

УДК 550.47:550.72

СОРБЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

© 2023 г. Л. М. Павлова^{1,*}, Л. П. Шумилова¹, В. И. Радомская¹,
член-корреспондент РАН А. П. Сорокин¹, В. В. Иванов², Л. П. Носкова¹, Н. Ю. Леусова¹

Поступило 06.05.2023 г.

После доработки 24.05.2023 г.

Принято к публикации 29.05.2023 г.

Лабораторные модельные эксперименты показали, что торф, бурый уголь и составляющие его органо-минеральные компоненты, а также микроскопические грибы, выделенные из бурых углей, характеризуются высоким потенциалом извлечения всех лантаноидов из водных растворов. Процессы сорбции редкоземельных элементов компонентами органического вещества протекают по механизмам физической сорбции, ионообменных реакций с участием карбоксильных и гидроксильных групп, комплексообразования – с вовлечением –ОН-, –СО- и –СООН-групп. На грибной биомассе методом СЭМ–ЭДС-анализа выявлены РЗЭ-содержащие минеральные фазы, которые образуются за счет взаимодействия с азот- и фосфорсодержащими функциональными группами белков клеточной оболочки. Это свидетельствует об участии биотической компоненты в формировании редкоземельной минерализации в буроугольных отложениях.

Ключевые слова: РЗЭ, бурые угли, торф, грибная биомасса, сорбция, функциональные группы, минерализация

DOI: 10.31857/S2686739723600923, **EDN:** MASJNO

Палеоген-неогеновые угленосные отложения Зейско-Буреинского бассейна характеризуются заметным присутствием редкоземельных элементов, что обусловлено геодинамическими и палеогеографическими особенностями условий угленакпления и высоким ресурсным потенциалом питающей провинции [1, 2]. Характер спектров распределения редкоземельных элементов (РЗЭ) в угленосных отложениях [3, 4] свидетельствует о разных условиях формирования редкоземельной минерализации, связанной с привносом терригенных минералов, вулканической деятельностью с осаждением пирокластики, концентрированием РЗЭ органическим веществом (ОВ) на стадии торфонакопления и(или) на буроугольной стадии углефикации [5, 6]. При формировании болот лантаноиды способны поглощаться из растворов растениями [7], а на стадиях торфонакопления и углефикации – сорбироваться органи-

неральным веществом торфов и углей [8], микроорганизмами и продуктами их разложения [9]. Разнообразие состава ОВ обуславливает разные механизмы сорбции элементов и, возможно, их минерализацию на всех стадиях процесса углеобразования. Экспериментальное моделирование сорбции РЗЭ компонентами ОВ в лабораторных условиях может способствовать оценке вклада каждого из рассматриваемых компонентов ОВ в редкоземельный минерогенез при формировании бурых углей. Кроме того, новые знания предметных особенностей сорбции РЗЭ важны для оптимизации технологических решений при извлечении этих элементов из таких, пока еще нетрадиционных для них, сырьевых источников, как бурые угли [10].

Целью исследования явилась сравнительная оценка в модельных лабораторных экспериментах сорбционного потенциала в отношении РЗЭ торфа, компонентов бурого угля и микроскопических грибов, выделенных из буроугольного месторождения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для экспериментов использовали бурый уголь (У) Сергеевского буроугольного месторождения

¹Институт геологии и природопользования
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Благовещенск, Россия

²Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия

*E-mail: pav@ascnet.ru

(Приамурье, Дальний Восток); выделенные из него по ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) гуминовые кислоты (ГК), битуминоиды – воски (В) и смолы (С), и неорганический остаток – НОС; биомассу микромицета *Penicillium canescens* (Гр) и низинный торф (Т) Егорьевского месторождения.

Сорбционное равновесие устанавливали с использованием растворов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в концентрациях La 0.2, 1, 3, 5, 10, 50, 100 ммоль/л в диапазоне pH от 1.3 до 6.3. Сорбцию РЗЭ органическими матрицами проводили стандартным методом ограниченного объема. Процесс взаимодействия ограничивали 1–8 сут при периодическом перемешивании, после чего сорбент отделяли фильтрованием. Согласно [11], в речных потоках при среднем содержании РЗЭ до 133 мкг/л соотношение их количеств во взвеси и жидкой части составляет 99.81 и 0.19% соответственно, поэтому в экспериментах использовали растворы с концентрациями лантаноидов 2, 5, 20, 50 и 500 мкг/дм³, которые готовили из 16-элементного (14 лантаноидов + Sc и Y) стандартного раствора с концентрацией элементов 50 мг/дм³. Для электронно-микроскопической визуализации и рентгеноспектрального микроанализа РЗЭ-содержащих фаз на исследуемых матрицах взаимодействие осуществляли в течение 30, 55 сут при концентрации лантаноидов в растворе 5 мг/дм³ и pH от 1.27 до 5.11.

Остаточное содержание РЗЭ в растворах определяли масс-спектральным (Х-7, “Thermo Elemental”, США) и атомно-эмиссионным (ICAP-61, “Thermo Jarrell Ash”, США) с индуктивно связанной плазмой методами (ИЦ ИПТМ РАН (г. Черноголовка); La – в лаборатории аналитической химии (АЦ ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток). Величину сорбции и степень извлечения рассчитывали, как описано ранее [12].

Электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования выполняли в лаборатории микро- и наноисследований (АЦ ДВГИ ДВО РАН, г. Владивосток) на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LYRA 3 XMH с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) AZtec X-Max 80 Standard и программным обеспечением для автоматизированного поиска и анализа РЗЭ-содержащих и других минеральных микрозерен; ИК-спектрометрию – на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS10 (АЦ МГИ ИГиП ДВО РАН, г. Благовещенск).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Индивидуальное поведение лантаноидов при сорбции достаточно трудно выявить, так как в природе они встречаются в смеси друг с другом. Большинство из них являются трехвалентными металлами, за исключением Ce, Pr и Tb, которые могут иметь степень окисления +4, а Sm, Eu, Yb –

+2. Все РЗЭ подразделяют на легкие (от La до Eu + Sc) (ЛРЗЭ) и тяжелые (от Gd до Lu + Y) (ТРЗЭ). Первые имеют более основной характер, вторые – более кислотные свойства.

Первоначально было определено, что сорбционное равновесие при взаимодействии раствора La с органическими матрицами устанавливалось в течение 24 ч, поэтому при сорбции РЗЭ из полиэлементного раствора ориентировались на этот период. В целом все исследуемые виды органического вещества характеризуются высоким извлечением всех РЗЭ, независимо от концентрации в исходном растворе (рис. 1 а, б). При этом, чем выше содержание РЗЭ в исходном растворе, тем менее выражено их фракционирование органическими сорбентами (рис. 1 б). При варьировании условий эксперимента (концентрации РЗЭ, pH) тенденция в распределении показателей извлечения сохранялась. Извлечение ТРЗЭ практически всеми исследуемыми матрицами, за исключением НОС, при низких и средних концентрациях (2–50 мкг/л) в слабокислой среде (pH 4.97) варьировало в пределах 87–99%, а извлечение ЛРЗЭ – в более широких пределах от 52 до 99%. Степень извлечения РЗЭ НОС резко снижалась к более концентрированным растворам (от 53–97 до 28–41% для ЛРЗЭ и от 79–98 до 23–29% для ТРЗЭ). В кислой среде (pH 2.20) из концентрированных растворов (500 мкг РЗЭ/дм³) степень извлечения лантаноидов Т, У и ГК оставалась на высоком уровне (ЛРЗЭ – 68–91%, ТРЗЭ – 71–89%), значительно снижалась при извлечении НОС и грибной биомассой – до 23–57% для ЛРЗЭ и 20–53% для ТРЗЭ; и не превышала 4% восками и смолами.

Разброс показателей статической сорбционной емкости (А), определенной по сумме всех ионов РЗЭ, между исследуемыми видами органических матриц в слабокислых низкоконтрированных растворах не превышал 25% (рис. 2), тогда как в концентрированных растворах этот показатель достигал 98% (А для У и ГК 11.4–11.5 мг/г; для НОС и Гр 4.2–5.1 мг/г; для В и С 0.5–0.2 мг/г соответственно).

Показатели удельной сорбционной емкости (рис. 3 а) свидетельствуют о превалировании сорбции ТРЗЭ над ЛРЗЭ в низкоконтрированных растворах практически для всех исследуемых матриц. Это объясняется тем, что за счет эффекта “лантаноидного сжатия” тяжелые лантаноиды имеют меньшие ионные радиусы, большее отношение заряда к ионному радиусу, более высокий потенциал ионизации и, соответственно, более сильные химические связи, чем легкие. Для более концентрированного раствора (рис. 3 б) удельная сорбционная емкость выше в отношении легких лантаноидов, что может быть обусловлено зарядом поверхности сорбента, кислот-

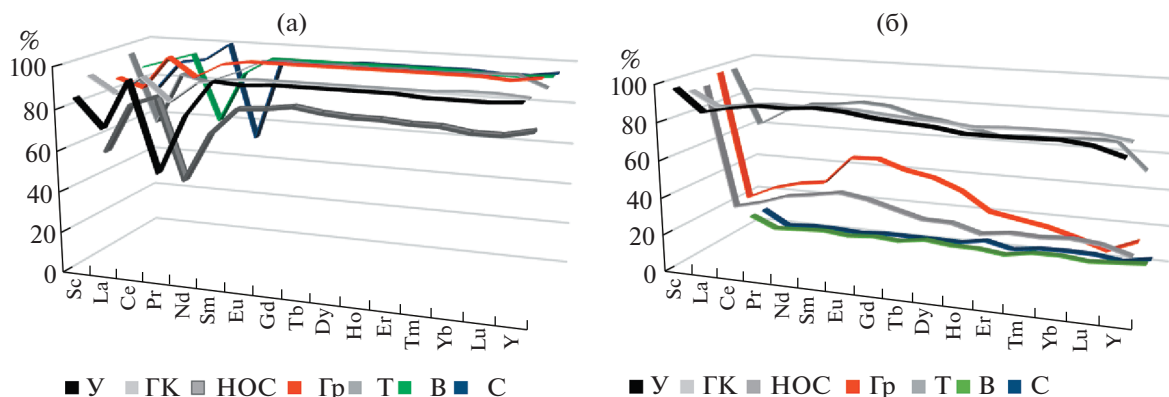


Рис. 1. Кривые извлечения лантаноидов бурым углем и его составляющими (гуминовыми кислотами, восками, смолами, неорганическим остатком), грибной биомассой и торфом из водных растворов: а – при концентрации РЗЭ 5 мкг/дм³, рН 4.26; б – при концентрации РЗЭ – 500 мкг/дм³; рН 2.20.

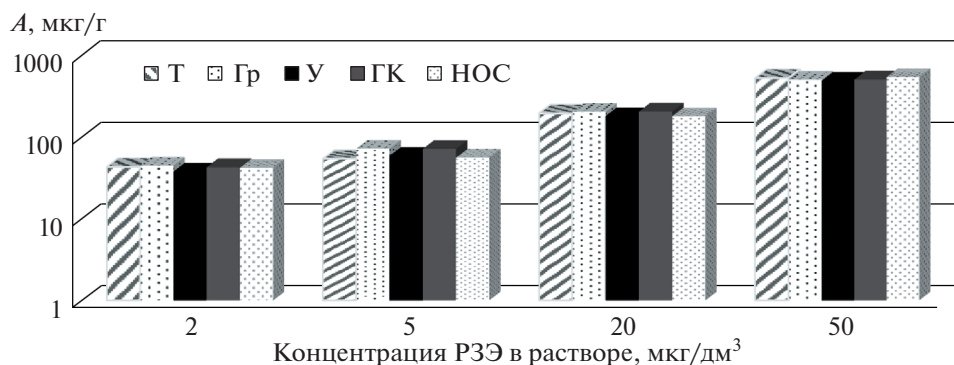


Рис. 2. Диаграммы суммарной сорбционной емкости (А) У, Т, Гр, ГК, НОС.

ностью раствора, при которой в связывании ионов участвует большая часть COOH -групп по сравнению с фенольными группами.

По данным ИК-спектроскопического анализа в исходном составе У, ГК, Гр, НОС, Т, В, С присутствуют хорошо выраженные пики, характеризующие валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}_3$, групп в алифатических соединениях (2915–2921 и 2848–2851 cm^{-1}), деформационные колебания $\text{C}-\text{H}_3$ -групп в области 1372–1379 cm^{-1} . Средние по интенсивности пики валентных колебаний гидроксильных групп (3696–3324 cm^{-1}), связанных межмолекулярными и водородными связями, также выявлены практически у всех органических матриц, за исключением восков. У грибной биомассы расширенный пик при 3282 cm^{-1} характеризует деформационные колебания $\text{O}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$ -групп, вовлеченных в образование водородной связи между молекулами полисахарида клеточной оболочки [13, 14].

Разная интенсивность пиков валентных колебаний карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ в карбоновых кислотах (1698–1705 cm^{-1}), альдегидах и сложных

эфирах (1652 cm^{-1}) – в виде сильного пика для ГК, С, В, плеча со сниженной интенсивностью для Гр (1734 cm^{-1}), Т, НОС и слабого пика для У – объясняется разной концентрацией карбоксильных групп в составе исследуемых органических матриц. Пики валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$, сопряженной с $\text{C}=\text{O}$ или ароматическим кольцом, наиболее интенсивны в спектрах ГК, У (1600 cm^{-1}), Т (1621 cm^{-1}) и отсутствуют у остальных органических матриц. Пик при 1539 cm^{-1} наиболее сильно проявляется у Гр, очень слабо у Т и соответствует белкам амид II (связи $\text{C}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{H}$). Пики деформационных колебаний метильных и метиленовых групп (~1460 и 1380 cm^{-1} соответственно) особенно ярко выражены у смол и восков, и слабо у Гр, У, НОС, Т. Колебания, связанные с группой $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, обнаружены в У (широкая полоса при 1262 cm^{-1} , средний пик при 748 cm^{-1}) и ГК (1215 и 749 cm^{-1}).

Область 1500–500 cm^{-1} является областью валентных и деформационных колебаний простых связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{H}$, $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$ соответственно. Положение и интенсивность полос

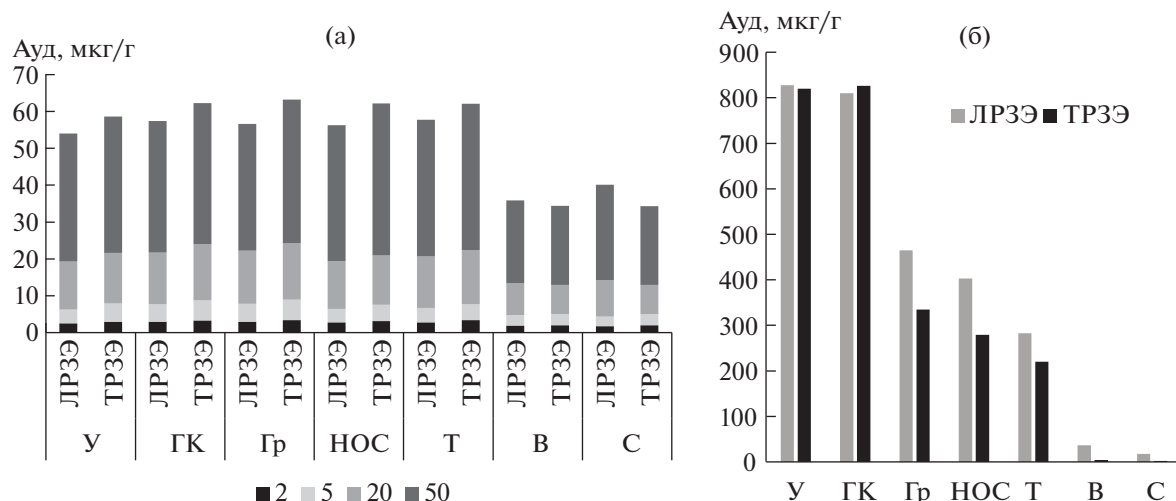


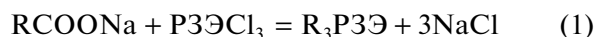
Рис. 3. Диаграммы удельной сорбционной емкости (Ауд) органических матриц относительно ЛРЗЭ и ТРЗЭ при разных концентрациях РЗЭ: а – от 2 до 50 мкг/дм³; б – 500 мкг/дм³.

поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждого конкретного органического соединения. Колебания С–О-групп в сложных и простых эфирах, спиртах (1173, 1032 см⁻¹) зафиксированы у всех исследуемых матриц. Наличие полос в диапазоне 1150–1050 см⁻¹ свидетельствует о присутствии различных кислородсодержащих функциональных групп в органическом веществе, в том числе Р–О–С и Р–ОН [15], которые характеризуются очень сильным пиком у Гр (1019 см⁻¹); сильными – у НОС, У, Т, ГК (1008–1018 см⁻¹).

В составе грибной клеточной оболочки, кроме хитина (3–39%) и хитозана (5–33%), присутствуют полиурониды, полифосфаты (2–12%), липиды (2–7%), белки (0.5–2.5%) [16], характеризующиеся широким набором функциональных групп, содержащих атомы азота, фосфора, серы. Вследствие этого характер ИК-спектров грибной биомассы отличается от ИК-спектров других органических матриц. У Гр обнаружены пики, соответствующие колебаниям ассоциированной N–H-группы (3282 см⁻¹). Полосы поглощения при 1651, 1644 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям связи С=О амида I, при 1539 см⁻¹ – деформационным колебаниям N–H и колебаниям С–N амида II в полипептидных компонентах [14]. Валентным колебаниям С–О-связи в фенольных и карбоксильных группах соответствуют полосы при 1234 см⁻¹; валентным и деформационным колебаниям ОН-групп в спиртах и карбоновых кислотах – полосы при 1145 см⁻¹. У Гр не наблюдается пиков, соответствующих характеристическим колебаниям ароматического замещения (деформационные колебания связи С–Н в диапазоне длин 900–690 см⁻¹), которые отмечены

у остальных исследуемых органических матриц. Таким образом, несмотря на высокую структурную гетерогенность, все исследуемые органические вещества характеризуются наличием метильных, метиленовых, гидроксильных, карбоновых, карбоксильных и алкоксильных функциональных групп, а грибная оболочка дополнительно – азот- (амино- и амидными) и фосфорсодержащих группировок.

После взаимодействия с растворами РЗЭ общей тенденцией для всех матриц явилось снижение интенсивности пиков в среднем от 7% – для восков до 59% – для ГК. Кроме того, зафиксированные для У сдвиги пиков связи С=С, сопряженной с С=О, и связи С–О–Н при 1589 и при 1262 см⁻¹ на 12 и 24 см⁻¹ соответственно, для ГК – колебания связи С=О в СООН при 1704 и С=С, сопряженной с С=О, при 1600 см⁻¹ на 10 и 7 см⁻¹ соответственно, для Т сдвиг пика этой же связи (1621 см⁻¹) на 12 см⁻¹ могут свидетельствовать о взаимодействии РЗЭ с карбоксильными и гидроксильными группами по механизму ионного обмена. Таким образом, на основании данных ИК-спектроскопии и степени извлечения ионов РЗЭ, можно предположить, что для восков определяющим механизмом является поверхностная сорбция; для угля, гуминовых кислот и торфа – взаимодействие с карбоксильными и гидроксильными группами, которое, вероятно всего, протекает по механизму ионного обмена. Доказательством этого служит факт появления в растворах после сорбции значительных количеств (до $n \times 10^2$ – 10^5 мкг/дм³) ионов Са, Mg, К, Na за счет реакции:



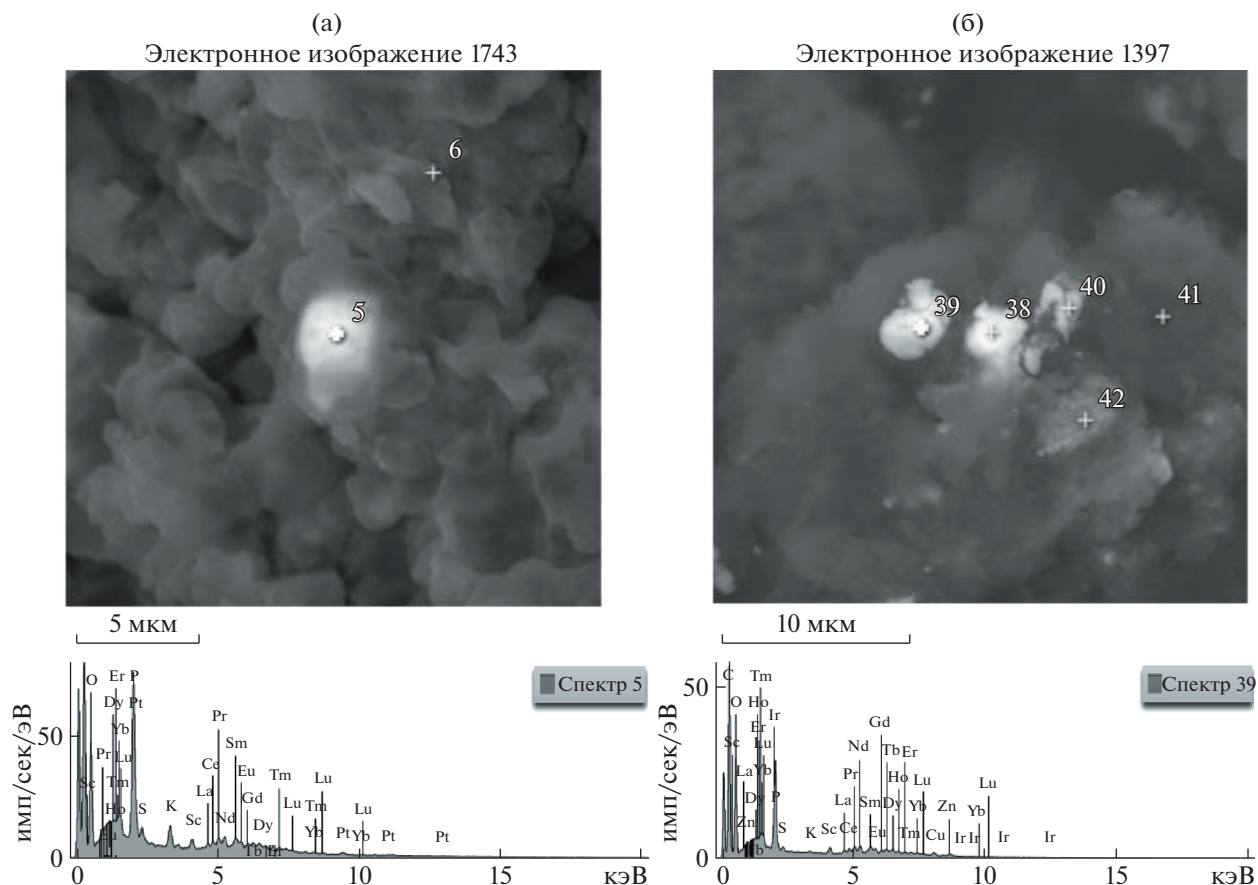


Рис. 4. СЭМ-изображения и ЭДС-спектры состава РЗЭ-содержащих фаз на грибной биомассе: а – pH 3.53, 30 сут; б – pH 5.11 55 сут.

где, R – углеводородная часть органической матрицы.

После сорбции, согласно СЭМ–ЭДС-данным, на поверхности У, ГК, Т, В и С минеральных фаз РЗЭ не обнаружено. В исходном составе НОС до сорбции были обнаружены фосфатные и силикатные формы минералов РЗЭ [17], поэтому подтвердить или опровергнуть факт образования новых минеральных фаз не представляется возможным.

На ИК-спектрах Гр после сорбции обнаружено смещение на 13 см^{-1} пика связей О–Н и N–H полисахаридов клеточной оболочки (3282 см^{-1}), снижение интенсивностей полос поглощения связей С=О карбоксильных групп (1733 см^{-1}), белков амида I ($1651, 1644\text{ см}^{-1}$), N–H и C–N белков амида II (1539 см^{-1}), групп Р–О–С, Р–ОН (1019 см^{-1}) в среднем на 39%. В составе обнаруженных СЭМ-анализом множества минеральных зерен и фаз на грибной биомассе (рис. 4) содержание лантаноидов варьирует от 16 до 55 мас. %, фосфора – от 10 до 17 мас. %, хотя в реакционную смесь соединения фосфатов не добавляли. Причиной изменений характера ИК-спектров явля-

ются взаимодействия РЗЭ с функциональными группами грибной клеточной оболочки по механизмам ионного обмена и комплексообразования с карбоксилат-анионами карбоновых кислот, фосфором и азотом аминокислотных групп.

Для подтверждения вероятности взаимодействия катионов РЗЭ с белками грибной оболочки было проведено математическое моделирование связывания La^{3+} аминокислотными остатками белков *Penicillium canescens* методом жесткого межмолекулярного докинга с использованием веб-сервера MIB2 [18], который включает разнообразные способы вычисления сродства катиона к аминокислотам. Структуры белков были взяты из открытой базы данных белков UniProtKB. Из 74 белков клеточной оболочки *Penicillium canescens* 11 имеют центры связывания, из которых 8 приходится на класс оксидазы, и по одному – на синтазы, лигазы, гидролазы. На рис. 5 показан сайт типичной конформации белка U6BLZ9, имеющего центры связывания металлов. Катион лантана соединяется координационными связями с кислородом карбоксильных групп глутаминовой кислоты, занимающей в белке 192 и 295 положение.

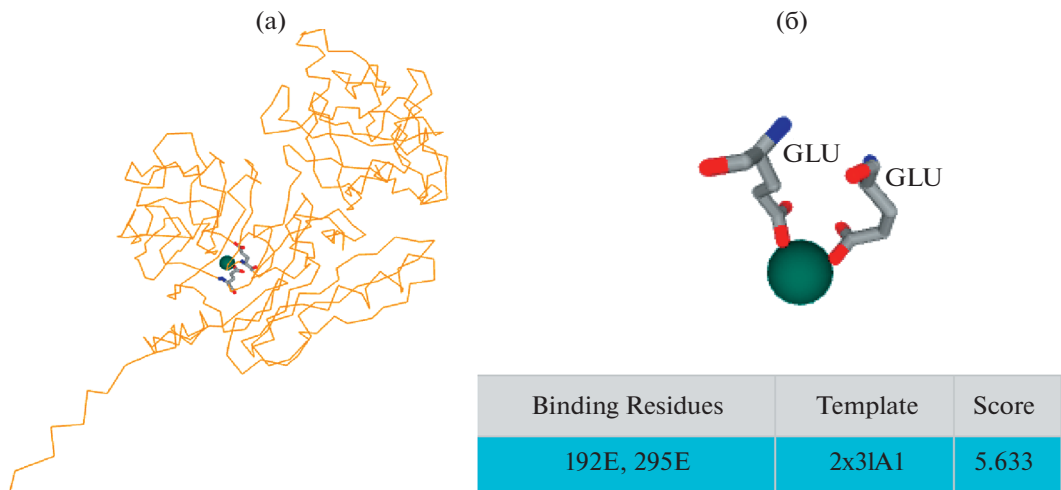


Рис. 5. Комплекс белка U6BLZ9 с лантаноидами (степень окисления +3): а – план комплекса с обозначением сайта связывания катиона лантаноидов в структуре белковой молекулы; б – изолированная структура ион-связывающего сайта и La^{+3} с указанием остатков аминокислот.

Наиболее часто встречающимися аминокислотами в полипептидных сайтах белка, способными образовывать координационные связи с катионами лантаноидов, являются глутаминовая и аспарагиновая кислоты (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По ИК-спектрам в составе торфа, бурого угля и составляющих его компонентов – гуминовых кислот, неорганического остатка, восков и смол, а также в биомассе микроскопических грибов установлены как отрицательно заряженные функциональные группы: спиртовые, фенольные гидроксилы, альдегидные, кетонные карбонилы, карбоксилы и др., так и положительно заряженные фосфор- и азотсодержащие группировки (амины, амиды). Благодаря наличию этих групп и ароматических фрагментов органическое вещество вступает в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные сорбционные взаимодействия с редкоземельными элементами. Преобладание тех

или иных функциональных групп в составе органического материала будет определять основной механизм сорбции элементов из водных растворов. Так, для ГК способность водорода карбоксиллов и, частично, фенольных гидроксильных замещаться на катионы металлов при данных условиях сорбции определяет образование соединений солевого типа с ионной связью. Кроме того, ГК как из углей, так и из торфов, могут сорбировать различные ионы металлов за счет поверхностной адсорбции, а также за счет процессов комплексобразования с вовлечением $-\text{OH}-$, $-\text{CO}-$ и $-\text{CO}-\text{OH}-$ групп [19]. Согласно данным [17], в составе бурого угля Сергеевского месторождения содержится до 64.5% ГК, 5.59% восков, 8.94% смол; неорганический остаток составляет 21.87%. Поэтому механизм сорбции РЗЭ бурый углем в основном будет определяться характером сорбции элементов гуминовыми кислотами на стадиях торфонакопления и углефикации.

Микроскопические грибы вносят определенный вклад в процессы сорбции и минерализации

Таблица 1. Белки клеточной оболочки *Penicillium canescens*, способные связывать катионы РЗЭ, выявленные по результатам математического моделирования

Белок	Класс белка	Функции связывающего белка	Оценка связи	Аминокислоты ион-связывающего сайта
P9WEQ2	Синтазы	Биосинтез вторичных метаболитов; биосинтез терпеноидов	6.825	149 – GLU, 153 – GLU
U6A629	Гидролазы	Метаболизм гликанов; деградация L-арабинана	7.304	320 – ASP, 321 – GLU
P9WEQ4	Оксидазы	ФАД-зависимая монооксигеназа	5.956	136 – GLU, 138 – ASP, 139 – GLU
P9WEP3	Оксидазы	диоксигеназа	4.375	30 – ASP, 31 – ASP
D0FHA2	Оксидазы	Оксигеназа, гликолиз	4.257	9 – GLY, 34 – ASP, 79 – GLU

элементов [20]. Методом СЭМ–ЭДС-анализа подтвержден редкоземельный кристаллогенез на грибной биомассе. Формирование минеральных фаз РЗЭ осуществляется за счет их осаждения и взаимодействия с функциональными группами белков клеточной оболочки, имеющих в своем составе азот- и фосфорсодержащие молекулы. Методом математического моделирования верифицирована возможность связывания катионов РЗЭ аминокислотными остатками белков клеточной оболочки *Penicillium canescens*. Таким образом, новообразованные в процессе эксперимента кристаллические фазы фосфатов РЗЭ на поверхности грибной биомассы свидетельствуют об определенной роли биотической компоненты в формировании редкоземельной минерализации в буроугольных отложениях.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, проект № 22-27-00116, <https://rscf.ru/project/22-27-00116/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорокин А.П., Конюшок А.А. Распределение редких металлов и редкоземельных элементов в буроугольных месторождениях Верхнего и Среднего Приамурья // ДАН. 2018. Т. 483. № 6. С. 662–665.
2. Сорокин А.П., Конюшок А.А., Кузьминых В.М., Артеменко Т.В., Попов А.А. Распределение кайнозойских металлоносных угленосных месторождений в Зейско-Буреинском осадочном бассейне (Восточная Сибирь): тектоническая реконструкция и палеогеографический анализ // Геотектоника. 2019. № 2. С. 33–45.
3. Середин В.В. Основные закономерности распределения редкоземельных элементов в углях // ДАН. 2001. Т. 377. № 2. С. 239–243.
4. Арбузов С.И., Ильенко С.С., Машенькин В.С., Сунь Юйчжун, Жао Цунлян, Блохин М.Г., Иванов В.В., Зарубина Н.В. Редкоземельные элементы в позднелавозойских углях Северной Азии (Сибирь, Северный Китай, Монголия, Казахстан) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 37. № 8. С. 74–88.
5. Шпирт М.Я., Середин В.В., Горюнова Н.П. Формы соединений редкоземельных элементов в углях // Химия твердого топлива. 1999. № 3. С. 91–99.
6. Арбузов С.И., Финкельман Р.Б., Ильенко С.С., Маслов С.Г., Межибор А.М., Блохин М.Г. Формы нахождения редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) в углях Северной Азии (обзор) // Химия твердого топлива. 2019. № 1. С. 3–25.
7. Fu F.-F., Akagi T., Suzuki Y., Watanabe K., Yabuki S. Rare earth element distribution in the acetic acid soluble fraction of combusted coals: Its implication as a proxy for the original coal-forming plants // Geochemical Journal. 2004. V. 38. P. 333–343.
8. Eskenazy G. Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal: an experimental approach // International Journal of Coal Geology. 1993. V. 8. № 3–4. P. 285–295.
9. Добрецов Н.Л., Жмодик С.М., Лазарева Е.В., Брянская А.В., Пономарчук В.А., Сарыг-оол Б.Ю., Кириченко И.С., Толстов А.В., Карманов Н.С. Структурно-морфологические признаки участия микроорганизмов в формировании богатых Nb–REE-руд Томторского месторождения (Россия) // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2021. Т. 496. № 2. 154–157.
10. Orevaoghene E.I., Harrar H., Bada S. Rare earth elements from coal and coal discard – A review // Minerals Engineering. 2021. V. 173. 107187.
11. Котельникова А.Д., Рогова О.Б., Столбова В.В. Лантаноиды в почве: поступление, содержание, влияние на растения, генотоксичность (обзор) // Почвоведение. 2021. № 1. С. 100–119.
12. Pavlova L.M., Radomskaya V.I., Shumilova L.P., Ionov A.M., Ivanov V.V., Poselyuzhnaya A.V. Experimental modeling of platinum biomineralization by microscopic fungi isolated from a lignite deposit // Geochemistry International. 2018. T. 56. № 5. С. 450–461.
13. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 590 с.
15. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрофотометрическая идентификация органических соединений. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. 557 с.
16. Javaid A., Bajwa R., Shafique U., Anwar J. Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*. Biomass-and-bioenergy. V. 35. № 5. P. 1675–1682.
17. Радомская В.И., Шумилова Л.П., Носкова Л.П., Сорокин А.П., Павлова Л.М., Дугин С.В., Соктоев Б.Р., Поселюжная А.В., Иванов В.В. Формы нахождения редкоземельных элементов в миоценовых бурых углях Сергеевского месторождения (Приамурье, Дальний Восток) // Химия твердого топлива. 2023. № 1. С. 32–46.
18. Lu C.H., Chen C.C., Yu C.S. MIB2: metal ion-binding site prediction and modeling server. Bioinformatics. 2022 Sep. 15; 38 (18): 4428–4429. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btac534>. PMID:35904542
19. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. 325 с.
20. Павлова Л.М., Радомская В.И., Шумилова Л.П., Сорокин А.П., Радомский С.М. Сорбция элементов-примесей компонентами ниже-среднемиоценовых бурых углей Сергеевского месторождения (Верхнее Приамурье). Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 492. № 2. С. 57–60.

SORPTION OF RARE-EARTH ELEMENTS BY ORGANIC MATTER FROM AQUEOUS SOLUTIONS ACCORDING TO EXPERIMENTAL DATA

**L. M. Pavlova^{a,#}, L. P. Shumilova^a, V. I. Radomskaya^a, Corresponding Member of the RAS A. P. Sorokin^a,
V. V. Ivanov^b, L. P. Noskova^a, and N. Yu. Leusova^a**

*^aInstitute of Geology & Nature Management Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences,
Blagoveschensk, Russian Federation*

^bFar East Geological Institute Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation

[#]E-mail: pav@ascnet.ru

Laboratory model experiments have shown that peat, brown coal and its constituent organomineral components, as well as microscopic fungi isolated from brown coal, are characterized by a high potential for the extraction of all lanthanides from aqueous solutions. The processes of sorption of rare-earth elements by the components of organic matter proceed through the mechanisms of physical sorption, ion-exchange reactions involving carboxyl and hydroxyl groups, and complex formation involving —OH, —CO, and —COOH groups. SEM-EDS analysis revealed REE-containing mineral phases on fungal biomass, which are formed due to interaction with phosphorus- and nitrogen-containing functional groups of cell wall proteins. This indicates the participation of the biotic component in the formation of rare earth mineralization in brown coal deposits.

Keywords: REE, brown coal, peat, fungal biomass, sorption, functional groups, mineralization