

## Extraction of germanium from lead-zinc production waste by chemical and microbiological methods

Iryna A. BLAYDA<sup>1\*</sup>, Tetyana V. VASYLYEVA<sup>1</sup>, Larysa I. SLYUSARENKO<sup>1</sup>, Valentyna F. KHYTRYCH<sup>1</sup>, Iryna M. BARBA<sup>1</sup>, Nataliya Yu. VASYLYEVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Biotechnological Educational Scientific Centre, Odessa I.I. Mechnikov National University,  
Dvoryanska St. 2, 65082 Odessa, Ukraine

\* Corresponding author. Tel.: +380-48-2635161; +380-50-3923529; e-mail: iblayda@ukr.net

Received February 28, 2011; accepted December 28, 2011; available on-line August 17, 2012

The results of extraction of germanium from lead-zinc production waste by direct acid leaching and microbiological leaching by thiobacteria, using raw or previously annealed material, are compared. It was found that the phase composition of the initial material influences the yield of germanium leaching during the chemical treatment, e.g. the existence of germanium as isomorphous admixtures in phases that are difficult to be opened. The use of thiobacteria for germanium leaching allows transferring 80-100% of the metal and accompanying components into solution in 1-2 days, independently of the phase composition of the raw material. The role of microorganisms present in the initial germanium-containing material in the processes of the so-called chemical leaching of metals has been studied. The bacterial-chemical nature of hydrometallurgical processes was determined for the application in non-aggressive pH-range media as leaching solutions.

Germanium / Leaching / Annealing / Redistillation / Thiobacteria / Strains

## Вилучення германію з відходів свинцево-цинкового виробництва хімічними і мікробіологічними методами

Ірина А. БЛАЙДА<sup>1\*</sup>, Тетяна В. ВАСИЛЬЄВА<sup>1</sup>, Лариса І. СЛЮСАРЕНКО<sup>1</sup>, Валентина Ф. ХИТРИЧ<sup>1</sup>, Ірина М. БАРБА<sup>1</sup>, Наталія Ю. ВАСИЛЬЄВА<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Біотехнологічний науково-навчальний центр, Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
вул. Дворянська 2, 65082 м. Одеса, Україна

\* Контактна особа. Тел.: +380-48-2635161; +380-50-3923529; e-mail: iblayda@ukr.net

Приведено порівняльні результати вилучення германію з відходів свинцево-цинкового виробництва методами прямого кислотного вилуджування необробленого і попередньо випаленого вихідного продукту, а також мікробіологічного вилуджування тїоновими бактеріями. Встановлено, що на ступінь вилучення германію при хімічній обробці впливає фазовий склад вихідної сировини – належність германію до фаз, що важко розкриваються, як ізоморфної мікродомішки. Використання тїонових бактерій для біовилуджування германію незалежно від фазового складу сировини дозволяє переводити до розчину 88-100% металу і супутніх компонентів впродовж 1-2 діб. Вивчено роль мікроорганізмів, які присутні у вихідній германійвмісній сировині, в процесах так званого хімічного вилуджування металів з неї. Встановлено бактерійно-хімічну природу гідрометалургійних процесів, в яких у якості вилуджуваних розчинів використовують неагресивні середовища рН-області.

Германій / Вилуджування / Випалювання / Вторинна перегонка / Тїонові бактерії / Штами

## Вступ

Геохімічна особливість поширеності у природі германію як типового розсіяного елементу – приналежність до силікатних і сульфідних мінералів у вигляді домішки, яка ізоморфно заміщує кремній [1,2]. Власні германієві мінерали зустрічаються вкрай рідко і здебільшого у вигляді мікровкрапель до основних фаз руди. В результаті переробки такої сировини з отриманням цільового товарного продукту германій через свої хімічні властивості частково перерозподіляється по проміжних продуктах, частково накопичується в пилах (возгонах) і хвостах збагачення. З одного боку, за даними вивчення кон'юнктури світового ринку [3] германій належить до металів з активним зростанням споживання (1-4% на рік) і, відповідно, вимагає розширення сировинних джерел для його виробництва. З іншого боку, відходи, відвали, вторинна сировина – бідні нерентабельні з точки зору супутніх рідкісних металів продукти. Вилучення з них цінних мікроскладових традиційними хімічними методами ускладнюється багатокомпонентністю, наявністю великої кількості макродомішок і баластних речовин, які потребують використання дорогих, часто агресивних, екологічно небезпечних реагентів. Застосування мікроорганізмів у біогеотехнологіях переробки мінеральної сировини природного і техногенного походження є одним з найбільш пріоритетних напрямків, оскільки всі процеси можуть проходити за низьких температур, без підвищення тиску, без токсичних та отруйних речовин і не забруднюючи навколишнє середовище. За останні десятиліття використання біовилуговування для вилучення рідкісних та дорогоцінних металів стало головною інтересом видобувних компаній у всьому світі [4-6]. Мета цієї роботи – вивчення, аналіз і порівняння можливості вилучення германію та супутніх цінних компонентів з промислових відходів свинцево-цинкового виробництва традиційними хімічними методами і методом мікробіологічного вилуговування тіоновими бактеріями.

## Методика експерименту

Кількісний аналіз усіх твердих субстратів здійснювали спектральним методом на приладі “Спектрограф СТЕ-1”. Хімічний аналіз розчинів на вміст металів проводили із застосуванням методу спектроскопії атомної абсорбції на приладах ААС-1 і С-115ПК Selmi [7]; германій визначали екстракційно-фотометричним методом на приладі КФК-2 у вигляді германомолібденової кислоти із попереднім екстракційним відділенням домішок чотирихлористим вуглецем [8]; рентгенограми записували на дифрактометрі

УРС-50 ІМ на випромінюванні  $\text{Cu } K_{\alpha}$ , 35 кВ, 8 мА. Для максимального вилучення германію відгоном  $\text{GeCl}_4$  обробку продуктів проводили концентрованою соляною кислотою протягом 1,5 год при  $125^{\circ}\text{C}$  і співвідношенні твердої і рідкої фаз  $T:P = 1:4$ . Колба для вилуговування була обладнана прямим холодильником для конденсації і уловлювання відігнаного тетрахлориду германію водою. В усіх дослідженнях при розкладанні на 100 г продукту додавали 25 г концентрованої сірчаної кислоти для підтримки оптимальної кислотності розчину і зниження витрати соляної кислоти. При роботі з біовилуговування використовували штами тіонових бактерій, що зберігаються в колекції кафедри мікробіології і вірусології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Типовий *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 23270 і колекційний *Acidithiobacillus thiooxidans* ВКМ 33 штами отримані з Інституту мікробіології РАН; *Acidithiobacillus speciens* Pb-Zn був ізольований з вихідного германійвмісного продукту. Культивування штамів та дослідження умов вилуговування металів проводили на середовищі Летена ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 5,0 г;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – 0,1 г;  $\text{MgSO}_4$  – 0,5 г;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 0,15 г;  $\text{KCl}$  – 0,05 г;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – 0,01 г; дистильована вода – до 1,0  $\text{дм}^3$ ); рН середовища доводили до значення 2,0 додаванням сірчаної кислоти. Бактеріальне вилуговування проводили в колбах об'ємом 0,5  $\text{дм}^3$ , на 2/3 заповнених середовищем Летена, вмістом твердої фази 1,0% (ваг.), при температурі  $30 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  і перемішуванні (150 об/хв). Посівним матеріалом слугували культури тіонових бактерій в експоненційній фазі росту. Інокулят вносили з розрахунку 10% (об.) від кількості середовища. Контролем слугувало середовище з германійвмісним продуктом без мікроорганізмів. Висновки щодо активності штамів робили за зниженням концентрації тіосульфату у розчинах, появи проміжних продуктів його окиснення, а також – германію та інших макроелементів (цинку, свинцю, заліза, кальцію) [9].

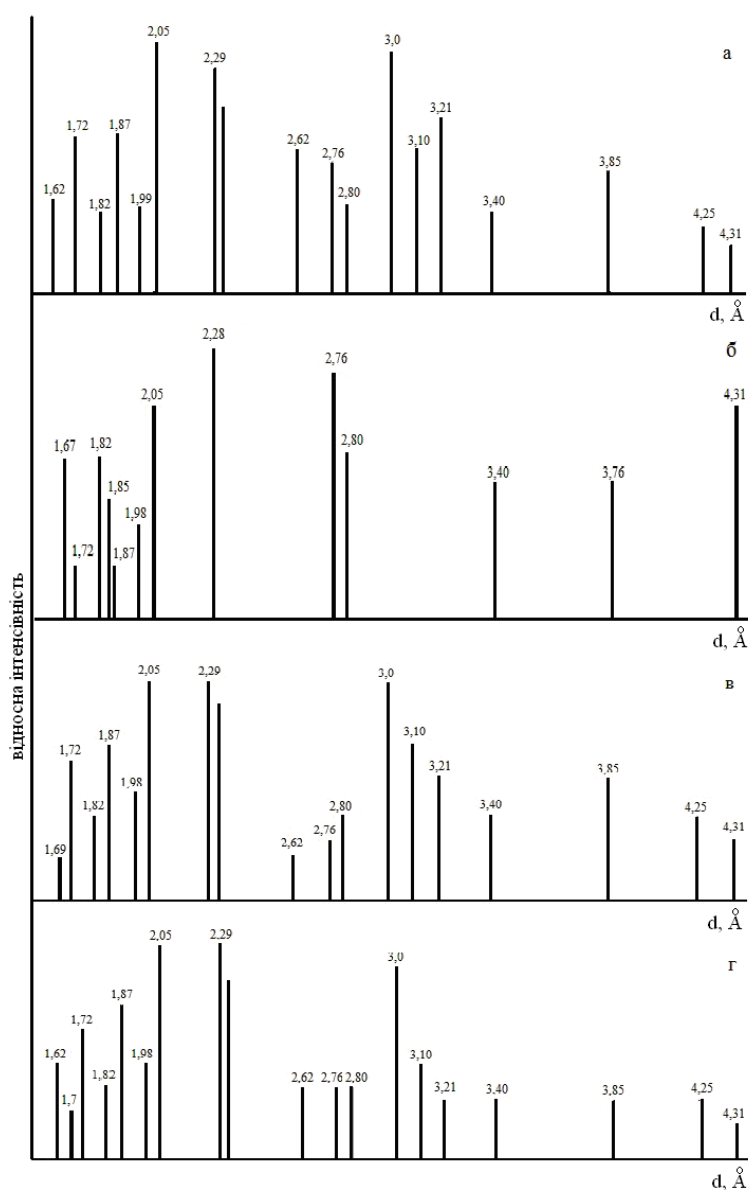
## Результати та обговорення

Хімічний склад досліджуваних продуктів відносно основних складових представлено в Табл. 1.

Штрих-рентгенограми вихідного і обробленого різними методами продукту наведено на Рис. 1. Основу продукту складають  $\text{PbO}$  і  $\text{PbS}$  [2,10], а також фаза їх взаємного проростання  $\text{PbO-PbS}$  (з основними відбиттями від площин (міжплощинні відстані  $d$ ): 3,40, 3,10, 3,00, 1,99, 2,05, 1,87 і 1,69 Å). Значний вміст кремнезему у вигляді модифікації  $\alpha\text{-SiO}_2$  ( $d = 4,25, 3,40$  і  $1,87$  Å), оксидів кальцію і цинку ( $d = 2,76, 2,62, 2,29, 1,87, 1,69$  і  $1,62$  Å), а також силікатів (3,21 Å). Незважаючи на низький вміст германію, на рентгенограмі є

**Таблиця 1** Хімічний склад продуктів переробки свинцево-цинкової сировини та їх розкриття соляною кислотою.

Найменування продукту	Вміст, %								Вилучення германію при відгоні, %
	Ge	Al	Pb	Si	Fe <sub>заг.</sub>	S	Zn	Ca+Mg	
Вихідний свинцево-цинковий продукт	0,32	0,48	28,74	7,72	2,15	13,98	5,22	5,14	19,52
Випалений при 1150,0°C (40,0% C)	0,09	2,84	10,75	12,41	3,52	5,52	3,32	7,98	20,85
Вторинні возгони (40,0% C)	0,59	0,13	61,38	2,97	1,97	17,20	9,12	0,97	90,78

**Рис. 1** Штрих-рентгенограми вихідного свинцево-цинкового продукту (а); вторинних возгонів (1150°C, 40% C) (б); залишку (кеку) після його кислотного розкриття (в); залишку (кеку) після його бактеріального вилуговування (г).

видимою фаза  $\text{GeO}_2$  ( $d = 4,31, 3,40, 2,29, 2,05, 1,87$  і  $1,72 \text{ \AA}$ ), проте її модифікацію встановити неможливо. Відбиття від площин з  $d = 3,85, 3,40, 3,00, 2,80, 2,05$  і  $1,82 \text{ \AA}$  можуть належати сполукам складу  $\text{PbGeO}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{GeO}_5$ ,  $\text{GeO}_2\text{-}2\text{CaO}$ , а також силікогерманатам.

Завдяки використанню розробленої нами методики встановлення фазового складу сировини, що містить германій як мікродомішку [11], було встановлено, що в свинцево-цинковому продукті германій, незважаючи на значний вміст розчинних сполук свинцю, цинку й інших металів, на 80,48% пов'язаний з силікатною частиною продукту, яка важко розкривається. Це зумовлено створенням сприятливих умов під час утворення цього продукту для формування тетрагональної модифікації  $\text{GeO}_2$ , а також для ізоморфного заміщення діоксидом германію діоксиду кремнію в сполуках останнього і частковій сорбції сполук германію на діоксиді кремнію [2,12,13]. Цим пояснюється вилучення германію з такого типу сировини традиційними кислотними методами лише на 19,52%.

Оскільки продукт, який досліджували, містить порівняно низьку концентрацію германію, і, враховуючи його фазовий склад (а саме, наявність фаз германію і силікатів, які важко розкриваються), на першому етапі переробки рекомендовано проведення його попереднього термічного збагачення – високотемпературного (при  $1100^\circ\text{C}$ ) відновлювального випалювання (з додаванням 25-40% вуглецю). Цей варіант переробки германійвмісної сировини застосовують навіть у випадку значних вмістів германію у вихідному продукті, якщо метал входить у кристалічні ґратки кремнезему, силікатів і алюмосилікатів [1,2,12,13]. У цьому випадку разом зі збагаченням продукту за германієм вдається відокремити його від основної частини кремнію та інших небажаних домішок.

Аналіз результатів з вторинної возгонки вихідної сировини (див. Табл. 1) свідчить, що кратність збагачення возгонів за германієм, якої було досягнуто, не перевищує 1,5-1,8, що є дуже низьким показником. Це, вочевидь, пов'язане з наявністю у вихідній сировині великої кількості легколетких свинцю і цинку, кратність збагачення з яких в отриманих возгонах складає відповідно 1,8-2,1 і 1,6-1,7. Проте, навіть незначне збагачення возгонів за германієм помітно позначається на вилученні германію у вигляді тетрахлориду порівняно з досить низьким його вилученням при прямому солянокислому відгоні з вихідної і випаленої сировини (19,52 і 20,85%, відповідно). Це обумовлено зміною розчинності досліджуваних продуктів в кислотах у зв'язку зі зміною їхнього фазового складу, зокрема, збільшенням кількості германію, прив'язаного до кислоторозчинних фаз, які легко розкриваються, і це добре узгоджується з даними

рентгенографічного аналізу (див. Рис. 1). Для рентгенограми вторинного возгону характерна яскраво виражена інтенсивність піків, які належать сульфідам і оксидам свинцю і цинку,  $\alpha$ -модифікації діоксиду германію (4,31, 3,40, 2,29, 2,05, 1,87 і  $1,71 \text{ \AA}$ ), а також помітніші сформовані фази, які можна віднести до цинкатів, плумбатів, а також германатів цинку і свинцю (2,80, 2,05 і  $1,82 \text{ \AA}$ ). Ці сполуки легко розкладаються кислотами, наслідком чого і є підвищення вилучення германію з вторинних возгонів методом прямої відгонки соляною кислотою до 90,78%, а при обробці традиційними хімічними кислотними методами – до 84,75% (Табл. 2).

Таким чином, є очевидним, що переведення германію й інших летких компонентів вихідної сировини до возгонів у результаті високотемпературного відновлювального випалювання дозволяє сконцентрувати цінний компонент у возгонах у вигляді фаз, які легко розкриваються традиційними кислотними методами, і значно підвищити ступінь вилучення германію, незалежно від хімічного і фазового складу вихідної сировини. Основна складність та технологічна проблема у вирішенні цього питання – багатокомпонентність сировини, велика кількість макродомішок, баластних речовин, тих макроелементів (залізо, кремній, алюміній), які супроводжують цінні мікроелементи (германій), у зв'язку з цим – необхідність витрат дорогих реактивів на їх розкриття для доступу до цінних мікроскладових. Не завжди вдається зруйнувати кристалічну ґратку і досягти високого ступеня вилучення необхідного металу без попередньої термічної обробки, що також потребує дорогого обладнання – печей, систем уловлювання возгонів і ін. Таким чином, гідро- або пірометалургійне розкриття вихідного продукту потребує використання агресивних хімічних реагентів, спеціальних умов і обладнання. Ці процеси ресурсо- та енергозатратні, екологічно небезпечні через використання кислот, лугів і утворення шкідливих возгонів.

З точки зору біотехнологічних і мікробіологічних підходів свинцево-цинковий продукт, який вивчався, є складною біокосною системою, бідною органічними речовинами. Тому, виходячи зі складу цієї мінеральної сировини (у вихідній сировині наявна значна кількість сульфідів металів, зокрема заліза), можна припустити наявність в ній різних представників сіркоокиснюючих бактерій, у першу чергу тіонових – мезофільних і термофільних.

Для визначення впливу тіонових бактерій, які є представниками мікробного ценозу техногенних відходів, у тому числі досліджуваної сировини, на процес вилуговування, як реагенти розкриття використовували воду (рН 5,6) і сірчанокислий розчин (рН 1,8). Для визначення можливого впливу мезофільних і термофільних тіонових

**Таблиця 2** Вміст германію у розчинах після розкриття вторинних возгонів свинцево-цинкової сировини.

№	Умови проведення експерименту	Концентрація германію $C_{Ge}$ , г/дм <sup>3</sup>	Вилучення германію, %
1	Вилуговування Н <sub>2</sub> О	0,45-0,51	30,51-34,58
2	Вилуговування 0,6 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,52-0,54	35,25-36,61
3	Вилуговування 4 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,68-0,71	46,10-48,13
4	Вилуговування 12 М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,02-1,09	69,15-73,90
5	Вилуговування 1 М НСІ	0,56-0,62	37,97-42,03
6	Вилуговування 6 М НСІ	0,87-0,92	58,98-62,37
7	Вилуговування 10 М НСІ	1,12-1,25	75,93-84,75
8	Сульфатизуюче випалювання при Т:Р = 1:0,4	1,14-1,17	77,29-79,32
9	Сульфатизуюче випалювання при Т:Р = 1:0,6	1,21-1,24	82,03-84,07

бактерій процес вилуговування проводили при температурі 24,0±0,5 і 80,0±0,5°C з використанням поживного середовища Летена. В усіх варіантах дослідження підтримували співвідношення твердої і рідкої фази 1:4, термін вилуговування – 4 год. Для зняття можливого впливу мікробіологічної складової сировини на процеси, які відбуваються під час її обробки, всі дослідження проводили при дотриманні постійних параметрів із попередньо автоклавованими (при тиску 1 атм протягом 1,5 год) продуктом і реагентами.

Результати досліджень, які наведені у Табл. 3, вказують на те, що у всіх випадках коефіцієнт впливу мікроорганізмів, які присутні у досліджуваній сировині, на вилучення металів у розчин  $K > 1$ . Це свідчить про те, що незалежно від умов проведення процесу вилуговування, існує значний вплив мікроорганізмів на ефективність процесу в цілому. На це вказує збільшення ступеня вилучення металів у розчин в присутності власної мікробіоти, порівняно зі стерильними зразками, на 0,46-8,32%. Це досить суттєвий внесок, якщо враховувати, що при таких достатньо м'яких умовах проведення процесу розкриття вихідної сировини ступінь вилучення германію у розчин не перевищує 19,5% за рахунок присутності останнього у вигляді фаз, які легко розкриваються.

Збільшення коефіцієнту впливу (до  $K = 1,74$ ) мікроорганізмів на показники процесів під час підкислення вилуговуючого розчину свідчить про присутність і активізацію власної мікробіоти, яка належить до представників тіонових бактерій. При збільшенні температури процесу також зростає величина  $K$ , що, згідно з даними літератури, пов'язано з діяльністю термофільних мікроорганізмів [14,15].

Наявним прикладом прояву активності власної мікробіоти сировини є зміна рН розчинів після проведення експериментів. При вилуговуванні металів із досліджуваного продукту водою зміщення рН спостерігається у більш кислу область, порівняно з вихідним середовищем; зменшення показника рН при високій температурі

є більш вираженим. Це пов'язано із присутністю в сировині слабкокислих оксидів та інших сполук заліза, цинку, свинцю і германію, які при розчиненні у воді утворюють в результаті гідролізу слабкі мета- та ортокислоти типу  $H_2GeO_3$ , причому рівновага процесу  $GeO_2 + H_2O \leftrightarrow HGeO_3^- + H^+$  при нагріванні зміщується в бік утворення цих кислот. Однак у нестерильних продуктах за присутності власної мікробіоти це зміщення є менш вираженим, що зумовлене діяльністю мікроорганізмів вихідної сировини. При створенні умов для активізації ацидофільних тіонових бактерій (вилуговування розчином  $H_2SO_4$  з рН 1,8 при  $T = 80 \pm 0,5^\circ C$ ) було зареєстровано різке зміщення значень рН у нейтральну область (див. Табл. 3).

До цього часу остаточно не встановлено механізм окиснення відновлених сполук сірки тіоновими бактеріями. Цей процес може бути неоднаковим для різних штамів і різноманітних умов вирощування. Але точно встановлено, що первинним продуктом окиснення тіосульфату є тетратіонат, а кінцевими продуктами – сульфат і сірка, які з'являються під час подальшого як біологічного, так і чисто хімічного перетворення тетратіонату [5,16,17]. Оскільки в процесі виконання хімічних аналізів було встановлено, що окиснення тіосульфату вивченими культурами тіонових бактерій відбувається через накопичування тетратіонату і сульфату, можна припустити, що окиснення тіосульфату в умовах нашого експерименту проходить за схемою:  $S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} \rightarrow SO_3^{2-}$  [16,17]. Незважаючи на різну активність штамів щодо окиснення тіосульфату, усі вони були спроможні вилуговувати метали з досліджуваної мінеральної сировини.

Рентгенограма свинцево-цинкового продукту після мікробіологічної обробки характеризується значним розширенням дифракційних піків, що свідчить про появу аморфних фаз і руйнування кристалічної ґратки. Для цього продукту характерна менш виражена інтенсивність піків, що, з одного боку значно ускладнює

**Таблиця 3** Вплив власної мікробіоти сульфідного продукту свинцево-цинкового виробництва на процес вилугування металів.

Умови біовилугування	рН розчину після вилугування		Коефіцієнт впливу мікроорганізмів на вилучення металів $K = E_{н/а}/E_a^*$			
	рН <sub>н/а</sub>	рН <sub>а</sub>	Ge	Fe	Pb	Zn
H <sub>2</sub> O (рН 5,6) $T = 24 \pm 0,5^\circ\text{C}$	5,2	4,8	<b>1,22</b> 2,55/2,09	<b>1,12</b> 4,10/3,66	<b>1,43</b> 7,69/5,38	<b>1,29</b> 7,12/5,52
H <sub>2</sub> O (рН 5,6) $T = 80 \pm 0,5^\circ\text{C}$	3,5	2,3	<b>1,29</b> 9,12/7,07	<b>1,27</b> 12,08/9,51	<b>1,51</b> 13,09/8,67	<b>1,34</b> 9,56/7,13
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (рН 1,8) $T = 80 \pm 0,5^\circ\text{C}$	6,7	3,6	<b>1,43</b> 14,23/9,95	<b>1,74</b> 19,56/11,24	<b>1,63</b> 16,75/10,27	<b>1,64</b> 10,34/6,30

\*  $E_{н/а}$  (рН<sub>н/а</sub>) і  $E_a$  (рН<sub>а</sub>) – ступінь вилучення металу (рН розчину) з вихідного продукту неавтоклаваного (н/а) і після автоклавування (а), відповідно, %

**Таблиця 4** Вилучення металів тіоновими бактеріями зі свинцево-цинкового продукту, %.

Метали	Штами, які використовували		
	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> ATCC 23270	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i> VKM 33	<i>Acidithiobacillus speciens</i> Pb-Zn
Ge	99,82	99,84	99,84
Ca	99,77	99,80	99,85
Fe	67,46	63,56	87,20
Zn	62,35*	60,23*	72,40*
Pb	18,60*	15,03*	11,50*

\* друга доба експерименту

ідентифікацію, а з іншого – свідчить про здатність мікроорганізмів руйнувати достатньо стійкі кристалічні структури з переводом металів до розчину з високими показниками.

Результати біовилугування металів із свинцево-цинкового продукту наведено в **Табл. 4**. Згідно з отриманими результатами, всі штами тіонових бактерій, які використовували в процесі бактеріального вилугування, сприяли переходу германію, кальцію, заліза, цинку і свинцю з твердої фази до розчину протягом 1-2 діб. Однак кінетика вилучення металів була різною.

Найбільш важливим є факт практично повного (на  $99,82 \pm 0,20\%$ ) вилучення германію усіма штамами тіонових бактерій протягом перших 24 год дослідження незалежно від фазового складу сировини. Ці спостереження можуть бути використані під час вирішення питання про відділення цінних компонентів, наприклад германію, від супутніх макродомішок ще на стадії розкриття при необхідності переробки мінеральної сировини, з якої не вдається вилучити метали традиційними хімічними методами.

Проведені дослідження доповнюють і узгоджуються з літературними даними про можливість використання біотехнологічних методів для вилучення металів із відходів гірничої і металургійної промисловості, для розробки уніфікованої біотехнології переробки різноманітних субстратів.

#### Літературні посилання

- [1] *Химия и технология редких и рассеянных элементов*, Под ред. К.А. Большакова, Высшая школа, Москва, 1976, Т. 3, 368 с.
- [2] И.В. Тананаев, М.Я. Шпирт, *Химия германия*, Химия, Москва, 1967, 452 с.
- [3] Т.Ю. Усова, Т.П. Линдер, *Рідкісні метали України - погляд у майбутнє*, Київ, 2001, 102-103.
- [4] Е.А. Толстов, В.Е. Латышев, Л.А. Лильбок, *Горный ж.* 8 (2003) 63-65.
- [5] Г.И. Каравайко, *Практическое руководство по биоготехнологии металлов*, АН СССР, Москва, 1989, 371 с.
- [6] J.A. Briely, *Mining Engineering* 52(1) (2000) 49-53.
- [7] И. Хавезов, Д. Цалев, *Атомно-абсорбционный анализ*, Химия, Ленинград, 1983, 144 с.
- [8] В.А. Назаренко, *Аналитическая химия германия*, Наука, Москва, 1973, 264 с.
- [9] H.R. Beller, P.S. Chain, T.E. Letain, A. Chakicherla, F.W. Larimer, P.M. Richardson, M.A. Coleman, A.P. Wood, D.P. Kelly, *J. Bacteriol.* 188(4) (2006) 1473-1478.
- [10] Л.И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов*, Госиздат ФМЛ, Москва, 1961, 864 с.

- [11] И.А. Блайда, Л.И. Слюсаренко, Т.П. Шанина, *Укр. хим. ж.* (4) (2006) 84-87.
- [12] М.Я. Шпирт, *Физико-химические основы переработки германиевого сырья*, Металлургия, Москва, 1977, 264 с.
- [13] В.М. Андреев, А.С. Кузнецов, Г.И. Петров, Л.Н. Шигина, *Производство германия*, Металлургия, Москва, 1969, 96 с.
- [14] W. Zeng, C. Wu, R. Zhang, P. Hu, G. Qiu, G. Gu, H. Zhou, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19 (2009) 222-227.
- [15] Т.И. Bogdanova, I.A. Tsaplina, Т.Ф. Kondrat'eva, *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 56 (2000) 1039-1042.
- [16] Г.А. Заварзин, *Литотрофные микроорганизмы*, Наука, Москва, 1972, 322 с.
- [17] Г.И. Каравайко, Г.А. Дубинина, Т.Ф. Кондратьева, *Микробиол.* 5(75) (2006) 593-629.