

УДК 550.47

**Н.Г. Куимова, В.И. Радомская, Л.М. Павлова**

## **КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ НА БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ\***

*Выполнены экспериментальные исследования биосорбции палладия природными сорбентами — низинным и верховым торфом, гуминовыми кислотами и микроскопическими грибами. Полученные результаты показали высокий потенциал биогенного концентрирования палладия. В одинаковых условиях (рН,  $t^0$ , содержание Pd в природных водах и т.д.) процесс биосорбции Pd происходил в следующей последовательности: биомасса микромицетов (4,5—32 мг/г) в 3-4 раза > ГК (1,5 мг/г) в 2—3 раза > торф (0,480—0,662 мг/г). Одним из основных механизмов взаимодействия Pd с биомассой грибов является ионный обмен, в результате которого на поверхности гиф и в межгифальном пространстве образуются наночастицы фосфатов железа.*

*Ключевые слова: элементы платиновой группы, палладий, биосорбция, торф, гуминовые кислоты, микроскопические грибы, биогенное концентрирование.*

Одной из основных форм миграции химических элементов в биосфере является биогенная форма, обуславливающая биологический круговорот элементов в земной коре. В геохимии и экологической геохимии концентрирование элементов организмами рассматривается как проявление биогеохимических барьеров, которые составляют отдельный класс геохимических барьеров и представляют «выборочное накопление химических элементов живыми организмами» (Алексеев, 2000). Многие исследователи, выполняя биогеохимические исследования на территории рудных площадей, изучают в основном процессы накопления элементов растениями, тогда как большую роль в биогенном концентрировании элементов в природных ландшафтах играют торфяные залежи, органические вещества (гуминовые кислоты) и микроорганизмы, участвующие в процессах разрушения растительного материала и гумификации.

В настоящее время в литературе имеется достаточное количество данных о концентрировании золота растениями, произрастающими на рудных площадях (Минеев, 1976; Ковалевский, 1978). Накопление высоких концентраций Au может происходить в период торфообразования, о чем свидетельствуют данные изучения современных торфяников Западной Сибири (Arbuzov et al., 2006), Уэльса (Andrews, Fuge, 1986), Индонезии (Palmer, Cameron, 1989). Благодаря интенсивной жизнедеятельности микроорганизмов, перерабатывающих растительный материал, обеспечиваются резкие перепады окислительно-восстановительного потенциала (ox/red), создается кислотно-щелочная зональность, которые сопровождаются биогенной иммобилизацией элементов. Микроорганизмы имеют особое значение в процессах концентрирования химических элементов в корах выветривания. Это обусловлено не только огромным разнообразием занимаемых

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума ДВО РАН12-III-A-08-142.

ими экологических ниш, но и большими возможностями их ферментативного аппарата. Микроорганизмы обладают самой высокой сорбционной способностью из всех форм жизни, так как имеют высокое отношение площади поверхности к объему клетки и отрицательно заряженную поверхность по отношению к окружающей среде. Экспериментально установлено, что концентрация золота микроорганизмами относительно окружающей среды достигает от  $10^4$  до  $10^5$  степени (Mann, 1987) — это очень высокий концентрационный фактор, учитывая низкое кларковое содержание Au в природе (2-6 мг/т). Таким образом, механизмы биогенного концентрирования золота активно обсуждаются исследователями (Куимова, 2004), тогда как работы по биогенному накоплению элементов платиновой группы (ЭПГ) немногочисленны. Необходимо отметить, что биогеохимические исследования в природных ландшафтах позволяют изучить процессы накопления элементов растениями, тогда как возможности концентрирования металлов микроорганизмами и природными органическими соединениями можно установить только в условиях эксперимента. Цель выполненных исследований — экспериментальное моделирование процессов концентрирования палладия на биогеохимических барьерах. Результаты исследований позволят показать потенциальную возможность иммобилизации элементов платиновой группы, на примере Pd, в компонентах природных ландшафтов. Для выполнения экспериментальных исследований использованы низинный и верховой торф, гуминовые кислоты (ГК), выделенные из торфа и микроскопические грибы.

#### **Методы исследования**

В работе использован низинный торф высокой поймы р. Зея мощностью 2 м. Образцы для исследования отобраны из торфяной залежи из гори-

зонтов (см): 0-10, 100-110, 170-180. Верховой торф мощностью 70 см отобран в пределах золоторудных площадей бассейна р. Улунга, расположенных в таежно-мерзлотной зоне Верхнего Приамурья. Исследованы образцы из горизонтов 10-20, 30-50, 60-70 см.

Малозольные препараты ГК получены методом экстрагирования исходных проб 0,1М раствором NaOH с последующей коагуляцией ГК из раствора 5 % HCl до pH 1,0-1,5. ГК отделяли центрифугированием, деминерализацию полученных препаратов проводили 2-5 % HF.

Микроскопические грибы выделены из бурых углей Райчихинского и Ерквешского месторождений и почвогрунтов золоторудных и россыпных месторождений Амурской области. Биомассу для модельных экспериментов по сорбции Pd получали культивированием в жидкой среде Чапека при температуре 20 °С в течение 3 суток, биомассу отделяли фильтрованием.

В качестве исходного соединения палладия использовали азотнокислые растворы Pd. Модельные эксперименты по сорбции палладия из солянокислых растворов с различной концентрацией (0,005; 0,05; 0,5; 5 мкг/мл) проводили в статических условиях при периодическом перемешивании. Отношение навески сорбентов (биомасса, торф, ГК) к объему раствора составило 1:100-300. Время взаимодействия сорбентов с растворами палладия — 24 час. Разделение твердой и жидкой фаз проводили фильтрованием. Во всех экспериментах использовали свежеприготовленные растворы палладия. Содержание Pd (II) в растворах определяли методом вольтамперометрии на анализаторе ТА-4.

Ультраструктуру поверхности исследуемых образцов и зондовый микроанализ выполнен на сканирующем

электронном микроскопе JEOL/EO JSM-6390 с энергодисперсионной приставкой Oxford.

### **Результаты исследования**

В последние годы на территории Амурской области активизировалась разработка золоторудных и полиметаллических месторождений, что приводит к интенсивному вовлечению благородных металлов и ЭПГ в техногенную и биогенную миграцию. Вышепочвенные элементы попадают в поверхностные воды бассейна рек Зея и Амур и транспортируются по речным системам в виде коллоидных взвесей, а также накапливаются на биогеохимических барьерах (растения, рыбы, водоросли и т.д.) и в донных отложениях. Максимальная концентрация палладия и платины выявлена в коллоидной взвеси донных отложений рек Амур (0,4 г/т) и Зея (2,4 г/т), что обусловлено взаимодействием этих элементов с органическим веществом, содержание которого в указанной фракции составляет 24 %. Содержание палладия в золе растений, произрастающих на отвалах Соловьевского золоторудного узла, достигает 0,02-0,8 г/т (Радомская и др., 2003; 2005).

Приамурская золоторудная провинция расположена в таежно-мерзлотной зоне Верхнего Приамурья. Рельеф территорий представлен заболоченными долинами с пологими склонами, переходящими в плоские водоразделы. По долинам рек и ручьёв, в нижних частях склонов в значительной степени развиты торфяно-глеевые и болотные торфяные почвы. Условия залегания этих почв обуславливают неравномерное формирование торфянистого горизонта: на склонах — 5-20 см, в долинах — 40 см до 4 м. Потенциальная возможность концентрирования палладия торфом выявлена в модельных экспериментах. В качестве объектов иссле-

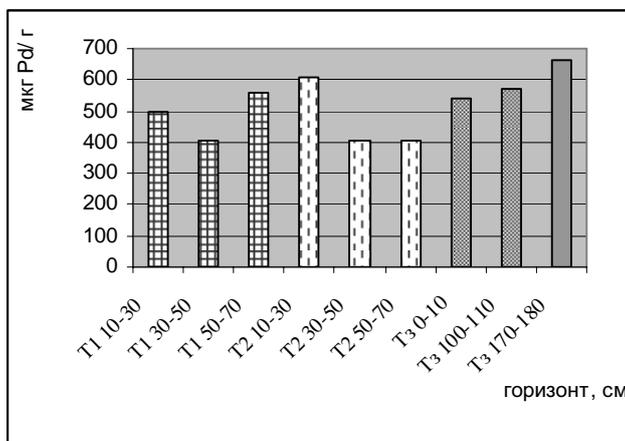
дования использован низинный торф мощностью 2 м и верховой торф мощностью 70 см.

Низинный торф характеризуется высокой зольностью с максимальным значением (56 %) в нижнем горизонте 170-180 см. Выход гуминовых кислот из торфа увеличивался вниз по профилю от 36 до 51 %. Максимальное содержание ГК установлено на глубине 100-110 см, минимальное — у основания залежи (170-180 см), что связано с увеличением содержания минеральной фазы.

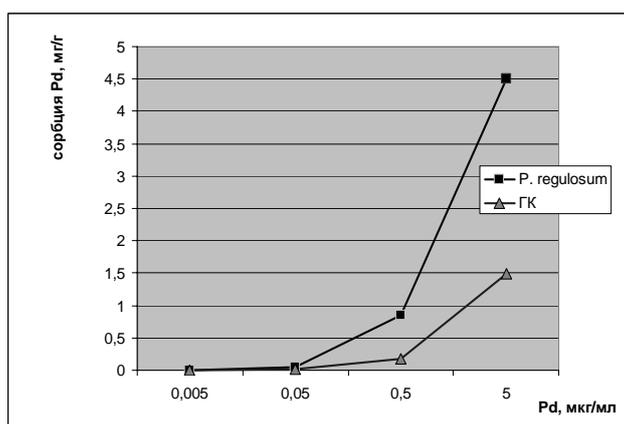
Результаты модельного эксперимента показали, что сорбционная способность торфа в отношении палладия незначительно увеличивалась вниз по профилю от 0,541 до 0,662 мг Pd/г (при концентрации Pd 5 мкг/мл действующего раствора), достигая максимума в нижней части профиля (рис. 1). Такое перераспределение палладия по горизонтам может свидетельствовать о его сорбции как органическим веществом (ГК), так и минеральной фазой.

Сорбция палладия верховым торфом (Т1, Т2) ниже, чем низинным (Т3) и составляет в среднем 0,480-0,506 мг Pd/г. Ввиду невысокой мощности торфяного горизонта четкой зависимости в распределении металла в профиле не выявлено (рис. 1).

В условиях периодического оттаивания и промерзания пород таежных ландшафтов Верхнего Приамурья и смене окислительно-восстановительного режима увеличивается подвижность и миграционная способность золота и элементов платиновой группы, в результате чего происходит инфильтрация растворов через торфяной горизонт. Этим объясняется повышенное содержание золота и ЭПГ в растениях и торфах в районах золоторудных полей Сибири и Дальнего Востока.



**Рис. 1. Сорбция палладия образцами низинного (Т1, Т2) и верхового торфа (Т3)**

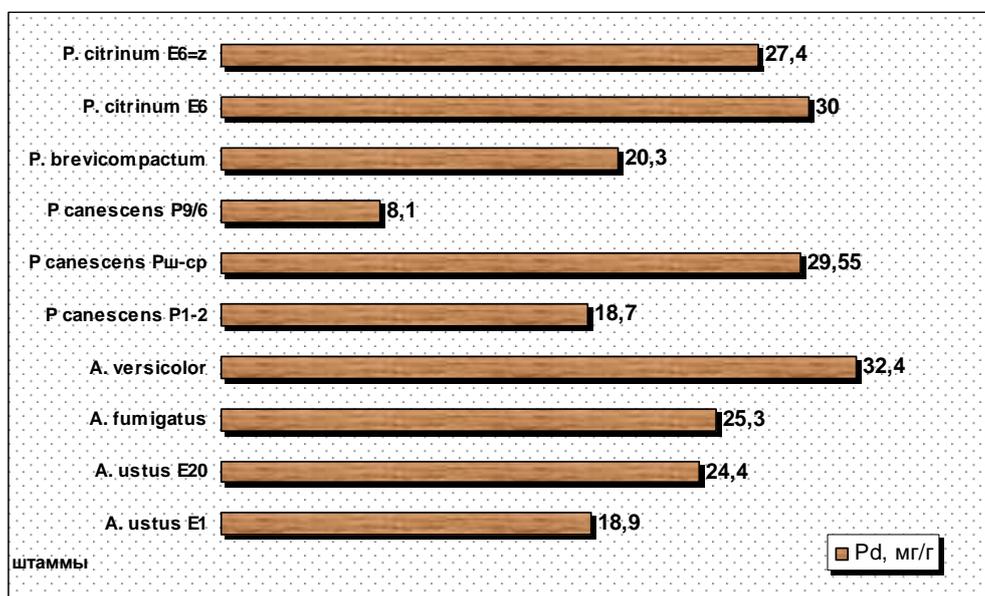


**Рис. 2. Биосорбция палладия гуминовыми кислотами и биомассой грибов при разных значениях его концентрации в растворах**

Изучена сорбция палладия гуминовыми кислотами, выделенными из низинного торфа, при разных концентрациях, приближенных к содержанию палладия в природных водах региона (рис. 2): от 5 нг/мл до 5 мкг/мл. Выявлено, что с увеличением содержания палладия в растворе его сорбция ГК увеличивается: 0,47 мкг/г (при 0,005 мкг Pd/мл); 20,49 мкг/г (при 0,05 мкг Pd /мл); 179,9 мкг/г (при 0,5 мкг Pd /мл); 1484 мкг/г (при 5 мкг Pd /мл).

Сравнение сорбционных возможностей гуминовых кислот с исходными образцами торфа в равных условиях эксперимента (рН, температура, время взаимодействия, 5 мкг Pd /мл) показало, что ГК накапливают палладий в 2-3 раза больше. ЭПГ имеют высокое сродство с гуминовыми веществами, которые выполняют функцию стабилизирующих соединений, обеспечивающих тем самым возможность транспорта и биоаккумуляции палладия в природных условиях (Turner et al., 2006). Результаты экспериментальных исследований показали существование более прочных связей ионов благородных металлов с кислородосодержащими функциональными группами природных органических веществ (Варшал и др., 1994; Wood, 1996), тогда как по данным других авторов показано, что по силе комплексообразования с функциональными группами можно выстроить следующий ряд: — S > — N > — O. Таким образом, в природных водах большая часть следовых элементов существует в виде прочных комплексных соединений с органическими лигандами (Woos et al., 1992).

Изучение разнообразия микроорганизмов в природных субстратах показало, что в почвогрунтах на рудных и россыпных месторождениях Амурской области преобладали представители р. *Penicillium* (*P. canescens*). В бурых углях также доминировали виды р. *Penicillium* (*P. canescens*, *P. citrinum*), достаточно часто присутствовали предста-



**Рис. 3. Сорбция палладия биомассой микроскопических грибов при концентрации 5 мкг Pd/мл раствора**

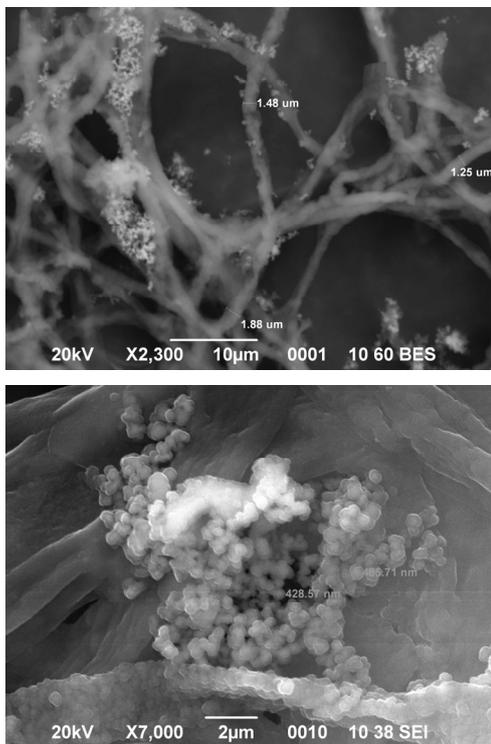
вители р. *Aspergillus* (*A. ustus*, *A. fumigatus*, *A. versicolor*).

Эксперименты по сорбции палладия проводили с видами, преобладающими в органических субстратах (торфе, буром угле). Результаты исследований показали, что разной сорбционной способностью в отношении палладия обладали не только разные виды микромицетов, но даже в пределах вида емкость биосорбции значительно варьировала (рис. 3).

Три штамма *P. canescens*, выделенные из бурых углей Райчихинского месторождения, сорбировали от 8 до 30 мг Pd/г сухой биомассы. Биосорбция палладия разными штаммами *P. citrinum*, выделенными из бурых углей Ерковецкого месторождения, различалась незначительно — 27,4 и 30 мг/г соответственно. Таким образом, биосорбция палладия биомассой является штаммоспецифическим признаком и не зависит от субстрата и места выделения культуры.

На основании средних значений можно представить следующий ранжированный ряд сорбции палладия биомассой микроскопических грибов: *A. versicolor* (32,4 мг/г) > *P. citrinum* (28,7 мг/г) > *A. fumigatus* (25,3 мг/г) > *A. ustus* (21,7 мг/г) > *P. brevicompactum* (20,3 мг/г) > *P. canescens* (18,8 мг/г). Выполненные исследования показали, что биосорбция Pd представителями р. *Aspergillus* (25,19 мг Pd/г) в среднем незначительно выше в сравнении с видами р. *Penicillium* (22,35 мг Pd/г).

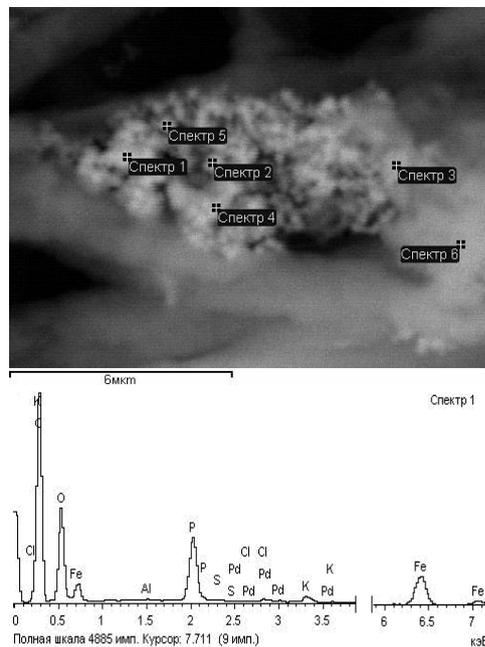
Сравнение сорбционных возможностей гуминовых кислот и биомассы микромицетов в равных условиях эксперимента показало, что с увеличением содержания палладия в растворе более 0,05 мкг/мл концентрирование металла биомассой в 3-4 раза выше чем ГК (рис. 2). Высокая степень поглощения ионов палладия микромицетами объясняется высокой удельной поверхностью биомассы.



**Рис. 4. Отложение сферических наночастиц на биомассе *P. canescens* после взаимодействия с раствором палладия**

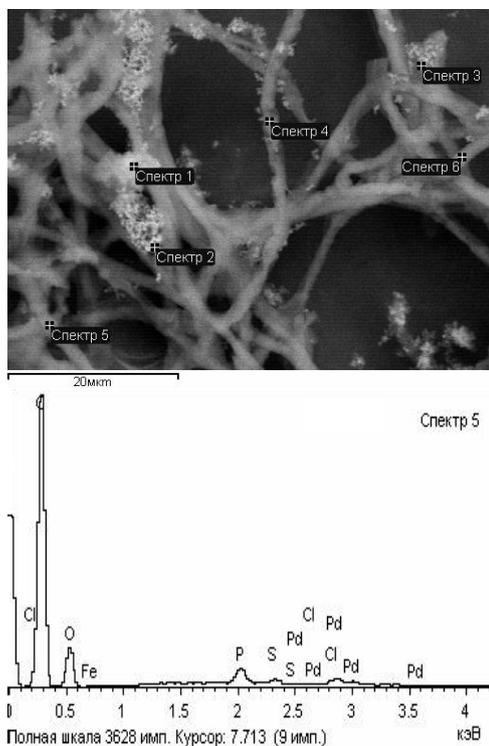
Сорбция палладия может быть обусловлена процессами ионного обмена на функциональных группах структурных компонентов клеточной стенки и цитоплазматической мембраны, а также формированием комплексов с элементами углеродной матрицы за счет частичного переноса заряда  $\pi$ -систем на адсорбированные ионы Pd (Лукиянов и др., 2005).

Методами сканирующей электронной микроскопии и микрозондового анализа изучены возможные места локализации металла на биомассе *P. canescens* после взаимодействия с солянокислым раствором палладия. На поверхности гиф и в межгифальном пространстве выявлены многочисленные отложения сферических наночастиц размером до 430 нм (рис. 4, а, б).



**Рис. 5. Микродисперсионный анализ сферических наночастиц фосфатов железа (Б).**

Методом микродисперсионного анализа выявлен состав наночастиц — это фосфаты железа с примесью палладия. На рис. 5 показано отложение коллоидных наночастиц на поверхности мицелия и один из спектров, подтверждающих формирование наночастиц фосфатов железа с сорбированным на них палладием. Сканирование поверхности мицелия показало распределение палладия по всей поверхности гиф. На рис. 6 приведен один из спектров, показывающий присутствие палладия на биомассе. Возможными центрами комплексообразования с органической матрицей являются функциональные группы структурных компонентов клеточной стенки ( $-S$ ,  $-N$ ,  $-O$  серосодержащие). Полуквантитативный анализ показал, что большая часть палладия сорбирована на поверхности гиф, а в составе фосфатов железа присутствует лишь



**Рис. 6. Микродисперсионный анализ поверхности мицелия показал присутствие Pd (спектр 5) на биомассе**

небольшой процент в виде примеси. Восстановленных форм палладия на биомассе не установлено.

Формирование аморфных фосфатов железа на поверхности гиф и в межгифальном пространстве может быть результатом ионного обмена Fe, входящего в состав структурных компонентов клеточной стенки, на Pd. Полученные результаты подтверждаются литературными данными, в ко-

торых показано, что аэробный процесс концентрирования металлов из растворов сопровождается отложением фосфатов металлов на клеточной стенке (Watson, Ellwood, 1994). Активная сорбция Pt свежесажеными гидроксидами Fe и Mn в присутствии биолигандов показана в экспериментальной работе авторов (Кубракова и др, 2010). В наших экспериментах, по-видимому, также происходит частичная сорбция Pd на свежих аморфных осадках фосфатов железа.

### **Заключение**

Результаты экспериментальных исследований показали высокий потенциал биогенного концентрирования элементов платиновой группы (на примере палладия). В одинаковых условиях (рН,  $t^0$ , содержание Pd в природных водах и т.д.) процесс концентрирования палладия природными сорбентами происходит с разной интенсивностью в следующей последовательности: биомасса микромицетов (4,5-32 мг/г) в 3-4 раза > ГК (1,5 мг/г) в 2-3 раза > торф (0,480-0,662 мг/г). Полуколичественный анализ показал, что большая часть палладия сорбирована на поверхности гиф, а в составе нанодисперсных частиц фосфата железа присутствует лишь небольшой процент в виде примеси. Восстановленных форм палладия на биомассе не установлено. Основными механизмами взаимодействия Pd с природными биосорбентами за 24 часа контакта являются ионный обмен и комплексообразование.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Алесенко В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос. 2000. 627 с.
2. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошева И.А. и др. О концентрировании бла-

- городных металлов углеродистым веществом пород. Геохимия. 1994. № 6. С. 814-823.
3. Ковалевский А.Л., Прокопчук С.И. О минеральных формах золота в растениях.

Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 2. С. 430 — 433.

4. Кубракова И.В., Кошеева И.Я., Тютюник О.А., Асавин А.М. Роль органического вещества в накоплении платины железомарганцевыми образованиями. Геохимия. 2010. № 7. С. 698-707.

5. Куимова Н.Г. Аккумуляция и кристаллизация золота микроорганизмами, выделенными из рудных и россыпных месторождений. Владивосток: Дальнаука. 2004. 135 с.

6. Лукьянов А.Н., Горяева Н.Г., Деревяшкин О.Н. и др. Исследование сорбционного извлечения палладия из азотнокислых растворов. Вестник КрасГАУ. Ест. Науки. 2005. № 2. С. 42-47.

7. Минеев Г.Г. Участие микроорганизмов в геохимическом цикле миграции и концентрирования золота. Геохимия. 1976. № 4. С. 577-582.

8. Радомская В.И., Радомский С.М., Юсупов Д.В., Моисеенко В.Г. Биоаккумуляция благородных металлов растениями. ДАН. 2003. Т. 388. № 1. С. 93-96.

9. Радомская В.И., Радомский С.М., Пискунов Ю.Г., Куимова Н.Г. Биогеохимия благородных металлов в водотоках бассейна р. Амур. Геоэкология. 2005. № 4. С. 317-322..

10. Andrews M.J., Fuge R. Cupriferous bogs of the Coed y Brenin area, North Wales and their significance in mineral exploration. Appl. Geochem. 1986. V.1. P. 519-525.

11. Arbuzov S.I., Rikhvanov L.P., Maslov S.G. et al Anomalous gold contents in brown

coals and peat in the south-eastern region of the Western-Siberian platform. Int. Journal of Coal Geology. 2006. V. 68. P. 127-134.

12. Mann H., Tasaki K., Fife W.S. et al. Cellular precipitation and heavy-metal sorption in *Euglena* sp.: implication for biomineralization. Chem. Geol. 1987. V. 63. № 1. P. 39-43.

13. Palmer C.A., Cameron C.C. The occurrence of gold and arsenic in Sumatra, Indonesia, peat deposits. J. Coal Qual. 1989. V. 8. № 3-4. P.122.

14. Turner A., Crussell M., Millward, GE et al. Adsorption kinetics of platinum group elements in river water. Environmental Science & Technology. 2006. V. 40. Issue 5. P. 1524-1531.

15. Watson JHP, Ellwood DC. Biomagnetic separation and extraction process for heavy metals from solution. Minerals Engineering. 1994. V. 7. Is. 8. P. 1017-1027.

16. Wood SA The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). Ore Geology Reviews. 1996. V. 11. Is. 1-3. P. 1-31.

17. Woos SA. Mountain BW, Pan P. The aqueous Geochemistry of Platinum, Palladium and Gold — Recent Experimental Constraints and Reevaluation of Theoretical Prediction. Canadian Mineralogist. 1992. V. 30. P. 955-982.

18. Kuimova N.G., Radomskay V.I., Pavlova L.M. *Institute of Geology and Natural Management of Far Eastern Branch of RAS.* 

#### КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Куимова Наталья Григорьевна — кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории биогеохимии, e-mail: ngkuimova@mail.ru.

Радомская Валентина Ивановна — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории биогеохимии,

Павлова Людмила Михайловна — кандидат биологических наук, доцент, зав. лаборатории биогеохимии,

Институт геологии и природопользования ДВО РАН.

