

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ СКАНДИЯ В ПРОФИЛЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

© 2021 г. В. А. Копейкин\*

Ухтинский государственный технический университет Россия,  
ул. Первомайская, 13, Ухта, 169300 Республика Коми, Россия

\*e-mail: vkopeikin@ugtu.net

Поступила в редакцию 15.05.2020 г.

После доработки 22.06.2020 г.

Принята к публикации 23.06.2020 г.

Представлены авторские и литературные данные по стандартной свободной энергии 31 иона и комплекса скандия в водном растворе. Методом физико-химического моделирования на ЭВМ по программе “Селектор” выполнен анализ поведения скандия в процессе выветривания филлитовидных сланцев. Содержание Sc в сланцах аналогично его среднему содержанию в земной коре и равно  $10^{-3}$  вес. %. Установлено, что в профиле выветривания скандий в растворе представлен практически только одним гидроксокомплексом –  $\text{Sc}(\text{OH})_3^0$ . Содержание растворенного скандия контролируется растворимостью его оксида –  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и фосфата –  $\text{ScPO}_4$  и меньше  $10^{-9}$  моль/л.

**Ключевые слова:** скандий, оксид скандия –  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , фосфат –  $\text{ScPO}_4$ ,  $\Delta G_{f(298)}^\circ$  Дж/моль,  $\text{Sc}(\text{OH})_{3(p-p)}^0$ , моделирование, ЭВМ, селектор, профиль выветривания

DOI: 10.31857/S0016752521030067

### ВВЕДЕНИЕ

Скандий (Sc) – (от латинского слова Scandia) Скандинавия, предсказан Д.И. Менделеевым в 1870 году как эка-бор. Открыл скандий в 1879 г. шведский химик Ларс Фредерик Нильсон.

Среднее содержание скандия в земной коре 10, в каменных метеоритах 6, в породах: ультраосновных – 5, основных – 24, средних – 2.5, кислых – 3 ppm. (Ярошевский, 2006). Содержание Sc в морской воде 0.04 мкг/л.

Основоположник геохимии России, Владимир Иванович Вернадский (1908) указал на эту необычную особенность скандия – большое содержание в земной коре и отсутствие самостоятельных скандиевых минералов. Он также указал на возможную концентрацию скандия во вторичных продуктах выветривания.

Среднее содержание скандия в бокситах (Броневой и др., 1983) 3 г/т. По сравнению с исходным субстратом в бокситах скандия больше – первые граммы на тонну. Для бокситов Среднего Тимана характерно повышенное содержание редкоземельных металлов, которые предположительно осаждаются на глинистой фракции (Лихачев, 1993).

Представлен одним стабильным изотопом  $^{45}\text{Sc}$ . Это мягкий, серебристо-белый металл с желтым оттенком. Радиус атома 160.6 пм. Типичный

ион –  $\text{Sc}^{3+}$  (радиус 83 пм). Отмечается совершенный изовалентный изоморфизм с другими лантаноидами, с иттрием, с  $\text{Zr}^{4+}$  (87 пм) и  $\text{Hf}^{4+}$  (84 пм); несовершенный изовалентный – с  $\text{Al}^{3+}$  (57 пм),  $\text{Fe}^{3+}$  (67 пм); несовершенный гетеровалентный – с  $\text{Mg}^{2+}$  (78 пм),  $\text{Fe}^{2+}$  (82 пм). Размеры ионов (пикометры) по Эмсли Дж., (1993).

Скандий один из самых дорогих металлов (стоимость 1 гр. чистого скандия сравнима с ценной платиноидов и золота). Причина – отсутствие его промышленных месторождений. Это очень рассеянный литофильный элемент, с большим трудом извлекаемый из пород. Добывается в основном из гранитных пегматитов, вольфрамитовых грейзенов. Получается при переработке бокситов и руд W, Sn, Ti, U, Zr. Главный минерал – тортейтит ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), довольно редок, но более сотни минералов содержат изоморфный скандий (от 0.001 до 0.4%) – вольфрамит, бифанамит, бацит, эвксенит, давидит, самарскит, ортит, циркон, касситерит.

Одной из первых работ, посвященных геохимии, минералогии и генетическим типам месторождений скандия, это работа Борисенко (1961). В ней отмечалось рассеяние скандия в земной коре и предсказаны возможные источники скандия, такие, как зола каменных углей, железистые бок-

**Таблица 1.** Значения  $pK_n^0$  диссоциации лигандов  $Sc^{3+}$  при 25°C и 1 бар

Лиганд/ $pK_n^0$	$\Delta G_{(298.15)}^{of}$ , Дж/моль	$pK_1^0$	$pK_2^0$	$pK_3^0$	$pK_4^0$
OH <sup>-</sup>	-157262	9.70	8.60	7.60	4.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-744459	4.35	2.82	0.59	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-586870	2.00	1.53	0.84	-
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-527983	10.1	5.49	-	-
Cl <sup>-</sup>	-131290	1.95	0.14	-0.56	-1.6
F <sup>-</sup>	-281751	7.03	6.04	4.14	2.86
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-43522	0.9	-0.87	-	-
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-522582	4.0	-	-	-

ситы, обогащенные костными остатками рыб осадочные породы.

При переработки каменных углей на жидкое топливо (бензин) можно извлекать скандий, поэтому следует ожидать увеличение его производства. Согласно принятой в РФ типизации химических элементов твёрдых топлив, скандий относится к ценным и потенциально ценным химическим элементам (Юдович, Кетрис, 2006).

Микродобавка оксида скандия в управляющие стержни атомных реакторов применяется в качестве весьма эффективного замедлителя нейтронов. Сегодня в РФ скандий над используется только в оборонной промышленности.

Для выяснения причин накопления скандия в бокситах, с помощью программного комплекса "Селектор" (Чудненко, 2010) было проведено физико-химическое моделирование поведения скандия в процессе выветривания.

На основании опубликованных данных об окислительно-восстановительных потенциалах соединений скандия в водном растворе и констант ступенчатой диссоциации с различными лигандами (табл. 1), автором вычислены значения стандартной энергии Гиббса –  $\Delta G_{(298.15)}^{of}$  Дж/моль для 31 иона и комплекса скандия (табл. 2). В качестве твердых минеральных фаз скандия рассматривались Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc(OH)<sub>3</sub>, ScPO<sub>4</sub>, ScPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Бромидные, иодидные, роданидные, цианидные и другие ионы скандия, отсутствующие в профиле выветривания, не учитывались.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Цель данной работы – выяснить, какие минералы и ионы скандия существуют в профиле выветривания. Моделирование проводилось при 25°C и 0.1 МПа.

Анализ поведения скандия в процессе выветривания проведен на основе литературных и авторских данных по величинам стандартной энергии Гиббса для 32 иона и комплекса скандия.

Свободная энергия иона  $\Delta G_{(298.15)}^{of} Sc_{(p-p)}^{3+} = -586597$  Дж/моль рекомендована (Shock, Helgeson, 1988). Это значение мы принимаем за основу дальнейших вычислений.

Величину стандартного электродного потенциала скандия в водных растворах (при 25°C, 0.1 МПа) получим из реакции



по уравнению

$$E^{\circ} = -\Delta_r G_R^{\circ} / nF, \quad (2)$$

где свободная энергия реакции  $\Delta G_{(298.15)}^{of} = 586597$  Дж/моль,  $n$  – число участвующих в реакции электронов – 3,  $F$  – число Фарадея, равное 96487 Дж/вольт × экв).  $E^{\circ} = -2.027$  Вольт.

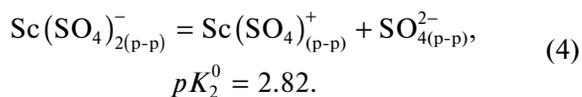
Лурье (1989), Крайнов и др., (2012, далее КРШ), рекомендуют константы  $pK_n^0$  ступенчатой диссоциации разных лигандов (сульфатов, оснований, карбонатов, гидрокарбонатов и других) для иона скандия ( $Sc^{3+}$ ) в водном растворе (табл. 1). Эти константы весьма близки к экспериментальным, например для сульфатов  $Sc^{3+}$   $pK_1^0$  рекомендуемое равно 4.35, а экспериментальное 4.40;  $pK_2^0$  рекомендуемое 2.82, а экспериментальное 1.97 (Smith, Martell, 1978; Turner et al., 1981).

Диссоциация сульфата скандия по первой ступени протекает по реакции:



Отсюда для  $Sc(SO_4)_{(p-p)}^+$  получаем значение  $\Delta G_{(298.15)}^{of} = -1355881$  Дж/моль.

Диссоциация сульфата скандия по второй ступени:

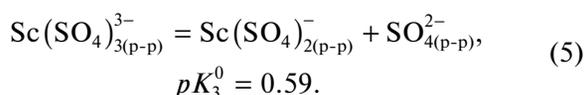


Значение свободной энергии  $\Delta G_{(298.15)}^{of}$  иона  $Sc(SO_4)_{2(p-p)}^- = -2116434$  Дж/моль.

**Таблица 2.** Значения стандартной свободной энергии Гиббса  $\Delta G_{(298.15)}^{of}$  Дж/моль для соединений скандия

Ион, соединение	$\Delta G_{(298.15)}^{of}$ , Дж/моль	Ион, соединение	$\Delta G_{(298.15)}^{of}$ , Дж/моль	Ион, соединение	$\Delta G_{(298.15)}^{of}$ , Дж/моль
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-237141	ScOH <sub>(p-p)</sub> <sup>2+</sup>	-799217	ScC <sub>2</sub> O <sub>4(p-p)</sub> <sup>+</sup>	-1301851
Sc <sub>(p-p)</sub> <sup>3+</sup>	-586597	Sc(OH) <sub>2(p-p)</sub> <sup>+</sup>	-1005559	Sc(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-2003508
ScSO <sub>4(p-p)</sub> <sup>+</sup>	-1355881	Sc(OH) <sub>3(p-p)</sub> <sup>0</sup>	-1206194	Sc(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3(p-p)</sub> <sup>3-</sup>	-2685500
Sc(SO <sub>4</sub> ) <sub>2(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-2116434	Sc(OH) <sub>4(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-1391420	Sc(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4(p-p)</sub> <sup>5-</sup>	-3351174
Sc(SO <sub>4</sub> ) <sub>3(p-p)</sub> <sup>3-</sup>	-2864260	Sc(OH) <sub>5(p-p)</sub> <sup>2-</sup>	-1577788	OH <sub>(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-157262
ScS <sub>2</sub> O <sub>3(p-p)</sub> <sup>+</sup>	-1132011	Sc(OH) <sub>6(p-p)</sub> <sup>3-</sup>	-1771004	CO <sub>3(p-p)</sub> <sup>2-</sup>	-527983
ScCl <sub>(p-p)</sub> <sup>2+</sup>	-729016	ScCO <sub>3(p-p)</sub> <sup>+</sup>	-1172221	HCO <sub>3(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-586870
ScCl <sub>2(p-p)</sub> <sup>+</sup>	-865728	Sc(CO <sub>3</sub> ) <sub>2(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-1731535	SO <sub>4(p-p)</sub> <sup>2-</sup>	-744459
ScCl <sub>3(p-p)</sub> <sup>0</sup>	-993822	ScHCO <sub>3(p-p)</sub> <sup>2+</sup>	-1184881	H <sub>2</sub> PO <sub>4(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-1289885
ScCl <sub>4(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-1115981	Sc(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2(p-p)</sub> <sup>+</sup>	-1780483	HPO <sub>4(p-p)</sub> <sup>2-</sup>	-1286161
Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3(p-p)</sub> <sup>2+</sup>	-635255	Sc(HCO <sub>3</sub> ) <sub>3(p-p)</sub> <sup>0</sup>	-2372147	C <sub>2</sub> O <sub>4(p-p)</sub> <sup>2-</sup>	-668879
Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>2(p-p)</sub> <sup>+</sup>	-672812	ScF <sub>(p-p)</sub> <sup>2+</sup>	-908468	NO <sub>3(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-43522
Sc(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-1738243	ScF <sub>2(p-p)</sub> <sup>+</sup>	-1224689	F <sub>(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-281751
Sc(HPO <sub>4</sub> ) <sub>(p-p)</sub> <sup>+</sup>	-1730712	ScF <sub>3(p-p)</sub> <sup>0</sup>	-1530067	Cl <sub>(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-131290
Sc <sub>2</sub> O <sub>3 кр.</sub>	-1818927	ScF <sub>4(p-p)</sub> <sup>-</sup>	-1828140	ScPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O ster-retit (кольбекит)	-2194026
Sc(OH) <sub>3 кр.</sub>	-1242648	ScPO <sub>4 кр.</sub>	-1753096	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>кр.</sub> апатит-CO <sub>3</sub>	-12959748

Диссоциация сульфатов скандия по третьей ступени:



Величина свободной энергии  $\Delta G_{(298.15)}^{of}$  иона Sc(SO<sub>4</sub>)<sub>3(p-p)</sub><sup>3-</sup> = -2864260 Дж/моль.

По данным Комиссаровой (2001) для реакции



значение  $pK_1^0$  диссоциации иона ScS<sub>2</sub>O<sub>3(p-p)</sub><sup>+</sup> равно 4.

Свободная энергия  $\Delta G_{(298.15)}^{of}$  ScS<sub>2</sub>O<sub>3(p-p)</sub><sup>+</sup> = -1132011 Дж/моль.

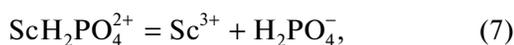
Карапетьянц (1965) и Киреев (1970) предложили методы сравнительного расчета физико-химических свойств химических веществ. В основу расчетов положено предположение о равномерном изменении этих свойств. Поэтому следует

ожидать, что изменение констант ступенчатой диссоциации скандия для фтора и хлора должны иметь сходство. Уравнение аппроксимации для фторидов скандия (табл. 1)  $Y = -1.441X + 8.62$ , достоверность аппроксимации  $R^2 = 0.9865$ . Для хлоридов скандия (КРШ, 2012) уравнение аппроксимации  $Y = -0.907X + 2.195$ , достоверность аппроксимации  $R^2 = 0.8959$ . Обращает на себя внимание превышение значения константы  $pK_2 = 0.95$  над первой константой ( $pK_1 = 0.92$ ), тогда как величина  $pK_2$  не должна её превышать. Если не учитывать это значение  $pK_2 = 0.95$ , то уравнение аппроксимации для хлоридов скандия  $Y = -1.278X + 3.575$ , достоверность аппроксимации  $R^2 = 0.941$ . Поэтому мы приняли значение  $pK_1 = 1.95$  по рекомендации Лурье (1989), а остальные – по КРШ (2012). С учетом этой поправки уравнение аппроксимации для хлоридов скандия  $Y = -1.216X + 3.225$ , достоверность аппроксимации  $R^2 = 0.9935$ , тогда значение  $pK_2$  равно 0.14.

В справочнике “Термические константы веществ” (ТКВ) приведены значения свободной энергии ионов фосфатов скандия и фосфорной кислоты:  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{Sc}^{3+}_{(\text{p-p})} = -583877$  Дж/моль,  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{ScH}_2\text{PO}_4^{2+}_{(\text{p-p})} = -1735523$  Дж/моль,  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{ScHPO}_4^+_{(\text{p-p})} = -1727992$  Дж/моль,  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{H}_2\text{PO}_4^-_{(\text{p-p})} = -1289885$  Дж/моль,  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{HPO}_4^{2-}_{(\text{p-p})} = -1286161$  Дж/моль.

Shock, Helgeson (1988), КРШ (2012) рекомендуют для ионов фосфорной кислоты величину свободной энергии  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{H}_2\text{PO}_4^-_{(\text{p-p})} = -1130266$  Дж/моль и  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{HPO}_4^{2-}_{(\text{p-p})} = -1089136$  Дж/моль.

Диссоциация фосфатов скандия протекает согласно реакциям (7) и (8):



$\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$  реакции (7) равна  $-138239$  Дж/моль, реакции (8)  $-142046$  Дж/моль.

Согласно принятым нами за основу данным (Shock, Helgeson (1988), КРШ (2012),  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{ScH}_2\text{PO}_4^{2+}_{(\text{p-p})} = -1738243$  Дж/моль и  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{ScHPO}_4^+_{(\text{p-p})} = -1730712$  Дж/моль.

Свободная энергия  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{(\text{p-p})}^{2-} = -33179$  Дж/моль (ТКВ), включает в себя свободную энергию иона  $\text{NO}_3^-_{(\text{p-p})}$ , равную  $-111420$  Дж/моль (Наумов и др., 1971). Однако Карпов и др. (1996) считают эту величину ошибочной и рекомендуют значение  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{NO}_3^-_{(\text{p-p})} = -43522$  Дж/моль и  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{HNO}_3^0_{(\text{p-p})} = -35363$  Дж/моль. С учетом этой поправки нами приняты величины  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$  для  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{(\text{p-p})}^{2+} = 635255$  Дж/моль и для  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_{2(\text{p-p})}^+ = -673812$  Дж/моль.

Значения констант ступенчатой диссоциации оснований скандия взяты по КРШ (2012) ( $pK_1^0 = 9.70$ ,  $pK_2^0 = 8.60$ ,  $pK_3^0 = 7.60$ ), а для других реакций ( $pK_4^0 = 4.9$ ,  $pK_5^0 = 5.1$  и  $pK_6^0 = 6.3$ ) по данным Иванова–Эмин и др. (1970).

Используя принятые нами значения  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$  для  $\text{Sc}^{3+}_{(\text{p-p})} = -586597$  Дж/моль и  $\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}} \text{OH}^-_{(\text{p-p})} = -157262$  Дж/моль, получаем следующие значения

$\Delta G_{(298.15)}^{\text{of}}$  для  $\text{Sc}(\text{OH})_{(\text{p-p})}^{2+} = -799227$  Дж/моль, для  $\text{Sc}(\text{OH})_{2(\text{p-p})}^+ = -1005578$  Дж/моль, для  $\text{Sc}(\text{OH})_{3(\text{p-p})}^0 = -12062221$  Дж/моль, для  $\text{Sc}(\text{OH})_{4(\text{p-p})}^- = -1391430$  Дж/моль, для  $\text{Sc}(\text{OH})_{5(\text{p-p})}^{2-} = -1577788$  Дж/моль и  $-1771004$  Дж/моль для  $\text{Sc}(\text{OH})_{6(\text{p-p})}^{3-}$ .

Подобным образом вычислены величины свободных энергий карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов и фторидов скандия (табл. 2). Свободная энергия твердых фаз скандия –  $\text{Sc}_2\text{O}_{3\text{кр}}$ ,  $\text{Sc}(\text{OH})_{3\text{кр}}$ ,  $\text{ScPO}_{4\text{кр}}$  и  $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  взята по данным ТКВ.

Минеральный состав (вес. %): использованных при моделировании филлитовидных сланцев представлен мусковитом (49.4); хлоритом (18); каолинитом (5); биотитом (6); альбитом (1); кварцем (8.1); магнетитом (2.5); гематитом (2.5); пиритом (2); кальцитом (2); ильменитом (1); флюоритом (0.5); ангидритом (1); апатитами – пять разновидностей (Каржавин, 1981) по 0.2%. Всего  $\Sigma = 100\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

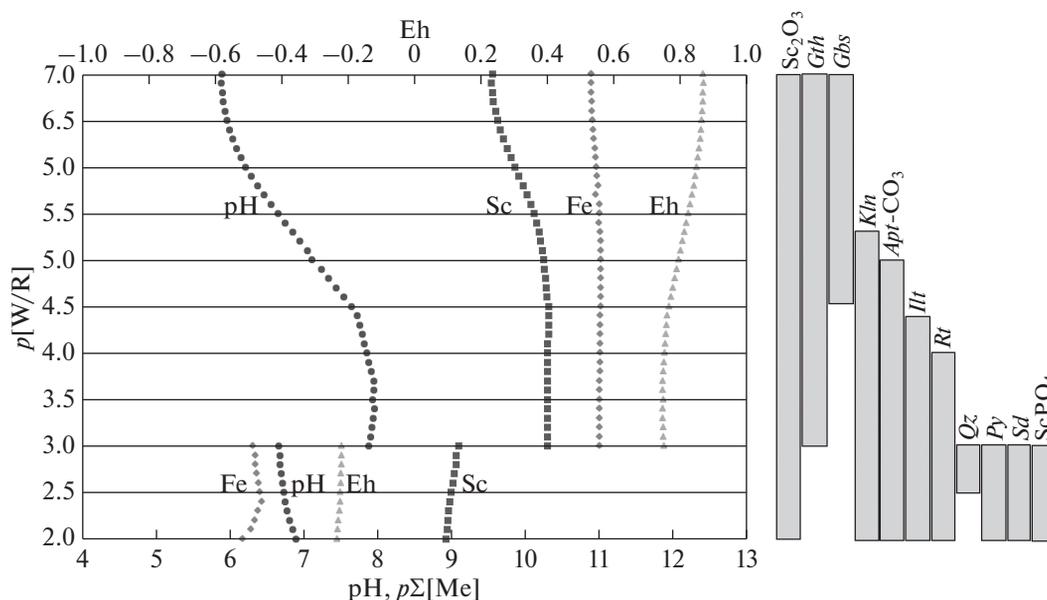
Выветривания протекает единообразно по любым породам. Это латеритный процесс в условиях жаркого влажного климата.

Смена окислительных условий на восстановительные нами проводилась за счет титрования кислорода атмосферы органическим веществом породы за счет изменения соотношения вода (water) : порода (rock) –  $[\text{W/R}] = 1000 : 1$  ( $p[\text{W/R}] = 3$ ) (Копейкин, 2017, 2018, 2020).

Моделировалось взаимодействие 1 кг воды (55.51 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ) с различным количеством филлитовидных сланцев (далее породы). При взаимодействии минимального количества породы ( $10^{-7} - 10^{-6}$  моль) с водой (верхней части профиля выветривания, Борисов, Шваров, 1992), все растворимые продукты переходят в раствор и вымываются, а остаются только не растворимые ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , гетит и гиббсит). Это зона боксита, существующая вниз по разрезу до соотношения  $\text{W/R} = 4.55$  (рис. 1).

Далее в разрезе образуются каолинит, соотношение содержаний  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшается и выходит за пределы бокситового модуля. Здесь гиббсита уже нет и до границы смены окислительных условий на восстановительные наблюдаются парагенезис  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , гетит и каолинит.

Визуально окислительная зона представлена сменой красно-рыжей окраски породы трёхвалентным железом, поскольку в восстановитель-



**Рис. 1.** Поведение скандия в профиле выветривания филлитовидных сланцев. R – порода, W – вода. Gbs – гиббсит, Gth – гетит, Kln – каолинит, Ill – иллит, Py – пирит, Sd – сидерит, Qz – кварц, Apl – апатит (сокращенные названия минералов даны по рекомендации Whitney D., Evans B. W. (2010)).

ных условиях железо двухвалентно и входит в состав новообразованных глин (алюмосиликатов).

При израсходовании на процессы окисления растворенного в атмосферных осадках атмосферного кислорода в профиле выветривания создается восстановительная среда. Здесь проходит граница геохимического барьера смены Eh и pH.

В восстановительных условиях профиля выветривания минеральный парагенезис представлен пиритом, сидеритом, доломитом, кварцем, карбонат-апатитом, каолинитом, иллитами. Здесь образуются фосфат скандия, ScPO<sub>4</sub>, и Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Общее содержание скандия в растворе меньше 10<sup>-9</sup> мол/л.

Причиной необычной геохимии скандия – его высокое содержание в земной коре и отсутствие самостоятельных скандиевых минералов (Вернадский, 1908), может быть очень малая растворимость Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – по всему разрезу профиля выветривания меньше 10<sup>-9</sup> мол/л (преобладает ион Sc(OH)<sub>3</sub><sup>0</sup>), а также большое количество образующегося при выветривании гетита. HFeO<sub>2</sub> – гетит является главной составной частью лимонита (гидрогетит) HFeO<sub>2</sub> · aq (Бетехтин, 2007). Все, богатые водой разновидности гетита, являющиеся гидрогелями, содержащими различное количество адсорбированной воды и хорошими сорбентами. Лимонит является гидратированной разновидностью гетита.

В зоне отрицательных значений Eh (восстановительная обстановка), скандий сразу совместно с ионом Fe<sup>2+</sup> (радиус 82 пм) за счет изоморфизма включается в кристаллическую решетку минера-

лов железа, главным образом в новообразованные при выветривании алюмосиликаты железа и фосфаты.

### ВЫВОДЫ

Таким образом с помощью физико-химического моделирования удалось подтвердить предположение В.И. Вернадского (1908) о возможности концентрирования скандия во вторичных продуктах выветривания и установить физико-химические причины этого процесса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бетехтин А.Г. (2007) *Курс минералогии: учебное пособие*. М.: КДУ, 736 с.

Борисенко Д.Ф. (1961) *Скандий. Основные черты геохимии, минералогии, генетические типы месторождений*. М.: Изд. АН СССР, 130 с.

Борисов М.В., Шваров Ю.В. (1992) *Термодинамика геохимических процессов. Учебное пособие*. М.: МГУ, 211 с.

Бронева В.А., Зильберминц А.В., Липин В.М., Теняков В.А. (1983) Средние коэффициенты концентрации химических элементов в бокситах. *ДАН*. **270**(5), 1167-1170.

Вернадский В.И. (1908) К вопросу о распределении скандия. *Известия Императорской Академии Наук*. 6 серия, том 2. № 17, 1273-1275.

Иванов-Эмин Б.Н., Егоров Л.М., Романюк В.И., Сифорова Е.Н (1970) Константы образования анионных гидроксокомплексов некоторых элементов III группы периодической системы. *Журн. неорганической химии*. **15**(5), 1224-1228.

- Карапетьянц М.Х. (1965) *Методы сравнительного расчета физико-химических свойств*. М.: Наука, 404 с.
- Каржавин В. К. (1981) Термодинамические величины некоторых фосфатов кальция группы апатита. *Журн. физической химии*, т. LV(8). 1933-1936.
- Карпов И.К. (1981) *Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии*. Новосибирск: Наука, 248 с.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Кашик С.А. (1996) Определение стандартного изобарно-изотермического потенциала образования нитрат-иона по физико-химической модели озера Байкал. *ДАН*. **346**(3), 383-386.
- Киреев В.А. (1970) *Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций*. М.: Химия, 520 с.
- Комиссарова Л.Н. (2001) *Неорганическая и аналитическая химия скандия*. М.: Эдиториал УРСС, 512 с.
- Копейкин В.А. (2017) Физико-химическая модель поведения олова в профиле выветривания. *Геохимия*. (4), 368-371.
- Kopeikin V.A. (2017) Physicochemical Model of Tin Behavior in Weathering Profiles. *Geochem. Int.* **55**(4), 389-392.
- Копейкин В.А. (2018) Физико-химическая модель поведения титана в профиле выветривания. *Сыктывкар: Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. (10), 35-38.
- Копейкин В.А. (2020) Физико-химическая модель поведения серебра в профиле выветривания. *Геохимия*. **65**(6), 618-625.
- Kopeikin V.A. (2020) Physicochemical Model of Silver Behavior in Weathering Profiles. *Geochem. Int.* **58**(6), 746-752.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. (2012) Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 672 с.
- Лихачев В.В. (1993) *Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана. Сыктывкар. Коми НЦ УрО РАН*. 224 с.
- Лурье Ю.Ю. (1989) *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 448 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М.: Атомиздат, 240 с.
- Термические константы веществ. (1965–1979) Справочник. Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Вып. 1–10.
- Чудненко К.В. (2010) *Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения*. Новосибирск: ГЕО, 287 с.
- Эмсли Дж. (1993) *Элементы. Пер. с англ.* М.: Мир, 256 с.
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2006) *Ценные элементы-примеси в углях*. Екатеринбург: УрО РАН, 538 с.
- Ярошевский А.А. (2006) Распространённость химических элементов в земной коре. *Геохимия*. (1), 54-62.
- Yaroshevsky A.A. (2006) Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crust. *Geochem. Int.* **44**(1), 48-55.
- Shock E.L., Helgeson H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species in high pressures and temperatures. Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **52** (2), 2009-2036.
- Smith R.H., Martell A.E. (1977) *Critical stability constants*. **4**. N.Y.–L.: Plenum Press. 156 p.
- Turner D.R., Whitefield M., Dickson A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **45**(6), 855-881.
- Whitney D., Evans B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Mineral.*, **95**, 185-187.