

ГЕОХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ОКЕАНЕ

© 2024 г. Е. Д. Бережная^a *, А. В. Дубинин^a

^aИнститут океанологии им. П.П. Шишова РАН,
Нахимовский проспект, 36, Москва, 117997 Россия

*e-mail: berezhnaya.ed@ocean.ru

Поступила в редакцию 27.07.2023 г.

После доработки 21.11.2023 г.

Принята к публикации 28.11.2023 г.

В обзоре рассмотрено современное состояние исследований по геохимии элементов платиновой группы (ЭПГ) в океане. Поведение ЭПГ в водной среде определяется их степенью окисления, возможностью ее менять и комплексообразованием. Различие химических свойств ЭПГ приводит к тому, что в океане они не сохраняют групповое поведение и значительно фракционируются. Это является их характерной чертой, наряду с ультранизкими содержаниями. В работе описаны источники поступления ЭПГ в океан, их поведение в зоне смешения река–море, распределение в морской воде. Рассмотрены процессы накопления ЭПГ в осадках, сульфидных и железомарганцевых отложениях океана. Обсуждаются возможные механизмы аккумуляции ЭПГ на железомарганцевых оксигидроксидах.

Ключевые слова: элементы группы платины, морская вода, донные отложения, железомарганцевые корки, железомарганцевые конкреции, гидротермальные сульфиды

DOI: 10.31857/S0016752524040019, **EDN:** KLSGRJ

ВВЕДЕНИЕ

Группа платины включает в себя 6 химических элементов: рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), иридий (Ir), платина (Pt) и осмий (Os). Элементы платиновой группы (ЭПГ) являются наименее распространенными стабильными элементами на поверхности Земли. Все они относятся к стратегическим металлам, активно используются в автомобильной, электронной и ювелирной отраслях промышленности и в сфере наукоемких технологий. Широкое применение родия, платины и палладия в каталитических конверторах и промышленности привело к возрастанию их антропогенного поступления в окружающую среду — 86–98% от общего потока (Sen, Peucker-Ehrenbrink, 2012). В связи с этим важно понимать процессы трансформации ЭПГ в зоне река–море, и знать потоки платиноидов в океан и в донные отложения, чтобы оценить возможное влияние антропогенного поступления. Вторая причина актуальности изучения геохимии платиноидов в океане — формирование заметного ресурсного потенциала океанских полезных ископаемых. Известно, что железомарганцевые отложения и металлоносные осадки накапливают значительные количества редких элементов, в том числе и платины, которая может извлекаться попутно (Hein et al., 2013). Исходя из этих фактов, целью работы является обобщение современных представлений о геохимическом цикле платиноидов

в океане. Существуют обзорные работы, в которых рассмотрен геохимический цикл платины на Земле (Reith et al., 2016), поведение платиноидов в окружающей среде (Zereini et al., 2015), поведение платиноидов и их изотопов в океане (Sharma et al., 2019). В настоящей работе мы бы хотели расширить эти представления новейшими литературными данными, а также сосредоточить внимание на основных процессах поступления платиноидов в океан и их перехода в осадочные отложения.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЭПГ

Изучение геохимии элементов группы платины в океане всегда было связано с аналитическими сложностями. Достижения в области анализа редких и рассеянных элементов за последнее десятилетие были обусловлены улучшениями при отборе проб и концентрировании, а также развитием аналитических методов и подходов (Conway et al., 2021).

Несмотря на успехи в области аналитических методов, актуальными остаются проблемы их недостаточной чувствительности при определении низких содержаний в образцах сложного состава, длительность и трудоемкость анализа. Прямое определение ЭПГ в природных объектах затруднено ввиду низких содержаний и мешающего влияния элементов матрицы. По этой причине при определении платиноидов в морской воде и донных

отложениях используют комбинированные методы с предварительным концентрированием. В качестве методов концентрирования зачастую используется сорбция на ионообменных полимерах. Среди инструментальных методов при изучении ЭПГ в воде и в донных отложениях океана используется масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная (оптико-эмиссионная) спектрометрия. Способы концентрирования и аналитического определения, их достоинства и недостатки обсуждаются в многочисленных обзорах (например, Моходоева и др., 2007; Гребнева-Балюк, Кубракова, 2020; Komendova, 2020). В геохимических исследованиях довольно часто применяется вариант масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. Перед разложением и отделением от элементов матрицы в пробу вводятся определяемые элементы, обогащенные стабильными изотопами, например ^{99}Ru , ^{106}Pd , ^{191}Ir , ^{194}Pt (Палесский и др., 2009). При использовании изотопного разбавления интерференции способны вносить значительные ошибки в результаты, поэтому зачастую этот метод реализуется на масс-спектрометрах высокого разрешения.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ

Элементы группы платины относятся к сидерофильным элементам. Земная кора обеднена платиноидами в сравнении с ядром и мантией Земли, и содержит менее 0.001% общего количества ЭПГ (Peucker-Ehrenbrink, Jahn, 2001). Это связано с тем, что в ходе аккреции Земли из хондритного материала произошел переход платиноидов преимущественно в металлическую и сульфидную фазы нижней мантии и ядра. В зависимости от массы атомов платиноиды делятся на легкие (Ru, Rh, Pd) и тяжелые (Ir, Pt, Os) элементы. В геологических процессах ЭПГ делятся на 2 группы в зависимости от

температуры плавления металлов – группа Ir (Os, Ir, Ru – наиболее тугоплавкие) и группа платины (Rh, Pd, Pt).

Средние содержания платиноидов в верхней земной коре, полученные разными исследователями, разнятся в зависимости от используемого подхода (табл. 1).

Авторы работы (Gao et al., 1998) определяли концентрации платиноидов в различных типах пород и усредняли их в зависимости от распространенности. В работе (Schmidt et al., 1997) для определения среднего состава ЭПГ использован импактный расплав Балтийского щита. В работах (Park et al., 2012; Peucker-Ehrenbrink, Jahn, 2001) исследовались мелкозернистые осадки и осадочные породы (лессы, сланцы). Авторы работы (Park et al., 2012) склонны были полагать, что содержания Ru в работе (Peucker-Ehrenbrink, Jahn, 2001) завышены вследствие аналитической ошибки. С целью уточнения данных по распространенности были исследованы содержания платиноидов в диамектитах (Chen et al., 2016), которые в данной работе будут приняты в качестве средних концентраций ЭПГ в земной коре.

В табл. 1 приведены содержания ЭПГ в базальтах срединно-океанических хребтов (MORB, mid-oceanic ridge basalts) (Crocket, 2002) и в хондрите CI (McDonough, Sun, 1995). MORB отражают состав платиноидов в океанической коре. Содержания ЭПГ нормализуют на хондрит, как на протопланетное вещество, близкое по составу к первичной Земле. Как правило, на графиках платиноиды располагаются в порядке уменьшения температуры конденсации в магматических расплавах – $\text{Os} > \text{Ir} > \text{Ru} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Pd}$.

В окружающую среду ЭПГ поступают в основном в виде тонкодисперсных частиц, реже – в растворенной форме (Кубракова и др., 2017). Изменение окислительно-восстановительных условий

Таблица 1. Содержания ЭПГ (нг/г) в верхней земной коре (1–6), базальтах срединно-океанических хребтов (7) и хондрите CI (8)

№	Os	Ir	Ru	Rh	Pt	Pd	Источник
1	–	0.05	0.1	0.06	0.4	0.4	Wedepohl, 1995
2	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.02	1.06 ± 0.4	0.38 ± 0.21	1.5 ± 0.5	2 ± 0.5	Schmidt et al., 1997
3	–	–	–	–	1.5	1.46	Gao et al., 1998
4	0.03	0.02	0.21	–	0.51	0.52	Peucker-Ehrenbrink, Jahn, 2001
5	–	0.02	0.03	0.018	0.6	0.53	Park et al., 2012
6	0.059 ± 0.016	0.036 ± 0.08	0.079 ± 0.026	–	0.80 ± 0.22	0.80 ± 0.26	Chen et al., 2016
7	0.02	0.03	0.07	0.008	0.41	0.46	Crocket, 2002
8	490	455	710	130	1010	550	McDonough, Sun, 1995

среды приводит к взаимным превращениям этих форм. Элементы платиновой группы являются типичными комплексообразователями, этому способствует высокий заряд ионов, небольшие ионные радиусы, наличие незаполненных d-орбиталей. Как и все элементы переходных периодов, платиновые металлы могут находиться в различных степенях окисления. Осмий и рутений способны к проявлению степеней окисления VII и VIII. Стабилизация этих степеней окисления возможна лигандами, которые образуют с металлами ионные связи, а именно с кислородом и оксигалогенидами. Степень окисления VI более характерна для кислородных соединений осмия и рутения. Средние степени окисления – IV и III у рутения, осмия и иридия, IV у платины и II у платины и палладия – наблюдаются в соединениях с лигандами, обладающими донорными свойствами (аминами, аммиаком, галогенами). Для родия характерна степень окисления III. Низшие степени окисления у платиновых металлов (II и I) встречаются реже, в основном в соединениях с лигандами, обладающими акцепторными свойствами (Золотов и др., 2003). В большинстве геологических обстановок в соответствии с концентрациями кислорода наиболее вероятной предсказанной степенью окисления платины и палладия является +2 (Wood, Cabri, 2002). В гипергенезе с высокими содержаниями кислорода для Pt может быть характерна степень окисления +4.

Поведение ЭПГ в природных процессах контролируется процессами комплексообразования. Наиболее значимыми лигандами для платины и палладия являются хлорид, гидроксил, сульфид, аммоний и тиосульфат (Colombo et al., 2008). При окислении сульфидных руд, в том числе бактериальном, наблюдается переход в раствор платиноидов в присутствии мышьяковой кислоты, тиосульфат-иона. Для поверхностных вод характерны гидроксо- и гидроксохлоридные комплексы ЭПГ, растворимые соединения ЭПГ с гуминовыми веществами (Кубракова и др., 2017). Гуминовые вещества и фульвокислоты активно связывают соединения ЭПГ и на порядки увеличивают их миграционную способность (Кубракова и др., 1988; Кубракова и др., 2017). В высокотемпературных растворах основными формами переноса платины и палладия являются $PtCl_4^{2-}$ и $PdCl_4^{2-}$ (Tagirov et al., 2013; Тагиров и др., 2015).

КОНЦЕНТРАЦИИ И ФОРМЫ ЭПГ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Поведение платиноидов в морской воде определяется их степенью окисления, способностью окисляться/восстанавливаться, комплексообразованием. Концентрации ЭПГ в морской воде составляют от сотых до десятых пмоль/кг (табл. 2, рис. 1). Наиболее распространенными платиноидами

в морской воде являются платина и палладий, наименее – иридий. Для удобства публикуемые концентрации элементов были переведены в пмоль/кг.

Предполагается, что в океане платина находится в форме соединений Pt(II) и Pt(IV), в виде комплексов – $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_3OH^{2-}$ (Cosden, Byrne, 2003). Было показано, что в обычных для морской воды условиях pH = 7.5–8.4 Pt(IV) доминирует над Pt(II) (Cobelo-García et al., 2013). Концентрации платины, растворенной в морской воде, в последние десятилетия были определены методами вольтамперометрии (Cobelo-García et al., 2013; López-Sánchez et al., 2019) и ИР-ИСП-МС (Colodner et al., 1991; Fischer et al., 2018; Suzuki et al., 2014) и составили 0.1–0.4 пмоль/кг (табл. 2). Предполагается, что полученные результаты различаются из-за присутствия коллоидных форм и/или наночастиц платины, недоступных для определения электрохимическими методами (Monteiro et al., 2021). В свою очередь, метод изотопного разбавления чувствителен к процедуре пробоподготовки и уравниванию с изотопной меткой. По данным (Suzuki et al., 2014) для профиля платины в океане характерно консервативное распределение. Концентрации платины в западной части Атлантического океана (López-Sánchez et al., 2019) совпали с опубликованными ранее (Colodner, 1991), но профиль Pt отличался от консервативного, сорбционного и биогенного типа. Были выявлены повышенные содержания платины в поверхностных водах высоких широт, консервативное смешивание для глубоких вод (>1000 м), сходство с профилем кислорода (снижение в зонах кислородного минимума) (López-Sánchez et al., 2019). Время пребывания платины в океане оценено как $2.4 (\pm 1.0) \times 10^4$ лет (Soyol-Erdene, Huh, 2012). Это ниже, чем время пребывания элементов консервативного типа распределения (> 10^5 лет), и выше, чем сорбционного (< 10^3 лет), но внутри диапазона, характерного для биогенных элементов (10^3 – 10^5 лет) (Donat, Bruland, 1995).

Палладий в морской воде присутствует в степени окисления (II) в виде хлоридных комплексов состава $PdCl_4^{2-}$, которые могут гидролизироваться до $PdCl_3OH^{2-}$ (Cobelo-García et al., 2021). Концентрации Pd составили 0.1–0.66 пмоль/кг (Mashio et al., 2022; Lee, 1983). В Тихом океане наблюдался сорбционный тип распределения палладия. В Атлантическом океане было проанализировано 2 пробы (на глубинах 100 и 1000 м), в полученных концентрациях не обнаружено значительных различий (рис. 1).

Иридий в морской воде находится в трехвалентном состоянии в виде смешанных гидроксо- и хлорокомплексов. Концентрации иридия, полученные методом термоионизационной масс-спектрометрии

Таблица 2. Концентрации платиноидов в морской воде

Элемент	Концентрации, пмоль/кг	Тип профиля распределения с глубиной	Метод определения	Источник
Rh	0.39–1	биогенный	ИР-ИСП-МС	Bertine et al., 1993
Pd	0.1–0.3	сорбционный	ИР-ИСП-МС	Mashio et al., 2022
	0.18–0.66	биогенный	ЭТААС	Lee, 1983
Ir	0.0004–0.0029	—	ТИМС	Anbar et al., 1997
	0.005–0.019	смешанный	ИНАА	Li et al., 2007
Pt	0.47–1.19	биогенный	ЭТААС	Goldberg et al., 1986; Hodge et al., 1985
	0.17–1.6	сорбционный	инверсионная вольтаметрия	Jacinto, van den Berg, 1989
	0.11–0.41	консервативный	ИР-ИСП-МС	Colodner et al., 1991
	0.19–0.24	консервативный	ИР-ИСП-МС	Suzuki et al., 2014
	0.2–0.4	консервативный	ИР-ИСП-МС	Fischer et al., 2018
	0.11–0.32	смешанный	инверсионная вольтамперометрия	López-Sánchez et al., 2019
Os	0.055–0.058	консервативный	ТИМС	Levasseur et al., 1998
	0.031–0.074	биогенный	ТИМС	Chen, Sharma 2009
	0.047–0.054	консервативный	ТИМС	Gannoun, Burton, 2014

Примечания. ИР-ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и изотопным разбавлением, ТИМС – термоионизационная масс-спектрометрия, ИНАА – инструментальный нейтронно-активационный анализ, ЭТААС – атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией.

с изотопным разбавлением (ID-TIMS), в водах Атлантического и Тихого океанов варьируют от 0.0004 до 0.0029 пмоль/кг (Anbar et al., 1997). В Беринговом море и Северном Ледовитом океане концентрации иридия составили 0.005–0.019 пмоль/кг и 0.007–0.010 пмоль/кг соответственно (Li et al., 2006), определения были выполнены методом нейтронно-активационного анализа. Данные, полученные в этих двух исследованиях, различаются на порядок, вероятно, из-за особенностей используемых аналитических методов и требуют уточнения. Время пребывания иридия в океане оценивается от 2×10^3 до 2×10^4 лет (Anbar et al., 1996).

Предполагается, что рутений существует в океанской воде в степени окисления Ru(IV) в виде гидроксокомплексов $Ru(OH)_n^{4-n}$. Достоверные данные по распределению рутения в водной толще отсутствуют. Выполненные определения в прошлом столетии значительно разнятся и составляют 12.5 пмоль/кг (Beikov et al., 1983) и 0.047 пмоль/кг (Koide et al., 1986).

Концентрации родия были определены в северо-восточной части Тихого океана (Bertine et al., 1993) и варьировали от 0.38 до 0.1 пмоль/кг. Низкие концентрации наблюдаются у поверхности, с глубиной концентрации родия в воде растут, что

характерно для элементов с биогенным типом распределения. В океанской воде родий находится в степени окисления Rh(III) в виде смешанных гидроксохлоридных комплексов $RhCl_a(OH)_b^{3-(a+b)}$.

Согласно термодинамическим данным, осмий в морской воде находится в степени окисления Os(VIII) в виде оксианиона OsO_4^0 либо в виде комплексов с органическими лигандами. Вероятно, не весь растворенный осмий находится в высшей степени окисления (Chen, Sharma, 2009). Поздние данные свидетельствуют в пользу того, что осмий имеет консервативный профиль распределения в морской воде (Gannoun, Burton, 2014; Sharma, 2019). Его концентрации составили от 0.031 до 0.074 пмоль/кг.

ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ЭПГ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ИХ ФОРМ НА ГРАНИЦЕ РЕКА–МОРЕ

Все источники вещества в океане по генезису можно разделить на эндогенные (связаны с вулканической и гидротермальной деятельностью), экзогенные (речной и ледниковый сток, абразия берегов, эоловый перенос, атмосферные осадки) и космогенные (метеориты).

Вероятно, основным экзогенным источником элементов группы платины в океане является взвешенный и растворенный речной сток (Soyol-Erdene, Huh, 2012). В отсутствие антропогенного влияния в реках наблюдаются субпикомольные содержания растворенной платины (табл. 3).

Концентрации растворенной платины в незагрязненных реках ниже, чем в конечном члене зоны смешения река–море – морской воде (Cobelo-García et al., 2013; Padan et al., 2019). В эстуариях Лерез и Жиронды наблюдается неконсервативное поведение платины. При увеличении солености происходит ремобилизация платины, сорбированной на взвешенных частицах. Минимум концентрации платины наблюдается при пониженной солености в зоне максимальной мутности. Близкое к консервативному распределение платины в зоне смешения наблюдалось в зимнее время в присутствии ледового покрова (Dang et al., 2022) за счет снижения поступления органических и органо-минеральных коллоидов в реку. На вертикальном профиле с увеличением солености наблюдается повышение содержания платины, что может быть связано с минерализацией органики, на которой была сорбирована платина, а также со снижением количеств взвешенного вещества. С увеличением солености наблюдается увеличение растворенной платины, что может быть результатом роста доли хлоридных форм платины, которые менее склонны сорбироваться на частицах (рис. 2) (Cobelo-García et al., 2008). Концентрации растворенной платины в загрязненных реках могут быть на порядок выше, в эстуариях рек Тама и Ара (Япония) концентрации платины составляли 4.8–35.2 пмоль/кг (Obata et al., 2006).

Распределение взвешенной и растворенной форм платины было изучено в эстуариях рек Лерез и Жиронды (Cobelo-García et al., 2013, 2014). Содержания платины во взвешенном веществе составили 1.02–8.97 пмоль/г (0.2–1.7 нг/г), что близко к содержаниям платины в земной коре (0.8 нг/г, Chen et al., 2016). Было

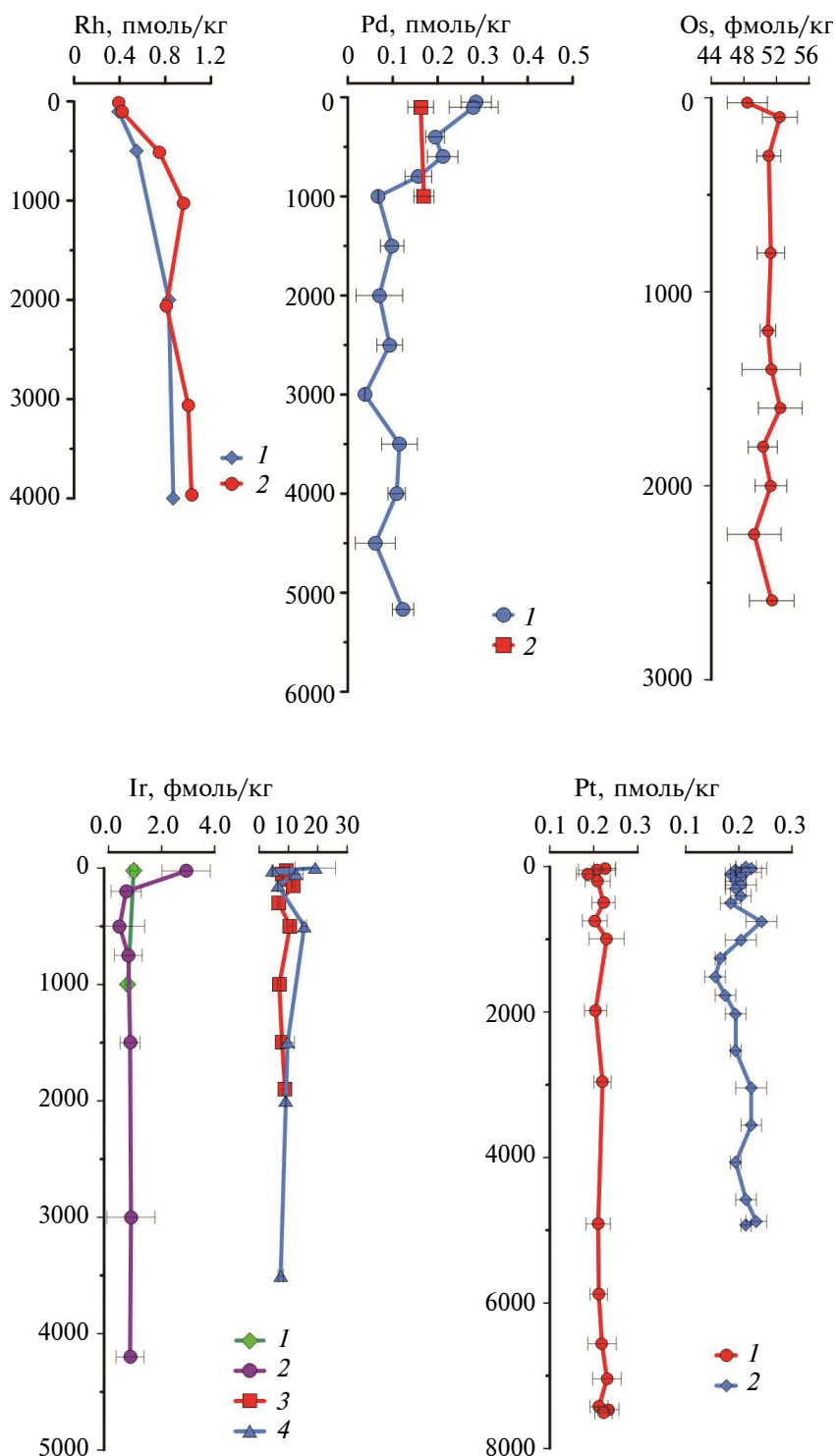


Рис. 1. Распределение ЭПГ в морской воде с глубиной (м). Показаны концентрации родия в северо-восточной части Тихого океана (Bertine et al., 1993) в августе (1) и ноябре (2) 1990 г., палладия в северо-восточной части Тихого океана (1) и в Атлантическом океане (2) (Mashio et al., 2022), осмия в северной части Атлантического океана (Gannoun, Burton, 2014), Ir в Тихом (1) и Атлантическом океанах (2) (Anbar et al., 1997), Северном Ледовитом океане (3) и Беринговом море (4) (Li et al., 2007), распределение платины с глубиной в северо-западной части Тихого океана (1) (Suzuki et al., 2014) и в юго-западной части Атлантического океана (2) (López-Sánchez et al., 2019).

Таблица 3. Концентрации ЭПГ в незагрязненных реках и зонах смешения река—море

Объект	Концентрации, пмоль/кг	Источник
Речная вода	Pt 0.03–0.6 Ir 0.003–0.015 Os 0.015–0.42	Cobelo-García et al., 2013; Dang et al., 2022; Padan et al., 2019; Soyol-Erdene, Huh, 2012; Anbar et al., 1996 Sharma 2012 (compiled)
Зона смешения река—море	Pt 0.27–0.62 Ir 0.0017–0.006 Pd 0.3–0.9 Rh 0.3–1.1	Cobelo-García et al., 2013; Dang et al., 2022; López-Sánchez et al., 2019; Padan et al., 2019; Anbar et al., 1996; Cobelo-García et al., 2021; Monteiro et al., 2021

показано, что в зоне смешения платина находится преимущественно в растворенной форме, а Rh — в составе взвешенных частиц (Cobelo-García et al., 2008; Monteiro et al., 2021).

В прибрежной зоне концентрации платины увеличиваются с глубиной, что свидетельствует о том, что осадки могут быть источником растворенной платины в воде (Mashio et al., 2017).

Поступление платины в океан из космогенного источника рассчитывалось авторами статьи (Soyol-Erdene, Huh, 2012) на основании метеоритного потока (Peucker-Ehrenbrink, Ravizza, 2000) и содержания платины в хондрите (990 нг/г, Anders, Grevesse, 1989) и составило 29 кг/год. Поступление платины

с эоловым материалом оценено в 7 кг/год (Soyol-Erdene, Huh, 2012).

Вдоль градиента солёности Жиронды концентрации палладия колебались от 0.031 ± 0.002 до 0.090 нг/кг, причем самые высокие концентрации были получены в пресноводной части (Cobelo-García et al., 2021). При низкой солёности в зоне смешения растворенный Pd в некоторой степени удаляется из раствора, что указывает на то, что в эстуарном поведении Pd играют роль процессы флокуляции коллоидного материала. Среди неорганических форм в реках преобладают нейтрально заряженные гидроксохлоридные комплексы $(\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2)^0$ (Cobelo-García et al., 2008).

В речной воде Ir находится в трехвалентном состоянии. Было показано, что 75% Ir удаляется из воды при повышении солёности в зоне смешения река—море за счет коагуляции железомарганцевых оксигидроксидов и органического вещества (Anbar et al., 1996). Поступление иридия с речным стоком оценивается в 23.5 кг/год. Если учитывать, что 75% удаляется в эстуариях, то в океан поступает около 6 кг/год. Поступление Ir из космогенного источника составляет 7–61 кг/год, с эоловым материалом — 9.9 кг/год (Sharma, 2012). Иридий имеет самое короткое время пребывания в океане среди ЭПГ, которое составляет от 9 до 14 тыс. лет.

Количественные оценки бюджета осмия в океане сделаны на основании его изотопной систематики. Изотопное отношение радиогенного ^{187}Os и нерадиогенного ^{188}Os в мантии и космогенном материале практически одинаково и составляет 0.13, что примерно в 10 раз ниже, чем в речном стоке ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1.45$). В океане $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ составляет 1.031, что указывает на то, что 70% общего количества осмия в океане составляет взвешенный и растворенный речной сток. Остальная часть поступает за счет гидротермального выщелачивания пород, из вулканических аэрозолей, при растворении космогенного материала (Sharma et al., 2007).

Эндеогенный источник включает в себя продукты вулканической и гидротермальной деятельности.

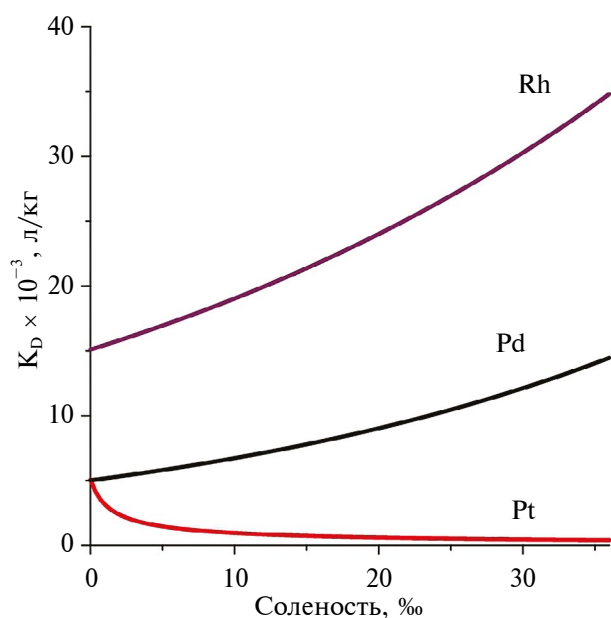


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения ЭПГ (K_d , л/кг) от солёности морской воды. K_d — отношение концентрации ЭПГ во взвеси (г/кг) к растворенной (<0.45 мкм) форме (г/л). График построен по уравнениям, полученным в работе (Cobelo-García et al., 2008).

В океане вулканогенный материал представлен в основном базальтами и андезитами. Взаимодействие океанских вод с магматическими породами океана при повышенных температурах приводит к гидротермальному выщелачиванию пород, а при нормальной температуре – к подводному выветриванию (гальмиролизу). Базальты срединно-океанических хребтов обеднены платиноидами, которые при образовании магмы выделяются в сульфидный расплав, но относительно морской воды они обогащены ЭПГ. Подводное выветривание приводит к выщелачиванию платиноидов из базальтов и их поступлению в морскую воду (Peucker-Ehrenbrink et al., 2003). Имеются данные, что состав платиноидов в железомарганцевых корках формируется при участии подстилающих базальтов (Батулин и др., 2005; Торохов, Мельников, 2005; Guan et al., 2017). Вулканические газы и пеплы содержат сравнительно высокие содержания элементов группы платины. В газовых конденсатах вулкана Кудрявый были обнаружены следующие содержания: 0.49 мг/л Pt, 0.4 мг/л Pd, 0.04 мг/л Ir, 0.009 мг/л Ru (Yudovskaya et al., 2008). Высокотемпературные конденсаты Гавайских вулканов обогащены иридием, осмием, золотом и палладием в 50, 20, 10 и 3 раза по сравнению со свежеизверженными породами (Crocket, 2000). Было показано, что пиковые концентрации платины, иридия и родия в кернах снега в Антарктиде

совпадают с периодами извержений (Soyol-Erdene et al., 2011). На сегодняшний день количественные оценки поступления платиноидов в океан из вулканического источника отсутствуют.

Поведение платиноидов в природном гидротермальном процессе изучено мало. Опубликованы данные по содержанию платиноидов в гидротермальном растворе современных континентальных гидротермальных систем (McKibben et al., 1990) и во флюиде САХ (Colodner, 1991). Содержание платины во флюиде САХ составляло 500 ± 200 фмоль/кг Pt, по концентрации Mg исследуемый флюид был близок к конечному члену и содержал не более 9% морской воды.

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ ПЛАТИНЫ В ОСАДКАХ ОКЕАНА

Накопление платиноидов в осадках океана подчиняется циркумконтинентальной зональности, что выражается в росте содержаний ЭПГ от берега в пелагические области. Средние содержания Pt и Pd растут в ряду терригенные осадки > гемипелагические глины > пелагические глины (табл. 4, Terashima et al., 2002).

Содержания платиноидов в терригенных осадках варьируют в зависимости от состава обломочного материала, которым они сложены (Terashima,

Таблица 4. Содержания ЭПГ (нг/г) в различных типах океанических отложений

Тип осадков	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Os	Источник
Осадки эстуариев (в том числе загрязненные)	—	0.02–1.67	1.05–22	—	0.15–40.2	—	Berbel et al., 2021, Monteiro et al., 2019, Abdou et al., 2019, Tuit et al., 2000
Прибрежные осадки	—	—	1.6	—	1.2	—	Terashima et al., 1993
Терригенные осадки	—	—	2.3 (0.6–8.2)	—	3.1 (1.6–7.1)	—	Terashima et al., 2002
Гемипелагические глины	—	—	3.9 (2.3–8.7)	—	5.6 (2.0–17.1)	—	
Пелагические глины	—	—	8 (1.1–20.1)	—	9.5 (2.0–30.8)	—	
	—	—	—	0.03–0.17	1.2–5.2	—	Colodner, 1992
Пелагические карбонаты	—	—	—	0.020–0.037	0.266–0.784	0.048–0.086	Dalay, Ravizza, 2006
Карбонатные осадки (турбидиты)	—	—	—	0.02–0.06	0.8–2.8	—	Colodner, 1992
Металлоносные осадки ВТП	1.5	—	3.6	0.7	24	—	Наши неопубликованные данные
Металлоносные осадки поля Рэйнбоу	—	—	0.96–2.3	0.03–0.28	0.6–6	0.03–0.2	Cave et al., 2003

* Указаны средние содержания и/или диапазон опубликованных данных.

1993). Как правило, содержания платины в осадках выше, чем палладия. Исключение составляют кремнистые илы, в которых содержания палладия превышали содержания платины.

Распределение платиноидов в осадках подчиняется общим тенденциям накопления микроэлементов: чем тоньше фракции осадков, тем выше содержание платиноидов. Платиноиды заметно накапливаются в глинистой составляющей осадков (Terashima et al., 1993; Terashima et al., 2002). Это указывает на то, что поступление ЭПГ в осадки происходит за счет сорбционных процессов на взвешенном веществе. В направлении от берега к пелагическим областям в осадках растет отношение платины к палладию, содержания иридия и рутения. Это связано с ростом содержания оксигидроксидов железа и марганца в осадке, которые, по-видимому, накапливают платиноиды с переменной степенью окисления (Pt, Ir, Ru) и снижением доли органического и терригенного вещества. В окисленных осадках платиноиды накапливаются в большей степени, чем в восстановленных (рис. 3). Платина и иридий могут мигрировать в пелагических осадках в диаге-

незе при восстановлении марганцевой оксигидроксидной компоненты глин вместе с Mn и Co (Colodner et al., 1992). В восстановленных осадках накапливаются в основном палладий и осмий (Sharma, 2019). Экспериментально было показано, что осмий удаляется из морской воды как в окислительных, так и в восстановительных условиях. В окисленном осадке Os находится в четырехвалентном состоянии и связан как с органическим веществом, так и с оксигидроксидами железа и марганца. В богатых органическим веществом осадках осмий восстанавливается до Os (III) (Yamashita et al., 2007).

На примере пелагических карбонатов плато Онтонг-Ява было показано, что платиноиды в пелагических осадках имеют в основном гидрогенное происхождение, терригенный вклад не превышает 5%, космогенный оценивается как 1% Pt, 5% Os, 10% Ir (Dalai, Ravizza, 2006). Было показано, что в отложениях вблизи влияния гидротермального плюма поля Рэйнбоу присутствует Os из морской воды и нерадиоогенный Os базальтоидов (Cave et al., 2003). В некоторых образцах также был обнаружен состав ЭПГ, близкий к мантийному, что указывает на гидротермальное поступление ЭПГ в морскую воду, а затем и в осадки, но величина этого поступления ниже, чем из гидрогенного источника (Cave et al., 2003). В металлоносных осадках западного фланга Восточно-Тихоокеанского поднятия нами обнаружены повышенные содержания Ir, Pt, Pd относительно пелагических глин (табл. 4, рис. 3). Увеличение содержаний платиноидов в металлоносных осадках в основном связано с осаждением ЭПГ из морской воды с гидротермальными оксигидроксидами железа и марганца. Таким образом, накопление платиноидов в пелагических осадках происходит из морской воды в условиях низких скоростей осадконакопления. В основном оно идет за счет сорбции на оксигидроксидах железа и марганца и органическом веществе. В условиях низких интегральных потоков вещества в осадках повышается содержание ЭПГ за счет гидрогенного поступления. Гидрогенное поступление ЭПГ характеризуется более высоким накоплением платины относительно палладия, иридия — относительно осмия. Гидротермальный источник поступления ЭПГ в донные отложения играет второстепенную роль. Аномальное содержание платиноидов в разрезах осадков на границе мела и палеогена связано с импактным событием (Савельева, Савельев, 2016; Lee et al., 2003).

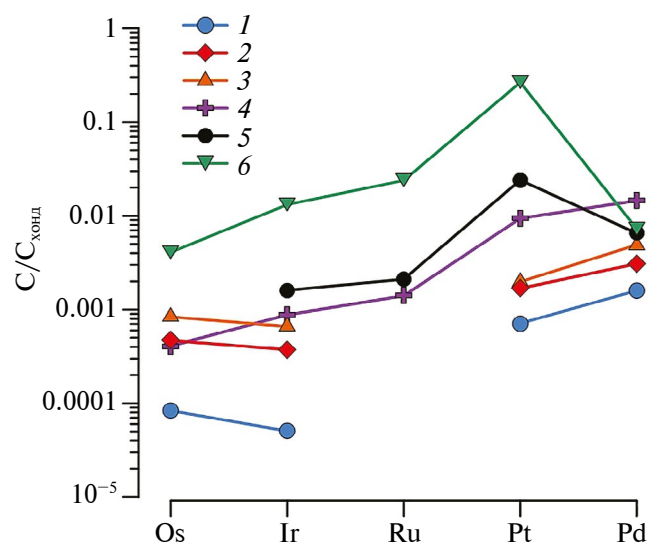


Рис. 3. Составы ЭПГ в осадках океана, нормализованные на хондрит (McDonough, Sun, 1995). Приведены данные для пелагических карбонатных осадков (1) и осадков вблизи гидротермального поля Рэйнбоу (2) (средние содержания в колонках 23#12 и 316, Cave et al., 2003), восстановленных осадков (3) и пелагических красных глин (4) (Bertine et al., 1993; Koide et al., 1991; Terashima et al., 2002), металлоносных осадков ВТП (5) (наши неопубликованные данные), для сравнения показаны составы ЭПГ в железомарганцевых корках Мирового океана (6) (среднее по данным Banakar et al., 2007; Hein et al., 2005; Koschinsky et al., 2020). Здесь и далее на рисунках платиноиды расположены в порядке уменьшения температуры конденсации в магматических расплавах.

ЭПГ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СУЛЬФИДНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОКЕАНА

Сульфидные отложения образуются в рифтовых долинах срединно-океанических хребтов в результате разгрузки на морское дно гидротермальных растворов. Гидротермальные сульфиды обогащены пла-

тиноидами относительно их содержания в земной коре и базальтах срединно-океанических хребтов. Как правило, самые высокие содержания наблюдаются для палладия, платины и родия, которые могут сильно варьировать (рис. 4). Высокие содержания палладия (до 2500 нг/г) были обнаружены в массивных сульфидах гидротермальных полей Хуан-де-Фука и Срединно-Атлантического хребтов (Crocket, 1990). Были определены содержания ЭПГ и золота в образцах сульфидных построек гидротермальных полей Сатаник Милс и Роман Руин (Pašava et al., 2004). Среди образцов были выделены богатые медью ($\text{Cu} > \text{Zn}$) и обогащенные цинком ($\text{Zn} > \text{Cu}$) (табл. 5). Богатые медью образцы содержат больше ЭПГ, особенно Pd и Rh. Авторы предполагают, что палладий и родий соосаждаются с медью, железом и серой во время смешения с морской водой, образуя халькопирит, в то время как платина и иридий могут поступать в водную толщу. Было обнаружено, что в сульфидах гидротермального поля Рэйнбоу платина встречается в основном в составе Fe, Cu-сульфидов, но не в сфалерите (Леин и др., 2003). Факторный анализ показал, что в сульфидах гидротермального поля Рэйнбоу платина и иридий могут быть связаны с минералами меди (Богданов и др., 2002). Частота встречаемости платины в халькопирите значительно выше, чем в пирите (Мозгова и др., 2000). В богатых медью образцах рудного поля Тартл Питс наблюдаются более высокие содержания родия, но не палладия, содержания рутения и платины мало различаются между двумя видами образцов (богатых и бедных Cu). Было показано, что нормализованный на хондрит состав платиноидов наследует состав MORB и отражает взаимодействие магматических пород с морской водой (Pašava et al., 2007). Содержания палладия и иридия в сульфидах поля Тартл Питс ниже, чем в сульфидах поля Логачев, предположительно из-за разницы в подстилающих породах (базальты и ультраосновные породы соответственно).

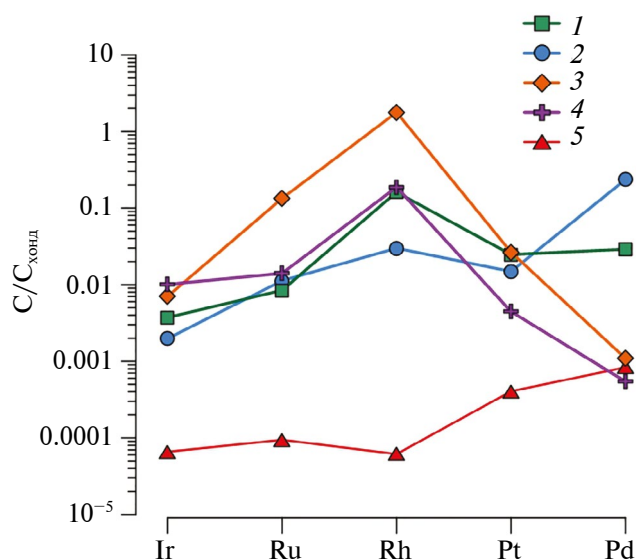


Рис. 4. Состав ЭПГ в гидротермальных отложениях океана, нормализованных на хондрит (McDonough, Sun, 1995). Цифрами показаны составы ЭПГ в обогащенных (1) и обедненных (2) Cu породах гидротермального поля Логачев (Pašava et al., 2007) и обогащенных (3) и обедненных (4) Cu породах гидротермального поля Роман Руин (Pašava et al., 2004). Для сравнения показан состав ЭПГ в базальтах срединно-океанических хребтов (5) (Crocket, 2002).

ЭПГ В ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ ОКЕАНА

Железоманганцевые образования в океане представлены корками, конкрециями и микроконкрециями. Накапливая значительные количества редких элементов, они являются важным компонентом цикла платиноидов в океане. Состав железоманганцевых отложений отражает окислительно-восстановительную обстановку, источники вещества,

Таблица 5. Содержания ЭПГ (нг/г) в сульфидах современных гидротермальных систем дна океана

Гидротермальное поле	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Источник
ТАГ	—	—	3.2–1000	0.22–7.6	—	Crocket, 1990
Хуан-де-Фука	—	—	1.9–2500	0.03–4.4	—	
Тартл Питс, обогащенные Cu	12	54.0	—	<0.25	18.0	Pašava et al., 2007
Тартл Питс, обедненные Cu	10	5.6	59	0.3	16.0	
Логачев, Cu обедненные	<10	21.0	16	1.7	25.0	
Логачев, Cu обогащенные	<10	3.9	130	0.9	15.0	
Роман Руин, богатые Zn	1.8	2.5	6.8	0.5	4.5	Pašava et al., 2004
богатые Cu	2.0	6.2	18.4	1.8	8.2	
Сатаник Милс, богатые Zn	10	24.4	0.3	4.6	4.5	
богатые Cu	95	231.2	0.6	3.2	26.8	

величину потоков элементов. Железомарганцевые корки образуются в окислительных условиях в результате осаждения оксигидроксидов железа и марганца гидрогенного или гидротермального генезиса на субстрат из твердых пород, лишенных рыхлых осадков. Железомарганцевые конкреции образуются на границе вода–осадок и всегда содержат в себе диагенетический материал в переменных количествах (Дубинин, Успенская, 2006). В зависимости от преимущественного источника формирования рудного вещества — из океанской воды за счет осаждения или из подстилающих осадков посредством диффузии — выделяют гидрогенные (седиментационные) и диагенетические конкреции. Седиментационные конкреции растут медленно за счет прямого осаждения коллоидных частиц оксигидроксидов железа и марганца из морской воды. В диагенетические конкреции марганец, железо и связанные с ними микроэлементы поступают из поровых вод вследствие деградации органического вещества в осадке в диагенезе и за счет стягивания коллоидов, диспергированных в осадках оксигидроксидов железа и марганца. Согласно классификации (Скорнякова, 1986), Mn/Fe отношение в диагенетических конкрециях обычно больше 2.5. На основании этого признака мы разделили опубликованные данные по содержаниям ЭПГ на группы седиментационных и диагенетических конкреций (табл. 6). Основные факторы, влияющие на содержания ЭПГ в железомарганцевых образованиях, — скорость формирования отложений и источники вещества. Содержания платиноидов последовательно уменьшаются в ряду гидрогенные корки > седиментационные конкреции > диагенетические конкреции > гидротермальные корки.

Содержания платиноидов в гидрогенных железомарганцевых корках растут в ряду $Os < Pd < Ir < Ru < Rh < Pt$. Корки обогащены платиной, иридием, рутением и родием относительно морской воды. По данным кислотных вытяжек, эти платиноиды находятся в составе рудной фазы, что мо-

жет быть связано с тем, что они сорбированы на поверхности марганцевых минералов (Koschinsky et al., 2020; Бережная и др., 2021б). Несмотря на то что концентрации платины и палладия в морской воде близки, в железомарганцевых образованиях Pd накапливается в значительно меньшей степени (на 2 порядка). Предполагается, что основная причина аккумуляции Pt на железомарганцевых оксигидроксидах в том, что она может менять степень окисления в океане (II и IV) и накапливается за счет сорбции и последующего окисления. Аналогично могут вести себя рутений и иридий, которые проявляют в океане степени окисления III и IV. В составе железомарганцевых корок и конкреций эти элементы обычно коррелируют с редокс-чувствительными кобальтом, церием и таллием. При исследовании профиля корок методом масс-спектрометрии вторичных ионов было показано, что она распределена равномерно и находится в фазе вернадита (Morishita, Usui, 2015). В то же время известны находки частиц самородной платины и соединений платиноидов (интерметаллидов, станнатов, селенидов, силицидов) в составе железомарганцевых образований (Рудащевский и др., 2001; Торохов, Мельников, 2005; Батулин и др., 2005; Glasby, 2010; Астахова, 2017). Предполагается, что источником частиц платины могут быть гидротермальные плюмы и поствулканические газо-гидротермальные флюиды (Астахова и др., 2017), а также осадочный материал, который образуется при подводном выветривании базальтов и в процессе своего перемещения вниз по склонам подводных гор попадает в состав корок (Торохов, Мельников, 2005). Соединения родистой платины были обнаружены в космогенных сферулах, выделенных из железомарганцевой корки (Савельев и др., 2020).

Эксперименты по сорбции платины (II и IV) на различных минеральных фазах железомарганцевых корок (железистый вернадит, пиролюзит, гетит) показали, что Pt(II) окисляется до Pt(IV) на марганец-содержащих минеральных фазах (Koschinsky et al.,

Таблица 6. Содержания ЭПГ в железомарганцевых образованиях, нг/г

Тип отложений	N (число образцов)	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	Os
Гидрогенные корки	295	16	16	6	6	307	3
Гидротермальные корки	8	1.3	0.6	2	0.4	15	—
Седиментационные конкреции	46	17	16	4	4	178	2
Диагенетические конкреции	24	10	7	5	2	107	—
Mn микроконкреции	3 (26)	8	—	2	8	226 (60)	—

Примечания. Средние содержания ЭПГ в железомарганцевых корках и конкрециях были рассчитаны на основании опубликованных данных (Banakar et al., 2007; Conrad et al., 2017; Dinesh et al., 2020; Hein et al., 2005, 2016; Koschinsky et al., 2020; Marino et al., 2017; Muiños et al., 2013; Stueben et al., 1999; Бережная и др., 2021а, 2021б; Дубинин, Бережная, 2021), содержания ЭПГ в микроконкрециях — наши неопубликованные данные, в скобках — данные работы (Dekov et al., 2021).

2005). Сорбция Pt(II) и Pt(IV) наблюдалась на пиролюзите и Fe-вернадите. Проведенные исследования с применением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и XAFS-спектроскопии (Maeno et al., 2016) показали, что окисление Pt(II) до Pt(IV) происходит после сорбции на MnO_2 . В работе А. Кошински с соавторами (Koschinsky et al., 2020) для изучения распределения платины и ее форм были использованы общий химический анализ, вытяжки, корреляционный анализ, эксперименты по сорбции, определение тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XANES и EXAFS). Результаты показали, что накопление платины происходит на $\delta\text{-MnO}_2$ за счет сорбции и окисления (Koschinsky et al., 2020).

Существуют предположения, что платина сорбируется на оксигидроксида железа в составе железомарганцевых образований. Об этом свидетельствуют результаты последовательных вытяжек, в которых большая часть платины ассоциирована в железомарганцевых конкрециях и нефосфатизированных корках с оксигидроксидом железа (Koschinsky et al., 2005; Koschinsky et al., 2020). Было обнаружено, что платина сорбируется активнее на оксигидроксида железа, чем на оксиде марганца, а в присутствии органического вещества скорость процесса значительно увеличивается (Кубракова и др., 2010). Экспериментально была исследована возможность сорбции платины на фероксигите (Li et al., 2023). Было показано, что фероксигит сорбирует платину в форме PtCl_4^{2-} из водных растворов. Pt(II) окисляется до Pt(IV) под действием кислорода при каталитическом воздействии железа.

В то же время окисление платины (II) на оксигидроксидах железа и марганца плохо согласуется с предсказанной степенью окисления платины в морской воде (IV) (Cobelo-García et al., 2013). Существует предположение, что Pt(IV) сорбируется на гидроксиде Fe путем комплексообразования с образованием нейтрального соединения (Кубракова и др., 2010). Остается открытым вопрос о возможности биоаккумуляции платины в железомарганцевых образованиях (Жмодик и др., 2009; Reith et al., 2016).

Механизм накопления остальных платиноидов известен в меньшей степени. Поскольку корреляции между рутением, иридием и платиной нередко наблюдаются в корках и конкрециях, их накопление, возможно, протекает по схожему механизму.

Самые высокие содержания платины (и суммы ЭПГ) наблюдаются в корках Тихого океана, в корках Атлантического и Индийского океанов содержания несколько ниже (рис. 5). Вероятной причиной повышенных содержаний платины, рутения и иридия в корках Тихого океана является их более низкая скорость роста (Дубинин и др., 2018).

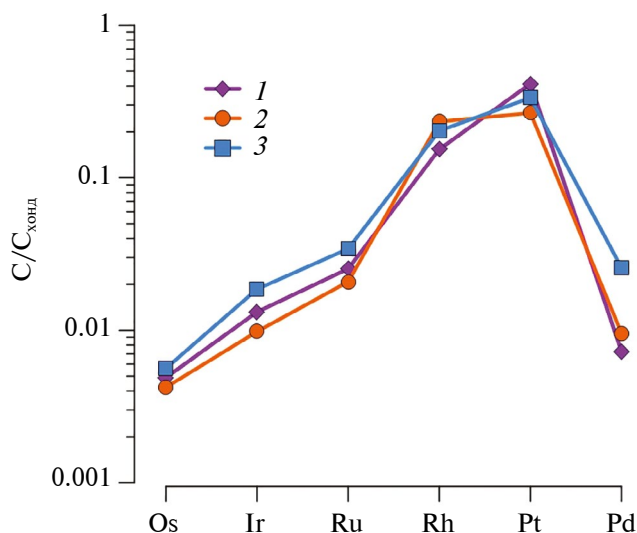


Рис. 5. Составы ЭПГ в железомарганцевых корках Тихого (1) (Hein et al., 2005; Conrad et al., 2017; Koschinsky et al., 2020), Атлантического (2) (Cabral et al., 2009; Koschinsky et al., 2020; Marino et al., 2017; Muiños et al., 2013; Stueben et al., 1999; Бережная и др., 2021b) и Индийского (3) (Banakar et al., 2007; Conrad et al., 2017; Dinesh et al., 2020; Hein et al., 2016; Koschinsky et al., 2020) океанов, нормализованные на хондрит (McDonough, Sun, 1995).

При послойном исследовании гидрогенных железомарганцевых корок обнаруживается обогащение платиной нижних горизонтов (Halbach et al., 2017; Koschinsky et al., 2020; VonderHaar et al., 2000). Было предложено, что обогащение платиной является следствием диагенеза (VonderHaar et al., 2000). Фосфатизация корок происходит в субокислительных условиях и приводит к частичному растворению $\delta\text{-MnO}_2$. Несмотря на то что платина не накапливается в фазе карбонатфторопатита, возможно ее пассивное накопление в 10 Å-минералах марганца, которые образуются при растворении железистого вернадита (Koschinsky et al., 2020; VonderHaar et al., 2000). Позже было предположено, что в железомарганцевых корках такие изменения концентраций Pt, а также Co, Ni, Te, Zn связаны с изменением потоков этих элементов в океан (Josso et al., 2021). Повышенные содержания платины наблюдаются в образцах нефосфатизированных железомарганцевых корок из Атлантического океана (рис. 6, Бережная и др., 2021b). Мы предполагали, что на начальном этапе формирования корок поступление платины и других платиноидов происходит из дополнительного источника посредством сорбции из морской воды (Бережная и др., 2021a, 2021b). Таким источником могут являться вулканические породы дна океана, которые подвергаются физическому и химическому выветриванию, наиболее интенсивному

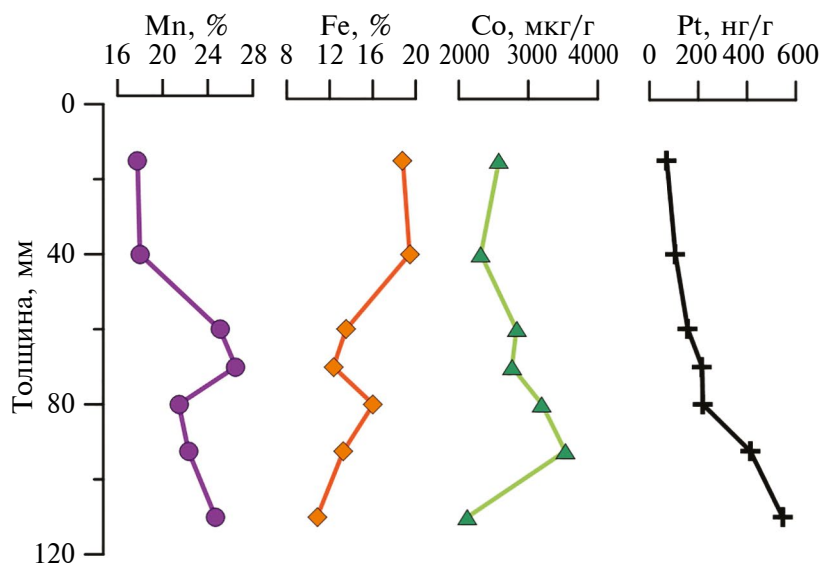


Рис. 6. Распределение платины по вертикальному профилю корки гайота Детройт (Тихий океан) (Бережная и др., 2021a).

в начале роста корки. В результате в океанской воде создаются локальные повышенные содержания платины, которые вносят существенный вклад в ее накопление на раннем этапе формирования железомарганцевых корок.

Гидротермальные железомарганцевые корки формируются при осаждении гидроксидов железа и марганца, поступающих в придонную воду из гидротермального флюида. Как правило, они быстрораствующие, и содержания ЭПГ в них невысокие (рис. 7).

В железомарганцевых конкрециях платиноиды накапливаются в меньшей степени, чем в гидrogenных корках. Причина в том, что любые седиментационные конкреции содержат в себе заметную примесь диагенетического вещества. Соотношение гидрогенного и диагенетического источников поступления Fe-Mn оксигидроксидов оказывает основное влияние на накопление платиноидов в железомарганцевых конкрециях. Послойное изучение накопления ЭПГ в конкрециях показало, что наиболее обогащены Pt и Ir слои, формирующиеся за счет гидрогенного поступления вещества. В процессах окислительной аккреции Fe-Mn оксигидроксидов в осадке платиноиды концентрируются в меньшей степени. В прослоях, сформированных в условиях субокислительного диагенеза, обнаружены самые низкие содержания платиноидов. Избирательное накопление платины на оксигидроксидах можно рассмотреть относительно палладия (Pt/Pd). Так как основной источник платины в корках — океанская вода, то более низкое накопление платины в конкрециях, вероятно, связано с разбавляющим влиянием диагенетического источника вещества

(рис. 8). Величина Mn/Fe отражает величину диагенетического накопления вещества в составе конкреций. Наиболее высокое накопление платины относительно палладия наблюдается в седиментационных конкрециях с $Mn/Fe \approx 1$. При увеличении доли диагенетического материала растет величина Mn/Fe и уменьшается Pt/Pd, что связано с увеличением скорости роста конкреций. Подобная зависимость наблюдается между Co/Ni и Mn/Fe (Дубинин, Бережная, 2021).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЭПГ остаются наименее изученной группой элементов в океане, что связано прежде всего с аналитическими сложностями. В водной среде платиноиды фракционируют в результате проявления разных степеней окисления и особенностей комплексобразования. Концентрации платиноидов в морской воде весьма низкие и составляют от десятков (Ir, Os) до сотен (Pd, Pt, Rh) фмоль/кг. Для них характерен консервативный (Os, Ir, Pt) и сорбционный (Pd) тип распределения в водной толще. В зоне смешения река—море при увеличении солёности рутений, иридий и палладий удаляются за счет коагуляции с органическим веществом и железомарганцевыми оксигидроксидами; концентрации растворенной платины, наоборот, растут вследствие минерализации органики. Кроме того, с увеличением солёности наблюдается рост отрицательно заряженных хлоридных комплексов Pt, которые приводят к тому, что платина в меньшей степени связывается с органическими и неорганическими коллоидами. По современным оценкам, взвешенный и растворенный речной сток является основ-

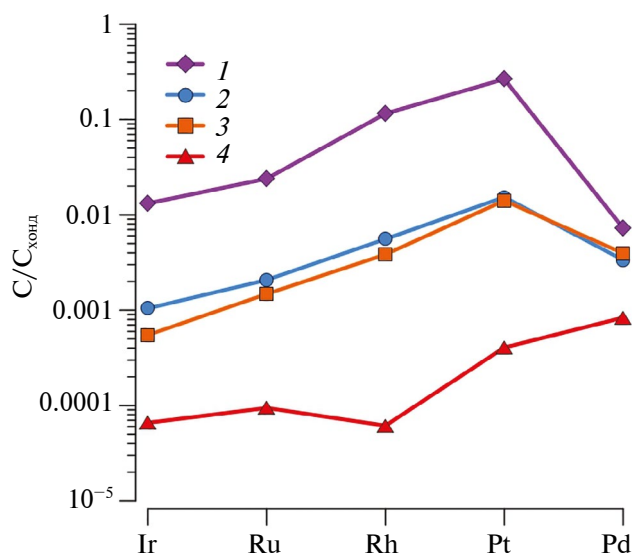


Рис. 7. Составы ЭПГ в железомарганцевых корках (1) (табл. 6), в марганцевых гидротермальных корках (2), в железистых гидротермальных корках (3) (Stueben et al., 1999) и в базальтах срединно-океанических хребтов (4) (Crocket, 2002), нормализованные на хондрит (McDonough, Sun, 1995).

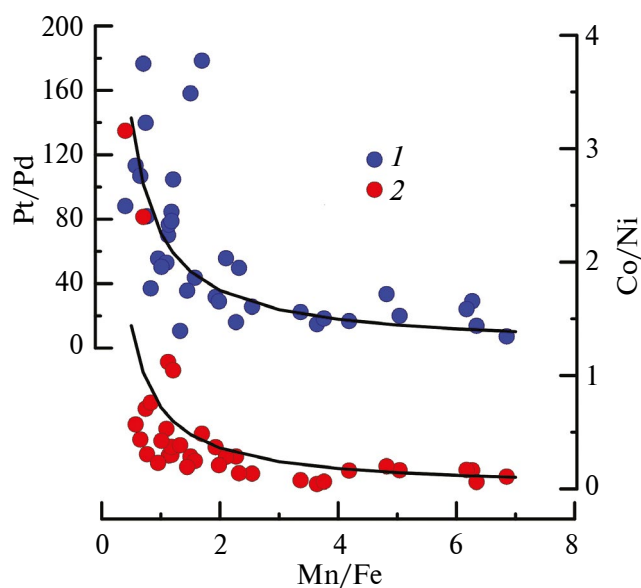


Рис. 8. Зависимость величины Pt/Pd (1) и Co/Ni (2) от Mn/Fe в конкрециях (Дубинин, Бережная, 2021).

ным источником поступления ЭПГ в океан. Для количественных оценок поступления платиноидов из гидротермального источника или за счет взаимодействия морской воды с подстилающими породами требуются дальнейшие исследования. Время пребывания платиноидов в океане оценивается от 10^3 до 10^4 лет, что ниже, чем для элементов консервативного типа поведения в океане. В океане рутений, платина, иридий и осмий способны менять степени окисления, что делает их чувствительными к изменениям условий осадконакопления. Осмий накапливается в восстановленных осадках, Ru, Ir, Pt аккумулируются в окисленных. Содержания платиноидов растут в ряду от терригенных осадков к пелагическим глинам. В железомарганцевых корках и конкрециях в большей степени концентрируются иридий, платина, родий и рутений. Основным источником поступления платиноидов в окисленные осадки и железомарганцевые образования – сорбция и соосаждение из морской воды. Наиболее вероятным механизмом накопления ЭПГ с переменной валентностью считается сорбция и окисление на оксидах марганца, хотя возможен также заметный вклад органического вещества и оксигидроксидов железа в этом процессе.

Авторы благодарят И.В. Кубракову, рецензентов и научного редактора за внимание, уделенное статье, и ценные замечания.

Работа выполнена в рамках госзадания № FMWE-2021-0004.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Астахова Н.В. (2017) Благородные металлы в железомарганцевых образованиях дальневосточных морей: источники поступления. *Океанология*. **57**, 618–627.
- Батурин Г.Н., Коноплева Е.В., Дубинчук В.Т., Мельников М.Е. (2005) Платина и золото в железомарганцевых корках Тихого океана. *Океанология*. **45**(2), 286–294.
- Бережная Е.Д., Дубинин А.В., Зологина Е.Н., Михайлик Е.В. (2021а) Геохимия элементов группы платины в железомарганцевой корке гайота Детройт, Тихий океан. *Океанология*. **61**, 106–115.
- Бережная Е.Д., Дубинин А.В., Михайлик Е.В. (2021б) Элементы группы платины в железомарганцевых корках Атлантического океана: формы и источники вещества. *Океанология*. **61**, 444–458.
- Богданов Ю.А., Бортников Н.С., Викентьев И.В. (2002) Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, Срединно-Атлантический хребт (36 14 с.ш.). *Геология рудных месторождений*. **44** (6), 510–542.
- Гребнева-Балюк О.Н., Кубракова И.В. (2020) Определение элементов платиновой группы в геологических объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: возможности и ограничения. *Журнал аналитической химии*. **75** (3), 195–208.
- Дубинин А.В., Бережная Е.Д. (2021) Послойное распределение элементов группы платины в железомарганцевых

- конкрециях Капской котловины Атлантического океана. *Геохимия*. **66**(1), 45–62.
- Dubinina A. V., Berezhnaya E. D. (2021) Layered distribution of platinum group elements in ferromanganese nodules from the Cape Basin, Atlantic Ocean. *Geochem. Int.* **59**(1), 39–55.
- Дубинин А. В., Римская-Корсакова М. Н., Бережная Е. Д., Успенская Т. Ю., Дара О. М. (2018) Железомарганцевые корки южной части Атлантического океана: эволюция состава и особенности рудообразования. *Геохимия*. (11), 1051–1068.
- Dubinina A. V., Rimskaia-Korsakova M. N., Berezhnaya E. D., Uspenskaya T. Y., Dara O. M. (2018) Ferromanganese crusts in the South Atlantic Ocean: compositional evolution and specific features of ore formation. *Geochem. Int.* **56**(11), 1093–1108.
- Дубинин А. В., Успенская Т. Ю. (2006) Геохимия и особенности процесса марганцевого рудообразования в осадках биопродуктивных зон океана. *Литология и полезные ископаемые*. (1), 3–18.
- Жмодик С. М., Белянин Д. К., Миронов А. Г., Пархоменко В. С., Титов А. Т., Теплякова Т. В., Цимбалист В. Г., Татаринов А. В. (2009) Роль биогенного фактора в накоплении платины океаническими железомарганцевыми конкрециями. *ДАН*. **426**, 658–663.
- Золотов Ю. А., Варшал Г. В., Иванов В. М. (2003) Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзоров статей. М.: *Едиториал УРСС*. 592 с.
- Кубракова И. В., Кошечева И. Я., Тютюнник О. А., Асавин А. М. (2010) Роль органического вещества в накоплении платины океаническими железомарганцевыми образованиями. *Геохимия*. (7), 698–707.
- Kubrakova I. V., Koshcheeva I. Y., Tyutyunnik O. A., Asavin A. M. (2010) Role of organic matter in the accumulation of platinum in oceanic ferromanganese deposits. *Geochem. Int.* **48**(7), 655–663.
- Кубракова И. В., Тютюнник О. А., Кошечева И. Я., Садагов А. Ю., Набиуллина С. Н. (2017) Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах. *Геохимия*. (1), 68–85.
- Kubrakova I. V., Tyutyunnik O. A., Koshcheeva I. Y., Sadagov A. Y., Nabiullina S. N. (2017) Migration behavior of platinum group elements in natural and technogenic systems. *Geochem. Int.* **55**(1), 108–124.
- Кубракова И. В., Варшал Г. М., Погребняк Ю. Ф., Кудинова Т. Ф. (1988) Формы миграции платины и палладия в природных водах. Химический анализ морских осадков. М.: Наука, 104 с.
- Леин А. Ю., Черкашев Г. А., Ульянов А. А., Ульянова Н. В., Степанова Т. В., Сагалевиц А. М., Богданов Ю. А., Гурвич Е. Г., Торохов М. П. (2003) Минералогия и геохимия сульфидных руд полей Логачев-2 и Рейнбоу: черты сходства и различия. *Геохимия*. (3), 304–328.
- Lein A. Y., Ul'yanova N. V., Sagalevich A. M., Bogdanov Y. A., Gurvich E. G., Cherkashev G. A., Stepanova T. V., Torokhov M. P., Ul'yanov A. A. (2003) Mineralogy and geochemistry of sulfide ores from the Logachev-2 and Rainbow fields: Similar and distinctive features. *Geochem. Int.* **41**(3), 271–294.
- Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Степанова Т. В. (2000) Благородные металлы в сульфидных ассоциациях глубоких частей активной постройки ТАГ (Срединно-Атлантический хребет). *Литология и полезные ископаемые*. **1**, 5–24.
- Моходоева О. Б., Мясоедова Г. В., Кубракова И. В. (2007) Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов. *Журнал аналитической химии*. **62**(7), 679–695.
- Палесский С. В., Николаева И. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. (2009) Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием. *Журнал аналитической химии*. **64** (3), 287–291.
- Рудашевский Н. С., Крецер Ю. Л., Аникеева Л. И., Андреев С. И., Торохов М. П., Казакова В. Е. (2001) Минералы платины в железомарганцевых океанических корках. *ДАН*. **378**(2), 246–249.
- Савельева О. Л., Савельев Д. П. (2016) Происхождение аномалий иридия и других элементов платиновой группы на разных стратиграфических уровнях. *Вестник КРАУНЦ. Серия: Науки о Земле*. **4**, 73–87.
- Савельев Д. П., Ханчук А. И., Савельева О. Л., Москалева С. В., Михайлик П. Е. (2020) Первая находка платины в космогенных сферах железомарганцевых корок (гайот Федорова, Магеллановы горы, Тихий океан). *ДАН. Науки о Земле*. **491**(2), 15–19.
- Скорнякова Н. С. (1986). Локальные вариации полей железомарганцевых конкреций. Железомарганцевые конкреции центральной части Тихого океана. М.: Наука, 109–185.
- Тагиров Б. Р., Баранова Н. Н., Бычкова Я. В. (2015) Термодинамические свойства хлоридных комплексов Pt в водных растворах: согласование литературных данных и эксперимента по растворимости Pt (при 400–475°C, 1 кбар). *Геохимия*. (4), 344–356.
- Tagirov B. R., Baranova N. N., Bychkova Y. V. (2015) Thermodynamic properties of platinum chloride complexes in aqueous solutions: derivation of consistent parameters from literature data and experiments on Pt (cr) solubility at 400–475°C and 1 kbar. *Geochem. Int.* **53**(4), 327–340.
- Торохов М. П., Мельников М. Е. (2005) Акцессорные минералы в гидротермальных железомарганцевых корках Тихого океана: россыпной механизм накопления. *ДАН*. **405**(4), 511–513.
- Anbar A. D., Wasserburg G. J., Papanastassiou D. A., Anderson P. S. (1996) Iridium in natural waters. *Science*. **273**(5281), 1524–1528.
- Anbar A. D., Papanastassiou D. A., Wasserburg G. J. (1997) Determination of iridium in natural waters by clean chemical extraction and negative thermal ionization mass spectrometry. *Anal. chem.* **69**(13), 2444–2450.
- Abdou M., Schäfer J., Hu R., Gil-Díaz T., Garnier C., Brach-Papa C., Blanc G. (2019) Platinum in sediments and mussels from the northwestern Mediterranean coast: Temporal and spatial aspects. *Chemosphere*. **215**, 783–792.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **5** (1), 197–214.
- Lee C., Gerald J. Wasserburg, Frank T. Kyte. (2003) Platinum-group elements (PGE) and rhenium in marine sediments across the Cretaceous – Tertiary boundary: Constraints on Re-PGE transport in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(4), 655–670.
- Banakar V. K., Hein J. R., Rajani R. P., Chodankar A. R. (2007) Platinum group elements and gold in ferromanganese crusts from

- Afanasiy-Nikitin seamount, equatorial Indian Ocean: Sources and fractionation. *Journal of earth system science*. **116**, 3–13.
- Bekov G. I., Letokhov V. S., Radaev V. N., Baturin G. N., Egorov A. S., Kursky A. N., Narseyev V. A. (1984). Ruthenium in the ocean. *Nature*. **312** (5996), 748–750.
- Berbel G. B. B., Hortellani M. A., de Souza Sarkis J. E., Chiozzini V. G., Fávoro D. I. T., Sutti B. O., de Santis Braga E. (2021) Emerging contaminants (Rh, Pd, and Pt) in surface sediments from a Brazilian subtropical estuary influenced by anthropogenic activities. *Mar. Pollut. Bull.* **163**, 111929.
- Bertine K. K., Koide M., Goldberg, E. D. (1993) Aspects of rhodium marine chemistry. *Mar. Chem.* **42**, 199–210.
- Cabral A. R., Sattler C. D., Lehmann B., Tsikos H. (2009) Geochemistry of some marine Fe-Mn nodules and crusts with respect to Pt contents. *Resour. Geol.* **59**, 400–406.
- Cave R. R., Ravizza G. E., German C. R., Thomson J., Nesbitt R. W. (2003) Deposition of osmium and other platinum-group elements beneath the ultramafic-hosted Rainbow hydrothermal plume. *Earth Planet. Sci. Lett.* **210**, 65–79.
- Chen C., Sharma M. (2009) High precision and high sensitivity measurements of osmium in seawater. *Anal. chem.* **81**(13), 5400–5406.
- Chen K., Walker R. J., Rudnick R. L., Gao S., Gaschnig R. M., Puchtel I. S., Tang M., Hu Z.-C. (2016) Platinum-group element abundances and Re–Os isotopic systematics of the upper continental crust through time: Evidence from glacial diamictites. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **191**, 1–16.
- Cobelo-García A., López-Sánchez D. E., Almécija C., Santos-Echeandía J. (2013) Behavior of platinum during estuarine mixing (Pontevedra Ria, NW Iberian Peninsula). *Mar. Chem.* **150**, 11–18.
- Cobelo-García A., López-Sánchez D. E., Schäfer J., Petit J. C., Blanc G., Turner A. (2014) Behavior and fluxes of Pt in the macrotidal Gironde Estuary (SW France). *Mar. Chem.* **167**, 93–101.
- Cobelo-García A., Mulyani M. E., Schäfer J. (2021) Ultra-trace interference-free analysis of palladium in natural waters by ICP-MS after on-line matrix separation and pre-concentration. *Talanta*. **232**, 122289.
- Cobelo-García A., Turner A., Millward G. E. (2008) Fractionation and Reactivity of Platinum Group Elements During Estuarine Mixing. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 1096–1101.
- Colodner D. C., Boyle E. A., Edmond J. M. (1993) Determination of rhenium and platinum in natural waters and sediments, and iridium in sediments by flow injection isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **65**, 1419–1425.
- Colodner D. (1991) The marine geochemistry of rhenium, iridium and platinum (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).
- Colodner D. C., Boyle E. A., Edmond J. M., Thomson J. (1992) Post-depositional mobility of platinum, iridium and rhenium in marine sediments. *Nature*. **358**, 402–404.
- Colombo C., Oates C. J., Monhemius A. J., Plant J. A. (2008) Complexation of platinum, palladium and rhodium with inorganic ligands in the environment. *Geochem.: Explor. Environ., Anal.* **8**(1), 91–101.
- Conrad T., Hein J. R., Paytan A., Clague D. A. (2017) Formation of Fe-Mn crusts within a continental margin environment. *Ore Geol. Rev.* **87**, 25–40.
- Conway T. M., Horner T. J., Plancherel Y., González A. G. (2021) A decade of progress in understanding cycles of trace elements and their isotopes in the oceans. *Chem. Geol.* **580**, 120381.
- Cosden J. M., Byrne R. H. (2003) Comparative geochemistries of PdII and PtII: Formation of mixed hydroxychloro and chlorocarbonato-complexes in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(7), 1331–1338.
- Crocket J. H. (1990) Noble metals in seafloor hydrothermal mineralization from the Juan de Fuca and Mid-Atlantic ridges; a fractionation of gold from platinum metals in hydrothermal fields. *The Can. Mineral.* **28**, 639–648.
- Crocket J. H. (2000) PGE in fresh basalt, hydrothermal alteration products, and volcanic incrustations of Kilauea volcano, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**(10), 1791–1807.
- Crocket J. H. (2002) Platinum-group element geochemistry of mafic and ultramafic rocks. The geology, geochemistry, mineralogy, and mineral beneficiation of platinum-group elements. *CIM Special*. **54**, 177–210.
- Dalai T. K., Ravizza G. (2006) Evaluation of osmium isotopes and iridium as paleoflux tracers in pelagic carbonates. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. **70**, 3928–3942.
- Dang D. H., Omanović D., Mucci A., Wang W., Sikma A., Chatzis A. (2022) The winter estuarine geochemistry of platinum in the Estuary and Gulf of St. Lawrence. *Marine Chemistry* **242**, 104123.
- Dekov V. M., Rouxel O., Guéguen B., Wegorzewski A. V., Khripounoff A., Menot L. (2021) Mn-micronodules from the sediments of the Clarion-Clipperton zone (Pacific Ocean): Origin, elemental source, and Fe-Cu-Zn-isotope composition. *Chemical Geology*. **580**, 120388.
- Dinesh A. C., Nisha N. V., Varghese S., Pillai R., Prasad D., Baraik S., Ramesh R. P., Joshi R. K., Meitei S. I., Jishnu B. K. (2020) Extensive occurrence of Fe–Mn crusts and nodules on seamounts in the southern Andaman Sea, India. *Current Science*. **119**, 704.
- Donat J. R., Bruland K. W. (1995) Trace metals in the oceans. Trace Elements in Natural Waters. *CRC Press, Boca Raton, FL*, 247–281.
- Fischer L., Smith G., Hann S., Bruland K. W. (2018) Ultra-trace analysis of silver and platinum in seawater by ICP-SFMS after off-line matrix separation and pre-concentration. *Mar. Chem.* **199**, 44–52.
- Gannoun A., Burton K. W. (2014) High precision osmium elemental and isotope measurements of North Atlantic seawater. *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 2330–2342.
- Gao S., Luo T.-C., Zhang B.-R., Zhang H.-F., Han Y., Zhao Z.-D., Hu Y.-K., (1998) Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **62** (11), 1959–1975.
- Glasby G. P. (2010) Incorporation of transition and Platinum Group Elements (PGE) in Co-rich Mn crusts at Afanasiy-Nikitin Seamount (AFS) in the Equatorial S Indian Ocean. *Resour. Geol.* **60**, 212–215.
- Goldberg E. D., Hodge V., Kay P., Stallard M., Koide M. (1986) Some comparative marine chemistries of platinum and iridium. *Appl. Geochem.* **1**(2), 227–232.
- Guan Y., Sun X., Ren Y., Jiang X., 2017. Mineralogy, geochemistry and genesis of the polymetallic crusts and nodules from the South China Sea. *Ore Geol. Rev.* **89**, 206–227.

- Halbach P.E., Jahn A., Cherkashov G. (2017) Marine Co-Rich Ferromanganese Crust Deposits: Description and Formation, Occurrences and Distribution, Estimated World-wide Resources, in: Deep-Sea Mining. Springer, pp. 65–141.
- Hein J.R., Conrad T., Mizell K., Banakar V.K., Frey F.A., Sager W.W. (2016) Controls on ferromanganese crust composition and reconnaissance resource potential, Ninetyeast Ridge, Indian Ocean. *Deep-Sea Research Part I*. **110**, 1–19.
- Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. (2013) Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high-and green-technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geol. Rev.* **51**, 1–14.
- Hein J.R., McIntyre B., Koschinsky A. (2005) The Global Enrichment of Platinum Group Elements in Marine Ferromanganese Crusts. Extended Abstracts 10, 98–101.
- Hodge V.F., Stallard M., Koide M., Goldberg E.D. (1985) Platinum and the platinum anomaly in the marine environment. *Earth Planet. Sci. Lett.* **72**(2–3), 158–162.
- Jacinto G.S., Van den Berg C.M.G. (1989) Different behaviour of platinum in the Indian and Pacific Oceans. *Nature*. **338**(6213), 332–334.
- Josso P., Lusty P., Chenery S., Murton B. (2021) Controls on metal enrichment in ferromanganese crusts: Temporal changes in oceanic metal flux or phosphatisation? *Geochim. Cosmochim. Acta*. **308**, 60–74.
- Koide M., Stallard M., Hodge V., Goldberg E.D. (1986) Preliminary studies on the marine chemistry of ruthenium. *Netherl. j. of sea res.* **20**(2–3), 163–166.
- Koide M., Goldberg E.D., Niemeyer S., Gerlach D., Hodge V., Bertine K.K., Padova A. (1991) Osmium in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **55**(6), 1641–1648.
- Komendova R. (2020) Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* **122**, 115708.
- Koschinsky A. (2005) The enrichment of platinum and the fractionation of Pt from Pd in marine ferromanganese crusts. In Extended Abstracts-10th Int. Platinum Symp, pp. 429–432.
- Koschinsky A., Hein J.R., Kraemer D., Foster A.L., Kuh T., Halbach P. (2020) Platinum enrichment and phase associations in marine ferromanganese crusts and nodules based on a multi-method approach. *Chem. Geol.* **539**, 119426.
- Lee D.S. (1983) Palladium and nickel in north-east Pacific waters. *Nature*. **305**(5929), 47–48.
- Levasseur S., Birck J.L., Allègre C.J. (1998) Direct measurement of femtomoles of osmium and the 187Os/186Os ratio in seawater. *Science*. **282**(5387), 272–274.
- Lee C.T.A., Wasserburg G.J., Kyte F.T. (2003) Platinum-group elements (PGE) and rhenium in marine sediments across the Cretaceous–Tertiary boundary: constraints on Re-PGE transport in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **67**(4), 655–670.
- Li S., Chai Z., Mao X. (2007) Iridium in the Bering Sea and Arctic Ocean studied by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **271**, 125–128.
- Li Z., Sun X., Li D., Liang Y., Li S., Peng J. (2023) Platinum enrichment in marine ferromanganese oxides: Constraints from surface adsorption behavior on synthetic ferrihydrite (δ -FeOOH). *Chem. Geol.* **615**, 121204.
- López-Sánchez D.E., Cobelo-García A., Rijkenberg M.J.A., Gerringa L.J.A., de Baar, H.J.W. (2019) New insights on the dissolved platinum behavior in the Atlantic Ocean. *Chem. Geol.* **511**, 204–211.
- Maeno M.Y., Ohashi H., Yonezu K., Miyazaki A., Okaue Y., Watanabe K., Ishida T., Tokunaga M., Yokoyama T. (2016) Sorption behavior of the Pt(II) complex anion on manganese dioxide (δ -MnO₂): a model reaction to elucidate the mechanism by which Pt is concentrated into a marine ferromanganese crust. *Miner. Deposita*. **51**, 211–218.
- Marino E., González F.J., Somoza L., Lunar R., Ortega L., Vázquez J.T., Reyes J., Bellido E. (2017) Strategic and rare elements in Cretaceous–Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (north-eastern tropical Atlantic). *Ore Geol. Rev.* **87**, 41–61.
- Mashio A.S., Ichimura A., Yamagishi H., Wong K.H., Obata H., Hasegawa H., (2022) Determination of the sub-picomolar concentration of dissolved palladium in open ocean seawater. *Mar. Chem.* **243**, 104124.
- Mashio A.S., Obata H., Gamo T. (2017) Dissolved Platinum Concentrations in Coastal Seawater: Boso to Sanriku Areas, Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **73**, 240–246.
- McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. geol.* **120**, 223–253.
- McKibben M.A., Williams A.E., Hall G.E. (1990) Solubility and transport of platinum-group elements and Au in saline hydrothermal fluids; constraints from geothermal brine data. *Econom. Geol.* **85**(8), 1926–1934.
- Monteiro C.E., Correia dos Santos M., Cobelo-García A., Brito P., Caetano M. (2019) Platinum and rhodium in Tagus estuary, SW Europe: sources and spatial distribution. *Environ. Monit. Assess.* **191**, 1–16.
- Monteiro C.E., Cobelo-García A., Correia dos Santos M.M., Caetano M. (2021) Drivers of Rh and Pt variability in the water column of a hydrodynamic estuary: Effects of contrasting environments. *Sci. Total Environ.* **760**, 143909.
- Morishita Y., Usui A. (2015) Microanalysis of platinum in hydrogenetic ferromanganese crust using SIMS. *Geochem. J.* **49**, e21–e26.
- Muñoz S.B., Hein J.R., Frank M., Monteiro J.H., Gaspar L., Conrad T., Pereira H.G., Abrantes F. (2013) Deep-sea Fe-Mn Crusts from the Northeast Atlantic Ocean: Composition and Resource Considerations. *Mar. Georesources Geotechnol.* **31**(1), 40–70.
- Obata H., Yoshida T., Ogawa H. (2006) Determination of picomolar levels of platinum in estuarine waters: A comparison of cathodic stripping voltammetry and isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. **580**(1), 32–38.
- Pađan J., Marcinek S., Cindrić A.-M., Layglon N., Garnier C., Salaün P., Cobelo-García A., Omanović D. (2019) Determination of sub-picomolar levels of platinum in the pristine Krka River estuary (Croatia) using improved voltammetric methodology. *Environ. Chem.* **17**, 77–84.
- Park J.-W., Hu Z., Gao S., Campbell I.H., Gong H. (2012) Platinum group element abundances in the upper continental crust revisited—New constraints from analyses of Chinese loess. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **93**, 63–76.

- Pašava J., Vymazalová A., Petersen S. (2007) PGE fractionation in seafloor hydrothermal systems: Examples from mafic- and ultramafic-hosted hydrothermal fields at the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge. *Miner. Depos.* **42**, 423–431.
- Pašava J., Vymazalová A., Petersen S., Herzig P. (2004) PGE distribution in massive sulfides from the PACMANUS hydrothermal field, eastern Manus basin, Papua New Guinea: Implications for PGE enrichment in some ancient volcanogenic massive sulfide deposits. *Miner. Depos.* **39**, 784–792.
- Pearson D.G., Woodland S.J. (2000) Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re–Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS. *Chem. Geol.* **165**(1–2), 87–107.
- Peucker-Ehrenbrink B., Jahn B.M. (2001). Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations: Loess and the upper continental crust. *Geochem. Geophys. Geosystems.* **2**(10), 2001GC000172.
- Peucker-Ehrenbrink B., Ravizza G. (2000) The effects of sampling artifacts on cosmic dust flux estimates: A reevaluation of nonvolatile tracers (Os, Ir). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **64**, 1965–1970.
- Peucker-Ehrenbrink B., Bach W., Hart S.R., Blusztajn J.S., Abbruzzese T. (2003) Rhenium-osmium isotope systematics and platinum group element concentrations in oceanic crust from DSDP/ODP Sites 504 and 417/418. *Geochem. Geophys. Geosystems.* **4**(7).
- Reith F., Campbell S.G., Ball A.S., Pring A., Southam G. (2014) Platinum in Earth surface environments. *Earth Sci. Rev.* **131**, 1–21.
- Schmidt G., Palme H., & Kratz K.L. (1997) Highly siderophile elements (Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au) in impact melts from three European impact craters (Säcksjärvi, Mien, and Dellen): Clues to the nature of the impacting bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**(14), 2977–2987.
- Sen I.S., Peucker-Ehrenbrink B. (2012) Anthropogenic Disturbance of Element Cycles at the Earth's Surface. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 8601–8609.
- Sharma M. (2019) Platinum Group Elements and Their Isotopes in the Ocean, in: Cochran J.K., Bokuniewicz H.J., Yager P.L. (Eds.), *Encyclopedia of Ocean Sciences* (Third Edition). Academic Press, Oxford. 174–180.
- Sharma M. (2012) Applications of Osmium and Iridium as Biogeochemical Tracers in the Environment, in: Baskaran, M. (Ed.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: Vol. I, Advances in Isotope Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg. 205–227.
- Sharma M., Rosenberg E.J., Butterfield D.A. (2007) Search for the proverbial mantle osmium sources to the oceans: Hydrothermal alteration of mid-ocean ridge basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* **71**, 4655–4667.
- Soyol-Erdene T.O., Huh Y. (2012) Dissolved platinum in major rivers of East Asia: Implications for the oceanic budget. *Geochem. Geophys. Geosystems.* **13**, 1–13.
- Soyol-Erdene T.O., Huh Y., Hong S., & Hur S.D. (2011) A 50-year record of platinum, iridium, and rhodium in Antarctic snow: volcanic and anthropogenic sources. *Environ. Sci. Technol.* **45**(14), 5929–5935.
- Stueben D., Glasby G.P., Eckhardt J.-D., Berner Z., Mountain B.W., Usui A., (1999) Enrichments of platinum-group elements in hydrogenous, diagenetic and hydrothermal marine manganese and iron deposits. *Explor. and Mining Geol.* **8**, 233–250.
- Suzuki A., Obata H., Okubo A., Gamo T. (2014) Precise determination of dissolved platinum in seawater of the Japan Sea, Sea of Okhotsk and western North Pacific Ocean. *Mar. Chem.* **166**, 114–121.
- Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiev N.N., Polotnyanko N.A., Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvarov Y.V., Bistrakov E.N. (2013) The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: experimental modeling and thermodynamic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **117**, 348–373.
- Terashima S., Katayama H., Itoh S. (1993) Geochemical behavior of Pt and Pd in coastal marine sediments, southeastern margin of the Japan Sea. *Appl. Geochem.* **8**, 265–271.
- Terashima S., Mita N., Nakao S., Ishihara S. (2002) Platinum and palladium abundances in marine sediments and their geochemical behavior in marine environments. *Bulletin of the Geological Survey of Japan* **53**, 725–747.
- Tuit C.B., Ravizza G.E., Bothner M.H. (2000) Anthropogenic platinum and palladium in the sediments of Boston Harbor. *Environ. Sci. Technol.* **34**(6), 927–932.
- VonderHaar D.L., McMurtry G.M., Garbe-Schönberg D., Stüben D., Esser B.K. (2000) Platinum and Other Related Element Enrichments in Pacific Ferromanganese Crust Deposits. Special Publication – Society for Sedimentary Geology **66**, 287–308.
- Wedepohl K.H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**(7), 1217–1232.
- Wood S.A., Cabri L.J. (2002) The aqueous geochemistry of the platinum-group elements with applications to ore deposits. *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements.* **54**, 211–249.
- Yamashita Y., Takahashi Y., Haba H., Enomoto S., Shimizu H. (2007) Comparison of reductive accumulation of Re and Os in seawater–sediment systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**, 3458–3475.
- Yudovskaya M.A., Tessalina S., Distler V.V., Chaplygin I.V., Chugaev A.V., Dikov Y.P. (2008) Behavior of highly-siderophile elements during magma degassing: A case study at the Kudryavy volcano. *Chem. Geol.* **248**(3–4), 318–341.
- Zereini F., Clare L.S., Wiseman C.L.S. (2015) *Platinum Metals in the Environment*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 492 p.

GEOCHEMISTRY OF PLATINUM GROUP ELEMENTS IN THE OCEAN**E. D. Berezhnaya^{a,*}, A. V. Dubinin^a**^a*Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences,
Nahimovskii av., 36, Moscow, 117997 Russia***e-mail: berezhnaya.ed@ocean.ru*

Received: July 27, 2023

Revised: November 21, 2023

Accepted: November 28, 2023

The review considers the current state of research on the geochemistry of platinum group elements (PGEs) in the ocean. The behavior of PGE in the aquatic environment is determined by their degree of oxidation, the ability to change it, and complexation. The difference in chemical properties of PGEs leads to the fact that in the ocean they do not retain group behavior and fractionate significantly. This is their characteristic feature, along with their ultra-low contents. The paper describes the sources of PGEs entering the ocean, their behavior in the river-sea mixing zone, and their distribution in seawater. The processes of PGE accumulation in sediments, sulfide and ferromanganese sediments of the ocean are considered. Possible mechanisms of PGE accumulation on ferromanganese oxyhydroxides are discussed.

Keywords: platinum group elements, seawater, bottom sediments, ferromanganese crusts, ferromanganese nodules, hydrothermal sulphides