

УДК 66.061.34;579.66;546.657;504.75.05

ЗЕЛЕНАЯ СТРАТЕГИЯ БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ ГРИБАМИ

© 2025 г. Д. В. Белов^{1,*}, С. Н. Беляев¹, Е. Н. Разов², Н. А. Сороколетова^{1,3},
Е. И. Серебров^{1,3}, П. В. Мосягин³

¹Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН,
Нижний Новгород, 603950 Россия

²Институт проблем машиностроения РАН – филиал ФГБНУ “Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, Нижний Новгород, 603024 Россия

³Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: bdv@ipfran.ru

Поступила в редакцию 21.01.2025 г.

После доработки 18.02.2025 г.

Принята к публикации 03.03.2025 г.

В настоящее время активно разрабатываются экологически чистые процессы переработки сырья, содержащего редкоземельные элементы (РЗЭ). Микроорганизмы играют важную роль в биогеохимии РЗЭ, однако природа взаимодействия микромицетов с РЗЭ остается мало изученной. В исследовании изучается потенциал извлечения РЗЭ из их труднорастворимых форм с помощью микроскопических грибов. На примере почвенного микромицета *Aspergillus niger* показана возможность перевода трудно растворимого оксида неодима Nd_2O_3 в растворимые в воде и спиртах (этиловом и изопропиловом) соединения неодима. Морфология и структура клеток *A. niger* и распределение нерастворимых и растворимых форм редкоземельного элемента до и после биовыщелачивания изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Биовыщелачивание микромицетом моделировали методом прямого контакта. Рентгенофлуоресцентный анализ экстрактов после биовыщелачивания показал присутствие неодима. Эти исследования помогут раскрыть потенциал микроскопических грибов для их применения в экологически чистой технологии извлечения РЗЭ, основанной на биовыщелачивании. Это может послужить основанием для разработки экологически чистой альтернативы применяемым в настоящее время методам, использующим сильные неорганические кислоты или токсичные вещества.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, оксид неодима (III), биовыщелачивание, микроскопические грибы, *Aspergillus niger*, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия

DOI: 10.7868/S3038578X25040085

К настоящему времени накоплено большое количество сложных композитных и плохо поддающихся переработке промышленных отходов. По данным [1] к 2019 г. накоплено свыше 53.6 миллионов т электронных отходов, а по прогнозам к 2030 г. это количество возрастет до 74.7 миллионов т.

Экономическая глобализация и мировая индустриализация способствуют быстрому развитию электронной промышленности. Наряду с ростом потребления изделий электронной промышлен-

ности, скорость обновления электроники ускоряется, а фактический срок службы и жизненный цикл электронных компонентов сокращается. В результате этого многие электронные продукты преждевременно выводятся из эксплуатации. С годовым темпом роста 3–5% отходы электронной промышленности являются одними из самых быстрорастущих, составляя 4–7% от общего объема отходов [2]. Они, как правило, наряду с множеством вредных веществ, которые могут серьезно

влиять на все экосистемы, содержат различные ценные металлы.

Таким образом, научно обоснованная и рациональная переработка отходов электронной промышленности, содержащих труднорастворимые формы редкоземельных элементов, может способствовать эффективному восстановлению ресурсов металлов, снизить энергопотребление и выбросы углерода и способствовать в конечном итоге стабильному развитию экологической среды.

В настоящее время данный подход к извлечению металлов из сырья практически не применяется в промышленных масштабах, однако он является весьма перспективным. Биовыщелачивание микроскопическими грибами имеет ряд преимуществ перед бактериальным выщелачиванием. Микромицеты способны расти в широком диапазоне значений pH, приспосабливаются к условиям с повышенным содержанием ионов тяжелых металлов, токсичных соединений, для их жизнедеятельности можно использовать недорогие органические субстраты.

Наиболее распространенным видом микроскопических грибов, используемых для извлечения металлов из отходов методом биовыщелачивания, является *Aspergillus* из-за его способности продуцировать органические кислоты [3].

Большое количество работ [4–7] посвящено исследованию процесса биовыщелачивания отработанных катализаторов для переработки нефти с использованием микромицета *Aspergillus niger* (*Pier Antonio Micheli*).

Механизм биовыщелачивания *A. niger* связан с секрецией им низкомолекулярных метаболитов, включая органические кислоты [3]. По мнению этих авторов, выщелачивание металлов из твердых отходов при воздействии *A. niger* осуществляется посредством двух параллельных механизмов. Во-первых, они способствуют солюбилизации металлов, во-вторых, могут переводить металлы в растворимые комплексы путем хелатирования.

По мнению авторов работ [8, 9] в механизме биовыщелачивания металлов из твердых матриц микроскопическими грибами можно выделить четыре основных стадии: ацидолиз, комплексообразование или хелатирование, окислительно-восстановительные взаимодействия и биоаккумуляция. Во всех стадиях, за исключением биоаккумуляции, большую роль играют метаболиты микроскопических грибов (органические кислоты и ферменты). В процессе ацидолиза металлы выщелачиваются из твердых субстратов за счет взаимодействия с кислотами [10]. Ацидолиз играет важную роль и в обычных гидроталлургических процессах [11]. Образование комплексов и хелатов “металл–органический лиганд” в процессе биоаккумуляции также способствует выщелачиванию металла из твердых субстратов [12]. Растворение металлов

в биогенной среде является окислительно-восстановительным процессом. Биоаккумуляция предполагает адсорбцию ионов металлов из раствора и включает прямое взаимодействие между металлами и клетками мицелия микроскопических грибов. В процессе биовыщелачивания грибы накапливают металлы в мицелии, тем самым нарушают равновесие в распределении концентрации ионов металла между твердой и жидкой фазами. Это нарушение способствует непрерывному выщелачиванию металлов.

РЗЭ широко используются во всех современных отраслях промышленности, включая национальную оборону. Они являются ценным стратегическим ресурсом. Согласно статистике Геологической службы США (USGS), мировые запасы и производство РЗЭ в 2022 г. составили 130 миллионов т и 300000 т соответственно, причем на Китай приходится 33.8% и 70% из этих двух показателей [13]. Хотя РЗЭ присутствуют в земной коре в достаточном количестве, доля их извлечения гораздо меньше по сравнению с другими металлами. Технологии их добычи постоянно развиваются и совершенствуются, чтобы способствовать более эффективному извлечению редкоземельных элементов. В статье [14] приведены данные исследования биовыщелачивания редкоземельных элементов. Обобщено состояние технологии добычи редкоземельных элементов. Обсуждаются механизмы и особенности биовыщелачивания РЗЭ.

В работе [15] проведено исследование биовыщелачивания редкоземельных элементов из угольной золы с помощью микромицета *A. niger*. Авторами показано, что в биовыщелачивании РЗЭ, содержащихся в угольной золе, принимают непосредственное участие органические кислоты, продуцируемые *A. niger*. Основным механизмом биовыщелачивания РЗЭ *A. niger* является действие органических кислот и комплексообразование органическими лигандами.

Как показали результаты исследований биовыщелачивания платины, палладия и некоторых РЗЭ из отработанного автомобильного катализатора с использованием культуры микромицета *A. niger*, общую скорость процесса определяют как химические реакции взаимодействия органических кислот с металлами, так и скорость диффузионных процессов с участием клеток микроорганизмов [14].

Геоактивный микромицет *A. niger* является широко используемым микроорганизмом в биовыщелачивании и перспективен для промышленного применения. Сообщается о том, что его успешно использовали для извлечения церия из фосфатного минерала монацита [16, 17]. Авторы предположили, что *A. niger* проникает в структуру минеральных частиц и вырабатывает сидерофоры и различные органические кислоты, включая щавелевую, уксусную и лимонную кислоты. В работе

[18] показано, что сидерофоры, продуцируемые *A. niger*, которые участвуют в извлечении РЗЭ из фосфоритов посредством хелатирования, по своей природе являются производными гидроксамовых кислот [19].

Поскольку в настоящее время возрастает спрос на высокотехнологичные и экологически чистые продукты, можно ожидать, что спрос на РЗЭ из-за их широкого применения в современных технологиях будет также возрастать. Природа ресурса или сырья (первичного или вторичного), содержащего РЗЭ, диктует процедуру извлечения, которую следует применять в технологии. Процесс биовыщелачивания, в частности, будет определяться термодинамической возможностью взаимодействия компонентов сырья с метаболитами микроорганизмов. Поэтому в настоящее время растет интерес к поиску альтернативных путей извлечения РЗЭ, которые обеспечат экологическую безопасность и требуемые результаты извлечения. Технология биовыщелачивания предлагает потенциально более экологически устойчивый подход к извлечению РЗЭ. Однако в этой технологии пока еще много возможностей для ее усовершенствования.

Цель работы – изучение возможности использования почвенного микроскопического гриба *Aspergillus niger*, развивающегося на плотной питательной среде, для биовыщелачивания оксида неодима (III) с переводом его в хорошо растворимую форму.

МЕТОДИКА

Реактивы и материалы. В работе использовали оксид неодима (Nd_2O_3 , 99.999%, чистота 5N), марка НО-Е – высокочистое вещество с количеством примесей не более 0.001% (ТУ 48-4-523-89). Материал применяется в электронной промышленности, поэтому может использоваться как объект для моделирования биовыщелачивания.

Приборы и методы. Фотографии гифов микромицетов, получали с помощью оптического микроскопа ZEISS Axio Imager Vario (“ZEISS”, Германия). Применяли следующие методы исследования в отраженном свете: светлое поле; темное поле; поляризационный, дифференциально-интерференционный (ДИК Номарского) контраст.

Микрофотографии образцов мицелия с частицами металла были получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM-IT300LV (“JEOL”, Япония) с диаметром электронного пучка около 5 нм и током зондирования менее 0.5 нА. Качественный элементный состав исследуемых образцов был изучен с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора с использованием детектора X-maxN 20 (“Oxford Instruments”, Англия).

Электронные спектры поглощения растворенных форм неодима в экстракте мицелия записывали на спектрофотометре Shimadzu i3600 (“Shimadzu”, Япония) в диапазоне длин волн 200–900 нм. Спектр регистрировали относительно кюветы с растворителем.

Качественный рентгенофлуоресцентный анализ экстрактов проводился на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре Shimadzu EDX-900 HS (“Shimadzu”, Япония). Сила тока на родиевом аноде рентгеновской трубки прибора 1–1000 мкА, напряжение 5–50 кВ, полупроводниковый детектор Si(Li) с термоэлектронным охлаждением на эффекте Пельтье. Диапазон определяемых элементов от ^{11}Na до ^{92}U . Диапазон излучения K_{α} 0–40 кэВ. Для возбуждения рентгеновской флуоресценции использовали излучение K_{α} 5.04–5.54 кэВ, рабочая сила тока на рентгеновской трубке 100 мкА, напряжение 50 кВ, анализ проводился в вакууме в течение 100 с.

Исследование состава метаболитов микромицетов проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2020 (“Shimadzu”, Япония) с квадрупольным масс-анализатором. Объем дозируемой пробы этанольного экстракта 1 мкл. Подвижная фаза – высокочистый гелий. Использовали хроматографическую капиллярную колонку ZB-1 с неподвижной фазой на основе диметилполисилоксана, длина колонки – 30 м, размеры в сечении – 0.25 мм × 0.25 мкм. Температура термостата колонки: 80°C в течение 1 мин, далее нагрев со скоростью 25°C/мин до 240°C с выдержкой до конца анализа. Поток в колонке 1 мл/мин, поток на сбросе 10 мл/мин. Температура источника ионов 200°C. Температура трансфер-лайна 250°C. Диапазон сканирования масс 45–500 Да. Для идентификации соединений использовали базу данных масс-спектров NIST-2017.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Infracum ФТ-801 (“Люмэкс”, Россия) с рабочим диапазоном волновых чисел 500–5500 cm^{-1} . Перед измерением исследуемые образцы диспергировали в порошке КВг (ч.д.а., “Ленреактив”, Россия) в соотношении 1 : 4 и пресовали в таблетки.

Получение и идентификация культур микроорганизмов. Для выделения почвенных грибов отобрали пробу почвы из лесопарка в городской черте. Затем из почвы готовили суспензию разведением в дистиллированной воде в соотношении 1 : 100. В стерильные чашки Петри заливали расплавленную и охлажденную до 50°C среду Чапека-Докса с добавлением стрептомицина (100 мг/л) для предотвращения роста бактерий [20]. После застывания питательной среды, чашки выдерживали в течение 3 суток в термостате при температуре $27 \pm 2^\circ\text{C}$ для подтверждения их стерильности. Затем 100 мкл почвенной суспензии помещали в чашки Петри

на питательную среду. Посевы выдерживали в термостате при температуре $27 \pm 2^\circ\text{C}$ до образования колоний. Затем из инкубированных культур выделяли индивидуальные колонии и пересевали их на новые стерильные чашки. Идентификацию индивидуальных колоний микромицетов проводили по макро- и микрокультуральным признакам [21]. В независимых экспериментах было получено пять изолятов, которые оказались идентичными. Случайным образом был выбран изолят, однородный по макрокультуральным признакам. Полученный изолят был идентифицирован до вида как *Aspergillus niger*.

Для выделения микроскопических грибов использовали среду Чапека-Докса – питательная среда с легкодоступным источником углерода, следующего состава (г/л): глюкоза 30.0; NaNO_3 2.0; K_2HPO_4 1.0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5; KCl 0.5; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01; агар-агар 15.0; pH среды при 25°C 7.3 ± 0.2 . С помощью этой питательной среды обнаруживали, выделяли и инкубировали быстрорастущие микромицеты. Инкубация посевов проводилась в термостате в течение 7 сут при температуре $26 \pm 2^\circ\text{C}$. После инкубирования проводили идентификацию плесневой микрофлоры с последующим микроскопированием. Идентификацию грибов проводили согласно определителям и микологическим атласам, которая основана на сопоставлении макроскопических и микроскопических признаков исследуемой культуры с ранее описанными признаками известных грибов [21, 22]. При идентификации оценивали культуральные признаки – форму, величину, степень прозрачности и цвет колоний. Для выделенного микромицета рода *Aspergillus* характерны спорангии в виде аск (сумок). Идентифицирующей особенностью для *Aspergillus* является колонка, образованная из конидий, отходящих от фиалид, либо ее отсутствие (рис. 1).

Изучение морфологических свойств выделенных штаммов *Aspergillus* spp. показало, что плодовое тело образовано ветвящимся мицелием,

растающим в субстрат. Органы спороношения конидиеносцы представлены одной клеткой. Конидиеносцы и гифы не окрашены. На верхней части органа спороношения расположены фиалиды, из которых выходят одноклеточные конидии, покрытые тонкой оболочкой.

Биовыщелачивание Nd_2O_3 микромицетом *Aspergillus niger* методом прямого контакта. Для проведения экспериментов по биовыщелачиванию (рис. 2) на дно стерильных чашек Петри помещали навеску оксида неодима Nd_2O_3 и заливали стерильную и охлажденную до 50°C среду Чапека-Докса с добавлением стрептомицина (100 мг/л). Концентрация Nd_2O_3 составляла 100 мг/л. Для сохранения стерильных условий экспериментов порошок Nd_2O_3 автоклавировали в течение 15 мин при 120°C и высушивали в вакууме при 60°C в течение 48 ч. Стерильную питательную среду с порошком Nd_2O_3 тщательно перемешивали для равномерного распределения частиц по объему. Чашки с застывшей питательной средой термостатировали 3 сут, после чего инокулировали выделенной культурой *A. niger*. Инкубацию проводили при температуре $27 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 6 мес до полного истощения питательной среды. Сравнение проводили с контрольными чашками, которые оставались стерильными и инкубировались также в течение 6 мес, в которых частицы оксида неодима на плотной питательной среде оставались без изменений.

При биовыщелачивании методом прямого контакта общее распределение РЗЭ имело две составляющие: непосредственное взаимодействие с экзометаболитами микромицетов и адсорбцию РЗЭ клетками микромицетов. Для подтверждения гипотезы о накоплении РЗЭ клетками микромицета, навеску 2 г сухого остатка биомассы микромицета *A. niger* без питательной среды после процесса биовыщелачивания (6 мес) озоляли в высокотемпературной печи (550°C , 3 ч), затем к золе в фарфоровом тигле добавляли 5 мл азотной кислоты

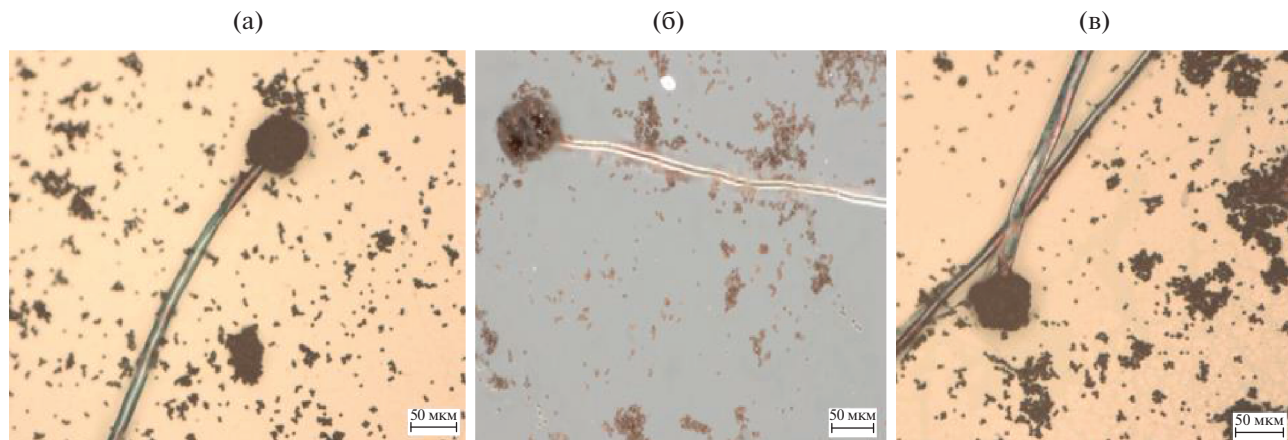


Рис. 1. Фотографии трех образцов (а, б, в) гифов гриба *Aspergillus niger*, выделенного из почвы.

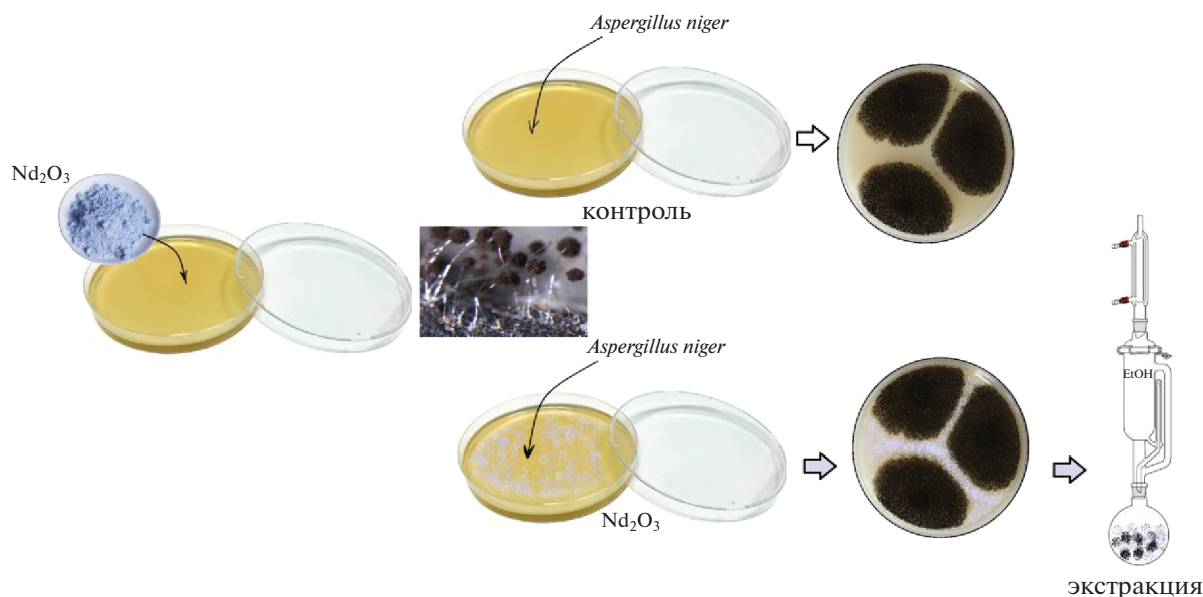


Рис. 2. Общая схема эксперимента по моделированию процесса биовыщелачивания Nd_2O_3 культурой микромицета *A. niger*.

(о.с.ч., 63%) и выпаривали до объема пробы 1 мл. Полученную пробу растворяли в 50 мл бидистиллированной воды и анализировали спектрометрическим методом на наличие неодима. Результаты показали, что содержание Nd^{3+} в мицелии *A. niger* составляло 40% от начальной концентрации Nd_2O_3 в питательной среде. Эти данные подтвердили предположение о том, что мицелий микромицета *A. niger* способен к сорбции Nd^{3+} .

Выделение и исследование продуктов биовыщелачивания. Высохшую питательную среду с остатками культуры микромицетов (мицелий и споры) измельчали и загружали в аппарат Сокслета для проведения непрерывной экстракции в течение 1 ч. Экстрагентами служили этиловый (76 мас. %) и изопропиловый спирты. Для отделения остатков клеток и спор микромицетов, полученные экстракты светло-желтого цвета были дважды профильтрованы через мембранный фильтр Millipore для микрофилтрации с диаметром пор 0.22 мкм ("Merck", Германия).

Для проведения спектрофотометрических исследований экстракты дважды фильтровали через мембранный фильтр, разбавляли соответствующим растворителем (EtOH или *i*-PrOH), и пробу объемом 3 мл помещали в кварцевую кювету для записи спектра поглощения.

Для проведения рентгенофлуоресцентного анализа профильтрованным экстрактом пропитывали центр фильтровальной мембраны диаметром 30 мм таким образом, чтобы диаметр пробы составил 10 мм. Аналогично были подготовлены еще два образца. Для проведения анализа мембрану с пробой помещали в кюветное отделение прибора, прижи-

мали оправой и записывали спектр рентгеновской флуоресценции.

Для проведения газового хромато-масс-спектрометрического исследования пробу экстракта вводили микрошприцем в хроматографическую колонку. Результаты идентификации основных компонентов экстракта осуществляли в автоматическом режиме интегрирования с распознаванием по библиотеке масс-спектров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Световая микроскопия показала, что после двух недель инкубации *A. niger* на питательной среде Чапека-Докса при 27°C с добавлением Nd_2O_3 рост мицелия характеризовался появлением ореолов желтого цвета, окружающих частицы порошка оксида неодима, что сильнее проявлялось с увеличением времени инкубации. Световая микроскопия показала, что частицы оксида были полностью покрыты мицелием *A. niger*. Сравнение проводили с контрольными образцами, в которых частицы оксида на плотной питательной среде оставались без изменений. Спустя два месяца на некоторых участках частицы порошка Nd_2O_3 покрывались спорами микромицета.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) показала, что после 3 мес инкубации *A. niger* на поверхности плотной питательной среды частицы Nd_2O_3 были полностью колонизированы мицелием (рис. 3, 4). Было замечено, что гифы грибов вырастали из полостей между частицами оксида, а также проникали в субстрат. Колонизация мицелием *A. niger* со временем происходила в более крупных масштабах. На поверхности

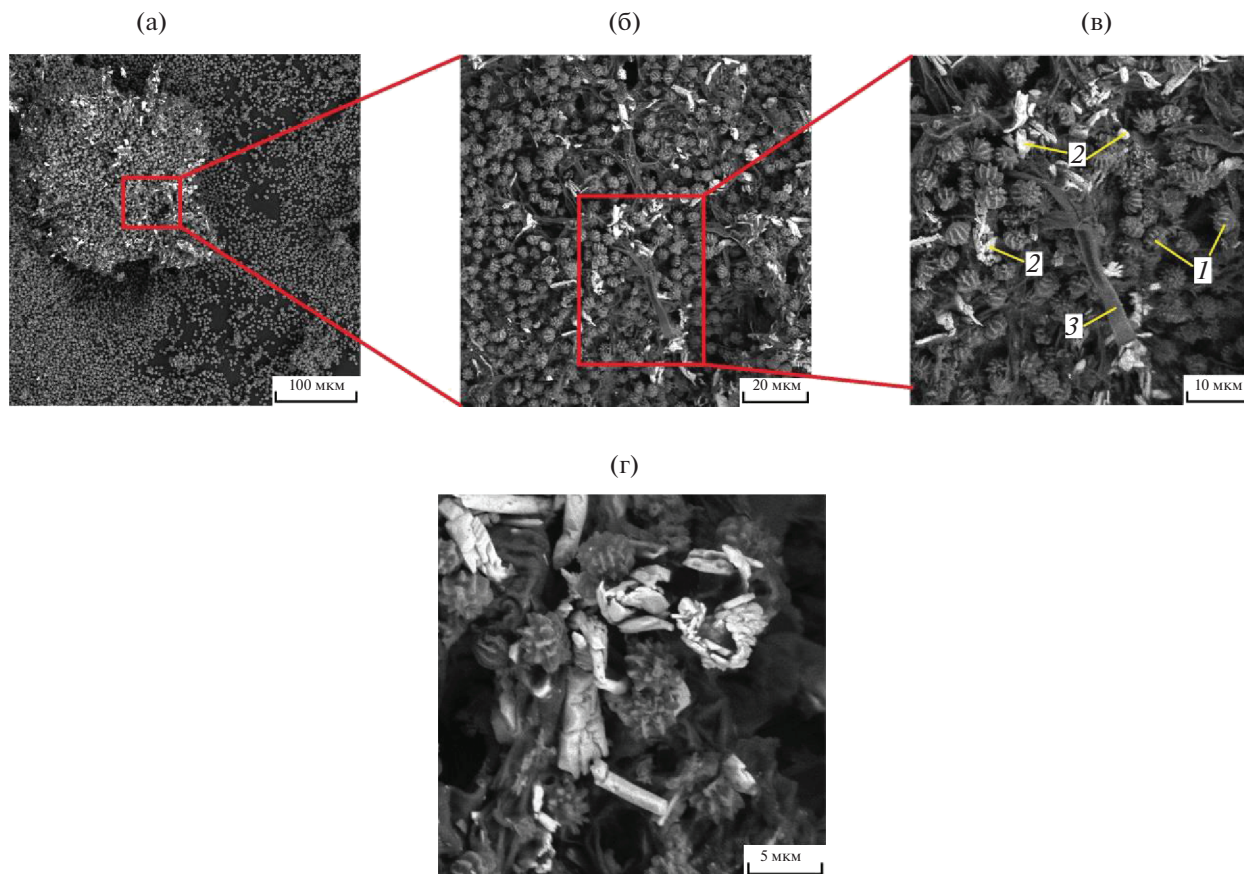


Рис. 3. СЭМ изображение участков мицелия *A. niger*, находящегося в тесном контакте с частицами оксида неодима (III): 1 – споры; 2 – частицы Nd_2O_3 ; 3 – гифы; а – масштаб 100 мкм, б – 20 мкм, в – 10 мкм, г – 5 мкм.

крупных скоплений частиц Nd_2O_3 наблюдались нитевидные структуры травления с перекрестным рисунком. Наблюдались углубления больших размеров, которые были результатом колонизаций мицелием протравленной поверхности и проникновения через трещины. Спустя 6 мес инкубации было обнаружено большое количество агломератов частиц оксида неправильной формы, связанных с мицелием. Окраска, характерная для порошка оксида неодима, полностью исчезла.

Энергодисперсионный анализ показал, что на начальной стадии эксперимента частицы порошка, распределенные по поверхности питательной среды, колонизированной мицелием *A. niger*, а также связанные со структурами гриба, состояли в основном из Nd_2O_3 (рис. 4–6).

Быстрая колонизация питательной среды с добавлением порошка оксида неодима мицелием *A. niger* по сравнению с контрольным экспериментом предполагала, что рост и развитие микроорганизма не ингибируется высвобождаемыми ионами Nd^{3+} , которые могут представлять потенциальную угрозу для роста и развития клеток микроорганизма. Расширяющиеся ореолы вокруг частиц Nd_2O_3 были показателем разрастания мицелия, кроме

того, мицелий плотно прикреплялся к поверхности частиц и образовывал с ними агломераты. Исследования на СЭМ также подтвердили, что частицы порошка на поверхности питательной среды были слабо связаны с гифами только на начальных стадиях эксперимента (1–2 нед инкубации).

Особенности клеточной стенки микромицетов и ее взаимодействие с РЗЭ. Клеточная стенка микромицета является первым клеточным компонентом, который играет роль защитного барьера [23]. До 90% клеточной стенки грибов составляют полисахариды [24]. Клеточные стенки микромицетов – это двухфазная система, состоящая из хитинового каркаса, внедренного в аморфный полисахаридный матрикс [25]. Важным полисахаридом матрикса клеточной стенки является хитин, имеющий микрофибрилярное строение и обладающий высокой сорбционной способностью. Геометрическая площадь поверхности микрофибрилл может достигать $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ клеточных стенок. Небольшое расстояние между микрофибриллами (5–10 нм) гарантирует высокую вероятность захвата ионов тяжелых металлов, проходящих в растворе через клеточную стенку [26]. Наружный слой состоит в основном из глюканов, но также может содер-

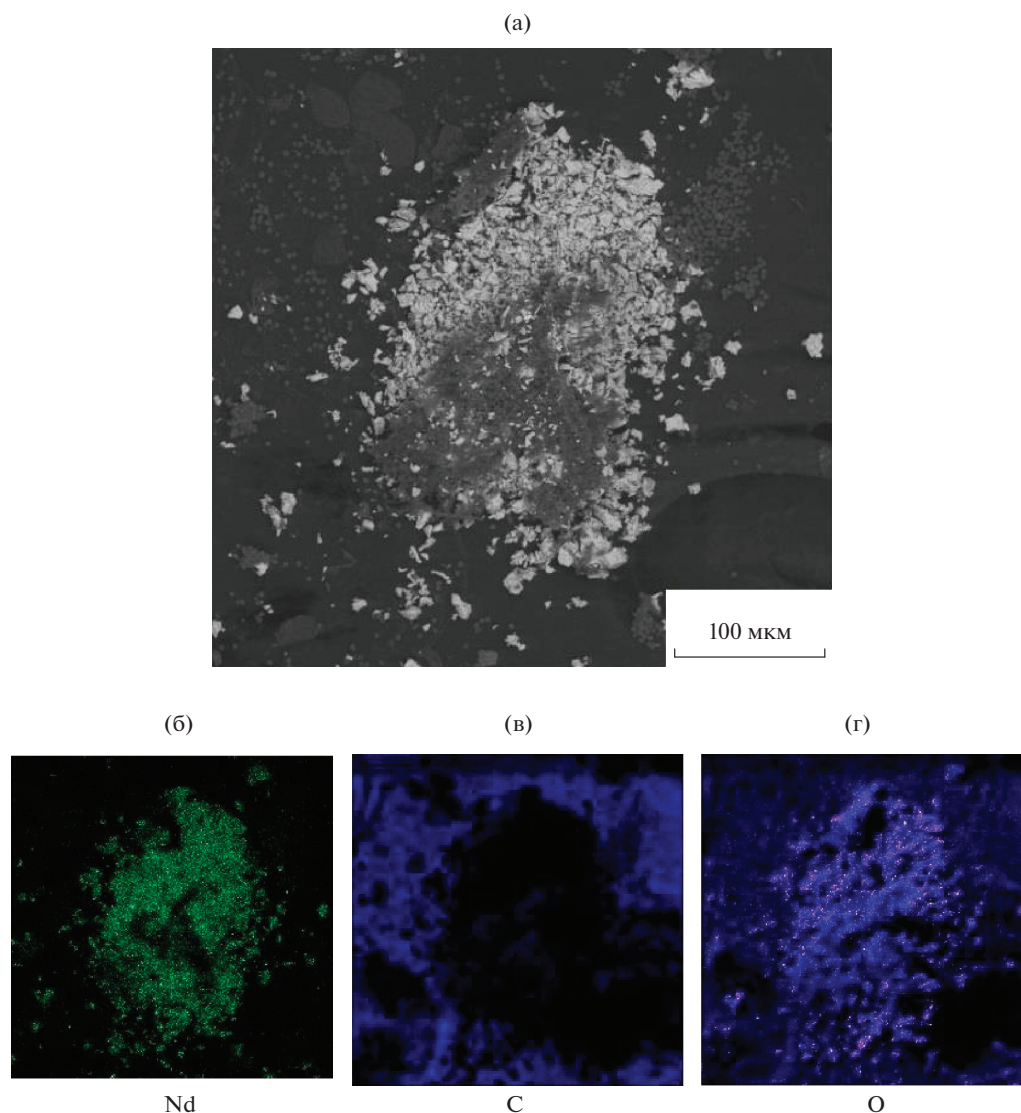


Рис. 4. СЭМ изображение частиц порошка Nd_2O_3 на поверхности мицелии гриба *A. niger*: а – на начальных стадиях эксперимента (1 нед экспозиции), б – картирование по неодиму, в – картирование по углероду, г – картирование по кислороду.

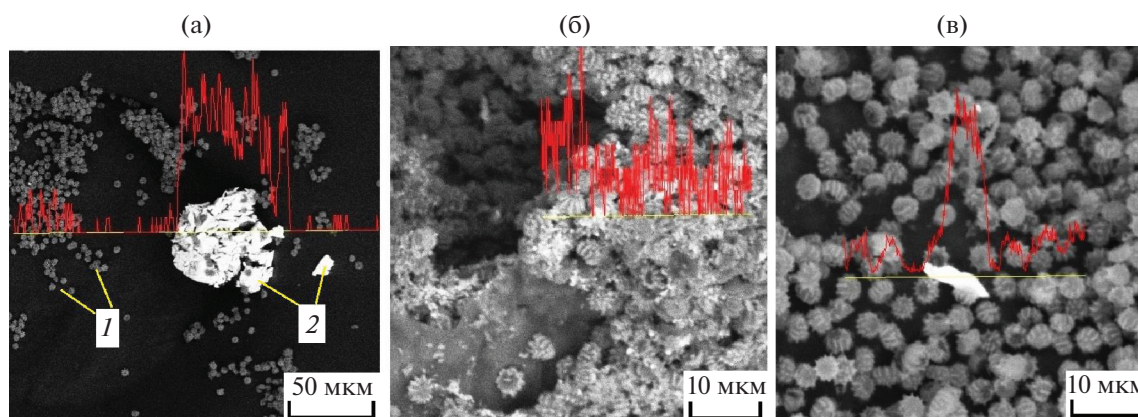


Рис. 5. СЭМ-изображения частиц порошка Nd_2O_3 на поверхности спор и мицелия микромицета (а); результаты элементного анализа на содержание неодима (б, в): 1 – споры; 2 – частицы Nd_2O_3 .

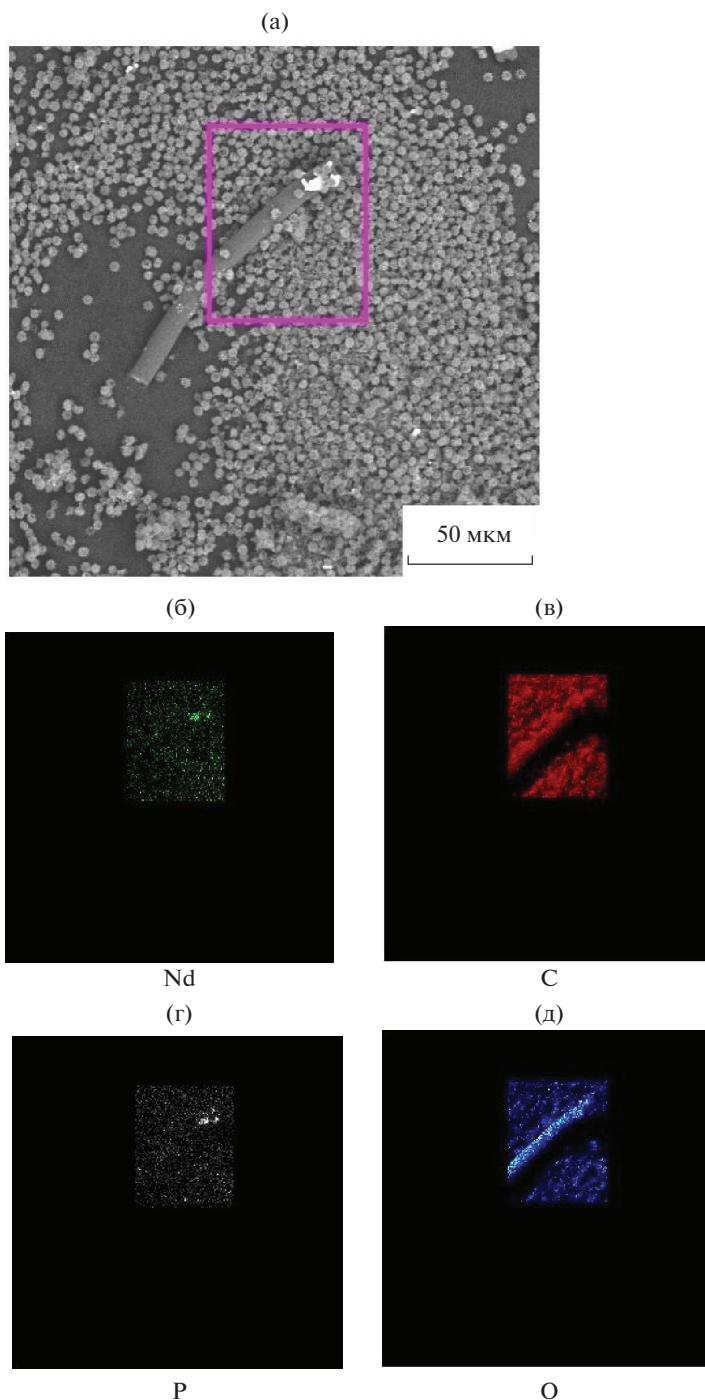


Рис. 6. СЭМ-изображение спор и остатка мицелия *A. niger* с распределением неодима среди спор грибов (а); картирование неодима на поверхности мицелия (б); картирование углерода на поверхности мицелия (в); картирование фосфора на поверхности мицелия (г); картирование кислорода на поверхности мицелия (д).

жать маннан, галактаны, хитозан, гликоген и фосфатированные полисахариды. Еще одна группа соединений, которые вырабатываются грибами в ответ на действие ионов тяжелых металлов, — это меланины, фенольные молекулы, связанные с клеточной стенкой, которые также являются эффективными сорбентами.

Взаимодействие металла с клеточной стенкой грибов предполагает сложный механизм, который включает в себя ионный обмен, комплексообразование, адсорбцию и осаждение [27]. Полисахариды и гликопротеины клеточной стенки участвуют в связывании ионов тяжелых металлов за счет электростатического взаимодействия с функцио-

нальными группами: фосфатные и карбоксильные группы глюкуроновой кислоты ответственны за отрицательный заряд на клеточной стенке микромицетов, аминогруппы хитозана – за положительный заряд [28]. Высвобожденные метаболиты могут приводить к микроосаждению или хелатированию.

На рис. 7, 8 представлены СЭМ-изображения, картирование элементного и результаты энергодисперсионного элементного анализа состава спор и остатков гиф микромицета *A. niger*, которые были собраны с мембранного фильтра после фильтрования этанольного экстракта. Можно видеть, что неодим концентрируется на поверхности спор и мицелия.

На рис. 9 представлено СЭМ изображение и EDX-картирование элементного состава обломка мицелия.

Мицелий показывал равномерную сорбцию растворимой формы неодима, вероятно, комплексообразование происходило с участием функциональных групп, богатых кислородом, азотом и фосфором. Аналогично, споры микромицета также демонстрируют наличие неодима.

За взаимодействия между клетками мицелиальных грибов и металлов отвечают сложные механизмы. Эти взаимодействия включают сорбцию на компонентах клеточной стенки, аккумуляцию путем осаждения в органеллах и хелатирование,

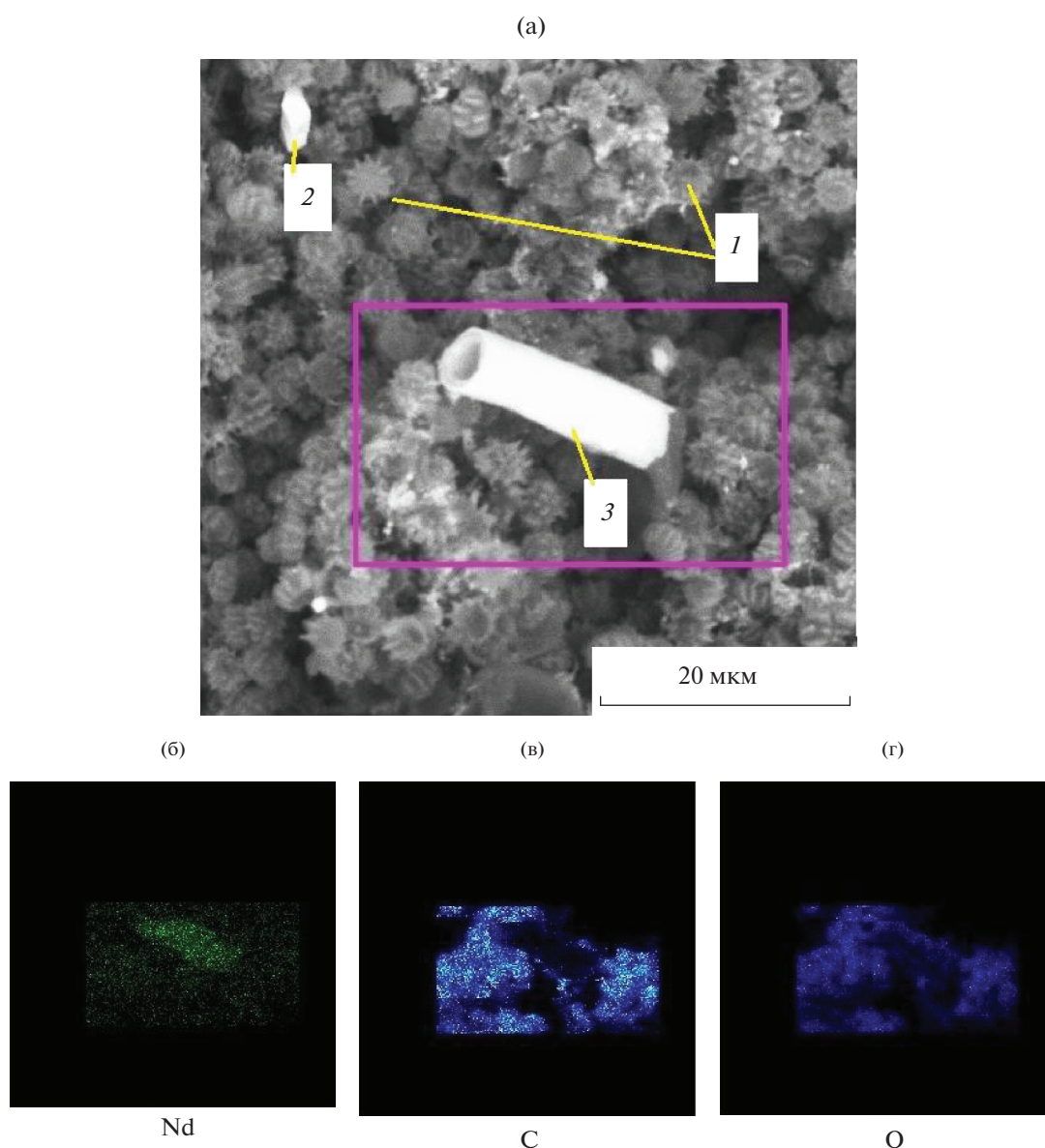
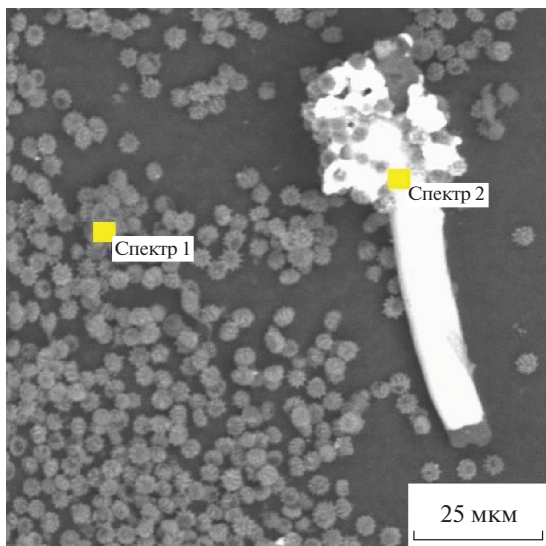


Рис. 7. СЭМ-изображения спор и гифов микромицета *A. niger*: 1 – споры; 2 – частицы Nd_2O_3 ; 3 – гифы (а); картирование неодима на спорах и обломке гифы микроскопического гриба (б); картирование углерода на спорах и обломке гифы (в); картирование кислорода на спорах и обломке гифы (г).



Участок	C	O	P	Nd	Всего
Спектр 1	76.05	2.51	5.18	16.26	100.00
Спектр 2	6.56	16.03	11.41	66.00	100.00

Рис. 8. СЭМ изображение и результаты энергодисперсионного элементного анализа (EDX) спор (спектр 1) и мицелия (спектр 2) после экспозиции *A. niger* (6 мес) с добавлением Nd_2O_3 .

опосредованное высвобождением хелатирующих агентов металлов [29].

Образование легкорастворимых в воде, этиловом и изопропиловом спиртах соединений, в составе которых присутствует неодим, может быть результатом лизиса клеточных стенок, высвобождения внутриклеточных метаболитов и взаимодействия их с частицами оксида Nd_2O_3 .

Биосорбции РЗЭ клетками микромицетов способствует присутствие на их поверхности активных функциональных групп, с которыми происходит электростатическое взаимодействие, комплексообразование, хелатирование и др. Внутриклеточный транспорт РЗЭ также может приводить к их накоплению внутри клетки, особенно когда клеточные компоненты легко связываются с РЗЭ [30]. Полисахаридные и белковые компоненты клеточной стенки микромицета создают множество функциональных участков для адсорбции ионов [31].

Исследование этанольного экстракта после биовыщелачивания. На рис. 10 приведен электронный спектр поглощения этанольного экстракта остатков мицелия микроскопического гриба *A. niger*, находящегося в контакте с порошком Nd_2O_3 . Для сравнения использовали этанольный раствор нитрата неодима (III) с концентрацией 0.1 мг/мл.

Неодим (III) имеет $4f^3$ -электронную конфигурацию, основное электронное состояние $^4I_{9/2}$. Профиль спектральной кривой этанольного экстракта (рис. 10, кривая 2) соответствует профилю электронного спектра поглощения контрольной пробы – ионов Nd^{3+} (рис. 10, кривая 1). В видимой области спектра поглощения ионов Nd^{3+} присутствуют три группы интенсивных полос поглощения в области 580, 740 и 797 нм. Наибольшей интенсивностью обладала полоса при 580 нм, отвечающая сверхчувствительному электронному переходу $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ [32]. В электронном спектре пробы (рис. 10, кривая 2) можно выделить несколько основных полос поглощения при 523, 580, 676, 740 и 797 нм. Эти полосы отвечают за f-f-переходы из основного состояния ($^4I_{9/2}$) в более высокие возбужденные состояния ($^4G_{9/2}$; $^4G_{7/2}$ + $^4K_{13/2}$; $^4G_{7/2}$ + $^4G_{5/2}$; $^4F_{9/2}$; $^4F_{7/2}$ + $^4S_{3/2}$ и $^4F_{5/2}$ + $^2H_{9/2}$) соответственно. Электронный спектр поглощения изопропилового экстракта аналогичен спектру этанольного экстракта.

В рентгеновском флуоресцентном спектре неодима (контрольная проба) выделяют следующие характеристические линии: $\text{K}\alpha_1$ 37.361; $\text{K}\alpha_2$ 36.8474; $\text{K}\beta_1$ 42.2713; $\text{L}\alpha_1$ 5.2304; $\text{L}\alpha_2$ 5.2077; $\text{L}\beta_1$ 5.7216; $\text{L}\beta_2$ 6.0894; $\text{L}\beta_3$ 5.8294; $\text{L}\beta_4$ 5.7216; $\text{L}\gamma_1$ 6.6021; $\text{M}\alpha_1$ 0.978 [33]. Для анализа рентгенофлуоресцентного спектра пробы экстракта после биовыщелачивания на содержание неодима были выбраны следующие полосы: $\text{L}\alpha$, $\text{L}\beta$ и $\text{L}\gamma$ [34]. Как видно на рис. 11 характеристические полосы пробы экстракта полностью совпадали со спектром контрольной пробы. Это доказывает присутствие неодима в экстракте, полученном после биовыщелачивания.

Компонентный состав этанольного экстракта, полученного после биовыщелачивания оксида неодима (III) *A. niger* изучали также методом капиллярной газовой хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрическим анализом (рис. 12). В табл. 1 приведены данные хромато-масс-спектрометрии этанольного экстракта.

В отличие от стандартного набора органических кислот, которые образуются грибом *A. niger* в жидкой питательной среде (лимонная, щавелевая, глюконовая, кетоглутаровая и др.) [35, 36], был идентифицирован ряд необычных вторичных метаболитов микромицетов (табл. 1). Так, в работе [37] методом хромато-масс-спектрометрии была проведена идентификация некоторых вторичных метаболитов микромицетов рода *Aspergillus*. Среди идентифицированных в работе вторичных метаболитов: карбоновые и дикарбоновые кислоты, производные сахаров, жирные кислоты и их эфиры.

Наибольший интерес с точки зрения участия в процессе биовыщелачивания Nd_2O_3 представляли идентифицированные 2,2-диметилглутаровая, фенилмалоновая и 3-дезоксид-манноновая кислоты, являющиеся сильными комплексообразователями

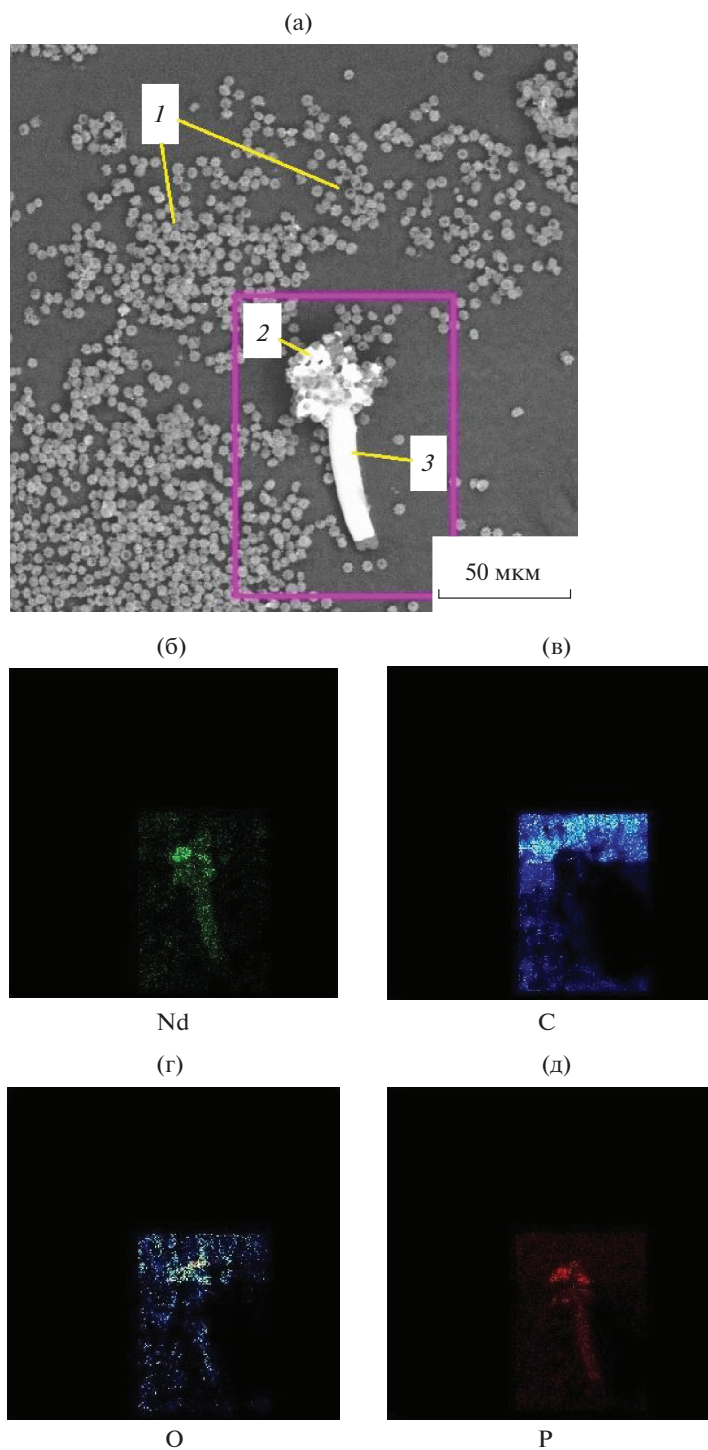


Рис. 9. СЭМ изображение спор и мицелия после экспозиции *A. niger* (6 мес) с добавлением Nd_2O_3 : 1 – споры; 2 – частицы Nd_2O_3 ; 3 – гифы (а); картирование химических элементов: неодима (б); углерода (в); кислорода (г); фосфора (д).

и хелаторами ионов тяжелых и редкоземельных металлов. На рис. 13 приведены их структурные формулы.

Поверхность микроорганизмов имеет высокую гидрофобность и высокий отрицательный заряд, поскольку она образована гидрофобными и гидро-

фильными функциональными группами: остатками липидов, аминокислот, белков. Катионы редкоземельных металлов могут напрямую связываться с поверхностью клеток микроорганизмов [50]. Кроме того, ионы редкоземельных металлов могут реагировать с метаболитами микроорганизмов [51].

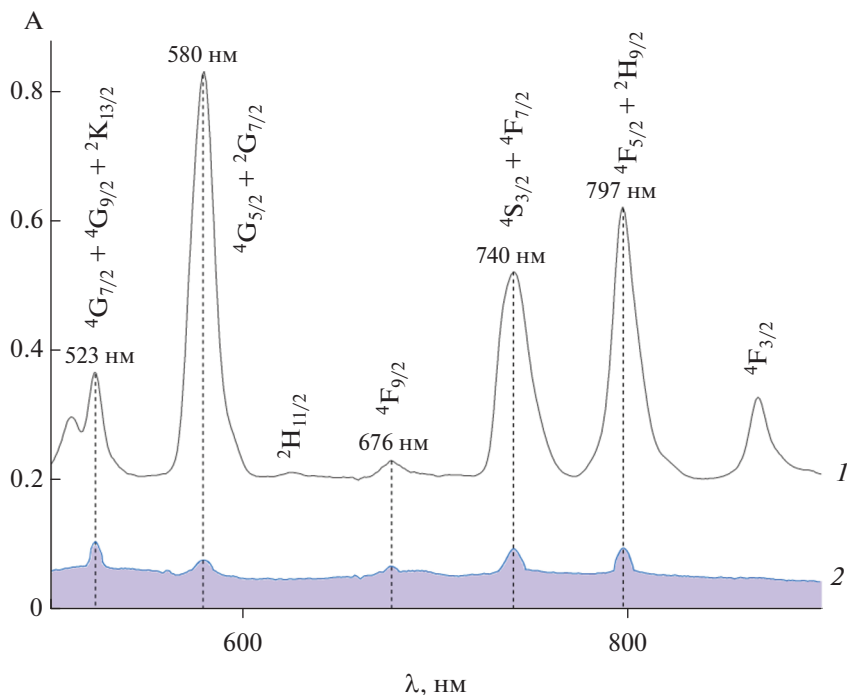


Рис. 10. УФ-спектр этанольного экстракта (кривая 2), содержащего растворимые формы Nd^{3+} ; контрольная проба (кривая 1).

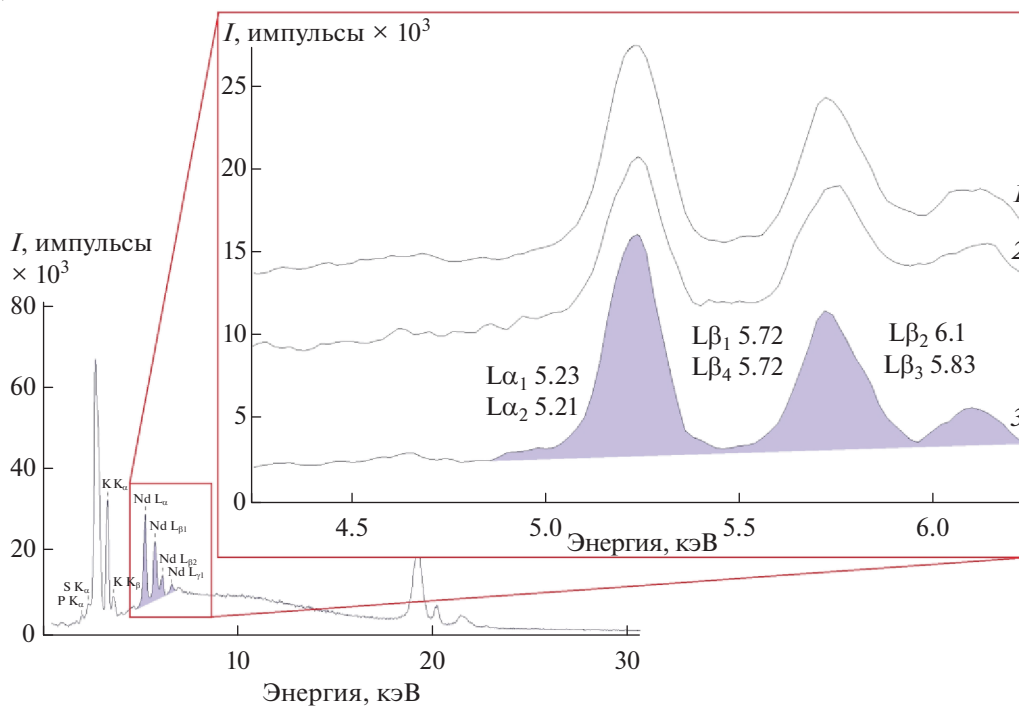


Рис. 11. Рентгенофлуоресцентный спектр проб этанольного экстракта, полученного после биовыщелачивания Nd_2O_3 с помощью микроицета *A. niger*: 1 проба (кривая 1), 2 проба (кривая 2), 3 проба (кривая 3).

Различные функциональные группы метаболитов могут связывать ионы металлов ионными или ковалентными связями. Для подтверждения участия функциональных групп метаболитов *A. niger* в связывании $\text{Nd}(\text{III})$, был получен ИК-спектр

экстракта после биовыщелачивания оксида неодима (III) под действием *A. niger* (рис. 14).

Следует отметить, что в ИК-спектре поглощения экстракта после биовыщелачивания (рис. 14) содержался ряд полос в коротковолновой области

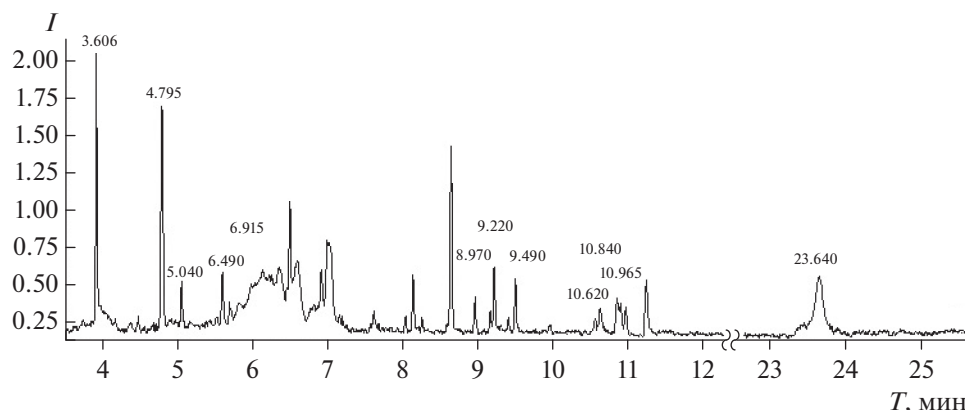


Рис. 12. Хроматограмма на подвижной фазе высокоочищенного геля этанольного экстракта, полученного после биовыщелачивания Nd_2O_3 с помощью микромицета *A. niger*.

Таблица 1. Результаты хромато-масс-спектрометрии этанольного экстракта мицелия с остатками питательной среды после биовыщелачивания оксида неодима (III) под действием *A. niger*

Название	RT, мин	Происхождение	Литература
Фурилгидроксиметил-кетон	3.606	Продукт метаболизма сахаров	[38] [39]
2,2-Диметилглутаровая кислота	4.795	Вторичный метаболит	[40]
Фенилмалоновая кислота	5.040	Вторичный метаболит	[41] [42]
2-Дезокси- <i>D</i> -эритропентоза	6.490	Продукт метаболизма сахаров	[43]
3-Дезокси- <i>D</i> -манноновая кислота	6.915	Метаболит фруктозы	[43] [44]
Псевдодиосгенин	8.970	Продукт биотрансформации растительного сырья (аналогично диосгенину)	[45]
Пальмитиновая кислота	9.220	Компонент липидов мицелия грибов. Предшественник оксипинов	[46] [47]
Этиловый эфир октадекановой кислоты	9.490	Продукт этерификации компонента липидов мицелия грибов	[46] [47]
Олеиновая кислота	10.620	Компонент липидов мицелия грибов	[46] [47]
Стеариновая кислота	10.840	Компонент липидов мицелия грибов	[46] [47]
Этиловый эфир (Е)-9-октадеценевой кислоты	10.965	Продукт этерификации компонента липидов мицелия грибов	[46] [47]
Бензокумарин	23.640	Метаболит ряда кумаринов грибов <i>Chrysosporium</i> и <i>Aspergillus</i>	[48] [49]

спектра со значениями волновых чисел 505, 618 и 656 см^{-1} . Максимумы полос поглощения в области $500\text{--}660\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным колебаниям связи Nd–O и либрационным колебаниям молекул воды. Эти полосы свидетельствовали о координации органических лигандов через атом кислорода карбонильной группы. В табл. 2 приведена расшифровка данных ИК-спектроскопии экстракта

после биовыщелачивания Nd_2O_3 под действием *A. niger*.

В литературе представлены некоторые сведения о комплексообразовании Nd (III) с органическими кислотами. В частности, широко известны комплексы неодима (III) и глутаровой кислоты, изучена их кристаллическая структура [54]. На основании литературных данных [55] можно пред-

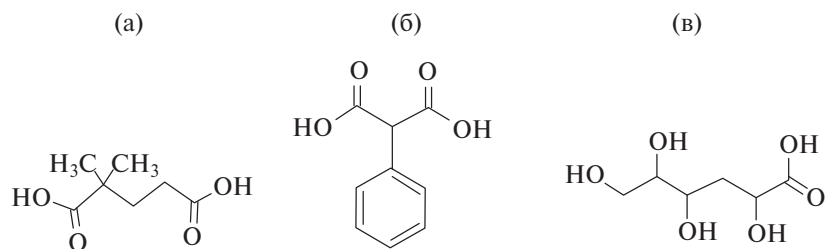


Рис. 13. Структурные формулы некоторых идентифицированных вторичных метаболитов *A. niger*: а – 2,2-диметил-глутаровая кислота; б – фенилмалоновая кислота; в – 3-дезоксид-*D*-манноновая кислота.

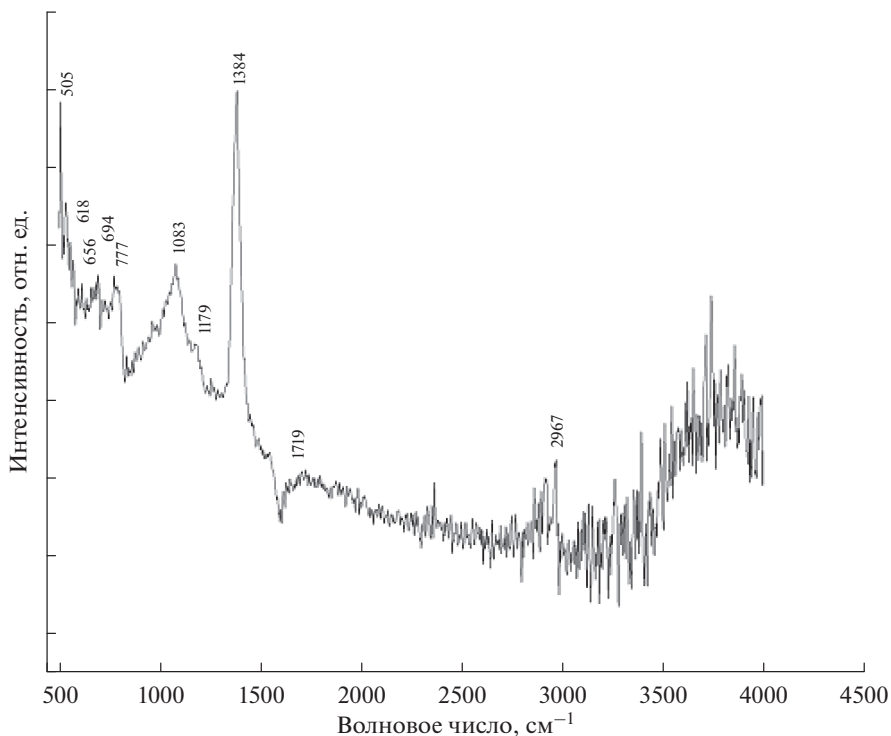


Рис. 14. ИК-спектр этанольного экстракта после биовыщелачивания оксида неодима (III) под действием *A. niger*.

Таблица 2. Расшифровка ИК-спектра экстракта мицелия с остатками питательной среды после биовыщелачивания оксида неодима (III) под действием *A. niger*

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение полосы	Волновое число, см ⁻¹	Литература
505	$\nu(\text{Nd}-\text{O})$	504	[52]
618	$\nu(\text{Nd}-\text{O}-\text{C})$	612–617	[52]
656	$\nu(\text{Nd}-\text{O})$	658	[52]
694, 777	$\delta(\text{N}-\text{H})$	660–900	[53]
1083	$\delta(\text{C}-\text{O})$	1000–1300	[53]
1179	$\nu(\text{C}-\text{O})$	1000–1300	[53]
1384	$\nu(\text{C}-(\text{CH}_2)_2)$	1370–1385	[53]
1719 (шир.)	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1700–1725, 1720–1750	[53]
2967	$\nu(\text{OH})$	2500–3300	[53]
3390, 3654	$\nu(\text{OH})$	3300–3600	[53]

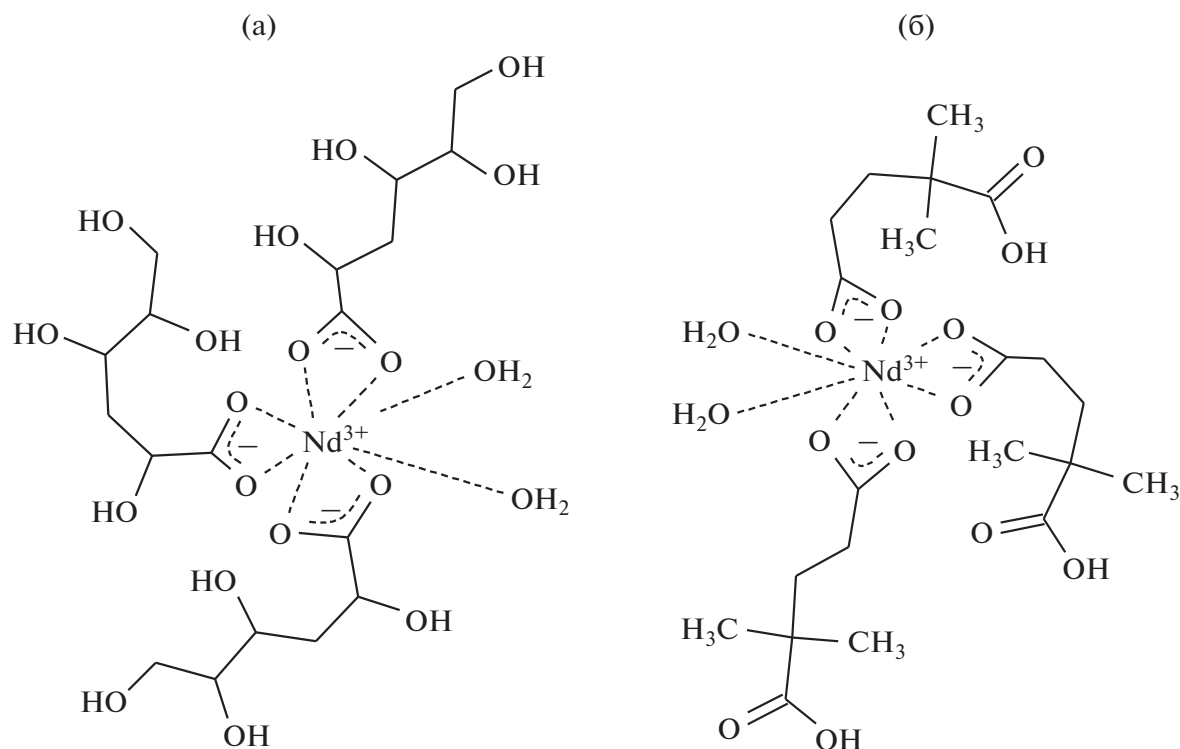


Рис. 15. Предполагаемые структуры комплексных соединений неодима с 3-дезоксид-*D*-манноновой (а) и 2,2-диметилглутаровой (б) кислотами, являющимися метаболитами микромицета *A. niger*.

положить следующие структуры комплексных соединений неодима (III) и метаболитов, выделенных из этанольного экстракта (рис. 15).

При прямом контактном методе биовыщелачивания максимальная степень выщелачивания неодима, рассчитанная по суммарному содержанию металла в питательной среде и биомассе микромицета, составляла более 70% от общего содержания Nd₂O₃, внесенного в питательную среду в начале эксперимента.

В продуктах метаболизма *A. niger* были обнаружены необычные органические кислоты, которые могут принимать непосредственное участие в биовыщелачивании оксида неодима (III) по механизмам комплексообразования и хелатирования. Результаты СЭМ-микроскопии и элементного анализа показали, что поверхность клеток и спор *A. niger* после биовыщелачивания содержала значительное количество неодима.

Отличительной особенностью предложенного способа биовыщелачивания было то, что развитие микромицета происходило на поверхности плотной питательной среды, в состав которой был введен оксид неодима (III). В многочисленных экспериментах по биовыщелачиванию металлов используется жидкая питательная среда с объемным способом культивирования клеток микромицетов. В подобных способах предполагается дополнительная стадия извлечения растворенных

форм металлов из жидкой питательной среды после биовыщелачивания. В существующих способах для десорбции ионов металлов с поверхности мицелия микромицетов применяют неорганические кислоты. Это вызывает дополнительные технические затруднения и удорожание технологии. В случае выделения растворимой формы неодима происходило непосредственно из остатка плотной питательной среды и мицелия микромицета после биовыщелачивания. В предлагаемом способе десорбция осуществлялась этиловым или изопропиловым спиртами. В полученных экстрактах физико-химическими методами было доказано наличие растворимых форм неодима (III).

Выщелачивание РЗЭ с использованием *A. niger* — экологически чистый подход и экономически эффективная альтернатива использованию стандартных методов. Этот подход может быть масштабирован при извлечении редкоземельных элементов из низкосортных руд и отходов. Результаты исследований указывают на возможность применения микромицета *Aspergillus niger* в процессе экологически чистого и экономически эффективного способа биовыщелачивания трудно растворимых форм редкоземельных металлов. Это становится возможным благодаря способности микромицета переводить трудно растворимые соединения редкоземельных металлов из твердой фазы в жидкую.

Авторы выражают благодарность О.В. Нипрук и М.О. Бахметьеву (кафедра аналитической

и медицинской химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского) за помощь в проведении рентгенофлуоресцентного анализа. В работе использовали оборудование ЦКП “Новые материалы и ресурсосберегающие технологии” (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института (ФИЦ Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forti V., Balde C. P., Kuehr R., Bel G. The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, Flows and the Circular Economy Potential. UNU/UNITAR SCYCLE, ITU, 2020. 120 p.
2. Liu K., Tan Q., Yu J., Yu J., Wang M. // Circular Economy. 2023. V. 2. № 1. 100028. <https://doi.org/10.1016/j.ccc.2023.100028>
3. Santhiya D., Ting Y.P. // J. Biotechnol. 2005. V. 116. № 2. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.10.011>
4. Aung K.M.M., Ting Y.P. // J. Biotechnol. 2005. V. 116. № 2. P. 159. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.10.008>
5. Santhiya D., Ting Y.P. // J. Biotechnol. 2006. V. 121. № 1. P. 62. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2005.07.002>
6. Pathak A., Kothari R., Vinoba M., Habibi N., Tyagi V.V. // JEM. 2021. V. 280. P. 111789. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111789>
7. Dusengemungu L., Kasali G., Gwanama C., Mubemba B. // Environ. Adv. 2021. V. 5. P. 100083. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2021.100083>
8. Rasoulnia P., Mousavi S.M. // Bioresour. Technol. 2016. V. 216. P. 729. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.114>
9. Bindschedler S., Bouquet T.Q.T.V., Job D., Edith J., Junier P. // Adv. Appl. Microbiol. 2017. V. 99. P. 53. <https://doi.org/10.1016/bs.aambs.2017.02.002>
10. Burgstaller W., Schinner F. // J. Biotech. 1993. V. 27. № 2. P. 91. [https://doi.org/10.1016/0168-1656\(93\)90101-R](https://doi.org/10.1016/0168-1656(93)90101-R)
11. Wu H.Y., Ting Y.P. // Enzyme Microb. Technol. 2006. V. 38. № 6. P. 839. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.08.012>
12. Mouna H.M., Baral S.S. // Hydrometallurgy. 2019. V. 184. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.01.007>
13. Li J., Xiao Y., Feng X., Wang J., Ma Z., Yao R. et al. // J. Clean. Prod. 2024. V. 468. P. 143067. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.143067>
14. Hosseinzadeh F., Rastegar S.O., Ashengroph M. // Process Biochem. 2021. V. 105. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.03.022>
15. Ma J., Li S., Wang J., Jiang S., Panchal B., Sun Y. // Fuel. 2023. V. 354. P. 129387. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129387>
16. Keekan K.K., Jalondhara J.C. // Int. J. 2017. V. 38. № 5. P. 312. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1350956>
17. Castro L., Blázquez M.L., González F., Muñoz J.A. // Metals. 2020. V. 10. № 7. P. 978. <https://doi.org/10.3390/met10070978>
18. Kang X., Csetenyi L., Gadd G.M. // Environ. Microbiol. 2021. V. 23. № 7. P. 3970. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.15402>
19. Osman Y., Gebreil A., Mowafy A.M., Anan T.I., Hamed S.M. // World J. Microbiol. Biotechnol. 2019. V. 35. <https://doi.org/10.1007/s11274-019-2666-1>
20. Никитин Д.А., Семенов М.В. // Микробиология. 2022. Т. 91. № 1. <https://doi.org/110.31857/S0026365622010098>
21. Булай В.И., Коваль Э.З. Аспергиллы. Определитель. Киев: Наукова Думка, 1988. 203 с.
22. Самтон Д. Определитель патогенных и условно-патогенных грибов. М.: Мир, 2001. 486 с.
23. Siddiquee S., Kobun R., Al Azad S., Saallah S. // JMBT. 2015. V. 7. № 6. <https://doi.org/10.4172/1948-5948.1000243>
24. Remacle J. The cell wall and metal binding. Biosorption of heavy metals / Ed. B. Volesky. USA, Florida: CRC Press, Boca Raton, 1990. P. 83–92.
25. Gow N.A.R., Latge J.P., Munro C.A. // Microbiol. Spectr. 2017. V. 5. № 3. <https://doi.org/10.1128/microbiolspec.funk-0035-2016>
26. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. // Биополимеры и клетка. 1996. Т. 12. № 4. С. 49.
27. Скугорева С.Г., Кантор Г.Я., Домрачева Л.И. // Теоретические проблемы экологии. 2019. № 2. С. 14. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2019-2-014-031>
28. Naja G., Mustin C., Volesky B., Berthelin J. // Water Res. 2005. V. 39. № 4. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.008>
29. Priyadarshini E., Priyadarshini S.S., Cousins B.G., Pradhan N. // Chemosphere. 2021. V. 274. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129976>

30. *Vo P.H.N., Danaee S., Nam Hai H.T., Lai N.H., Tuan A.H.N., Hong T.M. N. et al.* // *Sci. Total Environ.* 2024. V. 908.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.168210>
31. *Veglio F., Beolchini F.* // *Hydrometallurgy.* 1997. V. 44. № 3. P. 301.
[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00059-X)
32. *Nawrocki P.R., Sørensen T.J.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2023. V. 25. P. 19300.
<https://doi.org/10.1039/D3CP02033A>
33. *Zschornack G.H.* *Handbook of X-ray Data.* / Springer Science & Business Media, 2007. 969 p.
34. *Willis J.P., Feather C.E., Turner K.* *Guidelines for XRF Analysis.* V. 1. Cape Town, South Africa: James Willis Consultants, 2014. P. 544.
35. *Halliwel G.* // *Nature.* 1952. V. 169. P. 1063.
<https://doi.org/10.1038/1691063a0>
36. *Zhang J., Zhang X., Su X., Du H., Lu Y., Zhang Q.* // *Molecules.* 2024. V. 29. № 6. P. 1266.
<https://doi.org/10.3390/molecules29061266>
37. *Hameed I.H., Hamza L.F., Kamal S.A.* // *J. Pharmacognosy Phytother.* 2015. V. 7. № 8. P. 132.
<https://doi.org/10.5897/JPP2015.0354>
38. *Głowiak T., Legendziewicz J., Dao C.N., Huskowska E.* // *J. Less-Common Met.* 1987. V. 134. № 2. P. 153.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90553-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90553-4)
39. *Elango D., Manikandan V., Jayanthi P., Velmurugan P., Balamuralikrishnan B., Ravi A.V. et al.* // *Curr. Plant Biol.* 2020. V. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.cpb.2020.100153>
40. *Songa X., Liao Y., Liu T., Yin D., Wang H., Chenet L. et al.* // *SSRN.* 2022.
<https://doi.org/10.2139/ssrn.4088651>
41. *Han T., Kim G.B., Lee S.Y.* // *PNAS.* 2020. V. 117. № 48. P. 17483.
<https://doi.org/10.1073/pnas.2017483117>
42. *Liberal Â., Sandrina R., Heleno A., Martins A.* // *Natural Secondary Metabolites.* 2023. (Chapter). P. 475.
https://doi.org/10.1007/978-3-031-18587-8_14
43. *Lykholat Y.V., Khromykh N.O., Didur O.O., Drehval O.A., Sklyar T.V., Anishchenko A.O.* // *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences.* 2021. V. 10.
<https://doi.org/10.1186/s43088-021-00171-2>
44. *Li J., Chroumpi T., Garrigues S., Kun R.S., Meng J., Salazar-Cerezo S. et al.* // *J. Fungi (Basel).* 2022. V. 8. № 12. P. 1315.
<https://doi.org/10.3390/jof8121315>
45. *Feng S., Pan L., Li Q., Zhang Y., Mou F., Liu Z. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. 17611.
<https://doi.org/10.3390/ijms242417611>
46. *Liu W., Xiang H., Zhang T., Pang X., Su J., Liu H. et al.* // *ACS Omega.* 2021. V. 6. P. 9537.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00010>
47. *Chattopadhyay P., Banerjee S.K., Sen K., Chakrabarti P.* // *Can. J. Microbiol.* 1985. V. 31. № 4. P. 352–355.
<https://doi.org/10.1139/m85-067>
48. *Wadman M.W., Vries R.P., Kalkhove S., Veldink G.A., Vliegthart J.F. G. et al.* // *BMC. Microbiol.* 2009. V. 23. № 9.
<https://doi.org/10.1186/1471-2180-9-59>
49. *Wiese J., Imhoff J.F., Gulder T.A.M., Labes A., Schmaljohann R.* // *Mar. Drugs.* 2016. V. 14.
<https://doi.org/10.3390/md14110200>
50. *Yu R., Liu J., Wang Y., Wang H., Zhang H.* // *Front. Chem.* 2021. V. 30. № 9.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.701022>
51. *Das N., Das D.* // *J. Rare Earths.* 2013. V. 31. № 10. P. 933.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(13\)60009-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(13)60009-5)
52. *Zhou H., Wang J., Shao S., Yu X., Kang J., Qiu G. et al.* // *J. Water Proc. Engineering.* 2024. V. 59. P. 104965.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104965>
53. *Huskowska E., Legendziewicz J., Hanuza J.* // *Polyhedron.* 1990. V. 9. № 5. P. 59–664.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80272-7](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80272-7)
54. *Badertscher M., Bühlmann P., Pretsch E.* *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data.* 2009.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1>
55. *Böszörményi É., Dömötör O., Kutus B., Varga G., Peintler G., Sipos. P.* // *J. Mol. Struct.* 2022. V. 1261. P. 132894.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132894>

Green Strategy for Bioleaching of Difficult Neodymium Compounds by Microscopic Fungi

D. V. Belov^{a, *}, S. N. Belyaev^a, E. N. Razov^b, N. A. Sorokoletova^{a, c},
E. I. Serebrov^{a, c}, and P. V. Mosyagin^c

^aFederal Research Center A.V. Gaponov-Grekhov Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod, 603950 Russia

^bInstitute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences – branch of the Federal Research Center
A.V. Gaponov-Grekhov Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences,
Nizhny Novgorod, 603024 Russia

^cNational Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, 603022 Russia

*e-mail: bdv@ipfran.ru

Currently, environmentally friendly processes for processing raw materials containing rare earth elements (REE) are being actively developed. Microorganisms play an important role in the biogeochemistry of REE, but the nature of the interaction of micromycetes with REE remains poorly understood. The study examines the potential of extracting REES from their insoluble forms using microscopic fungi. Using the example of the soil micromycete *Aspergillus niger*, the possibility of converting difficult-to-dissolve neodymium oxide Nd₂O₃ into water- and alcohol-soluble (ethyl and isopropyl) neodymium compounds is shown. The morphology and structure of *A. niger* cells and the distribution of insoluble and soluble forms of the rare earth element before and after bio-leaching were studied using scanning electron microscopy (SEM). Bio-leaching by micromycetes was modeled using the direct contact method. X-ray fluorescence analysis of extracts after bio-leaching showed the presence of neodymium. These studies will help unlock the potential of microscopic fungi for their application in an environmentally friendly technology for the extraction of REE based on bio-leaching. This may serve as a basis for the development of an environmentally friendly alternative to currently used methods using strong inorganic acids or toxic substances.

Keywords: rare earth elements, neodymium(III) oxide, bio-leaching, microscopic fungi, *Aspergillus niger*, X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy