ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-1-36-42

УДК 66

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БАКТЕРИАЛЬНЫХ МЕТОДОВ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

ON THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF BACTERIAL METHODS IN THE PROCESS OF PROCESSING MINERAL AND TECHNOLOGICAL RAW MATERIALS

Кусков Вадим Борисович,

канд. техн. наук, доцент,

Vadim B. Kuskov, C. Sc. in Engineering, Associate Professor,

Кускова Яна Вадимовна,

канд. техн. наук, ассистент, e-mail: yana.kuskova@gmail.com

Yana V. Kuskova Assistant, C. Sc. in Engineering, Assistant ,

Сидорович Александра Сергеевна,

студент

Alexandra S. Sidorovich, Student

Санкт-Петербургский горный университет, 199106, Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2

St. Petersburg Mining University, 2, 21st Line, St Petersburg 199106, Russia

Аннотация: Современные тенденции развития промышленности в значительной степени направлены на рациональное использование ресурсов, экономическую рентабельность и экологичность производства. На стыке различных наук и дисциплин рождаются новые направления, дающие возможность приблизиться к современному представлению о производстве на практике. Одно из таких направлений зародилось как синтез микробиологии и геологии и сегодня носит название биогеотехнологии. В данной работе приведен краткий обзор возможности использования бактериальных методов извлечения полезных компонентов из минерального и техногенного сырья. Опираясь на данные, полученные отечественными и зарубежными исследователями, в качестве примера, показана возможность применения микробиологических методов обогащения предлагается бактериальный способ удаления серы из побочного продукта сернокислотного производства – пиритного огарка, а также железорудного сырья с целью получения пигментов для создания высококачественных красителей для металлических поверхностей.

Ключевые слова: биогеотехнология, бактериальные методы обогащения, биовыщелачивание, биогидрометаллургия, пирит, пиритный огарок, красный железистоокисный пигмент.

Abstract: Modern industrial development trends are largely focused on the rational use of resources, economic profitability and environmental friendliness of production. At the junction of various sciences and disciplines, new directions are born, giving the opportunity to get closer to the modern idea of production in practice. One of these areas has originated as a synthesis of microbiology and geology and today it is called biogeotechnology. This paper briefly overviews theoretical basics of bacterial methods of valuable components extraction from mineral and industrial wastes. Considering the data obtained by domestic and foreign researchers, as an example of possible application of microbiological methods of mineral processing the bacterial way was suggested to exclude sulfur from the co-product of sulfuric-acid industry — pyrite cinder, and iron ore crude materials in order to obtain pigments for qualitative stains for metal surfaces.

Key words: biogeotechnology, bacterial methods of mineral processing, bioleaching, biohydrometallurgy, pyrite, pyrite cinder, red iron oxide pigment.

Введение. Биоготехнологические схемы применяются на некоторых предприятиях как в России, так и за рубежом [1]. Разработка новых технологий осуществления микробиологического извлечения ценных компонентов из руд идет в России, Австралии, Канаде и других странах.

Биоготехнология позволяет извлекать полезные компоненты из бедных руд, отвалов, техногенного сырья. В качестве примера возможного применения биоготехнологии интересно рассмотреть вероятность реализации схем бактериальных методов обогащения на побочных ветвях сернокислотного производства – одного из важнейших направлений химической промышленности. На различных этапах этого процесса образуются промежуточные продукты и хвосты, которые при соответствующих технологиях могут стать сырьем для извлечения компонентов, стоимость которых может покрыть все затраты на дополнительные производственные процессы.

Одним из основных побочных продуктов сернокислотного производства является пиритный огарок. Пиритный огарок главным образом состоит из железа (40-63%) с небольшими примесями серы (1-2%), меди (0,33-0,47%), цинка (0,42-1,35%), свинца (0,32-0,58%), драгоценных (10-20 г/т) и других металлов [6]. Для дальнейшего использования пиритного огарка в качестве пигмента для покрытия металлов необходимо максимально снизить, а лучше исключить, содержание серы. С этой задачей «традиционные» методы обогащения справляются не всегда [19-23]

Из небольшого количества огарков и огарковой пыли получают несколько минеральных пигментов: железный сурик, мунию, охру. Технологии их получения немного различаются. Обычно огарок обрабатывают концентрированной серной кислотой при нагревании, после чего к полученному сульфату железа добавляют мел, глину, алебастр и обжигают полученную смесь в печах. Уже упомянутым выше недостатком данной и некоторых других технологий является присутствие в продуктах серы и ее соединений. Такой пигмент не может пойти на производство красок для металлических поверхностей, так как присутствие соединений серы способствует коррозии металла. Стоит отметить, что уже разработана технология получения пигментов из пиритного огарка, исключая использование серной кислоты [6], однако она требует затрат на прокаливание огарка во вращающихся печах при температуре 850-900 °С.

Относительно небольшие затраты на реализацию процессов переработки сырья являются характерной чертой микробиологических методов извлечения полезных компонентов из руд, поэтому их использование, в частности, для обогащения побочных продуктов сернокислотного производства, может быть экономически оправдано. В предлагаемой схеме может потребоваться кратковременное нагревание лишь до 480 °С, что позволяет снизить

затраты.

Материалы и методы. Отечественные и зарубежные исследователи уже не первое десятилетие занимаются изучением микроорганизмов, обитающих в экстремальных условиях [3]. Именно такие организмы принимают участие в микробиологических процессах обогащения. Рассмотрение бактерий и архей с точки зрения их роли в геологических процессах началось еще в XX веке. В СССР в 1954 году в отделе геологической деятельности микроорганизмов Института микробиологии АН СССР начинается планомерное изучение роли микроорганизмов в генезисе месторождений самородной серы [2]. Исследования проводились и ранее, но, к сожалению, они были единичными и потому не могли служить базой для объективного анализа. Исследование геологических объектов с микробиологической точки зрения стало носить регулярный и менее локальный характер несколько позже, примером чему служат работы Rodrigues Y. et al, Rawlings D.E., О. В. Голишиной, Г. И. Каравайко, Т. С. Пивоваровой и многих других авторов. Большое внимание биогидрометаллургии уделяется в Китае [18]. Исходя из темы данной работы, следует ограничиться упоминанием семейств бактерий, так или иначе связанных с процессами окисления железа из сульфидных соединений.

Восстановление металлов из сульфидных минералов основано на активности хемолитотрофных бактерий, в большей степени *Thiobacillus ferrooxidans* и *T. thiooxidans* [7]. Проведенные исследования позволили ученым сделать выводы, в некоторых случаях промежуточные, о характере взаимодействия определенных бактерий и архей с поверхностью минеральных частиц, на основе которых все известные на сегодняшний день микробиологические процессы в геологии удалось разделить на две большие категории: биовыщелачивание и биоокисление. Принципиальное различие этих процессов заключается в поведении металла в растворе: если добываемый металл переводится в раствор, то процесс считают биовыщелачиванием, когда металл остается в руде — биоокислением. Исследования показали, что для пирита характерен переход железа в раствор, поэтому в данной работе целесообразно отдельное рассмотрение особенностей процесса биовыщелачивания.

Несмотря на растущее количество исследований в области биоготехнологии, роль микроорганизмов в процессе биовыщелачивания все еще не является точно определенной. В работе Rodriguez Y. et al.(2003) [14, с. 37], приводятся результаты исследований, проведенных еще в 1964 году Silvermann M. P. и Ehrlich H. L. [15], целью которых было выяснение механизма биовыщелачивания. Учеными было предложено два возможных пути протекания этого процесса: прямой и непрямой. В 1999 году Tributsch H. предположил, что существует третий возможный механизм осуществления

процесса биовыщелачивания — кооперативное, или симбиотическое, биовыщелачивание [16]. Суть механизма заключается в том, что микроорганизмы, прикрепленные к поверхности минеральной частицы, взаимодействуют с клетками, находящимися в растворе. Прикрепленные бактерии высвобождают окисляемые металлы, которые являются источником энергии для микроорганизмов в растворе. Rodriguez Y. [14] в 2003 году опытным путем показал протекание кооперативного процесса биовыщелачивания наряду с одновременным осуществлением прямого (контактного) и непрямого механизмов.

При прямом бактериальном выщелачивании возникает непосредственный контакт между бактерией и поверхностью минеральной частицы. Процесс проходит в несколько стадий при участии ферментов:

Суммарно уравнения можно записать в следующем виде [1]:

Ряд микроорганизмов [4, 5] способен к прямому биовыщелачиванию следующих не содержащих железа сульфидных минералов: ковеллин, халькозин, сфалерит, галенит, молибденит, стибнит, кобальтин, миллерит [7]. Тогда прямой процесс может быть описан следующей реакцией:

где MeS - сульфид металла. Эта формула показывает важную особенность процесса: благодаря присутствию бактерий удается перевести металл из нерастворимой сульфидной формы в растворимую сульфатную. Механизм прикрепления бактерий к минералам пока еще окончательно не ясен. Исследователи полагают, что микроорганизмы находят дефектные области кристаллической решетки, к которым прикрепляются и откуда начинают разрушать минерал.

При непрямом биовыщелачивании непосредственного прикрепления микроорганизмов к минералу не происходит, а сами организмы выполняют роль катализатора, который запускает процесс химического окисления сульфида. В кислых растворах ($pH < 5.0$) этот процесс начинается в присутствии Fe^{3+} , и тогда растворение металла можно записать следующим образом:

В работе Т. И. Кузьякиной [5, с. 78-79] достаточно подробно рассматриваются основные черты этого процесса. В частности, говорится, что выделяющиеся двухвалентное железо и сера могут быть окислены до трехвалентного железа и серной

кислоты соответственно в присутствии *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Осуществление механизма непрямого выщелачивания указывает на взаимодействие химических и биологических окислительных процессов [13].

Результаты и обсуждение. Для целей данной работы следует отдельно рассмотреть процесс биовыщелачивания пирита.

С момента начала исследований реакции пирита на процесс биовыщелачивания оставалось неясным, какой именно тип протекания реакции обеспечивает переход сульфида в растворимую форму сульфата. В настоящее время многими работами [18] экспериментально подтверждена главная роль непрямого процесса. Важный вклад в понимание процесса биовыщелачивания пирита внесла работа Heijnen J., Voorn M. [11], показавшая, что большая часть кислорода, участвующая в реакции, поглощается в растворе, а не на поверхности пирита. Это является непосредственным указанием на преимущественную роль непрямого процесса. В таком случае бактерии выполняют роль окислителя, и происходящие процессы могут быть описаны уже упомянутой реакцией (Формула 2). Zhang et al. [18, с. 1419, fig.10] с помощью сканирующей электронной микроскопии показали возможное протекание прямого процесса биовыщелачивания, однако этот вопрос по-прежнему остается спорным, и в данной работе его влияние на ход предлагаемого технологического процесса учитываться не будет.

Необходимо учесть, что в возможной схеме обогащения исходным материалом является пиритный огарок, представляющий собой смесь остатков пирита FeS_2 и окислов железа (II) и (III): $FeO + Fe_2O_3$ (не умаляя общности, исключим из рассмотрения другие примеси, упомянутые ранее). По сути, именно пирит является субстратом для протекания процесса биовыщелачивания, из которого и нужно извлечь серу и удалить ее из реакционной смеси. В таком случае, зная приблизительные статистические содержания серы в пиритном огарке, можно сделать вывод о содержании пирита в смеси, на основе проведенных ранее исследований подобрать культуры бактерий, их необходимые концентрации, а в дальнейшем вычислить массу пульпы, при которой будет достигнута максимальная производительность [1, 5, 9, 10, 12, 13, 18], и предложить параметры оборудования для осуществления рассматриваемого процесса. Важную роль в возможном процессе биовыщелачивания играет увеличение площади частиц за счет уменьшения их размера. Исследователи отмечают, что процесс протекает лучше всего при измельчении частиц до 42 мкм: такой размер считается оптимальным [7].

Таким представляется взаимодействие бактерий и пирита в растворе в присутствии сульфата железа (III) в качестве источника иона Fe^{3+} :

Рис. 1. «Красковый» сорт руды

Рис. 2. Колонии микромицетов, изолированные из проб породы Яковлевского месторождения на 3 питательные среды (среду Чанека, КТА и агар Сабура)

Подробнее взаимодействие с ионами трехвалентного железа было представлено в работе китайских исследователей [18, с. 1418]:

Формулы 6 и 7 идеально подходят для описания процесса переработки пиритного огарка. Вполне возможно, что, подробнее изучив механизм биовыщелачивания пирита, можно будет сократить или вообще исключить затраты на сульфат железа (III), который нужно добавлять в реакционную смесь в качестве источника ионов Fe^{3+} , или найдутся иные способы инициировать рассматриваемую реакцию [17]. Рассмотрим случай, когда катализатор в виде сульфата железа (III) добавлять все же придется.

Из уравнения реакции также видно, сколько сульфата железа (II) будет получено в конце реакции, однако это значение является теоретическим: на практике выход вещества зависит от многих факторов, упомянутых выше. Известно, что при нагревании свыше 480 °С сульфат железа (II) разлагается следующим образом:

Итак, на выходе был теоретически получен оксид железа (III), а сера перешла в газообразные соединения и была исключена из смеси. На данном этапе потребуется нагрев смеси до указанной температуры. Остальные стадии биовыщелачивания проходят при температуре 28-30 °С [7].

Большие территории и богатые залежи полезных ископаемых позволяли нам долгое время не

задумываться о рациональном отношении к ресурсам. Но сегодня, когда требования к защите окружающей среды становятся обязательными к исполнению, а производство продолжает требовать сырье, стоит обратиться к альтернативным методам добычи и обогащения полезных ископаемых. Пример получения оксида железа (III) из пиритного огарка является частным случаем возможного применения бактериальных методов обогащения в производстве, но он позволяет по-новому взглянуть на перспективу переработки отходов и бедных руд. Бактериальные методы обогащения в будущем могут позволить отойти от стереотипов, связанных с неприемлемостью добычи железа из серосодержащих соединений и нерентабельностью переработки отвалов производств. Исследования, проведенные в Советском Союзе, не нашли в те дни практического применения, и сейчас на территории нашей страны возможности бактериального обогащения используются скромно, однако наступает время задуматься о бережном природопользовании, и именно бактериальные методы обогащения могут стать прогрессивной альтернативой консервативным методам переработки сырья.

Также пигменты, например, красный железокислый пигмент можно производить и из некоторых разновидностей железных руд. В частности, это богатая железная руда Яковлевского месторождения (КМА). Руда содержит так называемый «красковый» сорт (рис. 1), который вполне пригоден для производства весьма высококачественных пигментов. Но на отдельных участках месторождения встречаются сульфиды (преимущественно пирит), сера которых, попадая в целевой продукт, делает его некондиционным. Для удаления этой серы были испытаны следующие методы обогащения: флотационный, гравитационный, обжиг, воздействие ультразвука и др.

Альтернативой этих методов может стать

биологическое удаление серы. Возможность этого «подтверждает сама природа». В подземных выработках месторождения отмечена высокая микробиологическая активность (рис. 2).

Соответственно, микрофлора попадет и в добытую руду и продолжит свою жизнедеятельность. В одной из проб была обнаружена повышенная концентрация серы (около 0,8 % серы общей) без удаления которой пигмент некондиционен. Но, примерно через месяц нахождения этой пробы в виде пульпы в открытой емкости в лаборатории, концентрация серы снизилась до следов. При этом отмечен запах сероводорода. Т.е., очевидно, что произошло биологическое окисление серы. Учитывая, что для получения пигмента используются «мокрые» процессы, включающие длительное отстаивание, сгущение, представляется вполне перспективным применение микробиологических методов удаления серы, что позволит снизить затраты на переработку.

Выводы. Таким образом, в работе показана возможность использования бактериальных методов при обогащении и переработке минерального и техногенного сырья. Опираясь на данные, полученные отечественными и зарубежными исследователями, в качестве примера, показана возможность использования микробиологических методов для удаления серы из пиритного огарка, что позволяет получать из него качественный пигмент, а также снизить затраты на производства пигмента. Кроме того, приведен пример возможности использования микробиологических методов при получении красных железокислых пигментов из железной руды. Здесь микробиологические методы используются для удаления серы, наличие которой делает пигмент некондиционным. Микробиологические методы при этом могут стать альтернативой таким методам удаления серы, как флотационный, гравитационный, обжиг, ультразвуковой и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. В. Васильева, И. А. Блайда, В. А. Иваница. Основные группы микроорганизмов, участвующих в биогидрометаллургических процессах. // Проблемы екологічної біотехнології, 2013, № 1.
2. М. В. Иванов. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. / М.: 1964, 44 с.
3. Жизнь микробов в экстремальных условиях. Подред. Д. Кашнера. / М.: Мир, 1981, 521 с.
4. О. И. Колешко, Т. В. Завезенова. Микробиология с основами вирусологии: Учебник / Иркутск: Изд-во Иркут.ун-та, 1999, 452 с.
5. Т. И. Кузякина, Т. С. Хайнасова, О. О. Левенец. Биотехнология извлечения металлов из сульфидных руд // Вестник КРАУНЦ. Науки о Земле. 2008 г., №2, выпуск №12. С.76-86
6. О. А. Федяева. Промышленная экология. Конспект лекций. / Омск: Изд-во ОмГТУ, 2007. 145 с.
7. K. Boserker. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms // FEMS Microbiol. Rev. 1997, V. 20. P. 591-604.
8. C. L. Brierley. How will biomining be applied in future? // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, V. 18, №18. P. 1302-1310.
9. M. Dopson, C. Baker-Austin, A. Hind, John P. Bowman, P. L. Bond. Characterization of *Ferroplasma* isolates and *Ferroplasma acidarmanus* sp. nov., extreme acidophiles from acid mine drainage and industrial

bioleaching environments. // Applied and Environmental Microbiology, Apr. 2004.P. 2079-2088.

10. O. V. Golyshina, Kenneth N. Timmis. *Ferropasma* and relatives, recently discovered cell wall-lacking archaea making a living in extremely acid, heavy metal-rich environments // Society for Applied Microbiology and Blackwell Publishing Ltd. Environmental Microbiology 7(9).P.1277-1288.

11. Heijnen J. J., Boon M. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes // Hydrometallurgy, 1998, V. 48, №1. P. 27-41.

12. G. J. Olson. Rate of pyrite bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans*: results of an interlaboratory comparison // Applied and Environmental Microbiology, Mar. 1991.P.642-644

13. D. E. Rawlings. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates / D. E. Rawlings // Microbial Cell Factories. 2005, V. 4, №13. P. 4-13.

14. Rodriguez Y. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature / Y. Rodriguez, A. Ballester, M. L. Blazquez // Hydrometallurgy. 2003, V. 71. P. 37-46.

15. Silvermann M. P., Ehrlich H. L. Microbial formation and degradation of metals. // Adv. Appl. Microbiol., 1964, №6. P. 153-206.

16. Tributsch H. Direct versus indirect bioleaching. // Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99, 1999. Amsterdam: Elsevier. P. 51-60.

17. Walsh F., Mitchell R. An acid-tolerant iron-oxidizing *Metallogenium*. // J. Gen. Microbiology. 1972. P. 369-376.

18. Zhang Lin, Qui Guan-zhou, Hu Yue-hua, Sun Xiao-jun, Li Jian-hua, Gu Guo-hua. Bioleaching of pyrite by *A. ferrooxidans* and *L. ferriphilum*. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China 18(2008).P.1415-1420.

19. V.B. Kuskov, Y. V. Kuskova, A. I. Mikheyev, I. S. Rogova. Oxide bearing iron ore processing to produce pigments for paint and varnish industry. CIS Iron and Steel Review 2009, p. 7 – 8.

20. V.B. Kuskov, Y. V. Kuskova. Development of technology for preparing iron oxide pigments. Metallurgist, Vol. 54, Nos. 3–4, 2010 p. 192 – 194.

21. Кусков В.Б., Кускова Я.В. Разработка технологии получения железоокисных пигментов (статья) Металлург. № 3, 2010, с.70 – 72.

22. Кусков В.Б., Кускова Я.В. Комплексное использование железных руд в металлургической промышленности. Записки горного института. Том. 202. 2013 г., стр. 111 – 118.

23. Kuskov V.D. Kuskova Ya. V Development of technology for the production of natural red iron oxide pigment. Inzynieria Mineralna. Vol. 2017., Issue 1, 2017, Pages 217-220.

REFERENCES

1. T. V. Vasil'eva, I. A. Blajda, V. A. Ivanica. Osnovnye gruppy mikroorganizmov, uchastvuyushchih v biogidrometallurgicheskikh processah. // Problemi ekologichnoi biotekhnologii, 2013, № 1.

2. M. V. Ivanov. Rol' mikrobiologicheskikh processov v genezise mestorozhdenij samorodnoj sery. / M.: 1964, 44 s.

3. ZHizn'mikrobovvekhstreml'nyhusloviyah. Podred. D. Kashnera. /M.: Mir, 1981, 521 s.

4. O. I. Koleshko, T. V. Zavezenova. Mikrobiologiya s osnovami virusologii: Uchebnik / Irkutsk: Izd-vo Irkut.un-ta, 1999, 452 s.

5. T. I. Kuzyakina, T. S. Hajnasova, O. O. Levenec. Biotekhnologiya izvlecheniya metallov iz sul'fidnyh rud // Vestnik KRAUNC. Nauki o Zemle. 2008 g., №2, vypusk №12. S.76-86

6. O. A. Fedyaeva. Promyshlennaya ehkologiya. Konspekt lekcij. / Omsk: Izd-vo OmGTU, 2007. 145 s.

7. K. Boserker. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms // FEMS Microbiol. Rev. 1997, V. 20. P. 591-604.

8. C. L. Brierley. How will biomining be applied in future? // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, V. 18, №18. P. 1302-1310.

9. M. Dopson, C. Baker-Austin, A. Hind, John P. Bowman, P. L. Bond. Characterization of *Ferropasma* isolates and *Ferropasma acidarmanus* sp. nov., extreme acidophiles from acid mine drainage and industrial bioleaching environments. // Applied and Environmental Microbiology, Apr. 2004.P. 2079-2088.

10. O. V. Golyshina, Kenneth N. Timmis. *Ferropasma* and relatives, recently discovered cell wall-lacking archaea making a living in extremely acid, heavy metal-rich environments // Society for Applied Microbiology and Blackwell Publishing Ltd. Environmental Microbiology 7(9).P.1277-1288.

11. Heijnen J. J., Boon M. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes //

Hydrometallurgy, 1998, V. 48, №1. P. 27-41.

12. G. J. Olson. Rate of pyrite bioleaching by *Thiobacillus ferrooxidans*: results of an interlaboratory comparison // *Applied and Environmental Microbiology*, Mar. 1991. P.642-644

13. D. E. Rawlings. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates / D. E. Rawlings // *Microbial Cell Factories*. 2005, V. 4, №13. P. 4-13.

14. Rodriguez Y. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature / Y. Rodriguez, A. Ballester, M. L. Blazquez // *Hydrometallurgy*. 2003, V. 71. P. 37-46.

15. Silvermann M. P., Ehrlich H. L. Microbial formation and degradation of metals. // *Adv. Appl. Microbiol.*, 1964, №6. P. 153-206.

16. Tributsch H. Direct versus indirect bioleaching. // *Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99*, 1999. Amsterdam: Elsevier. P. 51-60.

17. Walsh F., Mitchell R. An acid-tolerant iron-oxidizing *Metallogenium*. // *J. Gen. Microbiology*. 1972. P. 369-376.

18. Zhang Lin, Qui Guan-zhou, Hu Yue-hua, Sun Xiao-jun, Li Jian-hua, Gu Guo-hua. Bioleaching of pyrite by *A. ferrooxidans* and *L. ferriphilum*. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18(2008).P.1415-1420.

19. V.B. Kuskov, Y. V. Kuskova, A. I. Mikheyev, I. S. Rogova. Oxide bearing iron ore processing to produce pigments for paint and varnish industry. *CIS Iron and Steel Review* 2009, p. 7 – 8.

20. V.B. Kuskov, Y. V. Kuskova. Development of technology for preparing iron oxide pigments. *Metallurgist*, Vol. 54, Nos. 3–4, 2010 p. 192 – 194.

21. Kuskov V.B., Kuskova YA.V. Razrabotka tekhnologii polucheniya zhelezooksidnyh pigmentov (stat'ya) *Metallurg*. № 3, 2010, s.70 – 72.

22. Kuskov V.B., Kuskova YA.V. Kompleksnoe ispol'zovanie zheleznyh rud v metallurgicheskoy promyshlennosti. *Zapiski gornogo instituta*. Tom. 202. 2013 g., str. 111 – 118.

23. Kuskov V.D. Kuskova Ya. V Development of technology for the production of natural red iron oxide pigment. *Inzynieria Mineralna*. Vol. 2017., Issue 1, 2017, Pages 217-220.

Поступило в редакцию 11.03.2019

Received 11 March 2019