Янин Е.П. **Скандий в окружающей среде (распространенность, техногенные источники, вторичные ресурсы) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2007, № 8, с. 70–90.**

Скандий – легкий металл серебристого цвета с характерным желтым отливом. Был предсказан в 1870 г. Д.И. Менделеевым, который условно называл его экабором. В 1879 г. скандий был выделен шведским химиком Л.Ф. Нильсоном и назван им в честь Скандинавии (от лат. *Scandia*) [37, 44, 58]. Выделенный Нильсоном элемент был существенно загрязнен. Только в 1937 г. немецким химиком В. Фишером электролизом хлоридов лития, калия и скандия в расплавленной солевой ванне был получен относительно чистый металлический скандий (который содержал 1-2% примесей). Получаемый сейчас скандий имеет чистоту более 99%.

Скандий – типичный рассеянный литофильный элемент [36]. В силу очень слабой способности к концентрированию геохимия скандия долгое время не изучалась, несмотря на его сравнительно высокий кларк – 10 мг/кг (выше, чем у олова, почти как у свинца). В техногенезе скандий стал играть роль лишь в последние десятилетия. В различных странах широкое развитие получили исследования по геохимии, минералогии, химии и технологии скандия и его соединений [7, 22, 23, 30, 71]. В США функционирует специальная компания – «*American Scandium Corporation*». В октябре 1994 г. в г. Москве прошла Международная научно-практическая конференция «Скандий и перспективы его использования». Необычайно быстрое развитие различных областей практического применения скандия в существенной мере определяется уникальными свойствами этого металла, его соединений, в частности сложных оксидов, галогенидов, органических и других производных.

Особенно пристальное внимание исследователей скандий начал привлекать с развитием микроэлектроники, ракетостроения и других новейших областей техники [6, 23, 30, 71]. Ферриты с небольшими добавками скандия наилучшим образом удовлетворяют требованиям быстродействующих систем памяти. Известно использование различных соединений скандия при создании высокотемпературной керамики, квантово-механических усилителей, твердых электролитов, мощных осветительных галогенных ламп, катализаторов и др. Ценными свойствами (высокая температурная устойчивость, повышенная прочность, коррозионная и радиационная стойкость) обладают сплавы скандия с магнием, алюминием, титаном и другими металлами. Скандий обеспечивает кардинально новые потребительские качества товара, где требуются изделия с высокими удельными прочностными характеристиками. Нет сомнений, что по мере совершенствования технологии получения скандия и его соединений и удешевления их производства области применения этого редкого металла существенно расширятся, что приведен к увеличению его технофильности. Это, в сущности, и предопределяет необходимость изучения его поведения в окружающей среде в условиях техногенеза уже в настоящее время.

Химико-аналитические методы

Содержания скандия в природных компонентах обычно составляют менее 0,1%. В прошлые годы для определения скандия в различных образцах (особенно геологических) использовался метод спектрального количественного анализа. С начала 1970-х гг. широкое применение для определения скандия в горных породах, рудах и минералах получил инструментальный нейтронно-

активационный анализ с облучением проб в ядерном реакторе. В настоящее время в космохимии, геохимии, минералогии, биологии и технологии скандия обычно применяются различные физические методы (активационный анализ, варианты спектрального анализа) [22]. При выполнении физико-химических исследований, анализа многообразных соединений и скандийсодержащих материалов с определенным сочетанием других элементов используются также гравиметрия, комплексонометрия, спектрофотометрия, люминесценция и др.

Распространенность и поведение скандия в природе

Скандий обладает хорошо выраженными металлическими свойствами и относительно высокой химической активностью [22, 44, 49, 52, 58, 59]. По химическим свойствам скандий имеет как сходство с элементами III группы периодической системы (Al, Ga, In, редкоземельные элементы), так и существенные различия. Скандий химически высокоактивен, является прекрасным геттером, он очень легко поглощает газы, взаимодействуя с ними, на воздухе при 20°С покрывается защитной пленкой Sc_2O_3 толщиной до 15-60 нм и легко горит; реагирует с водой с выделением газообразного водорода, с кислотами образует соли, многие из которых хорошо растворяются в воде. Наиболее важными соединениями скандия являются тугоплавкий оксид (Sc_2O_3), гидроксид ($Sc(OH)_3$), фторид (ScF_3), хлорид ($ScCl_3$), бромид ($ScBr_3$), йодид (ScI_3), ортофосфат ($ScPO_4$), полифосфат скандия, сульфид (Sc_2S_3). Растворимые в воде соединения скандия – хлорид, нитрат, перхлорат, сульфат, ацетат и др. – гидролизуются водой, выделяются в виде гидратов. Природный скандий состоит из одного устойчивого изотопа ^{45}Sc. Искусственно получено 12 радиоактивных изотопов скандия; важнейший в практическом отношении ^{46}Sc имеет период полураспада 83,8 сут. (период полураспад ^{47}Sc – 3,42 сут., ^{44}Sc – 3,93 час.). Скандий – «легкий» металл, плотность его составляет 3020 кг/м^3; температура плавления 1541°С, температура кипения 2850°С. В безкислородной среде скандий легко поддается обработке: его можно штамповать, прокатывать, ковать и сваривать.

Скандий геохимически близок редкоземельным элементам иттриевой группы, Mg, Al, Mn, Zr и Ti [52]. В природе он встречается исключительно в виде оксидных соединений (силикатов, титанатов, ниобатов, фосфатов и др.); характерно полное отсутствие в природе галоидных соединений скандия (они легко растворяются); скандий, обладая координационным числом 6, иногда способен замещать алюминий [57]. Во всех природных соединениях скандий (как и его аналоги – алюминий, иттрий, лантан), проявляет положительную валентность, равную трем [6]. Соединения фосфора, содержащие скандий, как правило, отличаются высокой устойчивостью и слабой растворимостью не только в воде, но и в минеральных кислотах.

Поведение скандия в зоне гипергенеза обусловлено с одной стороны его близостью с редкими землями иттриевой группы, с другой – геохимической близостью к магнию и двухвалентному железу. Постоянная валентность скандия при развитии процессов выветривания эндогенных горных пород исключает его способность концентрироваться как в результате окислительных, так и восстановительных процессов [57]. Скандий характеризуется хорошими сорбционными свойствами. В процессе гипергенеза намечаются два пути миграции этого элемента, которые зависят в основном от того, в каких минералах находится скандий в материнских породах. Как правило, при разрушении скандиеносного минерала происходит частичный или полный вынос скандия [4]. Скандий, присутствующий в виде изоморфной примеси в главных породообразующих минералах, подверженных в гипергенных условиях довольно значительному разрушению, освобождается и может быть перенесен и переотложен.

Основной формой нахождения скандия в горных породах является рассеяние в породообразующих минералах (в минералах-носителях скандия) [6, 12, 13, 45]. До недавнего времени было известно всего пять минералов скандия [4, 6]. Они представлены силикатами (тортвейтит, баццит, джервисит, каскандит) и фосфатом (кольбекит) (табл. 1). Все скандиевые минералы – кислородные соединения, образованию которых способствуют относительно небольшие значения электроотрицательности и потенциала ионизации скандия, приводящие к сродству его с кислородом. Минералы скандия в природе очень редки и встречаются, как правило, в виде мелких выделений. Только тортвейтит образует более или менее значительные скопления. Все остальные минералы связаны с гидротермальными образованиями. В последние годы открыты еще два минерала скандия: скандиобабингтонит и претулит [22]. Скандиобабингтонит был найдет в гранитах Бовено (Италия); является аналогом бобингтонита, который примыкает к группе пироксенов, близок родониту. В нем скандий замещает железо. Претулит ($ScPO_4$) пополнил группу собственных фосфатных минералов скандия. Он содержит небольшие количества иттрия. Этот минерал был обнаружен в лазулит-кварцевых жилах Австралийских Альп (Вост. Австралия).

Таблица 1. Минералы скандия [6, 12, 13, 56, 71]

Минерал	Формула	Твердость	Формы выделения	Места находок
Тортвейтит (бефанамит)	$(Sc,Y)_2[Si_2O_7]$	6-7	Радиально-лучистые агрегаты, розетки, иногда крупные призматические кристаллы	Сетерсдаль и Ивеланд (Южная Норвегия), Бефанамо (о. Мадагаскар), Япония, Шилово-Коневский массив (Урал)
Баццит (разновидность берилла)	$Sc_2Be_3[Si_6O_{18}]$	6,5-7	Кристаллы призматические	Эрцли-Таль и Мадаранер-Таль (Ури), Швейцария; Бовено, Лаго-Маджоре (обл. Пьемонт, Италия); Казахстан
Джервисит	$NaScSi_2O_6$	–	–	Бовено (Италия)
Каскандит	$CaScSi_3O_8(OH)$	–	–	Бовено (Италия)
Кольбекит (эггонит)	$Sc[PO_4]2H_2O$	4-5	Короткопризматические кристаллы	м-ние Садисдорф, шт. Юта (США), Задисдорф близ Шмидсберга (Рудные горы, Саксония), ГДР; Бая-Сприе, Румыния

Установлен целый ряд минералов с высоким содержанием скандия, в которых он главным образом замещает двухвалентное железо и редкоземельные элементы (РЗЭ) [6, 13]. По своему составу самые важные скандиеносные минералы относятся к шести классам: галогенидам, оксидам, вольфраматам, карбонатам, фосфатам и силикатам; наибольшее их число принадлежит силикатам и оксидам. К настоящему времени известно более 120 минералов-носителей скандия [6, 52]. Наибольшее количество скандиеносных минералов обнаружено в гранитных пегматитах (минералы РЗЭ, ниобия, циркония, тория, хлопинит, эвксенит, самарскит, ортит, ампангабеит, циртолит, морнацит и др.). Обычно содержание Sc_2O_3 в этих минералах от 0,0005 до 0,3% (редко больше) [6]. Значительная часть скандиеносных минералов является природными соединениями РЗЭ. Высокими концентрациями скандия отличаются танталониобаты (Sc-инсиолит, Sc-танталониобат, Sc-перрьерит, Sc-колумбит и др.); его присутствие установлено в сульфидах.

Скандий при образовании кор выветривания ведет себя как малоподвижный элемент. Его вынос из элювия не превышает 30-35% от исходного содержания в субстрате [6]. В равной степени это касается кор выветривания, образовавшихся на кислых, щелочных, основных и ультраосновных породах. Коэффициент устойчивости скандия (Ку), представляющий собой отношение абсолютных

его содержания (г/м^3) в породах к содержанию в субстрате, часто больше 1. В целом вверх по разрезу коры выветривания содержание скандия обычно возрастает. В этом же направлении увеличивается абсолютное содержание его в глинистой фракции. При выветривании скандий освобождается главным образом из железомагнезиальных минералов (особенно из пироксенов и амфиболов) и относительно активно сорбируется глинистыми минералами (монтмориллонитовой и каолинитовой группы) и гидроксидами железа. По этой причине скандий в экзогенных условиях способен мигрировать в сорбированном состоянии. Установлено слабое накопление скандия в фосфоритах, бокситах, каменных углях. В ландшафтах его миграция во многом сходна с иттрием.

Оценки кларков (среднего содержания) скандия, полученные для земной коры различными исследователями, следующие (мг/кг) [6]: 0,75 (Дж. Берг); 5 (В. Гольдшмидт); 6 (И. и В. Ноддак; А.Е. Ферсман); 10 (А.П. Виноградов); 15 (Д. Шоу); 30 (В. Фриклунд и М. Флейшер); 22 (С. Тейлор). Данные о среднем содержании скандия в различных типах горных пород и в земной коре, рассчитанные Л.Ф. Борисенко, приведены в табл. 2.

Таблица 2. Средние содержания скандия в различных породах и в земной коре [6]

Породы	Распространенность породы, % *	Среднее содержание Sc в породе, мг/кг
Плутонические:		
кислые	85,2	6,6
средние	4,5	15,5
основные	9,0	30,8
ультраосновные	0,3	9,9
щелочные	1,0	4,8
плутонические в целом	100,0	9,2
Эффузивные:		
основные	36,7	35,5
средние	41,4	16,4
кислые	21,7	5,0
щелочные	0,2	–
эффузивные в целом	100,0	20,9
Магматические в целом	100,0	14,8
Континентальная кора:		
магматические	50,0	14,8
метаморфические	43,0	20,1
осадочные	7,0	8,2
Кларк для земной коры	100,0	16,6

* По А.А. Беусу (1981).

Наиболее высокими концентрациями скандия отличаются основные породы (табл. 3). По А.П. Виноградову [8], среднее содержание скандия в каменных метеоритах (хондритах) составляет 6 мг/кг, ультраосновных породах (дуниты и др.) – 5, основных породах (базальты, габбро и др.) – 24, средних породах (дуниты, андезиты) – 2,5, кислых породах (граниты, гранодиориты и др.) – 3, осадочных породах (глины и сланцы) – 10, в земной коре – 10 мг/кг. По А.А. Беусу [3], среднее содержание скандия в гранитной оболочке составляет 11 мг/кг, в гранитах – 7, гранодиоритах – 14, средних породах – 20, основных породах – 30, ультрабазитах – 15, сланцах – 13. песчаниках – 1, карбонатных породах – 1 мг/кг. По данным Л.Ф. Борисенко [6], как следует из табл. 2, среднее содержание скандия в ультраосновных горных породах составляет 9,9 г/т, основных – 37, средних – 15,5, кислых – 6,3, щелочные – 4,8, метаморфических – 20,1, осадочных – 8,2; кларк земной коры – 16,6 мг/кг. В отложениях бассейна Лоу среднее содержание скандия оценивается в 21,1 г/т, в основном

он был связан с детритовой фазой [68]. Уровни содержания скандия в углистых хондритовых метеоритах находятся в пределах 5,3-11,3 г/т, в богатых кальцием ахондритах – 16-78 г/т, в бедных кальцием ахондритах – 9-14 г/т [54]. В зоне гипергенеза отмечается иногда некоторое обогащение скандием глинистых образований, богатых алюминием [4]. Определенное значение для накопления скандия в осадочных породах имеет углистое вещество [12, 35]. В отдельных случаях скандий концентрируется в осадочных породах, содержащих в значительных количествах органические остатки. Среднее содержание скандия в торфе – 0,3 г/т [19].

Таблица 3. Скандий в главных типах горных пород (приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения) [18]

Типы горных пород	мг/кг
Магматические породы	
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	5-15
Основные (базальты, габбро)	20-35
Средние (диориты, сиениты)	3-10
Кислые (граниты, гнейсы)	3-14
Кислые эффузивные (риолиты, трахиты, дациты)	3-8
Осадочные породы	
Глинистые отложения	12-15
Сланцы	10-15
Песчаники	1
Известняки, доломиты	0,5-1,5

Содержание скандия в верхнем слое почв различных районов мира колеблется в пределах 0,5-46,4 мг/кг. Средние уровни скандия в почвах США изменяются от 5 до 16 мг/кг, средняя концентрация его в неокультуренных почвах США оценивается в 7,1 мг/кг [18]. В фоновых лесных почвах Московской области уровни скандия находятся в пределах 1,47-3,98 мг/кг [1], в аллювиальных почвах Забайкалья – от 1,1 до 17 (среднее 8,7) мг/кг [20]. Считается, что содержание скандия в почвах определяется главным образом материнской породой. Обычно наименьшие концентрации его наблюдаются в песчаных и легких органических почвах, для почв на гранитах и вулканических породах характерны более высокие уровни этого элемента.

Среднее содержание скандия в растениях суши составляет 0,008, в животных суши – 0,00006 мг/кг сухой массы [65]. Среднее содержание скандия в кустарниках и деревьях не превышает 5 мг/кг золы; в овощах 0,005 мг/кг сухой массы, в траве 0,07 мг/кг сухой массы, в корнях ячменя – до 0,63 мг/кг сухой массы, во льне – 0,014-0,026 мг/кг сухой массы, в листьях салата-латука – 0,007-0,012 мг/кг сухой массы [18]. Наибольшие количества скандия растения поглощали на песчаной почве. Содержания скандия, по-видимому, выше в старых листьях по сравнению с молодыми. Исследования, выполненные на о. Сикоку (Япония), показали, что концентрации РЗЭ в тканях растений была связана с их количеством в почвах [67]. Введение в почву органических лигандов приводило к увеличению накопления в корнях проростков пшеницы РЗЭ, причем интенсивность их включения в корни и надземные части растений положительно коррелировала с концентрациями элементов в почве [72]. Скандий способен накапливаться в низших растениях [71].

Особенности поведения ионов скандия в водных растворах определяются его небольшим ионным радиусом (0,075 нм), достаточно высокой напряженностью поля и склонностью к образованию октаэдрической координационной сферы [22]. Для скандия характерны процессы гидратации, гидролиза, полимеризации и образования растворимых комплексов с анионами минеральных и органических кислот. Взаимосвязь этих процессов и различное их проявление (в зависимости от

концентрации скандия и анионов, кислотности среды, ионной силы) определяют особенности превращений ионов скандия в водных растворах. Важной особенностью химии водных растворов скандия является процесс комплексообразования с анионами различного типа. Высокая устойчивость гидроксокомплексов, прочность кислородного координационного октаэдра и высокая комплексообразующая способность скандия определяют существование многообразных комплексных и полимерных форм в водных растворах его соединений. При образовании полимерных гидроксо-ионов Sc проявляет аналогию с Al, Fe, Bi, In, Ti [22]. В отношении комплексов с различными неорганическими и органическими лигандами скандий ведет себя подобно многим трехвалентным катионам (в том числе РЗЭ), но прочность комплекса скандия существенно выше по сравнению с иттрием и всем рядом РЗЭ.

В природных водах, судя по всему, присутствуют комплексы типа $Sc(H_2O)_6^{3+}$ и $Sc(H_2O)_5OH^{2+}$. Скандий обнаруживает также способность к комплексообразованию с PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, F^- и аминами. По данным [18], ион PO_4^{3-} особенно эффективен для осаждения соединений скандия. Характерны комплексы скандия с CO_3^{2-} (миграция в содовых водах) [36]. Значение pH оказывает важное влияние на поведение ионов скандия в природных растворах. В кислом растворе скандий находится в растворенном состоянии и может переноситься в виде простого катиона Sc^{3+} [4]. В нейтральном или щелочном – скандий выпадает в осадок в виде нерастворимого гидроксида (при pH 6,1). Так как природные воды имеют в основном слабокислый, нейтральный или слабощелочной характер, скандий может мигрировать либо в виде комплексов (например, двойных карбонатов), либо в сорбированном (на взвесях) состоянии. Интенсивность и дальность миграции скандия от источников его поставки (источников загрязнения) обычно невелики.

Средние содержание скандия в подземных водах зоны многолетней мерзлоты оцениваются в 0,10 мкг/л, горных областей – 0,05 мкг/л, среднее в водах зоны гипергенеза – 0,07 мкг/л [55]. В грунтовых и подземных водах Верхней Волги (бассейны рек Москвы и Вазузы) содержания скандия составляли 0,045 и 0,06 мкг/л соответственно [16].

Средняя концентрация скандия в растворе рек мира составляет 0,004 мкг/л, во взвешенной форме – 9,2 мкг/л, в речной взвеси – 20 мг/кг; в составе взвеси реки выносят в Мировой океан 370000 т скандия, в растворенной форме – 140 т [14].

Средняя концентрация скандия в океанских водах достигает 0,0008 мкг/л (преобладают Sc^{3+}, $Sc(OH)_3$), во взвешенной форме – 0,0003 мкг/л, во взвеси – 1,2 мг/кг сухой массы, абсолютное содержание этого металла в водах (взвешенная + растворенная формы) Мирового океана – $1,51 \times 10^6$ т [53]. Марганцевые конкреции, как правило, скандий не накапливают. Обычно содержание скандия в них 3-10 мг/кг [6].

Термальные воды областей современного вулканизма характеризуются низкими содержаниями скандия. Например, в термальных водах Камчатки его уровни варьировались в пределах 0,003-0,022 мкг/л (Меняйлов и др., 1976) [6].

В современном русловом аллювии рек Русской равнины концентрации скандия невелики и составляют в р. Пахре (Московская область) – 2,6 мг/кг (вариация 38%), р. Москвы – 1,8 мг/кг, р. Инсар (Мордовия) – 4 мг/кг [61-63]. В фоновом аллювии р. Нуры (Центральный Казахстан) средняя концентрация скандия составляет 1,4 мг/кг.

Повышенные содержания скандия в мелководных морских отложениях неогенового возраста обусловлены его концентрированием в фосфотизированных костях рыб, сложенных коллофаном, карбонат-апатитом и другими фосфатами [4]. Предполагается, что накопления скандия в останках

костной ткани происходило в анаэробной обстановке морских илов в результате замещения кальция в образующемся карбонат-апатите (т. е. в процессе фоссилизации).

Изучение распределения скандия в 18 видах бриофитов из озер, ручье, рек и других пресноводных источников в Чили, Великобритании, Японии и Новой Каледонии показало [70], что наибольшее его накопление в растительной ткани отмечалось в кислой среде (до 33 мкг/кг в побегах *Scapania undulata* из ручья с pH воды 4,2). Высокие концентрации скандия были обнаружены также в *Jungermannia vulcanicola*. В побегах обоих видов уровни скандия положительно коррелировали с содержанием алюминия. Концентрации обоих элементов уменьшались в направлении от базальных частей к верхушкам побегов, где клеточная активность особенно высока и где отношение концентраций алюминия и скандия выше, чем у основания побегов.

В атмосферном воздухе (Южный полюс) содержание скандия составляет 0,06-0,21 пг/м^3, над Гренландией – 30-40, Норвегией – 5, ФРГ – 30-700, Северной и Южной Америкой – 80-3000, Японией – 5-1200 пг/м^3 [16]. По другим данным, уровни скандия в атмосферном воздухе (аэрозольная форма) составляли: Южный полюс – 0,00016 нг/м^3 [69], заповедники СНГ – 0,12-0,40 нг/м^3 [40], города Сибири – 0,4 нг/м^3 [39], Подмосковье – 0,015-0,03 нг/м^3 [9]. Уровни скандия в атмосферном воздухе (аэрозольная форма) в Восточном округе г. Москвы (январь-февраль) изменялись от 0,05 до 0,5 (среднее 0,1) нг/м^3 [9]. В аэрозоле океанского воздуха установлено 1,5 г/т скандия, в воздухе – 2 x 10^{-5} мкг/м^3 [16]. В атмосферном аэрозоле фоновых территорий Восточной Сибири уровни скандия в среднем составляли 0,4 нг/м^3, максимальная концентрация в городах – 6,6 нг/м^3, в аэрозоле фоновых территорий Казахстана 0,12 нг/м^3, Белоруссии 0,4, побережья Крыма 0,12, Подмосковья (оз. Глубокое) 0,06 нг/м^3. Для обширной территории Верхней Волги содержание скандия в атмосферных осадках составило 0,27 мкг/л (0,25 – взвешенные, 0,02 – растворенные формы). В снеговом покрове оз. Байкал сумма взвешенных и растворенных форм скандия находилась в пределах 0,03-0,78 мкг/л, в снеговой пыли Южного Байкала и Хамар-Дабана его концентрации были 18 и 17 мг/кг, а в снеговой воде – 0,004 и 0,006 мкг/л соответственно.

Месторождения и минерально-сырьевая база скандия

Все известные сейчас месторождения собственных минералов скандия имеют ограниченные его запасы (в Норвегии за 50 лет получено всего около 50 кг тортвейтитового концентрата) [6]. Другое месторождение тортвейтита находится вблизи Бефанамо на о. Мадагаскар. Оба месторождения – и в Норвегии, и на Мадагаскаре – приурочены к гранитным пегматитам и характеризуются небольшими масштабами.

Основными природными сырьевыми источниками скандия (как попутного компонента) являются скандийсодержащие руды следующих промышленно-генетических типов месторождений [6]: 1) магматические, 2) контактово-метасоматические, 3) грейзеновые, 4) гидротермальные, 5) выветривания (кора выветривания с ильменитом) и россыпные (россыпи ильменита, циркона, монацита), 6) осадочные (бокситы, фосфориты, бурые железняки, каменные и бурые угли, ураноносные песчаники), 7) метаморфогенные (ураноносные кварцитовидные конгломераты; ильменит-магнетитовые в габброамфиболитах) (табл. 4-7). Ориентировочные запасы скандия только в зарубежных странах оцениваются в 530-1860 тыс. т. Подавляющая часть запасов скандия приходится на бокситы, титановые руды и фосфориты, с которыми, судя по всему, связано будущее скандия. Содержание скандия в минералах и рудах обычно колеблется в пределах 0,001-0,02%. В редких случаях оно может достигать 0,*n*%. Тем не менее содержание этого элемента в рудах и концентратах уже на уровне

0,0*n*% следует считать значительным и заслуживающим самого пристального внимания [6]. Как правило, различные месторождения с точки зрения их скандиеносности имеют свои специфические особенности, что не позволяет дать единые кондиции на скандийсодержащие сырье. Так скандиеносность может заметно отличаться для руд разных месторождений, кондиции разрабатываются для каждого из них отдельно.

Таблица 4. Минерально-сырьевая база скандия (содержание Sc_2O_3 в %) [42] *

Геолого-промышленный тип месторождений и руд (источников)	Зарубежные страны	быв. СССР
Урановые руды и продукты их передела	0,05-2	?
Титаномагнетитовый (в коренных породах)	0,005-0,01	0,08
Вольфрамовый	0,05-1,0	0,0019
Оловянный	0,02-0,22	0,0015
Полиметаллический (цинковые руды)	0,014-0,02	–
Прибрежно-морские россыпи (рути-ильменитовые)	0,001-0,08	0,08
Карбонатитовый (апатит-ильменитовый)	–	0,006-0,008
Бокситовый	0,001-0,02	0,079
Прочие (фосфаты, глины, золы углей, шлаки и др.)	0,001-0,06	–

* Коэффициент перевода Sc_2O_3 в Sc равен 0,652.

Таблица 5. Характеристика скандийсодержащих месторождений (обобщение данных Л.Ф. Борисенко [22])

Тип месторождений	Sc_2O_3 в руде (минералах), %
Титаномагнетитовые в пироксенитах, перидотитах	0,007-0,13
Ильменитовые	0,007-0,015
Слюдисто-магнетит-флюоритовые с хризобериллом	0,005-0,02
Танталит-колумбитовые в кислых редкоземельных гранитах	≤0,003
Апатиты	0,005-0,01
Вольфрамитовые и касситеритовые	≤ 0,25 (вольфрамит) ≤ 0,13 (касситерит, берилл)
Никелевые руды кор выветривания	0,001-0,005
Бокситы	0,006-0,01
Бурые железняки	0,001-0,014
Циркониевые и ильменитовые (россыпи и др.)	≤ 0,12 (циркон)
Ураново-ванадиевые и медно-урановые	≤ ~ 0,05 (браннерит)
Фосфориты	0,001-0,03
Каменные и бурые угли	0,0002-0,0005
Глины (керамическое сырье)	0,001-0,005
Железо-марганцевые конкреции (океанические)	0,001-0,002
Руды массива Томтор [24]	0,0073-0,2124

В свое время в СССР скандий получали попутно при переработке ильменитовых руд (руды россыпей и кор выветривания; руды коренных месторождений) [6]. Как правило, ильменитовый концентрат содержит от 0,005 до 0,01% скандия. Именно такой уровень его содержания в концентрате следует считать оптимальным для производства скандиевой продукции из титанового сырья. Бокситы, фосфориты и урановые руды могут использоваться в качестве скандийсодержащего сырья, если концентрация скандия в них 0,005-0,01% (редко больше). Цирконовый концентрат должен содержать около 0,03-0,1% скандия. Однако конкретные месторождения Ti, Al, Zr, U и P и других элементов по скандиеносности имеют свои специфические особенности. Все это не позволяет дать единые кондиции на скандийсодержащее сырье, которые обычно разрабатываются для каждого из месторождений отдельно. Есть сведения, что в СССР скандий производили в г. Шевченко, который закрывал потребности атомной и оборонной промышленности страны в этом элементе [34].

Таблица 6. Ориентировочные запасы скандия в мире (без быв. СССР) [5, 6] *

Руды, минералы	Запасы, млн. т	Содержание скандия, г/т	Запасы скандия	
			тонны	относительные, %
Бокситы	21825	20-50	436500-1091250	81,75-058-74
Ильменит	604,8	40-80	24192-48384	4,53-2,61
Рутил	129	10-40	1290-5160	0,24-0,28
Циркон	34	30-100	1020-3400	0,19-0,18
Бадделеит	1	40-70	40-70	0,01
Фосфатные руды	70822	1-10	70822-708220	13,26-38,12
Вольфрамит (и шеелит)	1,9	10-200	19-380	0,02
Касситерит	9,4	10-100	94-940	0,02-0,05
Всего			533977-1857804	100

* Отсутствие урановых руд объясняется недостаточностью данных о их скандиеносности. Расчеты показывают, что запасы скандия в урановых рудах составляют до 16 тыс. т. В таблицу не включены ограниченные запасы тортвейтита Норвегии и Мадагаскара.

Таблица 7. Ориентировочное количество скандия в добытых рудах и концентратах (без быв. СССР) [6]

Руды, минералы	Годовой объем добычи, т	Содержание Sc, г/т	Годовая добыча Sc, т *
Бокситы	76100	20-50	1522-3805
Ильменит (концентрат)	4355	40-70	174,2-304,8
Рутил (концентрат)	380	10-40	3,8-155,2
Бадделеит (концентрат)	5	40-70	0,2-0,4
Фосфатные	109700	1-10	109,7-1097
Вольфрамит (концентрат)	43,6	10-200	0,4-8,7
Касситерит (концентрат)	256,7	10-100	2,6-25,7
Монацит (концентрат)	15,7	5-50	0,1-0,8
Всего			1830,3-5315,2

* В данном случае речь идет не о добыче в прямом значении этого слова, а об извлечении из недр скандия в составе указанных руд и концентратов, которые представляют собой перспективные источники этого металла.

Среди промышленно-генетических типов месторождений скандия превалирующие значение имеют экзогенные месторождения, которые насчитывают наибольшее количество типов [5]. В них заключены основные запасы скандия, которые могут представлять промышленный интерес (как в СНГ, так в странах дальнего зарубежья). Особый интерес представляют бокситы, фосфатное сырье и титановые руды (особенно россыпи). Л.Ф. Борисенко считает, что необходимо обратить внимание и на другие источники минерального сырья, которые в отношении скандиеносности изучены недостаточно [6]. К ним следует отнести целый ряд типов урановых месторождений: 1) битуминозные сланцы; 2) инфильтрационные, 3) гидротермальные жильного типа; 4) пегматит-аплитовые в гнейсах. Определенный интерес могут представлять бериллиеносные риолиты и никеленосные латеритные руды, некоторые сорта глин, а также месторождения цинка. В качестве потенциального источника скандия рассматриваются также пластовые воды нефтяных месторождений [43]. Например, в Татарстане ежегодно с нефтью извлекается более 120 млн. т попутных пластовых вод, уровни содержания скандия в которых находятся в пределах 110-350 мг/т, достигая в водах терригенного комплекса девона 1 г/т; для рентабельного производства скандия из рассолов его минимальные (кондиционные) уровни оцениваются в 400 мг/т. Опытные работы на Далматовском месторождении показали возможность попутного извлечения скандия из продуктивных растворов подземного выщелачивания [27]. Так, в ходе опытных работ было поднято на поверхность 357683 м^3 продуктив-

ных растворов, из которых получено 65 т коллективного уран-скандиевого концентрата, содержащего 135 кг скандия.

Считается, что в настоящее время в мире, включая Россию и страны СНГ, как в ближайшей, так и в более отдаленной перспективе особых проблем с сырьевым обеспечением скандиевого производства нет. По оценке [41], Россия вполне может быть эффективным экспортером скандия. Однако, к сожалению, в отечественной практике комплексной переработки, например, железорудного сырья и некоторых отходов, в которых в промышленных концентрациях присутствует скандий, все еще отсутствуют примеры его попутного извлечения [25, 51].

В настоящее время скандий получают главным образом попутно при переработке различного скандийсодержащего сырья [7, 23, 30, 49, 50, 52]. В качестве сырья используются отходы от гидрометаллургической переработки вольфрамитовых руд, производят также извлечение скандия при переработке урано-ториевых руд (в США на заводе в Чаттануга, шт. Теннеси), из оловянных шлаков (в Японии); в незначительной степени осуществляется вторичное производство из лазерных стержней, из отходов производства олова, алюминия, титана, ванадия, а также чугуна. В Австралии на предприятии «Радиум-Хилл» скандий извлекают из сбросовых растворов, в которых концентрации металла составляют 30 мг/л [43].

Производство и практическое использование скандия

Скандий и его соединения находят применение в различных отраслях промышленности и сферах человеческой деятельности [7, 21, 30, 44, 52, 71]. Соединения скандия используются при изготовлении некоторых кристаллофосфоров и люминофоров, в качестве катализаторов в химической промышленности, в химической технологии ядерного топлива, для производства синтетических волокон, пластмасс, для синтеза жидких углеводородов, в цветной металлургии. Одной из наиболее важных областей применения скандия является его использование для изготовления ферритов с малой индукцией для элементов памяти ЭВМ. Оксид скандия применяют для получения специальных стекол, глазурей, искусственных гранатов, эмиттеров для электровакуумных приборов, твердых электролитов, керамических изделий, в производстве ферритов с малой индукцией и др. Халькогениды скандия нашли применение в радиотехнике и радиоэлектронике как материалы для изготовления оксидных катодов, теристоров и т. п. Некоторые соединения скандия входят в состав смешанных катализаторов разложения хлористого водорода. Скандий – самый эффективный модификатор алюминия и его сплавов. Сплавы имеют очень высокую стойкость к радиационному излучению и могут служить в качестве первой стенки термоядерных реакторов. В последние годы скандий начинает использоваться при изготовлении металлокерамики, металлических клеев, покрытий, огнеупоров, катализаторов. Перспективно его применение в электронной технике, оптике, солнечной и водородной энергетике, при изготовлении химического оборудования и в других областях. За рубежом отмечают возможность применения скандия в качестве материала для ракето- и самолетостроения, астронавтики и т. д. Возможность такого использования скандия основана на его относительно небольшой плотности, близкой к плотности алюминия. Однако температура плавления скандия в 2,5 раза выше, чем у алюминия. Небольшое количество металлического скандия потребляется в производстве полупроводников, а также катализаторов. Добавки карбида скандия в карбид титана повышают твердость этого соединения до твердости алмаза.

Радиоактивный изотоп ^{46}Sc используется в нефтяной промышленности для разных целей. В частности, применяют катализаторы крекинга нефти, меченные изотопом ^{46}Sc. Его используют так-

же как радиоактивный индикатор (в гидротехнических и океанологических исследованиях, нейтронно-активационном анализе, медицине и др.) [50]. Например, ^{46}Sc в 1854-1955 гг. использовали для определения движения ила в устье Темзы [21]. Изучение движения ила и гальки в море с помощью изотопа скандия проводилось также в Нидерландах, Польше, Франции, Японии.

Точные сведения о добыче, производстве и потреблении скандия в доступной литературе отсутствуют (они, как правило, не публикуются). Основным производителем и потребителем этого металла, судя по всему, являются США. Так, в 1977-1978 гг. потребление скандиевых продуктов в США составляло около 15 кг в год (по содержанию металлического скандия) [6]. В 1985 г. потребление оксида скандия в США достигло почти 150 кг; в стране действовало 13 компаний, занимающихся куплей-продажей скандиевых продуктов. По данным [48], в 1988 г. производство оксида скандия составило: Китай – 50-60 кг, Франция – 100 кг, Норвегия – 120 кг, США – 500 кг, Япония – более 30 кг, Казахстан – более 700 кг, Украина – более 610 кг, Россия – более 958 кг. В начале 1990-х гг. объем потребления скандия в США не превышал 100 кг [41]. В США выпуск металлического скандия и его солей осуществляется главным образом из импортного скандийсодержащего сырья или из материалов, находящихся в запасах. К основным поставщикам обогащенных скандием продуктов в конце 1980-х – начале 1990-х гг. принадлежали Австралия, Великобритания, Канада, где они получались попутно в процессе уранового производства [6]. Попутное извлечение Sc_2O_3 было также налажено в Бразилии. В 2004 г. в США спрос на скандий несколько увеличился, однако первичный скандий в стране не добывался, а его количества, необходимые для удовлетворения спроса, поставлялись из отходов производств [47]. Скандий, используемый в США, преимущественно поставлялся из иностранных источников. Основными оставались Китай, Китай, Россия и Украина. Главное применение скандия – в алюминиевых сплавах для спортивного инвентаря, а также металлургические исследования, металлогалогенные лампы высокой мощности, аналитические стандарты, электроника и лазеры. В последние годы в странах СНГ в России добывалось 95% скандия, производилось 5%, в Казахстане 5% и 95% соответственно [41].

Следует отметить, что в свое время в СССР была разработана программа по созданию производства скандия и его лигатуры [25]. При этом предполагалось производить лигатуру (в 1990 г. – 250 т, в 1995 г. – 500 т, в 2000 г. – 1000 т) в основном на двух предприятиях: Прикаспийском ГМК (г. Шевченко, Казахстан) и Лермонтовском ГХРУ (г. Лермонтов, Ставропольский край) на базе переработки мангышлакских урано-редкоземельных фосфоритов. Производителями оксида скандия являлись также Усть-Каменогорский ГМК (Казахстан) и Березниковский ГМК (Пермская обл.), где производство этого металла было связано с переработкой ильменита и отходов его переработки (они имели небольшие объемы производства, исчисляемые до 100 кг/год оксида скандия). В СССР имелся опыт получения скандия при переработке ильменитового концентрата [46].

В общем случае скандий можно производить по нескольким технологическим схемам. Металл в виде оксидов извлекают попутно при гидро- и пирометаллургической переработке вольфрамовых, оловянных, титановых, урановых руд и бокситов [44]. Оксиды скандия хлорируют или фторируют при 700-800°C, получая соответственно хлориды ($ScCl_3$) и фториды (ScF_3) скандия. Известны следующие способы получения скандия из его соединений: электролитическое – из расплавленных галогенидных сред; металлотермическое – из хлорида или фторида; электролитическое – из расплава оксида скандия во фтороскандиате натрия. Металлический скандий выпускается в виде слитков, содержащих незначительное количество примесей Fe, Cu, Al, Ca, Mg, Y, Yb, Zr, Ti, Si. При извлечении скандия в процессе комплексной переработки различных видов сырья наибольшее распространение получили экстракционные методы [23]. В используемых технологических схемах получения

оксида скандия выделяются три основных этапа: 1) первичное концентрирование; 2) получение технического Sc_2O_3 (богатого скандиевого концентрата); 3) очистка с получение чистого Sc_2O_3 (больше 99%). Опыт получения чистого оксида скандия из различных видов сырья есть в России, Канаде, ЧССР, США, Канаде, Австралии, Франции, КНР.

Цены на скандиевую продукцию в 1985-1990 гг. составляли [30]: оксид (99,9%) – от 7 до 13 долл. за грамм, металлический скандий (99,9%) – от 173 до 248,2 долл. за грамм.

Токсичность и биологическая роль скандия

Биологическая роль скандия и его миграция по биологическим цепям изучены крайне слабо. Также слабо изучен обмен скандий в живых организмах. В настоящее время считается, что скандий, как и другие РЗЭ, не является металлом, абсолютно необходимым для жизни на Земле, ни тем более «металлом смерти» – сильно действующим ядом [15, 29, 71]. Так, судя по результатам исследований биологических функций РЗЭ, организмы могли бы использовать эти элементы как эссенциальные металлы, но этому, вероятно, помешала их малая распространенность в верхнем слое земной коры и в природных водах, поскольку редкоземельные элементы – ярко выраженные рассеянные элементы [15]. Интерес к РЗЭ в биологии связан главным образом с возможностью замены «металлов жизни» (в первую очередь кальция и магний) в живых организмах редкоземельными элементами, а также со способность их вступать в реакции с аминокислотами [71]. Известно, что растения сопротивляются аккумуляции лантаноидов, тем самым блокируя перенос лантаноидов к человеку, главным образом по пищевой цепи [29]. Согласно [58], содержание скандия в костной ткани человека составляет 1×10^{-7}%, в крови ~ 0,008 мг/л, ежедневный прием с пищей ~ 0,00005 мг.

Опыты с хлоридом скандия свидетельствуют о его определенном негативном воздействии на подопытных животных (наблюдалась острая и хроническая токсичность этого соединения) [10, 71]. Согласно [65], относительная токсичность катионов (при инъекции в виде раствора хлоридов) выгляди следующим образом (табл. 8).

Таблица 8. Относительная токсичность некоторых катионов [71]

Элемент	LD_{50} *	Относительная токсичность
Натрий	44,5	1
Алюминий	0,80	56
Иттрий	0,66	67
Скандий	0,62	72
Лантан	0,42	106
Кадмий	0,03	1349
Индий	0,022	1824
Ртуть	0,019	2283

* Смертельная доза вещества, вызывающая гибель 50% подопытных животных.

По данным [66], LD_{50} всей группы РЗЭ при поступлении в желудочно-кишечный тракт колеблется в пределах 315-585 мг/кг. Для острого воздействия РЗЭ характерны серьезные отсроченные проявления токсичности. Из редкоземельных элементов наименьшая острая токсичность свойственная группе иттербия. Редкоземельные элементы, располагающиеся выше и ниже него в периодической таблице, более токсичны. Наиболее токсичны нитраты и сульфаты редкоземельных элементов. Установлено, что при хроническом введении крысам нитрата скандия интенсивность тканевого дыхания резко падает, происходит снижение активности основного фермента пентозного цик-

ла – транскетолазы. Скорость гликоза в то же время не повышается. Результаты исследования сыворотки крови больных методом электрофореза показали, что ^{46}Sc связан в основном с β-глобулинами [28]. В опытах с интратрахеальным введением ^{46}Sc показано, что изотоп медленно всасывается из легких, в результате чего абсолютное количество его в основных органах депонирования – печени и скелете – вдвое ниже, чем после внутривенного введения. В легких откладывается около 20% введенного радионуклида, из них 8% выводятся в период полувыведения, равным 13 сут, а остальные 12% – с периодом полувыведение, равным 77 сут. Высказывалось предположение о канцерогенности скандия [58].

Тем не менее в настоящее время считается, что скандий – с гигиенической точки зрения – малотоксичен [58] и не представляет серьезной опасности для здоровья промышленных рабочих [10]. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для фторида скандия FSc (по фтору) в воздухе рабочей зоны: максимально разовая – 2,5 мг/м^3, среднесменная – 0,5 мг/м^3 (аэрозоль, класс опасности 3) [38]; ориентировочно безопасный уровень (ОБУВ) в воздухе рабочей зоны для оксида скандия ScO установлен в 4 мг/м^3 (аэрозоль, класс опасности 3) [33].

Скандий в техногенных процессах

Ежегодно из недр извлекается 6-10 тыс. т скандия, а потребляется по крайней мере в тысячу раз меньше [7]. До сих пор скандийсодержащие отходы уранового, глиноземного, титанового, вольфрамового и других производств практически не утилизируются. Считается, что для получения скандия наиболее перспективны золы каменных углей и битуминозных образований, шламы глиноземного производства, различные виды отходов обогащения и переработки железных, титановых, урановых, фосфатных руд, вольфрамовые кеки, цинковые огарки, твердые хлориды от переработки оловянного и циркониевого сырья. За рубежом основным сырьем для получения скандия являются отходы уранового производства, где он концентрируется в железосодержащих шламах (в концентрациях до 0,1-0,2%); кроме того, скандий извлекается из руд вольфрама, олова, редких земель, тория, в которых его содержание достигает десятых долей процента [5, 7]. Скандий в относительно повышенных концентрациях присутствует в сланцах и бокситах, особенно железистых, в битумах, фосфоритах, в некоторых рудах цветных металлов [4, 21] (табл. 9).

При гидрометаллургической переработке вольфрамитовых концентратов, основанной на спекании их с содой или выщелачивании концентрированным раствором соды в автоклаве, скандий практически полностью концентрируется (до 0,1-0,6% Sc_2O_3) в вольфрамитовых остатках (так называемых отбросных кеках), остающихся после выщелачивания Na_2WO_4 водой [22]. Содержание скандия в условно-отвальных кеках нередко может быть существенно ниже (0,006-0,009% Sc_2O_3). В процессе гидрометаллургической переработки вольфрамитов на ферровольфрам и касситеритовых концентратов при выплавке олова скандий концентрируется в отвальных шлаках (около 0,04% Sc).

В хлоридной технологии переработки титан- и цирконийсодержащего сырья – ильменита, шлаков глиноземного производства (содержащих порядка 0,003% Sc_2O_3) и шлаков после переработки полиметаллических руд (0,1% Sc_2O_3) скандий концентрируется в возгонах (0,04% Sc_2O_3) [22]. В титановом производстве при переработке сырья методом хлорирования в солевом расплаве скандий накапливается в отходах – отработанных расплавах (до 0,01-0,02% Sc). При производстве пигментного оксида титана из ильменитового концентрата по сернокислотному методу скандий концентрируется в сернокислом растворе после гидролитического выделения титана (концентрации скандия

достигают 0,018 г/л). Определенным вторичным источником скандия являются отходы переработки алюминиевых сплавов и лигатур [26].

Таблица 9. Содержание скандия в различных типах промышленных и потенциально промышленных сырьевых источников за рубежом [7]

Тип руд	Скандий, %
Урановые	0,0005-0,01
Отходы их переработки	0,05-0,2
Титаномагнетитовые	0,005-0,01
Вольфрамитовые	0,05-1,0
Касситеритовые	0,02-0,22
Цинковые	0,014-0,02
Цирконовые	0,001-0,08
Никельсодержащие латериты	0,001-0,005
Бокситы	0,001-0,02
Красный шлам переработки бокситов	до 0,02
Фосфориты	0,0001-0,03
Глины	0,001-0,005
Зола углей	0,0005-0,06
Шлаки доменных печей	0,008-0,06

Определенные количества скандия присутствуют в металлургических шлаках и шламах, а также (существенно меньше) в коксе и чугуне. Так, при плавке полиметаллических железистых руд скандий остается полностью в доменном шлаке (до 0,008-0,06% Sc_2O_3) [16, 22]. В ферритные отходах содержания Sc_2O_3 достигают 4,2-8,6%. По Л.Ф. Борисенко [6], распределение скандия в продуктах и отходах Качканарского ГОКа по обогащению титаномагнетитовых руд таково (в г/т): титаномагнетитовый концентрат – 24, агломерат – 23, окатыши – 19, ильменитовый концентрат – 100, хвосты – 120; запасы хвостов в шламохранилище составляют сотни млн. т. Значительные количества скандия накапливаются в шлаке доменной плавки (20 г/т), но особенно в мартеновском (до 198 г/т) и конвертерном (до 111 г/т). В отдельных пробах, взятых из отвалов ГОК «Ванадий», уровни скандия достигали 150 г/т [34]. Это определяет значимость отходов как вторичных источников скандия.

В алюминиевой промышленности при производстве (по способу Байера) глинозема из бокситов (содержащих 0,006-0,01% Sc_2O_3) образуются отходы, представляющие собой концентрированные суспензии, которые называют красными шламами, содержащими до 40 %) оксида железа [22, 25]. В ходе технологических процессов скандий практически полностью (более 95%) концентрируется в этих шламах (содержащих 0,014-0,017% Sc_2O_3). После их плавки на чугун и извлечения из глиноземистого шлака алюминия щелочным методом основное количество скандия (~70%) остается в белитовом шламе (0,019-0,024% Sc_2O_3) [22]. Обычно же красный шлам удаляется из глиноземного цеха за пределы территории завода в виде пульпы и складируется на специально оборудованной площадке (шламовом поле), где шлам намывается в виде длинных усеченных пирамид высотой до 20-26 м [25]. Непрерывное увеличение производства глинозема и вовлечение в переработку низкокачественных бокситов с повышенным выходом шламов ведет к росту объемов складируемых шламов. Обычно на 1 т глинозема приходится 1,5 т красного шлама [31]. Предполагается, что к 2010 г. количество красного шлама увеличится более чем в 2,5 раза от современного уровня [25]. Так, за 60 лет эксплуатации глиноземного цеха Уральского алюминиевого завода в трех шламохранилищах уже накоплено более 63 млн. т красных шламов. На Богословском алюминиевом заводе шламохранилища занимают площадь более 400 га, где накоплено более 40 млн. т красных шламов. В то же

время эти отходы представляют собой потенциальный источник многих ценных компонентов, поскольку Fe (до 40%), Al (до 16%), а также Ti, Zr, Nb, Ga и даже Au. Особый интерес представляют редкоземельные элементы – Sc и Y, содержания которых составляют соответственно 80-120 г/т и 300-400 г/т.

Обоснованно считается, что в России среди источников бедного скандиевого сырья отходы глиноземного производства особенно перспективны и экономически выгодны для извлечения скандия [25]. В частности, применение методов физического обогащения позволяет получать скандиевый концентрат с содержанием Sc_2O_3 до 360 г/т, а дополнительное использование классификации и химической активации повышает его содержание до 400 г/т, что на порядок превышает содержание скандия в концентрате, планируемого к переработке в Западной Австралии (проект осуществляет американская компания «*Ашуг Технолоджи*», планируемый масштаб выпуска оксида скандия составит 40 т/год). В настоящее время в России развиваются два основных подхода к решению проблемы переработки красного шлама: пирометаллургический и гидрометаллургический [25]. Первый способ, ориентированный главным образом на крупномасштабное извлечение железа с целью вовлечения его в черную металлургию и получения стройматериалов, весьма трудо- и энергоемок, требует больших капитальных затрат. Микрокомпоненты извлекаются из получаемого после доменной плавки шлака, который подвергается грануляции и измельчению. В МИСИС (г. Москва) на базе КЭ ВИМС (г. Наро-Фоминск) недавно была испытана комплексная нитратная схема переработки красных шламов, по которой предполагается получение 5%-ного скандиевого концентрата, азотных удобрений и железистого кека. Существенным недостатком данной технологии являются большие затраты азотной кислоты (в присутствии пероксида водорода).

Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург) совместно с уральским филиалом ВАМИ (г. Каменск-Уральский) разработали гидрохимический способ переработки красных шламов, имеющий ряд преимуществ по сравнению с другими известными методами [25]. Его особенность – предварительное обогащение красного шлама при помощи магнитной сепарации и механической активации, благодаря которым в 2,5 раза повышается содержание в нем скандия и иттрия (до 360 и 500 г/т соответственно). Благодаря обогащению шлама существенно повышается рентабельность его переработки. Далее по технологической схеме предусматриваются следующие переделы: сернокислотное вскрытие магнитного концентрата; последующее выщелачивание и гидролиз; экстракционное или ионообменное селективное концентрирование с осаждением из элюатов богатых концентратов и солей скандия и иттрия. Одновременно из шлама получают железо-оксидные пигменты, которые испытаны в качестве компонентов красок цветовой гаммы от черного до лимонно-желтого цвета; кислые алюможелезистые коагулянты, проверка их была проведена на станции нейтрализации стоков в г. Краснотурьинске и показала возможность в 1,5 раза интенсифицировать работу очистных сооружений и улучшить качество очистки сточных вод. Потребности в таком коагулянте для Свердловской области измеряются десятками тысяч тонн в год. Из технического оксида скандия (чистотой 98-99%) методом цементации, также разработанным в ИХТТ УрО РАН, получена алюмо-скандиевая лигатура, а из концентрата иттрия – высокочистый оксид иттрия для производства люминофоров. Отличительная особенность предложенной технологии заключается в ее «блочном» характере: выпуск товарной продукции можно организовать по схеме получения либо алюмокальциевых и железосодержащих концентратов, либо скандия или иттрия, либо совместного получения их в зависимости от конъюнктуры рынка. Это значительно сокращает объем инвестиций при организации промышленного производства. Выполненные исследования подтвердили экономическую целесообразность комплексной переработки бокситов и создания на алюминиевых заво-

дах Урала (Уральском и Богословском) опытно-промышленных установок по утилизации красных шламов производительностью 0,5 т оксида скандия, 3,5 т оксида иттрия, 500 т пигмента и до 2 тыс. т алюможелезистого коагулянта в год. Цеховая себестоимость оксида скандия составит 200 долл. за 1 кг, а двухпроцентной алюмоскандиевой лигатуры, произведенной по технологии ИХТТ УрО РАН, не превысит 24 долл. за 1 кг. Ожидаемые затраты на создание участка переработки красных шламов – 1 млн. долл. США; окупаемость – 1 год. Кроме того, организация участка позволит резко сократить объем отходов глиноземного производства и улучшить экологическую обстановку в регионе, а в будущем появиться возможность полного использования перерабатываемого сырья (бокситов СУБРа и Среднего Тимана).

В той или иной степени (очень незначительной по сравнению с другими металлами) скандий поступает в окружающую среду при сжигании ископаемого топлива (угля, углеводородов). Так, в углях быв. СССР концентрации скандия изменяются от 0,3 до 8 мг/кг (среднее 1,8 мг/кг), максимальные концентрации характерны для углей Челябинского угольного бассейна и месторождений Закавказья [19]. Повышенными концентрациями скандия отличаются угли Подмосковного угольного бассейна и южной части Кузбасса [31]. В различных типах и фракциях угольной пыли концентрации скандия составляют 1,0-6,3 мг/кг, в золе нефти 4 мг/кг [11]. В угольной золе концентрации скандия достигают 4 мг/кг [17]. Связь скандия с угольным веществом в ископаемых углях определяется их природой: в бурых углях его основные количества связаны с минеральными составляющими угольного вещества (фосфаты, силикаты), а в каменных углях он входит в состав органической части. При этом связь скандия с органической частью характеризуется высокой прочностью и осуществляется через фосфатные или пирофосфатные группы. В нефтях и их фракциях содержание скандия характеризуется значительной вариацией (до 3-4 порядков) [35].

В твердых частицах атмосферных выбросов Байкальского ЦБК уровни скандия составляли от 26 до 49 мг/кг (фон 17,5 мг/кг) [16]. Изучение распределения скандия в промышленной пыли, образующейся на различных предприятиях г. Саранска, показало, что его концентрации в ней незначительны и не превышают уровня в фоновых почвах [64, 73]. Например, в пылевых выбросах электроламповых заводов концентрации скандия составляли 7-8 мг/кг, в пыли приборостроительного завода и заводов по производству медоборудования – 6 мг/кг, в пыли других предприятий (полупроводниковых изделий, инструментального, механического, автосамосвалов, резинотехнических изделий, литейного, строительных материалов и др.) – 1-2 мг/кг (среднее содержание в фоновых почвах – 7 мг/кг). В шламах, образующих на предприятиях г. Саранска, концентрации этого металла были также невысоки и варьировались в пределах 1-2 мг/кг [62]. В осадках сточных вод г. Саранска уровни скандия находились в пределах 1-3 (среднее 2,6) мг/кг [60]. В ОСВ городов Московской области они изменялись от 0,5 до 6,9 мг/кг [2]. В гальваношламах некоторых промышленных предприятий г. Кургана концентрации скандия находились в пределах 1-20 мг/кг (при минимальном содержании в промышленном сырья в 10 мг/кг) [17].

В настоящее время скандий не относится к элементам, типичным для формирующихся в различных компонентах окружающей среды хозяйственно освоенных районов техногенных геохимических аномалий. Тем не менее наблюдалось его накопление в сельскохозяйственных растениях при использовании минеральных удобрений на дерново-подзолистых почвах Подмосковья [32]. В современных русловых отложениях (техногенных илах) малых рек Московской области, испытывающих воздействие сельскохозяйственных объектов (развитое земледелие и крупные животноводческие комплексы) и промышленных городов (Подольск, Домодедово, Видное и др.), отмечались концентрации скандия, превышающие местный фон в 1,5-3 раза [61]. Это свидетельствует о том,

что скандий в определенной мере вовлекается в техногенную миграцию, является индикатором техногенного воздействия и участвует в формировании техногенной нагрузки на окружающую среду.

Литература

1. *Ачкасов А.И.* Фоновая вариация микроэлементного состава природной растительности в местных типах геохимических ландшафтов Нечерноземной зоны // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1989, с. 26-34.

2. *Ачкасов А.И.* Геохимические особенности осадков сточных вод (на примере городов Московской области) // Прикладная геохимия. Вып. 6: Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 160-176.

3. *Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1976. – 248 с.

4. *Борисенко Л.Ф.* Скандий. Основные черты геохимии, минералогии, генетические типы месторождений. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 130 с.

5. *Борисенко Л.Ф.* Сырьевые ресурсы скандия // Изв. вузов. Геология и разведка, 1981, № 9, с. 51-56.

6. *Борисенко Л.Ф*. Скандий // Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам. – М.: Недра, 1989, с. 42-86.

7. *Борисенко Л.Ф., Поликашина Н.С.* Методические рекомендации по перспективной оценке различных типов скандийсодержащего сырья. – М.: ИМГРЭ, 1991. – 92 с.

8. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 595-571.

9. *Волох А.А*. Опыт контроля за загрязнением атмосферного воздуха металлами и летучими органическими соединениями на городских и фоновых территориях // Геохимические исследования городских агломераций. – М.: ИМГРЭ, 1998, с. 40-58.

10. Вредные вещества в промышленности. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.

11. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: Справ. изд. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.

12. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 1.: Геохимия редких элементов. – М.: Наука, 1964. – 687 с.

13. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т. 2.: Минералогия редких элементов. – М.: Наука, 1964. – 830 с.

14. *Гордеев В.В*. Речной сток в океан и черты его геохимии. – М.: Наука, 1983. – 160 с.

15. *Золин В.Ф., Корнеева Л.Г.* Редкометальный зонд в химии и биологии. – М.: Наука, 1980. – 350 с.

16. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: Кн. 5: Редкие *d*-элементы. – М.: Экология, 1997. – 576 с.

17. Инженерная защита окружающей среды. – М.: Изд-во АСВ, 2002. – 296 с.

18. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

19. *Клер В.Р., Ненахова В.Ф., Сапрыкин Ф.Я. и др.* Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. – М.: Наука, 1988. – 256 с.

20. *Коваль П.В., Зарубина О.В., Романов В.А., Гнилуша В.А.* Исследование представительности опробования почв для глобальной геохимической сети в ландшафтно-геологических условиях Приангарья // Прикладная геохимия. Вып. 7. Минералогия, геохимия и генетические типы месторождений. Кн. 2. Генетические типы месторождений. – М.: ИМГРЭ, с. 271-280.

21. *Коган Б.И., Названова В.А.* Скандий (экономический анализ). – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 304 с.

22. *Комиссарова Л.Н.* Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 512 с.

23. *Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А*. Скандий. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.

24. *Кравченко С.М.* Новые данные по геологии и генезису массива Томтор, крупнейшего в мире месторождения Sc-REE-Y-Nb // Прикладная геохимия. Вып. 7. Минералогия, геохимия и генетические типы месторождений. Кн. 2. Генетические типы месторождений. – М.: ИМГРЭ, с. 187-195.

25. Красные шламы // http://www.urm.ru/newsOne.php?docid=50120.

26. *Кудрявский Ю.П., Казанцев В.П., Трапезников Ю.Ф. и др.* Извлечение скандия из отходов переработки алюминиевых сплавов и лигатур // Цветная металлургия, 2002, № 3.

27. *Логвиненко И.А., Волков Н.И., Мачинская Л.А. и др.* О возможности попутного извлечения скандия и редкоземельных элементов из продуктивных растворов подземного выщелачивания на Далматовском месторождении // Подземное и кучное выщелачивание урана, золота и других металлов. Т. 1. Уран. – М.: Руда и металлы, 2005, с. 199-208.

28. *Москалев Ю.И.* Минеральный обмен. – М.: Медицина, 1985. – 288 с.

29. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 368 с.

30. Новое в развитии минерально-сырьевой базы редких металлов. Сырьевая база, производство и потребление редких металлов за рубежом. – М.: ИМГРЭ, 1991. – 257 с.

31. *Носович Н.* Богатые отходы // Журнал «Государственное управление ресурсами» // http://www.gosresurs.ru/jurnal/viewdoc/376.html.

32. *Онищенко Т.Л., Киселева Е.С., Горбунов А.В.* Биогеохимическая оценка воздействия минеральных удобрений // Биогеохимические методы при изучении окружающей среды. – М.: ИМГРЭ, 1989, с. 85-105.

33. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.687-98. Гигиенические нормативы. – М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России, 1998. – 46 с.

34. *Парфенов С.А*. // http://www.sciteclibrary.ru/rus/catalog/pages/7182.html.

35. *Пеньков В.Ф., Сынгаевский Е.Д., Кузнецов С.В.* Характер распределения редкоземельных элементов в органическом веществе и битумах нефтеносных и рудоносных пород // Прикладная геохимия. Вып. 3. Прогноз и поиски. – М.: ИМГРЭ, 2002, с. 472-483.

36. *Перельман А.И., Касимов Н.С*. Геохимия ландшафта. – М.: М.: Астрея-2000, 1999. – 768 с.

37. Популярная библиотека химических элементов. Кн. 1: Водород – палладий. – М.: Наука, 1983. – 575 с.

38. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН 2.2.5.686-98. Гигиенические нормативы. – М.: Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России, 1998. – 208 с.

39. *Пушкин С.Г., Михайлов В.А.* Компараторный нейтронно-активационный анализ. Изучение атмосферных аэрозолей. – Новосибирск: Наука, 1989. – 125 с.

40. *Ровинский Ф.Я., Петрухин В.А.* Фоновое содержание металлов в приземном слое атмосферы // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989.

41. *Роговой В.М.* Редкометальный комплекс России и стран СНГ (минерально-сырьевая база, производство, состояние рынка редких металлов). – М.: ВИЭМС, 2000. – 40 с.

42. *Роговой В.М., Егорова М.Г., Межуева Г.С. и др.* Минерально-сырьевая база редких элементов СНГ и зарубежных стран. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 46 с.

43. *Салимов М.* Пластовая вода нефтяных месторождений – как источник сырья // http://www.msalimov.narod.ru/Demp.htm.

44. Свойства элементов: Справ. изд. В 2-х кн. Кн. 1. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.

45. *Семенов Е.И.* Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантанидов и актинидов). – М.: ГЕОС, 2001. – 306 с.

46. *Семенов С.А., Резник А.М., Юрченко Л.Д.* Экстракционное извлечение скандия // Цветные металлы, 1983, № 12, с. 43-47.

47. Скандий в США и мире // http://www.giredmet.ru/obzoy/0600125-2.html.

48. Скандий // http://www.mcgp.ru/index.php.

49. *Сонгина О.А.* Редкие металлы. – М.: Металлургия, 1964. – 658 с.

50. Технология редких и рассеянных элементов. Т. 2. – М.: Высшая школа, 1969. – 640 с.

51. *Трегубенко В., Зубков Л., Матюшев Л.* Об извлечении рассеянных и цветных металлов из железорудного сырья и продуктов его переработки // Металлы Евразии, 2006, №4, с. 86-88.

52. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 4. – М.: Бол. Российская энциклопедия, 1995. – 639 с.

53. Химия океана. Т. 1: Химия вод океана. – М.: Наука, 1979. – 518 с.

54. *Хэскин Л.А., Фрей Ф.А., Шмитт Р.А., Смит Р.Х.* Распределение редких земель в литосфере и космосе: Пер. с англ. – М.: Мир, 1968. – 187 с.

55. *Шварцев С.Л.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.

56. *Штрюбель Г., Циммер З.* Минералогический словарь: Пер. с нем. – М.: Недра, 1987. – 494 с.

57. *Щербина В.В.* Особенности геохимии скандия и типы его месторождений. – М.: Госгеолтехиздат, 1960. – 58 с.

58. *Эмсли Дж.* Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

59. Энциклопедия неорганических материалов. Т. 2. – Киев: Гл. редакция Украинской Советской энциклопедии, 1977. – 813 с.

60. *Янин Е.П.* Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города (на примере Саранска). – М.: ИМГРЭ, 1996. – 41 с.

61. *Янин Е.П.* Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 52 с.

62. *Янин Е.П.* Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 100 с.

63. *Янин Е.П.* Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. – 89 с.

64. *Янин Е.П.* Промышленная пыль в городской среде (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2003. – 82 с.

65. *Bowen H.J.M.* Trace elements in biochemistry. – New York: Academic Press, 1966. – 241 p.

66. *Haley T.J.* Toxicity of rare earths // New Frontiers Rare Earth Sci. and Appl. Proc. Int. Conf., Beijing, Sept., 10-14, 1985. Vol. 1. – Beijing, 1985, p. 675-683.

67. *Ichihashi H., Morita H., Tatsukawa R.* Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils // Environ. Pollut., 1992, 76, № 2, p. 157-162.

68. *Kunzendorf H., Walter P., Stoffers P., Gwozdz R.* Rare and precious element geochemistry of sediments from the Lau basin // Geol. Jahr. D., 1990, № 12, p. 263-277.

69. *Maenhaut W., Zoller W.H.* Determination of the chemical composition of the South Pole aerosol by instrumental neutron activation analysis // J. Radional., Chem., 1977, v. 37. p. 637-650.

70. *Satake K., Nishikawa M.* Accumulation of scandium in the shoots of aquatic bryophytes in acid water // Hidrobiologia, 1990, 199, № 3, p. 173-177.

71. Scandium. Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy and Technology. – London; New York, San Francisco: Acad. Press, 1975. – 598 p.

72. *Yang L., Wang X., Sun H., Zhang H.* // Nanjihg daxue xuebao. Ziran kexue=J. Nanjing Univ. Natur. Sci. Ed., 1998, 34, № 6, p. 719-724.

73. *Yanin E.P.* Electrical engineering industry and the urban environment. – M.: Dialog-MGU Publ., 1998. – 37 p.