



Науковий вісник Львівського національного університету
ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького.
Серія: Сільськогосподарські науки

Scientific Messenger of Lviv National University
of Veterinary Medicine and Biotechnologies.
Series: Agricultural sciences

ISSN 2519-2698 print

ISSN 2707-5834 online

doi: 10.32718/nvlvet-a9937

<https://nvlvet.com.ua/index.php/agriculture>

UDC 546.289:502.1

Germanium: distribution, migration and accumulation in the natural environment

O. I. Sobolev^{1✉}, B. V. Gutyj², O. M. Melnychenko¹, S. V. Sobolieva¹, P. I. Kuzmenko¹, Y. O. Melnychenko¹, S. S. Popadiuk², V. V. Senechyn²

¹Bila Tserkva National Agrarian University, Bila Tserkva, Ukraine

²Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies Lviv, Ukraine

Article info

Received 03.10.2023

Received in revised form

06.11.2023

Accepted 07.11.2023

Sobolev, O. I., Gutyj, B. V., Melnychenko, O. M., Sobolieva, S. V., Kuzmenko, P. I., Melnychenko, Y. O., Popadiuk, S. S., & Senechyn, V. V. (2023). Germanium: distribution, migration and accumulation in the natural environment. Scientific Messenger of Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies. Series: Agricultural sciences, 25(99), 226–236. doi: 10.32718/nvlvet-a9937

Bila Tserkva National Agrarian University, 8/1, Soborna Sq., Bila Tserkva, 09117, Ukraine.
Tel.: + 38-096-443-91-50
E-mail: sobolev_a_i@ukr.net

Stepan Gzhytskyi National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies Lviv, Pekarska Str., 50, Lviv, 79010, Ukraine.

In this paper we attempt to generalize information published in the scientific literature about the distribution, migration and accumulation of chemical forms of germanium in the natural environment, with the main attention paid to the content of this trace element in various components of the environment. Despite the fact that germanium is found in the lithosphere, hydrosphere and atmosphere it is one of the least studied elements in mineral and geochemical terms. It belongs to rare scattered elements with a relatively high migration capacity in the earth's crust and on its surface. Depending on the physical and chemical conditions, the mineral and lithogenesis of germanium can exhibit different properties, which determines the variety of ways of its migration. The nature and form of migration of germanium in the natural environment is not determined only by its chemical properties but also by a complex set of reactions of interaction with various underground water addendums, the granulometric and chemical-mineralogical composition of soil-forming rocks and soils, biogenic and technogenic processes. Studies have shown that the content of germanium in natural waters, soils and plants can vary widely and depends on many factors. In particular, its concentration in groundwater and surface water depends on the natural geological environment, pressure, temperature, meteorological and anthropogenic factors; soil by their type, region, features of soil-forming processes, chemical composition of the parent rocks, climatic conditions and amounts of organic substances; in plants by their species and varietal facilities, the growth stage of the plants, the availability of soils by this element, the forms of germanium compounds in the soil (inorganic or organic), the ability of soil to retain labile form of germanium and climatic conditions. Analysis of the actual content of germanium in diets indicates an insufficient level of provision of the human body with this trace element, due to its low concentrations in food and water. However, it has been suggested that any products with a high content of germanium may pose a risk to human health through its toxic effects.

Key words: germanium, concentration, water, soil, plants, foodstuffs, human demand.

Германій: розповсюдження, міграція та накопичення у природному середовищі

O. I. Sobolev^{1✉}, B. V. Gutyj², O. M. Мельниченко¹, С. В. Соболева¹, П. І. Кузьменко¹, Ю. О. Мельниченко¹, С. С. Попадюк², В. В. Сенечин²

¹Білоцерківський національний аграрний університет, м. Біла Церква, Україна

²Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького, м. Львів, Україна

У даній роботі зроблено спробу узагальнити відомості, опубліковані в науковій літературі, щодо розподілу, міграції та накопиченню хімічних форм Германію в природному середовищі, причому основна увага приділена вмісту цього мікроелемента в різних компонентах довкілля. Незважаючи на те, що Германій виявлено в літосфері, гідросфері та атмосфері, у мінерально-геохімічному відношенні – це один із найменш вивчених елементів. Він належить до рідкісних розсіяних елементів з порівняно високою міграційною здатністю у земній корі та на її поверхні. Залежно від фізико-хімічних умов мінерало- і літогенезу Германій може проявляти різні властивості, що визначає різноманіття шляхів його міграції. Характер і форма міграції Германію у природному середовищі обумовлені не тільки його хімічними властивостями, а й складною сукупністю реакцій взаємодії з різноманітними адендами підземних вод, гранулометричним і хіміко-мінералогічним складом ґрунтоутворюючих порід і ґрунтів, біогенними та техногенними процесами. Як показали дослідження, вміст Германію у природних водах, ґрунтах та рослинах може коливатися в досить широкіх межах і залежить від багатьох чинників. Зокрема, концентрація його у підземних і поверхневих водах залежить від природного геологічного середовища, тиску, температури, метеорологічних і антропогенних факторів; у ґрунтах – від їхнього типу, регіону, особливостей ґрунтоутворюючих процесів, хімічного складу материнських порід, кліматичних умов та кількості органічної речовини; у рослинах – від їх видової та сортової приналежності, стадії росту самої рослини, забезпеченості ґрунтів цим елементом, форми германієвих сполук у ґрунтах (неорганічна чи органічна), здатності ґрунтів зберігати лабільні форми Германію та кліматичних умов. Аналіз фактичного вмісту Германію в раціонах харчування свідчить про недостатній рівень забезпеченості організму людини цим мікроелементом, через низькі концентрації його в продуктах харчування та воді. Проте було висловлено припущення, що будь-які продукти з високим вмістом Германію можуть становити небезпеку для здоров'я людини через його токсичні ефекти.

Ключові слова: Германій, концентрація, вода, ґрунт, рослини, продукти харчування, потреба людини.

Історія відкриття Германію

Германій як хімічний елемент має надзвичайно цікаву історію відкриття. Ця історія розпочалась у ХІХ столітті. Ще в 1871 році Дмитро Іванович Менделєєв передбачав існування елемента, схожого з Кремнієм – екасіліція (Eka-Si-licium) і висловив припущення, де його шукати. На його думку, він може бути в рудах, що містять Титан, Ніобій, Цирконій та Тантал. Він вирішив самостійно шукати цей невідомий хімічний елемент. Але виявити його не вдалося. Минуло майже 15 років, і Екасіліцій був виявлений. У 1885 році в Німеччині на копальні “Himmelsfürst Fundgrube” професором мінералогії Фрейбергської гірської академії Карлом Ауер фон Вельсбахом був знайдений новий мінерал, який назвали аргиродіт, оскільки у ньому було виявлено срібло (Аргентум). Точний хімічний склад мінералу встановити відразу не вдалося. Ауер фон Вельсбах попросив хіміка Клеменса Олександра Вінклера дослідити і визначити склад цього мінералу. Порівняно швидко Клеменсу Вінклеру вдалося визначити його склад. Виявилось, що основною складовою частиною нового мінералу було срібло. Крім срібла, до складу також входили сірка, оксид двовалентного заліза, оксид цинку та ртуть. Загальна сума всіх складових частин мінералу не перевищувала 93–94 % від маси наважки. Як не старався вчений, йому не вдавалося виявити, з чого складається решта 7 %. Тоді він припустив, що в мінералі міститься невідомий хімічний елемент, який не можна виявити класичними методами. Це підштовхнуло його більш ретельно провести дослідження. Після наполегливої роботи на початку лютого 1886 року він відкрив солі нового хімічного елемента і навіть виділив невелику кількість самого елемента в чистому вигляді. У першому повідомленні Німецькому товариству хіміків Клеменс Вінклер висловив припущення, що новий елемент не метал і аналог сурми та миш'яку. Доповідь була розіслана до багатьох наукових установ по всій Європі. Ця думка викликала літературну полеміку, що не вщухала до того часу, поки не було встановлено, що новий елемент – Екасіліцій – був передбачений ще Д. І. Менделєєвим.

Спочатку Клеменс Вінклер мав намір назвати новий елемент Нептунієм, маючи на увазі, що історія його відкриття подібна до історії відкриття планети Нептун, існування якої ще передбачив французький астроном Урбен Жан Жозеф Левер'є. Проте виявилось, що назву Нептуній (Nertunium) вже було дано одному відкритому хімічному елементу. І тоді Клеменс Вінклер перейменував відкритий ним хімічний елемент на Германій (Germanium), на честь своєї батьківщини. Назва ця викликала різкі заперечення з боку деяких учених. Наприклад, один з них вказував на те, що ця назва схожа на назву квітки – герань (Geranium). У запалі суперечок Раймон запропонував жартома іменувати новий елемент Ангулярієм (Angularium), тобто таким, що викликає суперечки. Проте Д. І. Менделєєв у листі до Клеменса Вінклера рішуче підтримав назву Германій (Enghag & Enghag, 2006; Burdette & Thornton, 2018; Kaminsky et al., 2019). У подальшому вченими виконано значний обсяг робіт щодо подальшого вивчення хімічних і фізичних властивостей Германію, його розподілу у природному середовищі, біологічної ролі та механізму дії на живі організми, можливостей застосування у промисловості.

Фізико-хімічні властивості Германію

Одержати повне наукове уявлення щодо особливостей міграції та розповсюдження Германію у природному середовищі не можливо без урахування його хімічної природи та положення у періодичній системі хімічних елементів Д. І. Менделєєва.

Германій (лат. Germanium), Ge – 32-й хімічний елемент четвертого періоду IV групи головної (A) підгрупи періодичної таблиці з атомною масою 72,59 г/моль. Германій можна зарахувати як до напівметалу, так і до металоїду, оскільки він має властивості як неметалу, так і металу. Атомний радіус Германію становить 1,26 Å, потенціал іонізації – 7,85 eV, електронегативність за Полінгом – 2,00, температура плавлення – 947,4 °С, температура кипіння – 2830,0 °С, густина твердого – 5,323 г/см³ (25 °С), густина рідкого – 5,557 г/см³ (1000 °С). Твердість Германію за мінералогічною шкалою 6,0–6,5. Колір – сіро-білий, з

металевим блиском. Прозорий для інфрачервоних променів з довжиною хвилі більше ніж 2 мкм. Германій кристалізується у кристалічній ґратці типу алмазу (параметр елементарного вічка $a = 5,6575$), проте міцність зв'язку Ge–Ge у кристалі Германію менша, ніж у кристалах алмазу. Металічний Германій за кімнатної температури є стійким до дії кисню, проте швидко окислюється за високої температури (600–700 °C).

Електронна формула Германію має вигляд $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^2$. Атом Германію складається з позитивно зарядженого ядра (+32), всередині якого є 32 протона і 41 нейтрон, а навколо по чотирьох орбітах рухаються 32 електрони. Загальна електронна конфігурація валентних підрівнів атомів р-елементів в основному стані $ns^2 np^2$. Внаслідок наявності двох неспарених р-електронів у сполуках Германій може виявляти ступінь окиснення +2. Атоми можуть переходити у збуджений стан з утворенням чотирьох валентних електронів, що зумовлює виникнення сполук зі ступенем окиснення +4. У деяких сполуках Германій може виявляти ступені окиснення –4 та 0 (Rochow & Abel, 1973; Derry, 2018).

Розповсюдження Германію у природному середовищі

У мінерально-геохімічному відношенні Германій – один із найменш вивчених елементів. Він належить до розсіяних та відносно рухливих елементів у земній корі, так званих “слідових” елементів. Масова частка Германію у верхній частині континентальної кори перебуває в межах $1,3 \times 10^{-6}$ – $1,40 \times 10^{-6}$ % (Hu & Gao, 2008). Теоретично вміст Германію в земній корі повинен дозволяти формувати великі (>14000 т) або навіть гігантські відкладення (>140000 т) (Laznicka, 1999). Проте через його геохімічні властивості основна маса Германію розсіяна у різних гірських породах і мінералах інших елементів. Відомо близько 30 мінералів, що містять Германій (Ruiz et al., 2018). Германій внаслідок геохімічної спорідненості з деякими поширеними елементами (Si, Zn, As, Fe, Cu, Sn, Ag), виявляє обмежену здатність до утворення власних мінералів. Тому власні германієві мінерали в природі трапляються вкрай рідко і переважно у вигляді мікро-вкраплень. Вони представлені: сульфідами та сульфосолями – германіт (9,1 % Ge), аргіродіт (6,4 % Ge), канфільдіт (1,8 % Ge), реньєрит (6,6 % Ge); подвійним гідратованим оксидом Германію та Заліза – штотгіт (13,4 % Ge); сульфатами – ітоїт (7,6 % Ge), флейшеріт (7,2 % Ge). Промислового значення вони практично не мають.

Широкий спектр геохімічних властивостей дозволяє Германію накопичуватися в значних кількостях у родовищах різних геолого-промислових типів. Всього у світі налічується дев'ять основних природних джерел Германію: колчедано-поліметалеві мідні родовища; порфірові та жильно-штокеркові мідь-молібден-золоторудні; порфірові та жильно-штокеркові олов'яно-срібні; жильні срібло-свинцево-цинкові (мідні) родовища; стратиформні мідно-свинцево-цинкові у теригенних формаціях; стратиформні родо-

вища кольорових металів у карбонатних формаціях; несульфідні поліметалеві родовища; родовища залізних оксидних руд; вугільні родовища (Höll et al., 2007; Frenzel et al., 2014).

Залежно від фізико-хімічних умов мінерало- і літогенезу Германій може поводитися як сидеро-, літо-, халько- і/або органофільний елемент, що визначає різноманіття шляхів його міграції. Сидерофільні властивості Германій проявляє в залізних метеоритах і металевій фазі інших метеоритів, а також у залізних рудах осадового походження. Літофільні властивості Германій проявляє у кремнієвих осадкових породах і постмагматичних продуктах, пов'язаних з гранітною магмою. Тому основна кількість Германію в земній корі міститься у вигляді твердих розчинів германатів з силкатами. Халькофільні властивості Германій проявляє у верхнепротерозойських осадкових породах, де найбільш часто трапляється в сульфідних мінералах. Органофільні властивості Германій проявляє при утворенні хелатів з органічними похідними лігніну в процесі торфоутворення і на ранніх стадіях вуглефікації та метаморфізму бурого вугілля (Bernstein, 1985; Rosenberg, 2009; Seredin & Finkelman, 2008).

У природі відомо п'ять ізотопів Германію з такою розповсюдженістю: ^{70}Ge (21,2 % за масою), ^{72}Ge (27,7 %), ^{73}Ge (7,7 %), ^{74}Ge (35,9 %), ^{76}Ge (7,5 %). Перші чотири ізотопи стабільні, п'ятий (^{76}Ge) слабо радіоактивний, для якого характерний подвійний бета-розпад з періодом напіврозпаду $1,58 \times 10^{21}$ років (Melcher & Buchhloz, 2014; Meija et al., 2016; Rouxel & Luais, 2017; Meng & Hu, 2018). На сьогодні штучно отримано 26 радіоізотопів з атомними масами від 60 до 90, з яких 11 нейтронодефіцитних і 15 нейтронозбагачених ізотопів. Ізотопи радіоактивного Германію були отримані за допомогою реакцій синтезу-випаровування (FE), реакцій світлочастинок (LP), реакцій захоплення нейтронів (NC) та фрагментації снарядів або поділу снарядів (PF). Найбільш стабільним з радіоізотопів є ^{68}Ge , з періодом напіврозпаду 270,95 діб, а найменш стабільним – ^{60}Ge , з періодом напіврозпаду 30 місяців (Gross & Thoennessen, 2012).

Германій у низьких концентраціях виявлено в атмосферному повітрі. Концентрація Германію в твердих часточках повітря може варіювати в межах від 0,01 до 1700 нг/м³ (Braman & Tompkins, 1978). У регіонах з розвинутою промисловістю та інфраструктурою, де збільшений викид в атмосферу різних хімічних сполук, концентрація Германію у повітрі значно зростає. Так, значна кількість Германію надходить в атмосферу з димовими газами та летючою золою в результаті спалювання кам'яного вугілля. Ці викиди призводять до підвищення концентрації Германію в міському атмосферному повітрі від 0,4 до 10 мкг/м³ (у середньому до 2 мкг/м³) (Vouk, & Piver, 1983). Високі концентрації неорганічного Германію (до 300 мкг/м³) зафіксовані в повітрі над робочими зонами підприємств, де виробничі процеси пов'язані з використанням сполук цього елемента (Swennen et al., 2000).

Низькі концентрації Германію (0,0088–0,011 мкг/л) виявлені й у дощовій воді (Eriksson, 2001; Skwarczynska-Wojasa et al., 2021).

У гідросфері вміст Германію невеликий. Концентрація Германію в океані змінюється в інтервалі від $7-10^{-12}$ моль/л на поверхні до $1,2-10^{-10}$ моль/л у глибинних водах (Froelich & Andreae, 1981). Концентрація його в морській воді практично не залежить від глибини і складає 0,05–0,5 мкг/л (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Водночас у літературі є відомості про те, що концентрація Германію у водах Світового океану збільшується зі збільшенням глибин (Hambrick et al., 1984). Вчені пояснюють цей факт тим, що хімічний склад вод Світового океану формується не тільки під впливом атмосферних опадів та річкового стоку, але головним чином в результаті надходження різних сполук з глибин Землі в процесі вулканічної діяльності та формування океанічної кори в тектонічно активних зонах дна. У морській воді неорганічний Германий представлений переважно у вигляді гідроксиду Германію (H_4GeO_4), триводород германат іоном ($[\text{H}_3\text{GeO}_4]^-$) і дигідрогерманат-іоном ($[\text{H}_2\text{GeO}_4]^{2-}$) (Wood & Samson, 2006). Крім того, в морській воді було ідентифіковано ще два види Германію – монометил Германий (CH_3Ge_3^+) і диметил Германий ($(\text{CH}_3)_2\text{Ge}_2^+$). Обидва ці з'єднання є нереакціоноздатними і мають консервативний профіль концентрації по глибині. Водночас їх профіль може змінюватися залежно від солоності води. Концентрація монометил Германію перебуває в діапазоні від 300 до 350 пмоль/л, а диметил Германію – від 90 до 120 пмоль/л, що значно вище концентрації неорганічного Германію (Lewis et al., 1988; Sutton et al., 2013).

Відомо, що переміщення хімічних елементів у атмосфері, гідросфері та літосфері відбувається за складною міграційною схемою: ґрунт – вода – рослина – тварина – людина. Цей послідовний шлях міграції Германію трофічними ланцюгами ми і розглянемо, щоб одержати повне уявлення про значення його для живих організмів.

Германій у підземних і поверхневих водах

Дослідження, мінерального складу природних вод, проведені вченими у різних країнах світу, переконливо довели, що Германий присутній як у підземних, так і в поверхневих водах. Концентрація його у підземних і поверхневих водах може коливатися в досить широких межах і залежить від: природного геологічного середовища, у якому відбуваються хімічні реакції в системі “порода – вода – газ”; тиску; температури; метеорологічних і антропогенних факторів. Широка розповсюдженість Германію у підземних водах вказує на його високу рухливість. Водна міграція Германію залежно від геохімічних умов, відбувається як у вигляді простих іонів, так і в комплексних сполуках з різноманітними адендами підземних вод.

Хімічний склад підземних вод є наслідком взаємодії геологічних порід з підземною гідросферою, де вода як універсальний розчинник виступає головним агентом виносу з мінералів водних мігрантів. Встановлено, що підвищений рівень Германію спостерігається й у термальних водах, які мають дуже низьку або дуже високу рН, а також багаті на CO_2 та N

(Rosenberg, 2009; Dobrzyński et al., 2023). У термальних водах концентрація Германію коливається в широких межах, але рідко перевищує 40–50 мкг/л. Наприклад, у пробах води з Ісландії вона коливається в межах 0,05–24 мкг/л (Elmi, 2009), Франції (Vichy springs, Vals les Bains springs) – 0,5–47,9 (Criaud & Fouillac, 1986), Японії – 0,4–43,3 (Uzumasa et al., 1959), Нової Зеландії – 52,5 (Koga, 1967), на хребті Хуан-де-Фука (Північний схід Тихого океану) – 10,9–18,9 (Mortlock et al., 1993), Польщі (Sudetes Mountains) – 0,025–10,62 (Dobrzyński et al., 2018), Греції (Lesvos Island) – 5,0–13,0 мкг/л (Tziritis & Kelepertzis, 2011). Як стверджують вчені, більша частина Германію у термальних водах зустрічається у вигляді пентагідроксогерманіату ($[\text{Ge}(\text{OH})_5]^-$), але в солоних водах за температури води 200 °С значна кількість елемента може бути представлена у вигляді Германій (IV) гідроксиду ($\text{Ge}(\text{OH})_4$) (Arnórsson, 1984).

Мінеральні води містять Германію менше, ніж термальні. Так, його концентрація у бутильованих мінеральних водах, придбаних у супермаркетах європейських країн, коливається у межах 0,03–110 мкг/л (в середньому 0,09 мкг/л) (Reimann & Birke, 2010); мінеральних водах Карпат (Bieszczady mountains) – 0,08–35,8 мкг/л (в середньому 7,4 мкг/л) (Dobrzyński et al., 2011); Судет (Польща) – 0,025–10,62 мкг/л (Dobrzyński et al., 2018).

Шахтні води більше збагачені германієм, ніж підземні. Цей елемент дуже характерний для шахтних вод кам'яновугільних пластів українського Донбасу, де його вміст іноді сягає промислових концентрацій (до 0,437 мг/л) (Sujarko, 2001).

У поверхневих водах концентрація Германію низька і в більшості випадків характеризується відносно стабільними показниками упродовж багатьох років, про що свідчать результати регулярних досліджень природних річкових вод у французьких лабораторіях. У першій публікації зазначалося, що концентрація Германію в річкових водах становить від 0,008 до 0,012 мкг/л (у середньому 0,01 мкг/л) (Yeghicheyan et al., 2001), у другій – від 0,006 до 0,016 мкг/л (у середньому 0,015 мкг/л) (Yeghicheyan et al., 2013). Поряд з природними факторами значний вплив на концентрацію мікроелементів у річковій воді чинить діяльність людини. Встановлено, що концентрація Германію в пробах річкової води, відібраних поблизу міських і промислових районів, набагато вища, ніж у сільських районах, і становить 0,03–0,17 мкг/л (у середньому 0,073 мкг/л) (Ouyang et al., 2006). Стічні води підприємств по переробці шкіряної сировини також можуть бути одним із джерел забруднення поверхневих річкових вод Германієм. У результаті скиду таких вод у річки концентрація Германію може перевищувати допустимі стандарти для поверхневих вод у 3 і більше разів (Zhang & Zhang, 2006).

Германій у ґрунтах

Розподіл Германію у ґрунті визначається різними чинниками. Як показали дослідження, вміст Германію у ґрунті залежить від його типу (піщані ґрунти менше адсорбують Германий, ніж глинисті), регіону, особли-

востей ґрунтоутворюючих процесів, хімічного складу материнських порід, кліматичних умов (середньорічної температури та кількості опадів), кількості органічної речовини тощо. Концентрація Германію у ґрунтах підвищується за наявності Si, а зменшується за наявності Fe. Германій в ґрунтах малорухомиий. Його міграція відбувається при утворенні розчинних сполук Германію, які надалі включаються в комплекс з гуміновими кислотами і переміщуються разом з ними. Або в процесі вивітрювання гірських порід йде руйнування Германієвмісних мінералів з утворенням простих сполук, найчастіше у вторинних силікатах. Під час вивітрювання Германій мобілізується у вигляді $\text{Ge}(\text{OH})_2$. У ґрунтах Германій міститься в основному у вигляді двовалентних катіонів, а також в аніонних комплексах, таких як HGeO_2 , HGeO_3 і GeO_3 (Eriksson, 2001; Kabata-Pendias & Szteke, 2015).

Аналітична література щодо вмісту Германію у ґрунтах різних типів нечисленна. Вважається, що концентрація його в ґрунтах коливається від 0,5 до 2,5 мг/кг (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Водночас вивчення закономірностей розподілення і геохімічної поведінки Германію в різних типах ґрунтів деяких регіонів виявило досить широкий діапазон його концентрацій від <0,1 до 15 мг/кг (Wiche et al., 2018). Так, середні значення вмісту Германію у ґрунтового покриві сільськогосподарських (Ap-horizon, 0–20 см) і пасовищних угідь (Gr-horizon, 0–10 см) деяких європейських регіонів (в Скандинавії, Німеччині, Франції, Іспанії та на Балканах) майже однакові – 0,037 та 0,034 мг/кг відповідно (Negrel et al., 2016). Водночас вчені підтверджують існування місць з аномальними концентраціями Германію у ґрунтах. Високі концентрації Германію трапляються в глинистих ґрунтах центральної частини Скандинавського півострову, зокрема на півдні та на південному сході Фінляндії (у зразках торф'яних ґрунтів), уздовж усього західного узбережжя Норвегії, уздовж східного узбережжя Швеції та в регіоні Меларен (Ladenberger et al., 2012). Вміст Германію у верхніх горизонтах ґрунтів США становить у середньому 1,1 мг/кг з незначними коливаннями від 0,8 мг/кг у легких органічних ґрунтах до 1,5 мг/кг у глинистих і суглинистих ґрунтах (Kabata-Pendias & Pendias, 2001). У ґрунтах острова Мауї (штат Гаваї, США) вміст Германію вищий і коливається в межах від 1,7 до 4,5 мг/кг. Найбільш низькі концентрації мікроелементу були виявлені у верхніх горизонтах ґрунтів острова (Scribner et al., 2006). Результати досліджень зразків верхніх горизонтів ґрунтів, відібраних на півдні Середньої Саксонії (Німеччина) показали, що вміст Германію у них варіював від 1,0 до 4,3 мг/кг (середнє 1,9 мг/кг). Більш високі концентрації Германію були характерні для вологих ґрунтів пасовищ з низьким рН і високим вмістом органічної речовини (Wiche et al., 2017). На території муніципалітету Фрайберга (Саксонія) ґрунти, що забруднені відходами гірничодобувної промисловості, характеризувалися високими концентраціями Германію (до 7,91 мг/кг) (Midula et al., 2017). Результати одержані при вивченні геохімії мікроелементів у верхньому горизонті ґрунту (2–4 см) зі Східного Китаю свідчать, що концентрація Германію у зразках коливалась

від 1,3 до 3,4 мг/кг (середнє 2,0 мг/кг). Китайські вчені стверджують, що концентрація мікроелементів у ґрунтах в основному залежить від хімічного складу материнської породи, а також від клімату, який визначає інтенсивність вивітрювання гірських порід (Yang et al., 2010). Порівняно низькі концентрації Германію виявлені у різних типах ґрунтів провінції Кьоннам (Південна Корея), зокрема у суглинках – 0,27 мг/кг, у супісках – 0,23 мг/кг (Lee et al., 2005). Дані наведені у геохімічному атласі Англії та Уельсу свідчать про те, що середня концентрація Германію у ґрунтах цих країн становить 1,1 мг/кг. Проте є декілька районів з підвищеними концентраціями мікроелементу у ґрунті (>2,4 мг/кг), зокрема це промислово розвинуті території між Ліверпулем, Манчестером, Дербі, Ноттінгемом і Лідом та між Даремом і Ньюкаслем, а також в Озерному краї (Північно-Західна Англія) та на Пеннінах. Райони з низькими концентраціями Германію у ґрунті є на території Північно-Східної Англії (Rawlins et al., 2012). Нерівномірно розподілений Германій і в ірландських ґрунтах – мінімальні концентрації його становлять 0,1 мг/кг, а максимальні – 2,58 мг/кг. Рівень Германію 1,5 мг/кг і вище характерний для піщаних ґрунтів, що на південному заході та північному сході Ірландії, а концентрації нижче ніж 0,9 мг/кг – сіро-коричневим підзолистим ґрунтам, що в центрі та на заході країни (Fay et al., 2007). На жаль, подібних даних, що характеризують мінеральний склад ґрунтів інших країн світу, в тому числі й України, не знайдено.

Германій у рослинах і рослинних продуктах

Поглинання Германію рослинами з ґрунту – найбільш значущий початок шляху біологічної міграції елемента. Величина поглинання рослинами Германію залежить від участі його в біологічних процесах та наявності форм, легкодоступних для рослин. Рослини поглинають Германій кореневою системою, у формі GeO_2 або $\text{Ge}(\text{OH})_4$. Кореневі системи рослин піднімають Германій в розчиненому виді з нижніх шарів ґрунту до верхніх. Після того, як Германій піднятий, він переноситься в стебла та листя рослин, де випадає в осад внаслідок перенасичення Кремнієм. Відкладається Германій у вигляді опалових фітолітів у стінках кліток, самих клітках і міжклітковому просторі поблизу поверхні рослини (Prychid et al., 2003; Blecker et al., 2007). При відмиранні рослин він накопичується в поверхневому горизонті. Незначна кількість його накопичується в шарі перегною. Германій в тканинах рослин формує стійкі комплекси з великим числом функціональних груп (Wiche et al., 2018). Проте високі концентрації Германію (вище ніж 5 проміле) токсичні для більшості рослин (Keith et al., 2015). При надлишку Германію у рослин спостерігаються різні аномалії розвитку: гігантизм окремих органів (найчастіше – квіток), нерівномірне потовщення стебла, неоднорідність забарвлення та інші. Германій виявлено в тканинах багатьох рослин. Накопичення Германію рослинами залежить від їхньої видової та сортової приналежності, стадії росту самої рослини,

забезпеченості ґрунтів цим елементом, форми германієвих сполук у ґрунтах (неорганічна чи органічна), здатності ґрунтів зберігати лабільні форми Германію та кліматичних умов (Halperin et al., 1995; Lee et al., 2005; Choi et al., 2013; Wiche et al., 2017). Крім того, встановлено, що рослини, вирощені на нейтральних ґрунтах (pH = 6,6) накопичують Германію більше, ніж на слаболужних (pH = 7,8) (Wiche & Heilmeyer, 2016). Проте деякі вчені вважають, що акумуляція Германію у рослинах не залежить від запасів його у ґрунтах (Hara et al., 1990).

Аналіз літературних джерел свідчить про відсутність широкомасштабних регулярних досліджень щодо вмісту Германію у різних рослинах, а також про суперечливість деяких експериментальних даних з цього питання. Порівняння результатів досліджень ускладнюється тим, що автори у своїх статтях не завжди вказують рід, вид або сорт рослин, строки їх посадки (осінь чи весна), місце вирощування (поле, теплиця чи лабораторія), регіон вирощування (країна), фазу вегетації рослини, строки збирання врожаю, умови переробки та зберігання та не надають інформації щодо типу та хімічного складу ґрунту, на якому вирощувалися рослини. Крім того, вчені для визначення концентрації Германію використовують різні способи підготовки зразків для аналізу, різні методики та різні прилади, які не завжди є сертифікованими. Не завжди з тексту статті можна зрозуміти – чи значення концентрації Германію у рослинах наводяться із розрахунку на натуральну вологість чи на суху речовину, чи в золі.

Серед рослин, здатних адсорбувати з ґрунту Германій і його сполуки, лідером є женьшень. За результатами досліджень, концентрація Германію у 4-річному корені женьшеню може становити від 0,20 до 5,34 до мкг/г, а в листі – від 0,31 до 6,11 мкг/г, залежно від вмісту його в ґрунті (Kang et al., 2011). Германій виявлено у деяких лікарських рослинах та препаратах на основі рослинної сировини, наприклад, у корені кульбаби (0,01–0,23 мкг/г), траві деревію звичайного (0,06 мкг/г), корені дягелю (0,2 мкг/г), корені лопуха (0,02 мкг/г), корені дивосилу (0,003 мкг/г), окопнику лікарському (0,02 мкг/г), насінні вівса молочної стиглості (0,03 мкг/г), алое деревоподібному (0,697–1,219 мкг/г) (65), таблетках алое вера (20,83 мкг/г), таблетках женьшеню (5,48 мкг/г), таблетках імбиру (9,96 мкг/г) (McMahon et al., 2006). Високі концентрації Германію виявлені у часнику, вирощеному в Китаї та в Україні, відповідно 2,79 та 3,2 мкг/г (McMahon et al., 2006, Ivanysa et al., 2016).

Спільною закономірністю для сільськогосподарських культур є те, що вміст Германію у них знижується в такій послідовності: злакові культури > овочі > фрукти (Lee et al., 2005). За літературними даними концентрації Германію у злакових і бобових культурах становить, мкг/г: ячмені та чечевиці – 0,007, сої та твердій пшениці – 0,09, горосі – 0,02, бобах – 0,15 (Konovalova et al., 2012); коричневому рисі – 0,097, а шліфованому – 0,123 (Kim et al., 2019). Приблизно на два порядки нижча концентрація Германію в овочах і фруктах. Є дані, що вміст цього мікроелементу в капусті становить 0,893 нг/г, шпинаті – 0,864 та огірках

– 0,597 нг/г (Jinhui & Kui, 1995), бананах, залежно від виду – 0,53–1,03 нг/г (Delvigne et al., 2009). Що стосується трав, то злакові культури акумулюють Германію більше (169–449 нг/г), ніж бобові (15–50 нг/г) (Wiche & Heilmeyer, 2016).

Гриби добре відомі своєю здатністю накопичувати різні метали та металоїди у своїх плодових тілах. Не виняток і Германій. Вміст Германію у найпоширеніших видах грибів, зібраних на території України, змінюється у широкому інтервалі концентрацій. Найвищі значення зафіксовані для білого гриба (50–60 мкг/г золи), печериць та мухоморів (25–40 мкг/г золи), найнижчі – для польського гриба та моховиків (0,5–3 мкг/г золи) (Ponomarenko et al., 2019).

Вивчення хімічного складу 5 видів грибів роду *Phellinus*, які використовуються у традиційній східній медицині, показало, що концентрація Германію в них коливалася від 0,32 до 1,70 мкг/г золи (Chenghom et al., 2010). Дещо вищі концентрації Германію (1,32 та 3,18 мкг/г) були виявлені у 2 видах грибів роду *Ganoderma*, які також використовуються у народній медицині як лікарський засіб широкого спектру дії (Zhong et al., 2013). У плодових тілах грибів *Ganoderma lucidum* і *Pleurotus ostreatus*, що були вирощені в експериментальних системах з додаванням Германію, максимальні рівні його доходили до 80 та 70 мкг/г відповідно (Siwulski et al., 2019).

Дані, щодо вмісту Германію у листі чаю обмежені. У науковій літературі є повідомлення, що найвища концентрація Германію (9 нг/г) була знайдена у зеленому чаї (Goodman, 1988).

Германій в продуктах харчування тваринного походження

Основні шляхи надходження Германію в організм сільськогосподарських тварин і птиці – з кормом, питною водою і повітрям, додаткові – внутрішньом'язові та внутрішньочеревні ін'єкції. Експериментально доведено, що сполуки Германію як органічні, так і неорганічні швидко всмоктуються через слизову оболонку шлунково-кишкового тракту і розподіляються в тканинах і рідинах організму тварин. Германієві сполуки мають виразні ліпофільні властивості, тому легко проникають крізь клітинні мембрани і гематоенцефалічний бар'єр. Акумуляція Германію в організмі тварин може відбуватися в клітинах усіх тканин. При цьому не виявлено будь-якого органу, в якому його концентрація була б значно вищою, ніж в інших. Довше Германій затримується в нирках, печінці, шлунково-кишковому тракті, периферичних нервах і щитоподібній залозі. Органи та тканини за здатністю накопичувати Германій можна розташувати в такому низхідному порядку: нирки, печінка, легені, шлунок, кишечник, м'язи, серце та мозок (Kobayashi & Ogra, 2009; Stewart et al., 2012; Keith et al., 2015). Крім того, Германій було виявлено у багатьох ферментах організму, таких як гуаніназа, цитохромоксидаза, карбоангідраза, а також у клітинних мембранах і деяких субклітинних органелах, включаючи, мітохондрії та хромосоми (Song et al., 2005).

Основними факторами, що визначають вміст Германію у тваринницькій продукції, напевно, є його рівень у раціонах сільськогосподарських тварин і птиці. Якщо природний фон Германію низький, то його концентрація у тваринницькій продукції також буде низька, наприклад, у яловичині та м'ясі птиці – 0,001 та 0,0007 мг/кг відповідно, у субпродуктах – 0,002 мг/кг, у молоці – 0,0003 мг/кг, яйцях – 0,001 мг/кг (Rose et al., 2010). Водночас результати досліджень французьких учених свідчать про те, що рівень Германію у продуктах тваринного походження може бути вищим і коливатися в певних межах, зокрема, у яловичині – 0,0024–0,0035 мг/кг, м'ясі птиці – 0,0014–0,0027, субпродуктах – 0,0048–0,0052, молоці – 0,0005–0,0020 та яйцях – 0,0012–0,0025 мг/кг (French Agency for Food, 2011).

У продукції, отриманій з регіонів із підвищеним вмістом Германію у ґрунтах, воді та як наслідок – у кормових рослинах, його концентрація буде ще вищою. Одним із таких районів є Сілезія (Польща), на території якого розташований Верхньосілезьський кам'яновугільний басейн, а також добуваються залізни, цинкові, срібно-свинцеві та мідні руди. Середній вміст Германію у молоці корів, що утримуються у Верхній Сілезії становить 37,81 мкг/л, а у Нижній Сілезії – 19,75 мкг/л (Dobrzański et al., 2005). Одержані експериментальні дані, які дозволяють з великою часткою впевненості стверджувати, що величина депонування Германію у продукції птахівництва також залежить від рівня його в комбікормах для сільськогосподарської птиці. Так, при введенні добавок Ge-132 до складу комбікормів для курей-несучок концентрація Германію у яйці підвищилась і становила від 26,16 до 48,91 мкг.

Риба займає важливе місце серед харчових продуктів тваринного походження. Риба за вмістом Германію не поступається м'ясу сільськогосподарських тварин і птиці, а іноді має перевагу за цим показником. Вчені дослідили, що концентрація Германію у рибі коливається в межах від 0,0023 до 0,0033 мг/кг. Проте інші наукові дані свідчать про те, що окремі види риб, наприклад сардина, можуть накопичувати у м'язовій тканині до 0,009 мг/кг Германію. В інших морепродуктах (молюски та ракоподібні) середній вміст Германію становить 0,002 мг/кг з максимальним рівнем 0,005 мг/кг у мідій та крабів (Zhaoxin, 1995).

Наскільки нам відомо, у науковій літературі немає ніяких даних щодо вмісту Германію в меді. Напевно, концентрації цього мікроелементу в меді дуже низькі і перебувають на рівні нижчому за межі виявлення всіма відомими аналітичними методами.

Рівні споживання Германію з продуктами харчування та потреба у ньому людини

З огляду на викладене вище, вода і харчові продукти є основними джерелами надходження Германію в організм людини. Аналіз фактичного споживання Германію населенням деяких країн світу показав, що більшість людей отримує з продуктами харчування і водою незначну кількість цього мікроелемента. Так, у Великобританії середньодобове

споживання Германію дорослими людьми перебуває в діапазоні 0,001–0,018 мкг/кг маси тіла, дітьми (1,5–4,5 року) – 0,002–0,053, підлітками (4–18 років) – 0,001–0,032, людьми похилого віку – 0,001–0,016 мкг/кг маси тіла (Rose et al., 2010). Аналіз мікроелементного складу добових раціонів харчування, відібраних у Франції, показав, що середні значення надходження Германію в організм дорослих і дітей дещо вищі, ніж у Великобританії, і становлять відповідно 0,042–0,088 мкг/кг маси тіла та 0,058–0,1218 мкг/кг маси тіла (French Agency for Food, 2011). Науковими дослідженнями доведено, що для нормального функціонування антиоксидантної та імунної систем живих організмів потрібні мікродози Германію. Вчені та медики притримуються думки, що добова норма споживання Германію для людини становить 0,8–1,6 мг. Проте на сьогодні експерти ФАО/ВООЗ ще не встановили офіційних норм споживання Германію для різних категорій населення, за якими можна робити висновок щодо повноцінності раціонів їх харчування. Варто також зазначити, що потреба людини в Германії носить індивідуальний характер і є змінною величиною, яка залежить від фізіологічного стану організму, виду діяльності (розумова чи фізична) рівня фізичної активності та стану здоров'я, що вимагає постійної корекції його надходження в організм з їжею. Дефіцит Германію в організмі посилює стан гіпоксії в організмі за умов фізичних навантажень, дії стресових чинників, внаслідок чого може порушуватись робота органів і систем. При недостатньому надходженні Германію в організм людини підвищується ризик виникнення і розвитку інфекції, серцево-судинних захворювань (ішемічної хвороби серця, інсульту), остеопорозу, онкологічних захворювань, артриту, різних станів імунodefіциту. У крові підвищується рівень холестерину (Stadnyk et al., 2006; Sahanda, 2014). Припускають, що дефіцит Германію є одним із факторів, що сприяє розвитку рідкісного ендемічного захворювання – хвороби Кашина-Бека (Peng et al., 2000).

Експерти Агентства з харчових стандартів дійшли висновку, що Германій, який міститься у незначних кількостях в раціонах харчування людей, не викликає токсичних ефектів (COT, 2008; Menchikov & Popov 2023). Проте тривале вживання неорганічних препаратів Германію, основним компонентом яких є діоксид Германію або лактат-цитрат Германію, приводить до серйозних побічних ефектів, включаючи різні дисфункції органів і навіть смерть. Основними органами-мішенями Германію є нирки, м'язи, нерви та печінка. Первинними симптомами інтоксикації є втрата ваги, втома, розлади шлунково-кишкового тракту (нудота, блювання, відсутність апетиту та діарея), анемія, м'язова слабкість. Тривала інтоксикація викликає гостру ниркову недостатність (Nagata et al., 1985; Asaka et al., 1995; Chen & Lin, 2011). У деяких пацієнтів ниркова функція залишалася порушеною навіть після відміни германієвих препаратів (Van der Spoel et al., 1990). У випадку розвитку хронічної інтоксикації Германієм, виявлено його високу концентрацію у щитоподібній залозі, головному та спинному мозку, поперековому м'язі, сідничному нерві, порожнистій

кишці, печінці та нирках (Nagata et al., 1985; Chen & Lin, 2011). У зв'язку з цим було висловлено припущення, що будь-які продукти з високим вмістом Германію можуть становити небезпеку для здоров'я людини.

Висновки

Аналізуючи вже встановлені на цей час дані, ми зробили спробу інтегровано систематизувати результати наукових досліджень і відкриття вчених з різних галузей науки щодо закономірностей розповсюдження, міграції та накопичення Германію у природному та соціальному середовищі. Аналіз літературних джерел свідчить про відсутність широкомасштабних регулярних досліджень щодо вмісту Германію у різних компонентах довкілля. Встановлені концентрації Германію у воді, ґрунті, рослинах, продуктах харчування вказують на те, що не тільки хіміко-мінералогічна складова природних вод і ґрунтів, а й біогенні та техногенні процеси визначають рівень надходження цього мікроелемента в організм людини. Водночас деякі експериментальні дані з цього питання мають поодинокий характер або суперечливі й потребують пояснення або подальшого вивчення. Крім того, різні вчені при визначенні концентрації Германію в тих самих біологічних об'єктах використовують різні способи підготовки зразків для аналізу, різні методики та різні прилади, що ускладнює порівняння результатів досліджень. На думку вчених, труднощі кількісного аналізу, пов'язані з різноманіттям форм Германію і їх кристалічних модифікацій, а також зі способами перевірки правильності визначення форм і концентрацій. Подальші комплексні екологіко-токсикологічні дослідження рівнів і закономірностей міграції та накопичення Германію в навколишньому середовищі необхідні передусім для мінімізації негативних наслідків для здоров'я людей, пов'язаних з небезпечними концентраціями цього мікроелемента.

Відомості про конфлікт інтересів

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів щодо публікації цієї статті.

References

- Arnórsson, S. (1984). Germanium in Icelandic geothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12), 2489–2502. DOI: 10.1016/0016-7037(84)90300-4.
- Asaka, T., Nitta, E., Makifuchi, T., Shibazaki, Y., Kitamura, Y., Ohara, H., Matsushita, K., Takamori, M., Takahashi, Y., & Genda, A. (1995). Germanium intoxication with sensory ataxia. *Journal of the Neurological Sciences*, 130(2), 220–223. DOI: 10.1016/0022-510X(95)00032-W.
- Bernstein, L. (1985). Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11), 2409–2422. DOI: 10.1016/0016-7037(85)90241-8.
- Blecker, S. W., King, S. L., Derry, L. A., Chadwick, O. A., Ippolito, J. A., & Kelly, E. F. (2007). The ratio of germanium to silicon in plant phytoliths: quantification of biological discrimination under controlled experimental conditions. *Biogeochemistry*, 86(2), 189–199. DOI: 10.1007/s10533-007-9154-7.
- Braman, R. S., & Tompkins, M. A. (1978). Atomic emission spectrometric determination of antimony, germanium, and methylgermanium compounds in the environment. *Analytical Chemistry*, 50(8), 1088–1093. DOI: 10.1021/ac50030a021.
- Burdette, S., & Thornton, B. (2018). The germination of germanium. *Nature Chemistry*, 10, 244. DOI: 10.1038/nchem.2935.
- Chen, T.-J., & Lin, C.-H. (2011). Germanium: Environmental Pollution and Health Effects. *Encyclopedia of Environmental Health*, 927–933. DOI: 10.1016/B978-0-444-52272-6.00477-3.
- Chenghom, O., Suksringarm, J., & Morakot, N. (2010). Mineral composition and germanium contents in some Phellinus Mushrooms in the Northeast of Thailand. *Current Research in Chemistry*, 2, 24–34. DOI: 10.3923/crc.2010.24.34.
- Choi, I., Seo, D., Han, M., Delaune, R., Ok, Y. S., Jeon, W.-T., Lim, B., Cheong, Y.-H., Kang, H.-W., & Cho, J.-S. (2013). Accumulation and toxicity of germanium in cucumber under different types of germaniums. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 44(20), 3006–3019. DOI: 10.1080/00103624.2013.829083.
- COT. (2008). Committee on Toxicity statement on the 2006 UK total diet study of metals and other elements.
- Criaud, A., & Fouillac, C. (1986). Etude des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif Central Français. II. Comportement de quelques métaux en trace, de l'arsenic, de l'antimoine et du germanium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(8), 1573–1582. DOI: 10.1016/0016-7037(86)90120-1.
- Delvigne, C., Opfergelt, S., Cardinal, D., Delvaux, B., & André, L. (2009). Distinct silicon and germanium pathways in the soil-plant system: Evidence from banana and horsetail. *Journal of Geophysical Research*, 114(G2), G02013 DOI: 10.1029/2008JG000899.
- Derry, L. A. (2018). Germanium. In: White, W.M. (ed.). *Encyclopedia of Geochemistry*. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Cham, 615–617. DOI: 10.1007/978-3-319-39312-4_235.
- Dobrzański, Z., Kołacz, R., Górecka, H., Chojnacka, K., & Bartkowiak, A. (2005). The content of microelements and trace elements in raw milk from cows in the Silesian Region. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(5), 685–689. URL: <http://www.pjoes.com/The-Content-of-Microelements-and-Trace-Elements-in-Raw-Milk-from-Cows-in-the-Silesian,87809,0,2.html>.
- Dobrzyński, D., Boguszevska-Czubara, A., & Sugimori, K. (2018). Hydrogeochemical and biomedical insights into germanium potential of curative waters: a case study of health resorts in the Sudetes Mountains (Poland). *Environ Geochem Health*, 40(4), 1355–1375. DOI: 10.1007/s10653-017-0061-0.
- Dobrzyński, D., Słaby, E., & Mętlak, A. (2011). Germanium geochemistry in mineral groundwater from mountain areas of Southern Poland – A case study of its affinity to other elements. In: *Geological and medical sciences for a safer environment, Book of Abstracts*. GeoMed, 185–185. Bari, Italy. URL:

- https://www.sgb.gov.br/publique/media/gestao_territorial/geologia_medica/bari_italia/185.pdf.
- Dobrzyński, D., Tettej, K., Stępień, M., Karasiński, J., Tupys, A., & Slaby, E. (2023). Geochemistry of germanium in thermal waters of the Jelenia Góra geothermal system (Sudetes, Poland): solute relationships and aquifer mineralogy. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 93(3), 323–344. DOI: 10.14241/asgp.2023.08.
- Elmi, S. A. (2009). Gallium and germanium distribution in geothermal water. *Geothermal Training Programme, Reports*, 5, 1–13.
- Enghag, P., & Enghag, P. (2006). *Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications*. Estados Unidos: Wiley-VCH.
- Eriksson, J. (2001). Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in oil and crops. Swedish Environmental Protection Agency Customer Service, Stockholm.
- Fay, D., Kramers, G., Zhang, C., McGrath, D., & Greenan, E. (2007). *Soil Geochemical Atlas of Ireland*. Ed. G. Kramers. Teagasc and the Environmental Protection Agency, Wexford.
- French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety (2011). *Second French Total Diet Study (TDS 2) Report 1. Inorganic contaminants, minerals, persistent organic pollutants, mycotoxins and phytoestrogens*. ANSES, 1–77.
- Frenzel, M., Ketris, M. P., & Gutzmer, J. (2014). On the geological availability of germanium. *Miner Deposita*, 49, 471–486. DOI: 10.1007/s00126-013-0506-z.
- Froelich, P. N. Jr., & Andreae, M. O. (1981). The marine geochemistry of germanium: ekasilicon. *Science*, 213(4504), 205–207. DOI: 10.1126/science.213.4504.205.
- Goodman, S. (1988). Therapeutic effects of organic germanium. *Medical hypotheses*, 26(3), 207–215. DOI: 10.1016/0306-9877(88)90101-6.
- Gross, J. L., & Thoennessen, M. (2012). Discovery of gallium, germanium, lutetium, and hafnium isotopes. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 98(5), 983–1002. DOI: 10.1016/j.adt.2011.09.004.
- Guerin, T., Chekri, R., Vastel, C., Sirot, V., Volatier, J.-L., Leblanc, J.-C., & Noël, L. (2011). Determination of 20 trace elements in fish and other seafood from the French market. *Food Chemistry*, 127(3), 934–942. DOI: 10.1016/J.FOODCHEM.2011.01.061.
- Halperin, S. J., Barzilay, A., Carson, M., Roberts, C., Lynch, J., & Komarneni, S. (1995). Germanium accumulation and toxicity in barley. *Journal of Plant Nutrition*, 18(7), 1417–1426. DOI: 10.1080/01904169509364991.
- Hambrick, G. A., Froelich, P. N., Andreae, M. O., & Lewis, B. L. (1984). Determination of methylgermanium species in natural waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Analytical Chemistry*, 6(3), 421–424. DOI: 10.1021/ac00267a027.
- Hara, S., Hayashi, N., Hirano, S., Zhong, X. N., Yasuda, S., & Komae, H. (1990). Determination of germanium in some plants and animals. *Zeitschrift für Naturforschung. C, A journal of biosciences*, 45(11–12), 1250–1252. DOI: 10.1515/znc-1990-11-1227.
- Höll, R., Kling, M., & Schroll, E. (2007). Metallogenesis of germanium – a review. *Ore Geology Reviews*, 30, 145–180. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2005.07.034.
- Hu, Z., & Gao, S. (2008). Upper crustal abundances of trace elements: a revision and update. *Chemical Geology*, 253(3), 205–221. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2008.05.010.
- Hui, R. H., Hou, D. Y., & Guan, C. X. (2004). Determination of germanium in *A. arborescens* by spectrophotometric method. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*, 24(9), 1106–1109. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15762535>.
- Ivanycya, L. O., Klimkina, A. Ju., Chmylenko, T. S., & Chmylenko F. O. (2016). Vyznachennja olova ta germaniju z nonilfluoronom i polimernymy flokuljantamy v roslynnyh materialah. *Visnyk Dnipropetrovs'kogo universytetu. Serija Himija*, 24(1), 27–35. DOI: 10.15421/081605 (in Ukrainian).
- Jinhui, S., & Kui, J. (1995). Adsorptive complex catalytic polarographic determination of germanium in soils and vegetables. *Analytica Chimica Acta*, 309(1–3), 103–109. DOI: 10.1016/0003-2670(95)00027-W.
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton.
- Kabata-Pendias, A., & Mukherjee, A. B. (2007). *Trace Elements from Soil to Human*. Springer, Berlin. DOI: 10.1007/978-3-540-32714-1.
- Kabata-Pendias, A., & Szteke, B. (2015). *Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments*. Boca Raton: CRC Press. DOI: 10.1201/b18198.
- Kamins'kyj, O. M., Denysjuk, R. O., Kondratenko, O. U., Chajka, M. V., Jevdochenko, O. S., & Avdjejeva, O. Ju. (2019). *Istorija himii'*. Vydavnytvo ZhDU im. I. Franka, Zhytomyr (in Ukrainian).
- Kang, J. Y., Park, C. S., Ko, S. R., In, K., Park, C. S., Lee, D. Y., & Yang, D. C. (2011). Characteristics of Absorption and Accumulation of Inorganic Germanium in *Panax ginseng* C.A. Meyer. *Journal of Ginseng Research*, 35(1), 12–20. DOI: 10.5142/jgr.2011.35.1.012.
- Keith, L. S., Faroon, O. M., Maples-Reynolds, N., & Fowler B. A. (2015). Germanium. In: Nordberg, G. F., Fowler, B.A., & Nordberg, M. (ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)*. Academic Press. DOI: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00037-8.
- Kim, Y., Chun, J., Jeon, Y., Woo, H., & Kim, S. (2019). Effect of Organic or Inorganic Selenium and Germanium on Growth Stage of Rice. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 38(2), 96–103. DOI: 10.5338/kjea.2019.38.2.14.
- Kobayashi, A., & Ogra, Y. (2009). Metabolism of Tellurium, Antimony and Germanium simultaneously administered to rats. *The Journal of Toxicological Sciences*, 34, 295–303. DOI: 10.2131/jts.34.295.
- Koga, A. (1967). Germanium, molybdenum, copper and zinc in New Zealand thermal waters. *New Zealand Journal of Science*, 10, 428–446.
- Konovalova, O. Ju., Mitchenko, F. A., Shurajeva, T. K., & Dzhan T. V. (2012). Mineral'ni elementy likars'kyh roslyn ta i'h rol' u zhyttjedijal'nosti ljudyiny. Vydavnycho-poligrafichnyj centr “Kyiv's'kyj universytet”. Kyiv (in Ukrainian).

- Ladenberger, A., Andersson, M., Reimann, C., Tarvainen, T., Snöålv, J., Morris, G., Eklund, M., & Sadeghi, M. (2012). Geochemical mapping of agricultural soils and grazing land (GEMAS) in Norway, Finland and Sweden – regional report. *SGU-Rapport 2012*, 17.
- Laznicka, P. (1999). Quantitative relationships among giant deposits of metals. *Economic Geology*, 94, 455–473. DOI: 10.2113/gsecongeo.94.4.455.
- Lee, S. T., Lee, Y. H., Choi, Y. J., Lee, S. D., Lee, C. H., & Heo, J. S. (2005). Growth characteristics and germanium absorption of rice plant with different germanium concentrations in soil. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 24(1), 40–44. DOI: 10.5338/kjea.2005.24.1.040.
- Lee, S. T., Lee, Y. H., Lee, H. J., Cho, J. S., & Heo, J. S. (2005). Germanium Contents of Soil and Crops in Gyeongnam Province. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 24(1), 34–39. DOI: 10.5338/KJEA.2005.24.1.034.
- Lewis, B., Andreae, M., Froelich, P., & Mortlock, R. (1988). A review of the biogeochemistry of germanium in natural waters. *Science of The Total Environment*, 73(1–2), 107–120. DOI: 10.1016/0048-9697(88)90191-X.
- McMahon, M., Regan, F., & Hughes, H. (2006). The determination of total germanium in real food samples including Chinese herbal remedies using graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food Chemistry*, 97(3), 411–417. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.05.018.
- Meija, J., Coplen, T., Berglund, M., Brand, W. A., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden, N. E., Irrgeher, J., Loss, R. D., Walczyk, T., & Prohaska, T. (2016). Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 88(3), 293–306. DOI: 10.1515/pac-2015-0503.
- Melcher, F., & Buchhloz, P. (2014). Germanium. In: Gunn, G.A. (ed.) *Critical metals handbook*. John Wiley & Sons, 177–203. DOI: 10.1002/9781118755341.ch8.
- Menchikov, L. G., & Popov, A. V. (2023). Physiological Activity of Trace Element Germanium including Anticancer Properties. *Biomedicines*, 11(6), 1535. DOI: 10.3390/biomedicines11061535.
- Meng, Y. M., & Hu, R. Z. (2018). Minireview: advances in germanium isotope analysis by multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical Letters*, 51(5), 627–647. DOI: 10.1080/00032719.2017.1350965.
- Midula, P., Wiche, O., Wiese, P., & Andráš, P. (2017). Concentration and bioavailability of toxic trace elements, germanium, and rare earth elements in contaminated areas of the Davidschacht dump-field in Freiberg (Saxony). *Freiberg Ecology online*, 1(2), 101–112.
- Mortlock, R. A., Froelich, P. N., Feely, R. A., Massoth, G. J., Butterfield, D. A., & Lupton, J. E., (1993). Silica and germanium in Pacific Ocean hydrothermal vents and plumes. *Earth and Planetary Science Letters*, 119(3), 365–378. DOI: 10.1016/0012-821X(93)90144-X.
- Nagata, N., Yoneyama, T., Yanagida, K., Ushio, K., Yanagihara, S., Matsubara, O., & Eishi, Y. (1985). Accumulation of germanium in the tissues of a long-term user of germanium preparation died of acute renal failure. *The Journal of Toxicological Sciences*, 10(4), 333–341. DOI: 10.2131/jts.10.333.
- Negrel, P., Ladenberger, A., Reimann, C., Birke, M., Sadeghi, M., Flight, D. M. A., & Scheib, A. J. (2016). GEMAS: source, distribution patterns and geochemical behaviour of Ge in agricultural and grazing land soils at European continental scale. *Applied Geochemistry*, 72, 113–124. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2016.07.004.
- Ouyang, T. P., Zhu, Z. Y., Kuang, Y. Q., Huang, N. S., Tan, J. J., Guo, G. Z., Gu, L. S., & Sun, B. (2006). Dissolved Trace Elements in River Water: Spatial Distribution and the Influencing Factor, a Study for the Pearl River Delta Economic Zone, China. *Environmental Geology*, 49, 733–742. DOI: 10.1007/s00254-005-0118-8.
- Peng, X., Lingxia, Z., Schrauzer, G. N., & Xiong, G. (2000). Selenium, boron, and germanium deficiency in the etiology of Kashin-Beck disease. *Biological Trace Element Research*, 77(3), 193–197. DOI: 10.1385/BTER:77:3:19.3.
- Ponomarenko, O. M., Samchuk, A. I., Vovk, K. V., Shvajka, I. D., & Grodzyn'ska G. A. (2019). Vyznachennja germaniju v ob'jektivah dovkillja za dopomogoju metoda mas-spektrometrii' z indukcijno zv'jazanoju plazmoju. *Ukrai'ns'kyj himichnyj zhurnal*, 85(4), 110–113. DOI: 10.33609/0041-6045.85.4.2019.110-113 (in Ukrainian).
- Prychid, C. J., Rüdall, P. J., & Gregory, M. (2003). Systematics and biology of silica bodies in monocotyledons. *The Botanical Review*, 69(4), 377–440. DOI: 10.1663/0006-8101(2004)069[0377:SABOSB]2.0.CO;2.
- Rawlins, B. G., McGrath, S. P., Scheib, A. J., Breward, N., Cave, M., Lister, T. R., Ingham, M., Gowing, C., & Carter, S. (2012). The advanced soil geochemical atlas of England and Wales. *British Geological Survey*, Keyworth.
- Reimann, C., & Birke, M. (2010). *Geochemistry of European bottled water*. Stuttgart: Borntraeger Science Publishers.
- Rochow, E. G., & Abel, E. W. (1973). *The chemistry of germanium: tin and lead*. Pergamon Press. DOI: 10.1016/B978-0-08-018854-6.50009.
- Rose, M., Baxter, M., Brereton, N., & Baskaran, C. (2010). Christina Baskaran. Dietary exposure to metals and other elements in the 2006 UK Total Diet Study and some trends over the last 30 years. *Food Additives and Contaminants*, 27(10), 1380–1404. DOI: 10.1080/19440049.2010.496794.
- Rosenberg, E. (2009). Germanium: Environmental occurrence, importance and speciation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 8, 29–57. DOI: 10.1007/s11157-008-9143-x.
- Rouxel, O. J., & Luais, B. (2017). Germanium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1), 601–656. DOI: 10.2138/rmg.2017.82.14.
- Ruiz, A. G., Sola, P. C., & Palmerola, N. M. (2018). Germanium: current and novel recovery processes. In: Lee, S. (ed.). *Advanced material and device applications with germanium*. In Tech Open, London. DOI: 10.5772/intechopen.77997.
- Sahanda, I. V. (2014). Preparaty germaniju ta i'h zastosuvannja v medycyni. *Ukrai'ns'kyj naukovo-medychnyj molodizhnyj zhurnal*, 4, 83–86 (in Ukrainian).

- Scribner, A., Kurtz, A., & Chadwick, O. (2006). Germanium sequestration by soil: Targeting the roles of secondary clays and Fe-oxyhydroxides. *Earth and Planetary Science Letters*, 243, 760–770. DOI: 10.1016/j.epsl.2006.01.051.
- Seredin, V., & Finkelman, R. (2008). Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 76(4), 253–289. DOI: 10.1016/j.coal.2008.07.016.
- Siwulski, M., Budzyńska, S., Rzymiski, P., Gąsecka, M., Niedzielski, P., Kalač, P., & Mleczeek, M. (2019). The effects of germanium and selenium on growth, metalloid accumulation and ergosterol content in mushrooms: experimental study in *Pleurotus ostreatus* and *Ganoderma lucidum*. *European Food Research and Technology*, 245, 1799–1810. DOI: 10.1007/s00217-019-03299-9.
- Skwarczynska-Wojasa, A., Piech, A., & Wojton, A. (2021). Determination of germanium and other trace elements concentration in mineral waters of Low Beskid (Poland) used for crenotherapy. *Environmental Earth Sciences*, 80(2), 57. DOI: 10.1007/s12665-020-09344-1.
- Song, C. L., Ji, C., & Jing, X. D. (2005). Advance in physical and chemical properties of germanium and nutrition functions in animals. *Chinese Journal of Animal Science*, 41, 64–66.
- Stadnyk, A. M., Byc', G. O., & Stadnyk, O. A. (2006). Biologichna rol' germaniju v organizmi tvaryn ta ljudyn. *Naukovyj visnyk L'vivs'koi' nacional'noi' akademii' veterynarnoi' medycyny im. S. Z. Gzhyc'kogo*, 8(2), 185–174 (in Ukrainian).
- Stewart, J., Macintosh, D., Allen, J., & McCarthy, J. (2012). Germanium, Tin, and Copper. In: *Patty's Toxicology*, 355–380. DOI: 10.1002/0471435139.tox033.pub2.
- Sujarko, V. G. (2001). Geohimija ridkisnyh elementiv u pidzemnyh vodah gidrotermal'nyh system Donbasu. *Mineralogichnyj zhurnal*, 23(1), 80–87 (in Ukrainian).
- Sutton, J., Ellwood, M., Maher, W., & Croot, P. (2013). Oceanic distribution of inorganic germanium relative to silicon: Germanium discrimination by diatoms. *Global Biogeochemical Cycles*. DOI: 10.1029/2009GB003689.
- Swennen, B., Mallants, A., Roels, H. A., Buchet, J. P., Bernard, A., Lauwerys, R. R., & Lison, D. (2000). Epidemiological survey of workers exposed to inorganic germanium compounds. *Occupational and environmental medicine*, 57(4), 242–248. DOI: 10.1136/oem.57.4.242.
- Tziritis, E., & Kelepertzis, A. (2011). Trace and ultra-trace element hydrochemistry of Lesvos thermal springs. In: Lambrikis, N., Stourmaras, G., & Katsanou K. (eds) *Advances in the Research of Aquatic Environment*. *Environmental Earth Sciences*. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-24076-8_22.
- Uzumasa, Y., Nasu, Y., & Toshiko, S. (1959). Chemical investigations of hot springs in Japan: XLIX. Germanium contents of hot springs. *Nippon Kagaku Zasshi (Journal of the Chemical Society of Japan)*, 80, 1118–1128.
- Van der Spoel, J. I., Stricker, B. H., Esseveld, M. R., & Schipper, M. E. (1990). Dangers of dietary germanium supplements. *Lancet*, 336(8707), 117. DOI: 10.1016/0140-6736(90)91632-K.
- Vouk, V. B., & Piver, W. T. (1983). Metallic elements in fossil fuel combustion products: amounts and form of emissions and evaluation of carcinogenicity and mutagenicity. *Environmental health perspectives*, 47, 201–225. DOI: 10.1289/ehp.8347201.
- Wiche, O., & Heilmeyer, H. (2016). Germanium (Ge) and rare earth element (REE) accumulation in selected energy crops cultivated on two different soils. *Minerals Engineering*, 92, 208–215. DOI: 10.1016/j.mineng.2016.03.023.
- Wiche, O., Székely, B., Moschner, C., & Hermann H. (2018). Germanium in the soil-plant system – a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 31938–31956. DOI: 10.1007/s11356-018-3172-y.
- Wiche, O., Zertani, V., Hentschel, W., Achtziger, R., & Midula, P. (2017). Germanium and rare earth elements in topsoil and soil-grown plants on different land use types in the mining area of Freiberg (Germany). *Journal of Geochemical Exploration*, 175, 120–129. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.01.008.
- Wood, S., & Samson, I. (2006). The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews*, 28(1), 57–102. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2003.06.002.
- Yang, T., Zhu, Z., Gao, Q., Rao, Z., Han, J., & Wu, Y. (2010). Trace element geochemistry in topsoil from East China. *Environmental earth sciences*, 60(3), 623–631. DOI: 10.1007/s12665-009-0202-6.
- Yeghicheyan, D., Bossy, C., Bouhnik Le Coz, M., Douchet, C., Granier, G., Heimbürger, A., Lacan, F., Lanzanova, A., Rousseau, T. C. C., Seidel, J.-L., Tharaud, M., Candaudap, F., Chmeleff, J., Cloquet, C., Delpoux, S., Labatut, M., Losno, R., Pradoux, C., Sivryn Y., & Sonke, J. (2013). A Compilation of silicon, rare earth element and twenty-one other trace element concentrations in the natural river water reference material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(4), 449–467. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00232.x.
- Yeghicheyan, D., Carignan, J., Valladon, M., Bouhnik Coz, M., Le Cornec, F., Castrec-Rouelle, M., Robert, M., Aquilina L., Aubry, E., Churlaud, C., Dia, A., & Deberdt, S. (2001). A compilation of silicon and thirty one trace elements measured in the natural river water reference material SLRS-4 (NRC– CNRC). *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 25(2–3), 465–474. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2001.tb00617.x.
- Zhang, M., & Zhang, M. (2006). Assessing the impact of leather industry to water quality in the Aojing watershed in Zhejiang province, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 115(1–3), 321–333. DOI: 10.1007/s10661-006-6557-1.
- Zhaoxin, T. (1995). Effects of different dosage of Ge-132 on germanium enrichment and cholestero content in eggs. *Heilongjiang Journal of Animal Science and Veterinary Medicine*, 12.
- Zhong, S., Su, J., Chen, L., Tong, J., Jia, W., Li, X. & Zou, H. (2013). Determination of total germanium in chinese herbal remedies by square-wave catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry at an improved bismuth film electrode. *International Journal of Electrochemistry*, 2013, 735019. DOI: 10.1155/2013/735019.