

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ионов металлов с гуминовыми веществами В ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ

**Проведен обзор российских и международных изданий, посвященных взаимодействию гуминовых веществ (ГВ) с металлами. В рассмотренных работах показано разнообразие элементного состава и функциональных групп ГВ. Методами СФМ, ЯМР, ЭПР, ИК-спектроскопии и др. подтверждено образование комплексных соединений, изучена их устойчивость в различных средах. Установлено, что комплексообразующая способность ГВ уменьшается в ряду  $Fe^{2+} \gg Pb^{2+} = Cu^{2+} > Zn^{2+} = Cd^{2+}$ . Отмечено снижение токсичности ионов тяжелых металлов в присутствии ГВ.**



## Введение

**И**зучение взаимодействия гуминовых веществ (ГВ) с металлами представляет интерес при решении аналитических и экологических задач. Образованием комплексных соединений тяжелых элементов, содержащихся в монаците, объясняют повышение его растворимости при длительном экспонировании в растворах, содержащих природные гуминовые кислоты (ГК) [1]. По мнению [2] ГВ свойственна протекторная функция – способность связывать токсичные и радиоактивные элементы в комплексные соединения, снижая их биодоступность и токсичность. В настоящее время разработаны эффективные сорбенты на основе ГК. В частности, содержащиеся в кислых дренажных водах Fe, Co, Ni, Al, Cd, Cu прочно связываются (без последующей десорбции) торфо-гуминовым препаратом [3]. Токсичность ионов тяжелых металлов резко снижается даже при высоких концентрациях в результате комплексообразования с органическими веществами естественного происхождения [4]. В присутствии Fe-гумусовых соединений уменьшается вредное воздействие соединений цинка на почвенную микробиоту [5].

## З.М. Жернакова\*,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела курортных ресурсов, ФГУН «Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий» Роспотребнадзора

## Н.Н. Деева,

научный сотрудник отдела курортных ресурсов, ФГУН «Екатеринбургский медицинский научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий» Роспотребнадзора

## Результаты и их обсуждение

**Г**уминовые вещества различаются по элементному составу и набору функциональных групп [1]. Их молекулы содержат карбоксильные –COOH, фенольные –OH, хинонные =C=O, аминогруппы –NH<sub>2</sub> и др. группы. Содержание функциональных групп (моль/кг) колеблется в пределах: –COOH – 1500-5700, кислых –OH – 2100-5700, слабокислых и спиртовых –OH – 200-4900, хиноидных –C=O – 100-5600, кетонных –C=O – около 1700, –OCH<sub>3</sub> – 300-800. В составе ГВ содержатся фрагменты молекул белков и углеводов растительных тканей, а также лигнина и флавоноидов. Экспериментальные данные указывают на нерегулярность структур и разнообразие сочетаний в молекулах ГВ известных фрагментов. При этом в структуре фульвокислот (ФК) преобладают линейные полимерные молекулы, в то время как в составе ГК – карбоксильные и гидроксильные функциональные группы, как ортозаместители в ароматическом ядре [6].

\* Адрес для корреспонденции: u721@yandex.ru

Комплексообразующие свойства ГВ обусловлены присутствием разнообразных функциональных групп. Потенциометрическое титрование показало, что диссоциация карбоксильных групп происходит по мере повышения рН в интервале рН 3-6 и фенольных групп – в интервале рН 9 - 11 [7]. Таким образом, в природном почвенном растворе в обменных процессах могут участвовать карбоксильные группы. При этом обменными ионами являются  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Они находятся в равновесии с гуминовыми соединениями. Присутствующие в растворе ионы тяжелых металлов также включаются в обменные процессы. На примере ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  было показано, что ионы этих металлов лучше поглощаются гуминовыми соединениями, чем ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Природа такой селективности объясняется образованием комплексных соединений меди и свинца с гуматами. Не исключено, что хелатный эффект проявляется за счет одновременного участия в комплексообразовании и карбоксильных и фенольных групп. При подкислении раствора до рН 1,0 гуматы полностью протонируются и переходят в форму ГК. Ионы тяжелых металлов, ранее находившиеся в составе гуматов, переходят в раствор. Процесс этот начинается уже в слабокислой среде, поэтому небольшое подкисление почвенного раствора неизбежно приводит к повышению содержания токсичных ионов в почве.

Для установления факта комплексообразования, исследования строения и устойчивости комплексов в разных средах (рН 2-13) используют различные методы: ИКС, СФМ, ЯМР, электрохимические, термогравиметрические и т.д.

С использованием техники ультрафильтрации и спектроскопии выделены и идентифицированы фракции молекул ГК. Показано, что фракции молекул размерами  $> 100$  kDa более алифатичны по природе, в то время как фракции молекул размерами  $< 10$  kDa более ароматичны и содержат больше карбоксильных групп. Различия в структурных характеристиках и содержании функциональных групп фракций кислот влияют на растворимость фракций и их связывание с ионами металлов [8]. Повышение ароматичности ГК приводит к росту их гидрофобности и уменьшению адсорбции [9].

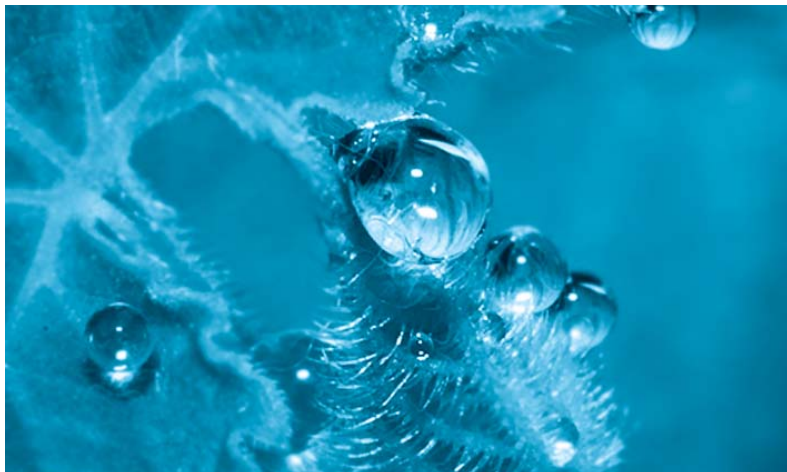
Во многих работах указываются характеристические полосы поглощения, позволяющие идентифицировать функциональные группы ФК в свободном и связанном состоянии. В работе [10] методом адсорбции кислотно-основных индикаторов изучена топография распределения функциональных групп на

**Е.Г. Печерских,**  
кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии и природопользования института фундаментального образования, Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина

**Е.В. Поляков,**  
доктор химических наук, зам. директора по науке, Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

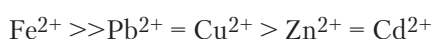
поверхности порошков ГК и металлогуминовых комплексов (МГК). С использованием метода выщелачивания  $\text{HCl}$  исследованы устойчивость МГК в водной среде и подвижность тяжелых металлов.

Состояние металлов в природных средах весьма сложно и обусловлено постоянной трансформацией одних форм в другие под воздействием физических, физико-химических, биологических факторов. Особенности поведения металлов во многом определяются присутствием ГВ. В ряде работ [11, 12] исследовано влияние концентрации ГВ и ГК, природы электролита, присутствия ионов некоторых металлов на процессы осаждения ГК из растворов. Установлено, что взаимодействие гуминовых соединений с металлами зависит не только от рН раствора (комплексы ГК с ионами тяжелых металлов неустойчивы в кислой среде), молекулярной массы, но и их концентрации. Например, при  $\text{pH} < 4,5$  ГК, в зависимости от их концентрации, образуют с  $\text{Al}^{3+}$  как растворимые, так и нерастворимые комплексы. Механизм удаления ГК за счет их адсорбции на поверхности кристаллов гидроксида алюминия изучали в диапазоне рН 5-7 [12]. Авторы [13] изучали сорбцию катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  из модельных растворов ГК, выделенными из окисленных бурых углей в зависимости от величины рН. На основании изотермы сорбции рассчитаны максимальные сорбционные обменные емкости ГК. В работе [14] установлено, что в слабокислых растворах, содержащих ГК и их гидроксиметильные производные,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  образуют комплексные соединения средней устойчивости ( $\lg \beta = 6,5-6,6$ ) состава  $\text{ML}$  и  $\text{ML}_2$ . Прочность комплексных соединений  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  с шестичленными хелатными циклами ГК значительно выше, чем комплексов с алифатическими лигандами ФК, что подтверждается рассчитанными значениями констант устойчивости [6].



Концентрирование ионов тяжелых металлов – Cd, Cu, Pb – на Na-монтмориллоните из растворов нитратов в присутствии ГК уменьшается по мере увеличения pH и ионной силы дисперсионной среды [15]. Адсорбция тяжелых металлов не коррелируется с адсорбцией ГК и практически не зависит от последовательности процесса. Увеличение ионной силы раствора при pH 6,5 приводит к росту адсорбции Pb, тогда как при низких pH отмечена противоположная закономерность. Возможно, что тяжелые двухвалентные металлы образуют мостики между адсорбционными центрами на поверхности глины и молекулами ГК [15, 16].

Исследования по химии ГК и ФК и их солей показывают, что ФК в слабокислых средах более диссоциированы и образуют с металлами прочные растворимые комплексы. Способность ГК связываться с металлами в труднорастворимые соединения позволяет использовать их в качестве осадителей и сорбентов при очистке сточных вод [17, 18]. ГВ, выделенные из различных почв, по-разному взаимодействуют с тяжелыми металлами. Установлено, что комплексообразующая способность ГВ уменьшается в ряду:



Повышение ароматичности молекул ГВ снижает их комплексообразующую способность [19].

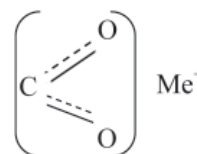
При техногенном поступлении тяжелых металлов в почву не менее важную роль играют физико-химические свойства почвы, ее тип, содержание, фракционный и групповой состав гумусовых веществ. Причем, в зависимости от содержания металлов-токсикантов в различных фракциях ГК и ФК

**Ключевые слова:**

гуминовое вещество,  
карбоксильная группа,  
тяжелый металл,  
комплексообразование,  
сорбция

можно делать выводы, насколько глубоко и как давно идет загрязнение исследуемой почвы [20].

Для исследования комплексообразующих свойств ГК, реакций комплексообразования, ионной емкости торфов использовали ИКС, ЭПР [21-25], дифференциальную пульс-полярографию [26]. Исследованы ионообменные реакции торфа и ГК с щелочными, щелочноземельными и некоторыми переходными металлами с карбоксильными группами ГК. Образование связи «карбоксилат-ион-металл» устанавливалось по исчезновению полос валентных колебаний связей C=O и деформационных O–H карбоксильных групп (полосы 1720 и 1220-1270 см<sup>-1</sup>) и появлению полос, симметричных (1400 см<sup>-1</sup>) и ассиметричных (1560 – 1600 см<sup>-1</sup>) валентных колебаний COO<sup>-</sup>. Дифференциальная запись спектров позволила выделить полосы валентных колебаний COO<sup>-</sup> и установить их точное положение. Положение полос ассиметричных валентных колебаний иона COO<sup>-</sup> не зависит от pH среды, природы аниона, атомной массы катиона, вида торфа и ГК (ее значение 1580 см<sup>-1</sup>), что позволило сделать заключение об отсутствии недиссоциированной формы связи исследованных катионов с карбоксильными группами ГК и торфов. Наиболее вероятно, что щелочные и щелочно-земельные металлы образуют ионную связь (рис. 1).

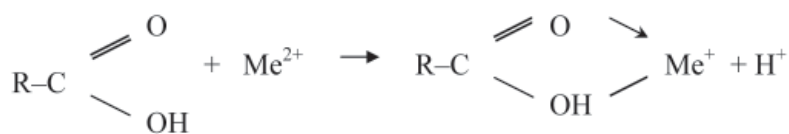


**Рис. 1.** Схема образования ионной связи «карбоксилат-ион-металл».



По ИК-спектрам  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ - форм торфов и ГК, полученным в интервале рН 12-13 установлено, что интенсивность полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) резко уменьшается в интервале рН 2-6; в области рН 6-10 изменяется мало, резко падает до минимального значения при рН 11-13. Соответственно растет оптическая плотность полосы валентных колебаний иона  $\text{COO}^-$ . По спектрам ЭПР показано увеличение количества парамагнитных центров при рН 11-13 почти в 3 раза, что позволяет предположить возникновение в щелочной среде новых карбоксильных групп, например, за счет раскрытия лактонных связей. Установлено, что зависимость относительной оптической плотности полосы ассиметричных валентных колебаний иона  $\text{COO}^-$  от содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  в торфе имеет прямолинейный характер, что позволило разработать ИКС-метод количественного определения ионообменных центров на торфе. Применение дифференциального метода к исследованию форм связей металлов переменной валентности ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) с функциональными группами торфов и ГК не показало смещения полосы ассиметричных валентных колебаний  $\text{COO}^-$  по сравнению с положением таковой в спектре  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ -форм. Однако относительная оптическая плотность для  $\text{COO}^-$  в спектрах  $\text{Cu}^{2+}$ -форм торфов значительно ниже, чем в спектрах  $\text{Ca}^{2+}$ -форм. При этом относительное содержание металла в каждой из рассматриваемых форм было примерно одинаково. Сопоставление результатов исследования с помощью ИКС, ЭПР и химических анализов позволяет высказать предположение, что металлы переменной валентности могут связываться как с карбоксильными группами обычными гетерополярными связями, так и с группировками, которые ответственны за парамагнетизм ГК и торфов.

Авторами [21-25] исследована реакция взаимодействия ГК и торфов с хлоридами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  [26], сорбция ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , а также  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  на Н-формах торфа. В работе [27] методом дифференциальной пульс-полярографии показано, что при рН 5-6,7 комплексы ГК с медью и кадмием образуются в течение 3 мин. Константы устойчивости комплексов меди в 10 раз выше, чем кадмия. Медь образует более прочные комплексы с низкомолекулярными ГВ, а свинец – с высокомолекулярными [30]. Установлено снижение токсичного влияния меди (II), кадмия (II) и свинца (II) на одноклеточные водоросли в результате связывания металлов в комплексы с ГК [28].



**Рис. 2.** Схема образования комплексных соединений металлов с гумусовыми кислотами.

Присутствие ГК увеличивает сорбцию меди (II) и свинца (II) на природных сорбентах, но не влияет на сорбцию цинка (II) и никеля (II). Эффективность удаления меди (II) и свинца (II) повышается в кислой среде при рН < 7 [29].

Для адсорбции ионов тяжелых металлов из разбавленных растворов разработан новый адсорбент на основе кальций-альгинатного геля с содержанием ГК до 50 % [30, 31].

Методом сорбционного равновесия, ААС, ЭПР и ИК-спектроскопии изучено адсорбционное взаимодействие ГК с ионами переходных и тяжелых металлов в водных суспензиях адсорбента [32].

Автором [33] показано, что гидратированные ионы  $\text{Th}(\text{IV})$ ,  $\text{U}(\text{VI})$ ,  $\text{Ce}(\text{III})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Sr}(\text{II})$  сорбируются гумусовыми кислотами в различных диапазонах рН раствора. Относительно быстрое установление сорбционного равновесия (8-16 мин), а также незначительное возрастание степени сорбции с повышением температуры объясняется увеличением скорости диффузии и возрастанием степени гидролиза ионов металлов. Характер изотерм сорбции указывает на хемосорбционную природу взаимодействия. На основании экспериментальных и литературных данных предложена схема образования комплексов  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Sr}(\text{II})$  (рис. 2).

Значения условных констант устойчивости подтверждают образование прочных комплексных соединений гумусовых кислот с ионами металлов.

## Заключение

**В** работах последних лет можно проследить два направления по изучению ГВ:

- состав, структура, фракции ГВ;
- закономерности взаимодействий гуминовых веществ с металлами, в особенности, токсичными и радиоактивными.

Комплексообразованием и сорбцией ионов металлов с ФК и ГК обусловлены своеобразие форм состояния ионов свинца в природных водах, повышение растворимости элементной ртути в природной воде в присутствии ГК, снижение сорбцию урана, цезия и стронция природными сорбентами в присутствии гуминовых веществ и т.п.



Даже небольшой обзор литературы за последние годы показывает важность проблемы взаимодействия тяжелых металлов с ГВ в народно-хозяйственном комплексе и заинтересованность исследователей в ее решении.

### **Литература**

1. Поляков Е. В. Поведение компонента монацита в растворах гуминовых кислот / Е. В. Поляков [и др.] // Доклады Академии наук, 2009. Т. 428. N 5. С. 620-623.
2. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере // Почвоведение, 2003. № 8. С. 1019-1022.
3. Богуш А.А. Применение торфо-гуминовых веществ для снижения техногенного влияния отходов на окружающую среду / А.А. Богуш, А.Н. Трофимов // Химическая промышленность, 2005. Т. 82, № 3. С. 153-158
4. Войнар А.О. Биологическая роль микроэлементов в организмах животных и человека. М.: Советская наука, 1953. С.402-408.
5. Кудярова А.Ю. Свойства нативных и Р (орто-, пиро-) -модифицированных Fe-гумусовых соединений почвы и их влияние на растворимость и токсичность продуктов связывания экзогенного Zn / А.Ю. Кудярова, В. С. Гузев // Известия РАН. Серия биологическая, 2005. № 3. С. 364-374.
6. Кичигин О.В. Потенциометрическое исследование устойчивости комплексов Cu (II) и Co (II) с почвенными гумусовыми кислотами // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2008. Т. 51, Вып. 7. С. 104-105.
7. А.В. Шуткина, Г.В. Леонтьева, В.В. Вольхин // Тез. докл. обл. конф. мол. уч. и студ. Пермь, 1999. С. 23 – 24.
8. Shin Hyun Shang. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid / Hyun Shang Shin, J. M. Monsallier, G. R. Choppin // Talanta, 1999. V. 50. № 3. P. 641 – 647.
9. L. Jelinec [et al] // Proc. of the XV-th Int. Symp. on Physico- Chemical Methods of the

Mixtures Separation « ARS Separatoria 2000». Borowno: Budgoszez, 2000. P. 185-186.

10. Лиштван И.И. Гуминовые кислоты: взаимодействие с ионами металлов, особенности структуры и свойств металлогуминовых комплексов / И.И. Лиштван [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития, 2006. Т. 14. № 4. С. 391-397.

11. Кудрявцева В.А. Основные проблемы эколого-химического исследования природных вод / В.А. Кудрявцева [и др.] // Сб. материалов III Всерос. науч.-практич. конф. Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. Санкт-Петербург. 1999. С. 320.

12. Xiaogiao Lu. Spectroscopic study of aluminium speciation in removing humic acid / Lu Xiaogiao, Chen Zuliang, Yang Xinhao // Water. Res., 1999. V. 33. № 15. P. 271-3280.

13. Будаева А. Д. Сорбция меди и цинка из модельных растворов гуминовыми кислотами / А. Д. Будаева [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития, 2008. Т. 16. Вып. 2. С. 143-146

14. Рябова И.Н. Комплексы никеля и меди с анионами гуминовых кислот и их производных // Журнал прикладной химии, 2008. Т. 81. Вып. 1. С. 75-77.

15. Liu A. Modeling Adsorption of Copper(II), Cadmium(II) and Lead(II) on Purified Humic Acid / A. Liu, R. D Gonzalez. // Langmuir, 2000. V. 16. P. 3902–3909.

16. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я. и др. О концентрировании благородных металлов углеродистым веществом пород // Геохимия. 1994. № 6. С. 814–824.

17. Филиппов А.П. Лигносульфонаты как интенсификаторы сернокислотного выщелачивания урана из руд. / А П. Филиппов, Ю.В. Нестеров // Химическая технология, 2001. № 5. С. 29-32.

18. Niessner G. Anion exchange solid extraction of humic substances for the determination of complexed heavy metals in natural waters with high dissolved organic carbon contents / G. Niessner, W. Buchberger, G. K. Bonn // Monatsh Chem., 1998. V. 129. № 6-7. P. 597- 605.

19. L Iohanisova, M. Novotna // Proc. of the XV-th Int. Symp. on Physico- Chemical Methods of the Mixtures Separation « ARS Separatoria 2000». Borowno: Budgoszez, 2000. P. 187-188.

20. Ондар У.В. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения металлов в гуматах для комплексного изучения загрязненности почв / У.В. Ондар [и др.] // Тез. докл. VI междунар. конф. «Аналитическая химия Сибири и Дальнего Востока 2000». Новосибирск: Изд. ин-та катализа СО РАН. С. 84-85.

21. Белькевич П.И. Исследования ионообменных реакций торфа и гуминовых кислот спектральными методами / П.И. Белькевич, Л.Р. Чистова, Е.А. Юркевич // ДАН БССР, 1972. Т. 16. № 12. С. 1117- 1119.
22. Белькевич П.И. Исследования реакций взаимодействия гуминовых кислот и торфов с хлоридами металлов методом инфракрасной спектроскопии / П.И. Белькевич, Л.Р. Чистова, Е.А. Юркевич // Вестн. АН Бел. ССР. Сер. хим., 1967. № 3. С. 42- 45.
23. Белькевич П.И. Применение метода ИК-спектроскопии для определения степени участия карбонильных групп в ионном обмене на торфе/ П.И. Белькевич, Л.Р. Чистова, Е.А. Юркевич // Вестн. АН Бел. ССР. Сер. хим., 1970. № 5. С. 39-42.
24. Белькевич П.И. Взаимодействие ионообменного комплекса торфа с некоторыми микроэлементами / П.И. Белькевич, Л.Р. Чистова, Е.А. Юркевич // Вестн. АН Бел. ССР. Сер. хим., 1972. № 4. С. 50-53.
25. Белькевич П.И. Применение метода ИКС и ЭПР для исследования ионообменных реакций торфа и гуминовых кислот / П.И. Белькевич, Л.Р. Чистова, Е.А. Юркевич // Химия твердого топлива, 1973. № 1. С. 143-144.
26. Lund N. Studies of the complexation properties of aquatic humic material by differential pulse polarography / N. Lund, J.A. Helbac // Sci. Total. Environ. 1990. V. 92. P. 269- 281.
27. Hackel W. Investigation of the complexation of heavy metals with humic substances in estuaries // Proc. Int. Symp. Complexat. Trace Met. Natur. Waters. Texel:1984. P. 229-238.
28. Shanmukhappa H. Influence of humic acid on the toxicity of copper, cadmium and lead to the unicellular alga, *Synechocystis aquatilis* / H. Shanmukhappa, K. Neelakantan // Bull/ Environ. Contam. Fnd Toxicol., 1990. V. 44. № 6. P. 840- 843.
29. Sviderska B.M. Usuwanic wybranych metalliciezkick w procesie sorpcji // Monorg. P Krakow. 1985. № 34. С. 237-245.
30. Seki H. Adsorption of lead ions on immobilized humic acid/ H. Seki, A. Suzuki, A. Kashiki // Bull. Fac.Fish. do Iniu. 1988. 39. № 4. С. 304-331.
31. Seki H. Absorption of load ions on immobilized humic acid / H. Seci, A. Suzuki, A. Kashiki// J Colloid and Interface Sci. 1990. 134. № 1. P. 59-65.
32. Гончарук В.В. Механизм сорбции ионов металлов – загрязнителей почв гуминовыми кислотами / В.В. Гончарук, М.А. Буктова, А.А. Носонович // тез. Докл. Всес. конф. Коллоидно-химические проблемы экологии. Минск, 1990. С. 198-199.
33. Кичигин О.В. Концентрирование ионов металлов Орто-Амино-Азо-Орто-Окси- комплексообразующими сорбентами и гумусовыми кислотами. Автореф. дис. .... д-ра хим. наук. Воронеж, 2006. 46 с.



Z.M. Zhernakova, N.N. Deeva, E.G. Pecherskikh, E.V. Polyakov

## METAL ION AND HUMIC SUBSTANCE INTERACTION IN NATURAL ENVIRONMENT

A critical review of Russian and international publications concerning metal ion and humic substance interaction is represented. Functional group and composition diversity of humic substances was determined by infrared spectroscopy,

spectrophotometry, nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance etc. Complex compound formation was proved to take place. Complexing ability of humic substances decreases in the range  $Fe^{2+} \gg Pb^{2+} = Cu^{2+} >$

$Zn^{2+} = Cd^{2+}$ . Toxicity reduction of heavy metals in the presence of humic substances takes place.

**Key words:** humic substance, carboxyl group, heavy metal, a complex formation, sorption