, интенсивность биоаккумуляции МПГ 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 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 принимает участия в метаболизме [239]. Хорошим биоиндикатором присутствия тяжелых металлов в водной среде является моллюск *Dreissena polymorpha* [317]. Например, лабораторные эксперименты с моллюсками *Dreissena polymorpha* (из оз. Мондзее, Австрия), помещенными в воду, содержащую дорожную пыль в концентрациях 1 кг/10 л [273]. Пыль была собрана с дороги с интенсивным движением в Карлсруэ. Содержание в пыли Pt – 244 мкг/кг, Pd – 29 мкг/кг, Rh – 26 мкг/кг. Период экспозиции составил 26 недель. 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 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 [317]. Данные, приводимые в табл. 60, свидетельствуют о том, что для целей биомониторинга наиболее эффективно использовать представителей изопод и моллюсков.

Таблица 60. Факторы биоконцентрирования (ФБК) палладия различными гидробионтами (обобщение литературных данных, выполненное [279])

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

9. МПГ в региональных и глобальных геохимических потоках

Платиновые металлы поступают в окружающую среду не только с выбросами и отходами автотранспорта, но и при сжигании и переработке ископаемого топлива (каменного угля, нефти, других углеродистых пород), при переработке бокситов, фосфоритов, некоторых железных и марганцевых руд, руд цветных металлов, в ходе некоторых металлообрабатывающих и химических процессов, при добыче и переработке МПГ-содержащих руд, при получении платиноидов, при переработке МПГ-содержащих отходов [27, 31, 36, 130, 131, 274, 304-306]. Осмий может поступать в среду в виде летучего тетраксида осмия при металлообрабатывающих процессах [14]. В некоторых районах важным источником поставки МПГ в окружающую среду являются ювелирная промышленность, стоматологические поликлиники и зубные пломбы, содержащие платиноиды.

Поставка МПГ из стационарных (промышленных) катализаторов, применяемых в химической промышленности, зависит от типа последних. Например, потери платины в производстве

азотной кислоты оцениваются в 0,15 г на 1 т кислоты [268]. Из этого количества 70-85% улавливается на фильтрах (в золото-палладиевых сборниках), что снижает потери до 0,03 г/т. 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 [140]. Если допустить, что средняя эмиссия платины составляет 20 нг на 1 км пробега автомобиля, то 100 млн. автомобилей выбросят примерно 20 кг платины в год при среднем пробеге 10 тыс. км (из катализаторов первых типов эмиссия Pt была существенно выше). В Германии в 1996 г. общая эмиссия платины из госпиталей оценивалась в 14,2 кг, из автомобильных катализаторов – в 187,2 кг [188]. Радионуклиды ^{103}Ru и ^{106}Ru выделяются в окружающую среду при ядерных реакциях [51]. 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 [31].

Наличие разнообразных источников поставки МПГ в окружающую среду обуславливает их включение не только в локальные, но и в региональные и даже в глобальные геохимические потоки. Локальные и региональные потоки платиноидов, поступающих прежде всего с выбросами автотранспорта, формируются главным образом двумя путями: 1) атмосферный транспорт эмитировавших частиц металлов, 2) перенос осажденных частиц в составе поверхностного стока [243]. Как было показано выше, в промышленно-урбанизированных районах наблюдается практически повсеместное увеличение концентраций МПГ в различных компонентах окружающей среды, что в существенной мере является следствием их эмиссии из автокатализаторов [210]. Имеются многочисленные сообщения о накоплении МПГ, поступивших с выхлопами автомобилей, в растениях, гидробионтах, наземной фауне. Например, анализы содержания платины, палладия и родия в перьях хищных птиц в Швеции (перепелятник, сокол-сапсан, кречет), собранных в 1917-1999 гг., свидетельствуют об увеличении концентраций МПГ в перьях перепелятника и сокола после 1986 г. [176]. В снежном покрове южных районов Амурской области концентрировались золото и родий, выделяющиеся в атмосферу при сжигании ископаемого топлива [58].

Снежный покров полярных районов мира характеризуется повышенными концентрациями МПГ (табл. 61). Так, в современных (1995 г.) образцах снега и льда Гренландии уровни платины примерно в 40 раз выше, чем ее содержания в более древних льдах [92]. 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, датированного 1969-1975 гг., достигли 0,1-0,2 пг/г, после 1975 г. они стали увеличиваться и после 1990 г. находятся в пределах 0,7-1,1 пг/г, т. е. темпы увеличения составляют примерно 0,03 пг/г в год. В снегах и льдах Альп, датированных XVI-XVII вв., концентрации палладия не превышают 1 пг/г, в 1950-2000 гг. – они составляют 4-8 пг/г [100].

Таблица 61. МПГ в снеге Альп, Гренландии и Антарктиды, пг/г [91]

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

С середины 1990-х гг. рост концентраций МПГ в снежном покрове наблюдается в Саммите (Центральная Гренландия) [92]. Темпы осаждения Pt, Pd и Rh в Гренландии в середине 1990-х гг. оценивались примерно в $0,08\pm0,04$, $0,2\pm0,1$ и $0,011\pm0,005$ мкг/м² в год соответственно [235]. Считается, что использование МПГ в автокатализаторах и предприятия РАО «Норильский никель» являются потенциальными источниками загрязнения в данном районе [238]. Авторы цитируемой работы отмечают, что вклад промышленных предприятий (по сравнению с эмиссией из автоката-

лизаторов) в поставку МПГ относительно ограничен, а также подчеркивают, что присутствие «автомобильных» МПГ в Гренландии свидетельствует о том, что платиноиды уже стали глобальными загрязнителями.

10. Биологическая роль и токсичность МПГ

Сведений о естественном содержании, особенностях поступления и обмена МПГ в организме человека относительно немного. Основное население обычно испытывает первичную экспозицию к МПГ 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 [131]. Питательные воды обычно содержат следовые количества МПГ, 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 Pd и Pt являются почки, печень и селезенка, в которых их концентрации выше (особенно в почках), чем в крови [44, 130, 131]. 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 [130]. Уровни палладия в моче основного (взрослого) населения находятся в пределах от 0,006 до < 0,3 мкг/л [131]. Палладий был обнаружен в виде следов в печени людей, в зубах которых имелись палладиевые пломбы [13]. Есть сведения о присутствии иридия в мышечной ткани человека ($2 \times 10^{-9}\%$) и в следовых количествах в крови [74]. Сравнительно высокое всасывание рутения из желудочно-кишечного тракта различных видов млекопитающих свидетельствует о том, что этот элемент может накапливаться в организме человека в небольших количествах. Биологическое поведение родия очевидно схоже с поведением рутения. Основным путем 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% [14].

Американские авторы [177] исследовали (в первой половине 1970-х гг.) образцы тканей 10 людей, возрастом от 12 до 75 лет, которые умерли от разных причин в Юж. Калифорнии (США). 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 Юж. Калифорнии, проживающих около шоссе (г. Лос-Анджелес) или в пустынном районе близ Ланкастера, концентрации платины также были ниже предела обнаружения. В работе [124] исследовались образцы тканей 95 людей (Юж. Калифорния) и 2 людей (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 мкг/кг сырой массы (среднее 0,16 мкг/кг, медиана 0,067 мкг/кг). Исследования суточных образцов мочи жителей Италии (выборка 136 человек), проведенные в 1989 г., показали, что уровни палладия были ниже 0,15 мкг/л [208]. По данным [265], в суточных образцах мочи жителей Германии (выборка 14 человек, некурящие) концентрации Зв составляли 0,03-0,2 (среднее 0,11) мкг/л. В работе [291] приводятся данные о содержаниях Pt в биопробах 21 взрослого жителя г. Сиднея и 3 человек из незагрязненного района Австралии. Установлено, что средняя концентрация Pt 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 Pt 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 Pt 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).

Биологическая роль МПГ также исследована мало. Предполагают, что они наряду с железом и кобальтом принимают участие в транспорте и хранении молекулярного кислорода [14]. Установлено, что ряд комплексных соединений Pt и Rh обладают противоопухолевым действием. Так, в 1967 г. американским биологом Б. Розенбергом и его сотрудниками при изучении роста *E. 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 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ (названный позже цисплатином), образуемый двухвалентной платиной в условиях эксперимента [197]. Обзор доказательств общепринятого сейчас механизм воздействия цисплатина (и сходных по структуре соединений, синтезированных позже) на живые клетки, включающий нарушение репликации клеточной ДНК, выполнен Робертсом и Томсоном [252]. 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 [25]. 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% [247]. 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 [25]. 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. [250]. 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 [56, 252]. Сразу после обнаружения противоопухолевого эффекта цисплатина, многие лаборатории по всему миру приняли 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, DACCP, спиролатин (TNO-6), PHIC, PYP, циклоплатам, ипроплатин (CHIP, JM-9), оксоплатин. В последние годы проводятся исследования по созданию биоактивных препаратов пал-

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 слабоповрежденные и носят обратимый характер. Один из российских палладиевых противораковых препаратов проходит сейчас стадию клинических испытаний. Современная биохимия начала активно использовать также соединения рутения – ближайшего аналога железа для выявления биологической роли оксида азота (III). Как теперь 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 МППГ и их комплексные соли обладают потенциальным риском для здоровья людей, являясь причиной астмы, аллергии, ринитов, конъюнктивитов [206, 207]. Хлорплатиниты характеризуются острой нейтротоксичностью и являются причиной повреждения сосудов, кардиотоксичности и конвульсий [144]. 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 $\text{LD}_{50}=0.8$ мАт/кг), $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ($\text{LD}_{50}=0.4$ мАт/кг) и цис- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. 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 [85] показана биодоступность Pt для крыс. Установлена также сильная связь Pt и Pd с металлотioneином в печени и почках грызунов [303, 316]. Некоторые вещества (например, кофеин) способны усиливать токсическое действие соединений платины [14].

В общем случае острая токсичность платины зависит от вида ее соединений [130]. Растворимые соединения металла намного более токсичны, нежели нерастворимые (включая металлическую платину). Например, оральная токсичность для крыс (LD_{50}) увеличивалась в следующем ряду: $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ (25-50 мг/кг) > $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ (195-200 мг/кг) > PtCl_4 (240 мг/кг) > $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (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 [131]. Некоторые соли палладия могут быть причиной тяжелых кожных и глазных раздражений. Наибольший эффект при воздействии растворимых соединений Pt и Pd проявляется в сенсibilизации. Некоторые галогеновые соли этих металлов обладают высоким аллергическим действием для человека. Так, при 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 [14]. 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 МПГ 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. Считается даже, что МПГ обладают наибольшей сенсибилизирующей активностью по сравнению с другими элементами [107]. Некоторые исследователи считают, что аллергенный потенциал соединений палладия в настоящее время явно недооценивается [266]. В производственных условиях комплексные соединения Pt при вдыхании в виде пыли или тумана (в дозах 5-70 мг/м³) вызывают синюху, затруднение дыхания, кашель, при длительном воздействии бронхиальную астму [14]. В ряде случаев отмечены аллергические реакции (покраснение и шелушение кожи, высыпания на открытых участках тела). Сходное действие оказывают платинохлористоводородная кислота и гексахлороплатинат аммония. Известны случаи, когда у химиков-аналитиков при действии (NH₄)₂PtCl₆ 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. К последствиям хронического отравления комплексными соединениями платины относится так называемый платиноз – совокупность вышеуказанных симптомов, носящая постоянный характер. У страдающих платинозом выявлен дисбаланс адренорецепторной регуляции. При длительной работе с платиной приобретенная аллергия возникает приблизительно в половине случаев.

После вдыхания паров осмиевого ангидрида в легких и почках животных могут развиваться дистрофические изменения, а также анемия. Согласно [74], летучий осмий – высокотоксичен, RuO₄ – высокотоксичен, Pd и Pt в общем нетоксичны, Rh предположительно канцероген, а данные о его токсичности отсутствуют. Комплексы Pt²⁺ токсичны для растений [136]. 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 [31]. 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 [14]. Есть сведения, что низкие концентрации комплексов МПГ в питательных растворах стимулируют рост растений [136, 257]. Сообщалось, что комплексные соединения платины обладают мутагенным и канцерогенным действием; неорганические комплексы платины оказывали мутагенное воздействие на бактерий [145]. 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)) [301]. Фитотоксичность хлорида Pt (II) на растения установлена исследованиями еще в 1901 г. (Coupin, 1901, Brenchley, 1934) [77].

В работе [250] подчеркивается скудость сведения о распределении МПГ в биосфере, а также об их кинетики в растениях, животных, организме человека и особенностях воздействия на последнего в производственных условиях. Традиционно считается, что основное промышленно-токсикологическое значение имеет аллергенное действие МПГ, 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 [130]. Однако профессиональное воздействие платины принципиально ограничивается некоторыми галогенными комплексами растворимых платиновых солей при их воздействии

через ингаляцию при каждом контакте [253]. 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 [131]. 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.

На производстве пыль и аэрозоль МПГ могут поступать в организм ингаляционным путем, через кожу и желудочно-кишечный тракт [14]. Максимальная концентрация металла обнаруживается в местах проникновения. Попадая 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 [207], 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 Южной Африке показало, что концентрации палладия в моче рабочих изменялись от <10 до 2538 нг/л [219]. 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 [130]. В современных исследования приводятся данные о концентрациях платины от <0,05 мкг/м³ до 0,1 мкг/м³, уровни палладия (среднесменные за 8 час.) составляют от 0,4 до 11,6 мкг/м³. В некоторых странах установлена ПДК растворимых солей платины в воздухе рабочей зоны (2 мкг/м³) [130]. Рекомендованная ПДК для аэрозоля растворимых соединений платиноидов в воздухе рабочей зоны производственных помещений, при которой не наблюдается аллергических заболеваний, составляет 0,001 мг/м³ [14]. Воздух рабочих мест некоторых производств отличается высокими уровнями палладия: в Садбери (Онтарио) – 0,29 мкг/м³ палладия; в Нью-Джерси (рафинирование Pd и Pt) – от 0,001 до 0,36 мкг/м³ палладия; в рабочей зоне зубных техников средние концентрации палладия составляют 3,5 мкг/м³ (наивысшие 9,8 мкг/м³) и 5,5 (наивысшие 15) мкг/м³ [131].

В условиях производства палладий может быть причиной кожных контактовых дерматитов. Контактный дерматит, вызываемый металлическим палладием, для профессиональных условий описан в 1950-х гг. [205]. Для палладия установлены два пути развития контактного дерматита: аллергический (примерно 20% случаев) и раздражающий (примерно 80% случаев) [221]. 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 [106]. 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 [183], дерматиты кожи рук и тела [190], красные плоские лишай [209] и др. Сообщалось даже об аллергической контактной гранулеме саркоидозного типа [109]. Сенсибилизация может не развиваться при воздействии палладия в элементной форме, но может формироваться при влиянии различных соединений [256]. Описана профессиональная астма, вызванная металлическим палладием [115].

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 [110, 288]. Например, у 486 больных кожной клиники про-

водили эпикутанные тесты (ЭКТ) на чистый палладий и его сплавы, используемые при изготовлении зубных протезов [88]. 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. В последние годы в мире наблюдается увеличение сенсибилизации к палладию (от ювелирных изделий, пирсинга и пр.). Недавно сообщалось о случаях сенсибилизации к палладию в некоторых западных странах. Так, в Австрии у больных экземой (случайная выборка) было обнаружено 8,3% сенсибилизации [76]. В Германии имелось 7,4% положительных аппликационных накожных проб на металл [88], в Англии 9% [139], в Турции (у женщин моложе 40 лет) также 9% [78], в Северной Ирландии 2% [282], в Израиле 13% [220].

В последние годы изучению биологической роли и токсичности палладия (генотоксичности, канцерогенности, клеточной токсичности, аллергенного потенциала и др.) в условиях окружающей среды уделяется достаточно пристальное внимание [131, 144, 170, 254 270, 318]. 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 [131]. 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* [270]. 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 Pb и Cu). Тем не менее в условиях окружающей среды негативное воздействие МПГ на микроорганизмы не исключено. Данные, свидетельствующие об острой токсичности различных соединений палладия для мышей, крыс и кроликов, суммированы в [131]. 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 [205]. Недавно показана подобная связь между повышенными уровнями палладия в моче и заболеванием щитовидной железы и иммунной системы [159]. Ионы палладия обладают способностью вызывать цитотоксические эффекты [131]. В экспериментах установлено, 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 [131].

Установлено, что МПГ из загрязненных почв переходят в растения (*Spinacia oleracea*, *Lepidium sativum*, *Urtica dioica*, *Phacelia tanacetifolia*), увеличиваясь в ряду $\text{Pd} > \text{Pt} \geq \text{Rh}$ [260]. МПГ накапливаются в придорожных травах и других растениях, особенно в районах интенсивного движения [120], обладают фитотоксичностью, являются (при высоких концентрациях) причиной вод-

ного стресса, хлорозов [90, 185, 260]. Эксперименты показали, что наблюдается относительно активное поглощение платины овощными и плодовыми культурами; платина включается в пищевые цепи, вызывает хлороз у растений [224]. 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 МПГ) более подвижен в окружающей среде и способен достаточно интенсивно поглощаться растениями и животными, что установлено как в лабораторных экспериментах, так и природных условиях [279, 300]. Например, трава, растущая вдоль шоссе А5 в Германии, содержала 2-3 мкг/кг палладия. Показана токсичность МПГ в среде гидропоники [257]. Следует отметить, что в этих экспериментах часто использовались питательные растворы с очень высокими концентрациями МПГ, практически не встречающимися в условиях окружающей среды.

Появляются данные о включении МПГ в пищевые цепи. Так, авторами [125, 126] исследовалась биоаккумуляция МПГ соколом-сапсаном, обитающим в южных районах Швеции. Установлено, что платина более интенсивно накапливалась в крови, в яйцах, в печени, почках, перьях и экскрементах. Палладий наиболее интенсивно накапливался 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 [127]. 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. Установлен направленный рост концентраций МПГ в перьях птиц во временном аспекте – для перепелятника (1939-1996 гг.) и сапсана (1917-1999 гг.) [176]. Наиболее высокие уровни Pt (до 10 нг/г) и Pd (до 6 нг/г) обнаружены в перьях воробья, в перьях остальных птиц они были ниже (часто существенно) 1 нг/г [176]. В работе [143] изучалось влияние МПГ на мох *Sphagnum* и на крыс 6-недельного возраста. Изучение поглощения МПГ 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

В последние годы определенное внимание привлекает к себе поступление МПГ в атмосферу в связи с их применением в составе катализаторов выхлопных газов, но пока связанная с этим опасность для человека оценивается как ничтожная [250]. Например, в работе [189] рассматривается позиция министерства здравоохранения ФРГ в отношении результатов 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. Отмечается, 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 [130]. Отмечается 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 [131]. По аналогии с другими МПГ, металлический палладий относится к металлам, мало доступным для биологической трансформации. В то же время палладий обнаружен в золе некоторых растений, что ука-

зывает на то, что он более мобилен в окружающей среде и более биодоступен, нежели платина. Предполагается, что 10% платины эмитирует из шариковых катализаторов в потенциально аллергической форме (в аллергических растворимых формах) [131]. Необходимо также отметить, что известны данные, указывающие на то, что у рабочих по ремонту дорог проявляется выраженная тенденция к более высоким уровням палладия в моче по сравнению с контрольной группой. Еще более высокими уровнями платины в крови и моче отличаются ювелиры, работающие с драгоценными металлами. Повышенные уровни МПГ обнаруживаются также в организме людей, испытывающих воздействие автомобильных выхлопов. Так, 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. 62-64). Показательно, что свинец в крови представителей всех указанных групп людей распределялся достаточно однородно (табл. 65).

Таблица 62. Платина в почвах и дорожной пыли (южные районы Лондона), нг/г [137, 138]

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 63. Платина в крови людей (южные районы Лондона), пмоль/л (мкг/л*) [138]

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 64 Платина в моче людей (южные районы Лондона), пмоль/ммоль креатинина (мкг/л/креатинина) [138]

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 65. Свинец в крови (южные районы Лондона), мкг/100 мл [138]

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

Недавно ВОЗ была предпринята попытка оценить опасные уровни палладия в городском воздухе и о возможной дозе его для человека в условиях города [300]. В частности, что при содержании палладия в воздухе не более $0,1 \text{ нг/м}^3$ (нативные концентрации обычно много меньше) его поглощение ингаляционно не превысит $2,2 \text{ нг/день}$ (при ингаляции 22 м^3 воздуха в день), хотя, судя по всему, реальные дозы поглощения Pd для большей части современного городского населения заметно ниже.

11. Рециклинг платиноидов

Основным техногенным сырьем для получения МПГ являются отработанные автокатализаторы, электронный, электротехнический, стоматологический и ювелирный лом (скрап), катализаторы химического и нефтехимического производства. Рециклинг МПГ из техногенного сырья (МПГ-содержащих отходов) считается выгодным, с экономической и экологической точек зрения, процессом [103, 171, 181], причем скрап, содержащий 0,001-0,003% драгоценных металлов, уже

подлежит переработке [168]. Современные технологии переработки скрапа позволяют извлекать из него до 92-97% Pt и Pd.

Во многих странах мира наблюдается направленный рост регенерации МПГ из отслуживших свой срок автокатализаторов (табл. 66). Обычно для переработки вышедших из строя катализаторов используются следующие процессы [103, 181, 299]: 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.

Таблица 66. Регенерация МПГ из автокатализаторов в 1998-2003 гг., т («Johnson Matthey Co.», 2004) [102]

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

Увеличивается рециклинг МПГ из использованного электронного и электрического оборудования [103]. Европейская комиссия разработала несколько нормативных актов, стимулирующих вторичное использование электронного и электротехнического скрапа (Директивы ЕС 2002/96/EG и 2003/108/EG, Директива WEEE – «Waste from Electrical and Electronic Equipment»). Основная цель Директивы WEEE заключается в развитии отдельного сбора использованного электронного или электрического оборудования в странах ЕС для его дальнейшей переработки. В частности, в 2006 г. для частного сектора была определена своеобразная минимальная норма сбора отработанных приборов, составившая 4 кг на 1 жителя в год. Собранный электронный скрап 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) [103, 299]. 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 [103]. 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 [3].

В настоящее время в России проблема регенерации отработанных автокатализаторов достаточно остро стоит главным образом для завезенных в страну иномарок [65]. Как считают экспер-

ты, 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. Ежегодное поставка платиноидов в произведенных ФГУП «Уральский электрохимический комбинат» (г. Екатеринбург) автокатализаторах на внутренний рынок составляет порядка 1 т, а общее количество платиноидов в катализаторах, уже произведенных в России, достигает 10 т [45]. В стране в определенной мере сформировался рынок отработанных автокатализаторов как источника техногенного сырья для получения МПГ. По данным [65], основными покупателями на рынке являются посредники западных перерабатывающих компаний, которые вывозят отработанные автокатализаторы за границу. Согласно [45], 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, 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. Сейчас в СНГ 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.), ДП «Вольногорский государственный горно-металлургический комбинат» (г. Вольногорск, Днепропетровская обл., Украина), ОАО «Тамохуш-Исфаринский гидрометаллургический завод» (г. Исфара, Ленинабадская обл., Таджикистан) [59]. Особое внимание уделяется созданию стандартных образцов алюмоплатиновых и алюмопалладиевых катализаторов [33] и разработке аналитических методов определения платиноидов 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 кислоты, очистка которых чрезвычайно сложна и дорогостояща. Так, авторы [181] 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 [246]. 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.

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 [55]. Одновременно образуются так на-

зыеаемые 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 [174], 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). Извлеченный 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.

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 [103]. 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.

Литература

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.
6. Боярко Г. Изменение цен – процесс естественный // Эквивалент, 2003, № 1, с. 42-44.
- 7.
- 8.
- 9.
- 10.
11. Венецкий С.И. Рассказы о металлах. – М.: Металлургия, 1985. – 240 с.
- 12.
- 13.
- 14.
- 15.
- 16.
- 17.
- 18.
- 19.
- 20.
- 21.
- 22.
- 23.
- 24.
- 25.

- 26.
27. *Звягинцев О.Е.* Геохимия платины. – Ленинград: ОНТИ – ХИМТЕОРЕТ, 1936. – 96 с.
- 28.
- 29.
- 30.
31. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
- 32.
- 33.
- 34.
35. *Кузин А.А.* История открытия рудных месторождений в России до середины XIX в. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 360 с.
- 36.
- 37.
- 38.
- 39.
40. *Лозе Ж., Матье К.* Толковый словарь по почвоведению: Пер. с франц. – М.: Мир, 1998. – 398 с.
- 41.
- 42.
- 43.
- 44.
- 45.
- 46.
- 47.
- 48.
- 49.
- 50.
- 51.
- 52.
- 53.
- 54.
55. Популярная библиотека химических элементов. В 2-х кн. – М.: Наука, 1983. – Кн. 1 – 575 с.; кн. 2 – 572 с.
- 56.
- 57.
- 58.
- 59.
60. Россия в окружающем мире: 2000. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. – 328 с.
- 61.
- 62.
63. *Смирнов В.И., Гинзбург А.И., Григорьев В.М., Яковлев Г.Ф.* Курс рудных месторождений. – М.: Недра, 1986. – 360 с.
64. Справочник по геохимии. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
- 65.
- 66.
- 67.
- 68.

- 69.
- 70.
- 71.
- 72.
- 73.
- 74.
- 75.
- 76.
- 77.
- 78.
- 79.
- 80.

81. *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.

- 82.
- 83.
- 84.
- 85.
- 86.
- 87.
- 88.

89. *Balgord W.D.* Fine Particles from Automotive Emissions-Control Catalysts // Science, 1973, 180, № 4091, p.1168-1169.

- 90.
- 91.
- 92.
- 93.
- 94.
- 95.
- 96.
- 97.
- 98.
- 99.
- 100.
- 101.
- 102.
- 103.
- 104.
- 105.

106. *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.

- 107.
- 108.
- 109.
- 110.
- 111.
- 112.

- 113.
- 114.
115. *Daenen M., Rogiers P., Van de Walle C. et al.* Occupational asthma caused by palladium // Eur. Respir. J., 1999, v. 13, p. 213-216.
- 116.
- 117.
- 118.
- 119.
- 120.
- 121.
- 122.
- 123.
- 124.
125. *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.
- 126.
- 127.
- 128.
- 129.
- 130.
- 131.
- 132.
- 133.
- 134.
135. *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.
- 136.
- 137.
- 138.
- 139.
- 140.
- 141.
- 142.
143. *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.
- 144.
- 145.
- 146.
- 147.
- 148.
- 149.
- 150.
- 151.
- 152.
- 153.
- 154.

155.

156.

157. *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.

158.

159.

160.

161.

162.

163.

164.

165.

166.

167.

168.

169.

170.

171.

172.

173. *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.

174.

175. *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.

176.

177.

178.

179.

180. *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.

181.

182.

183.

184.

185.

186.

187.

188.

189. *Lahmann E., Thron H.* Platin und Katalysatoren – mögliche Auswirkungen auf die Umwelt // *Schriftenr. Ver. Wasser-, Boden und Lufthyg.*, 1987, № 74, s. 219-226.

190.

191.

- 192.
- 193.
- 194.
- 195.
- 196.
- 197.
- 198.
- 199.
- 200.
- 201.
- 202.
- 203.
204. *Marx H.* Present status of palladium alloys // *Zahnärztliche Mitteilungen*, 1987, 77(3), p. 211-218, 220-224.
- 205.
- 206.
- 207.
- 208.
- 209.
- 210.
- 211.
- 212.
- 213.
- 214.
- 215.
- 216.
- 217.
218. *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.
- 219.
220. *Orion E., Matz H., Wolf R.* Palladium allergy in an Israeli contact dermatitis clinic // *Contact. Dermatitis*, 2003, v. 49, p. 216-217.
- 221.
222. *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.
- 223.
- 224.
- 225.
- 226.
- 227.
- 228.
- 229.
- 230.
- 231.
- 232.
233. *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.

234.
235.
236.
237.
238.
239.
240.
241.
242.
243.
244.
245.
246.
247.
248.
249.
250. 251.

252.
253.
254.
255.
256. *Santicci B., Cristaudo A., Cannistraci C., Picardo M.* Interaction of palladium ions with the skin // *Exp. Dermatol.*, 1995, v. 4, p. 207-210.

257.
258.
259.
260.
261.
262.
263.
264.
265.
266.
267.
268.
269.
270.
271.
272.
273.
274.
275.
276.
277.

278. The Platinum Metals Report. August 2007 // <http://www.platinum.matthey.com>.

279.
280.
281.

282.

283.

284.

285.

286.

287. *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.

288.

289.

290.

291.

292.

293.

294. *Wedepohl K.H.* The composition of the continental crust // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, № 7, p. 1217-1232.

295.

296.

297.

298.

299.

300.

301.

302. *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.*

303. *Zelazowski A.J., Garley J.S., Hoeshele J.D.* *In vivo* and *in vitro* binding of platinum to metallothionein // *Arch. Biochem. Biophys.*, 1984, 229 (1), p. 246-252.

304.

305.

306.

307.

308.

309.

310.

311.

312.

313.

314.

315.

316.

317.

318.

319.