

ХИМИЯ

УДК 547.99:53.086

*Е. Д. Дмитриева, М. М. Леонтьева, К. В. Осина***ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ
НА АГРЕГАЦИЮ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА СЛЮДЕ
МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ**

Тульский государственный университет, Российская Федерация, 300012, Тула, пр. Ленина, 92

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме в водной среде изучена конформация молекул гуминовых веществ (ГВ), содержащихся в различных видах торфа, при сорбции ГВ на гидрофильной слюде при отсутствии и при наличии ионов тяжёлых металлов. Определена трёхмерная кольцевая структура молекул ГВ, сорбированных на слюде, которая может быть описана при помощи модели лигнин-углеродного комплекса. Установлены размеры одиночных глобулярных молекул ГВ — $(140 \div 320) \times (5 \div 25)$ нм. Предложены возможные способы взаимодействия ГВ торфов с катионами металлов (Pb^{2+} и Zn^{2+}) с учётом конформационных изменений гуминовых веществ. Доказано, что катионы свинца сорбируются преимущественно на поверхности молекул гуминовых веществ, а сорбция катионов цинка идёт с переориентацией гуминовых веществ вокруг ионов цинка.

Ключевые слова: гуминовые вещества, молекулярная конформация, тяжёлые металлы, атомно-силовая микроскопия, лигнин-углеродный комплекс.

Для цитирования: *Дмитриева Е. Д., Леонтьева М. М., Осина К. В.* Изучение влияния ионов тяжёлых металлов на агрегацию гуминовых веществ на слюде методом атомно-силовой микроскопии // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика и химия. 2018. Т. 5 (63). Вып. 2. С. 127–137. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.206>

*E. D. Dmitrieva, M. M. Leont'eva, K. V. Osina***THE RESEARCH OF THE INFLUENCE OF HEAVY METAL IONS
ON THE AGGREGATION OF HUMIC SUBSTANCES
ON THE MICA BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY**

Tula State University, 92, pr. Lenina, Tula, 300012, Russian Federation

The conformation of the molecules of humic substances of peats sorbed on the hydrophilic mica in the absence and the presence of heavy metal ions was studied by atomic-force microscopy in a semi-contact mode in an aqueous medium. A model of the lignin-carbon complex providing the conformation of the three-dimensional ring structure of humic substances as a function of pH is proposed and allows to accurately describe the surface structure of the molecules of humic

substances. The sizes of single globular molecules of humic substances are determined; there are $(140 \div 320) \times (5 \div 25)$ nm. Possible ways of the interaction of humic substances of peats with metal cations (Pb^{2+} and Zn^{2+}) with allowance for conformational changes of humic substances are established. It has been proved that lead cations are sorbed mainly on the surface of the molecules of humic substances, and the sorption of zinc cations passed with a reorientation of humic substances around zinc ions.

Keywords: humic substances, molecular conformation, heavy metals, atomic-force microscopy, the lignin-carbon complex.

For citation: Dmitrieva E. D., Leont'eva M. M., Osina K. V. The research of the influence of heavy metal ions on the aggregation of humic substances on the mica by atomic force microscopy. *Vestnik of Saint Petersburg University. Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 5 (63), iss. 2. P. 127–137. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu04.2018.206>

Введение. Химические и физико-химические закономерности поведения гуминовых веществ (ГВ) в естественных почвенных и водных средах являются функцией их молекулярной структуры и определяют подвижность органической части гуминовых веществ и их агрегацию в естественных условиях [1]. Они представляют собой хаотичные полидисперсные плоские диски, образующие компактные мягкие эллипсоиды [2]. Размер, форма и заряд молекул гуминовых веществ могут изменяться в зависимости от pH раствора [3].

Структура ГВ может быть описана при помощи супрамолекулярной агрегации относительно небольших молекул, удерживаемых вместе слабыми дисперсионными силами. Ван-дер-ваальсовы силы и водородные связи обуславливают большой размер молекул гуминовых веществ, который становится значительнее с увеличением pH.

Несмотря на многочисленные исследования, проводимые в течение последнего десятилетия, детали конформации ГВ всё ещё не до конца исследованы. Хотя основные структурные единицы молекулы ГВ уже давно идентифицированы [4, 5], мало известно, как связаны эти макромолекулярные компоненты и как они влияют на молекулярную конформацию в целом.

Последние 20 лет атомно-силовая микроскопия (АСМ) используется для наблюдения микроморфологии органических молекул и гуминовых веществ в водных средах [6, 7]. АСМ по сравнению с электронной микроскопией имеет преимущества, состоящие в простоте подготовки образцов, так как отсутствует необходимость дегидратации, покрытия образца или создания условий сильного вакуума. Это позволяет исследовать микроструктуру органических и минеральных коллоидов путём поверхностного анализа при различных значениях pH, результаты которого можно легко визуализировать как трёхмерные изображения [8]. С использованием АСМ в зависимости от концентрации ГВ и pH агрегаты глобулярных единиц, цепочечные сборки, перфорированные листы и губчатые кольцевые структуры наблюдались в коллоидных растворах ГВ [9, 10]. Однако из-за сложного строения молекул ГВ и возможности их агрегации или конформационных изменений точная структура ГВ остаётся неопределённой. Кроме того, как сообщают многие исследователи, определение молекулярного размера ГВ методом АСМ затруднено по нескольким причинам, касающимся геометрии молекул ГВ, сорбированных на слюде, и силы, с которой остриё микроскопа воздействует на их поверхность, что может снизить точность техники и увеличить частоту возникновения ошибки в топографических данных поверхности ГВ [11, 12].

В настоящей работе сравнивались данные наблюдений полуконтактного режима (АСМ-К) в водной среде с целью исследовать конформацию ГВ, сорбированных на гидрофильной слюде при отсутствии и при наличии ионов тяжёлых металлов. Описание наномасштабной трёхмерной структуры ГВ и гуматов металлов потенциально

полезно для понимания взаимодействий ГВ между собой и с ионами металлов, а также для построения более реалистичной модели структуры ГВ.

В связи с этим цель данной работы заключалась в установлении структуры поверхности ГВ, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью гидрофильной среды, и возможные способы взаимодействия ГВ с катионами металлов (Pb^{2+} и Zn^{2+}) методом АСМ.

Экспериментальная часть. В работе использовали ГВ торфов Тульской области — тростникового низинного (ТНТ), черноольхового низинного (ЧНТ), сфагнового верхового (СВТ) и сфагнового переходного (СПТ) — выделенные методом, описанным в работе [13], и гиматомелановые кислоты, которые извлекали из гуминовых веществ горячей этанольной экстракцией в соотношении 1 г навески на 200 см³ спирта. Раствор кипятили в течение 3–4 ч. Полученный экстракт фильтровали, фильтрат подвергали перегонке. Остаток фильтрата сушили 24 ч при комнатной температуре для получения твёрдых гумино-минеральных комплексов (ГМК) [14]. Основной используемой подложкой для АСМ биообъектов является слюда. Она имеет гидрофильную поверхность с атомарно-ровными участками размером более 100 мкм. Для АСМ-исследований биополимеров к подложкам слюды выдвигаются следующие общие требования: поверхность должна быть достаточно ровной и хорошо адсорбировать исследуемые объекты.

Растворы ГВ концентрацией 1 г/л получали путём растворения навески ГВ в 0,1М растворе NaOH с последующим разбавлением раствора фоновым электролитом (0,1М раствором NaNO_3).

Рабочие растворы солей металлов с концентрациями 0,2 мМ и pH = 4 готовили путём разбавления 0,1М растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Требуемые объёмы рабочих растворов переносили в мерную колбу объёмом 25 мл и разбавляли раствором HNO_3 до концентрации 0,01М. Значения pH растворов контролировали на pH-метре «Анион 4154».

Растворы гуматов свинца и цинка готовили путём добавления к растворам ГВ (концентрацией 1 г/л) растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ с концентрациями 0,2 мМ в соотношении 1 : 1.

Образцы для АСМ-анализа получали путём осаждения 200 мкл суспензии ГВ или гуматов металлов на свежееотслоённые пластинки слюды, которые после этого помещали на 3 мин в муфельную печь, нагретую до 360°C. Частицы, слабо связанные с поверхностью слюды, сдували струёй азота.

Образцы ГВ, сорбированных на гидрофильной слюде, исследовали при помощи атомно-силового зондового микроскопа SolverPRO в полуконтактном режиме. Характеристики микроскопа:

- форма кантилевера — прямоугольная, его размер 1,6 × 3,6 мм, толщина 0,4 мм;
- размер острия (иглы) 10–20 мкм;
- рабочая частота 0,2–2 Гц;
- минимальный размер сканируемой поверхности 500 × 500 × 3 нм;
- минимальный шаг сканирования 0,006 нм.

Обработку изображений проводили при помощи программы Nova 1.0.26 RC1 Build 914.

Обсуждение результатов. Изображения рельефа поверхностей ГВ торфов и выделенных из них путём горячей этанольной экстракции гиматомелановых кислот приведены на рис. 1 и 2.

Поверхность сорбированных молекул гуминовых веществ на гидрофильной слюде зависит от их происхождения. Заполнение поверхности слюды гуминовыми веществами

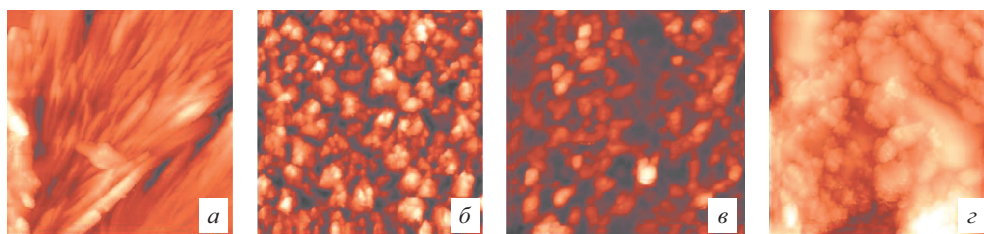


Рис. 1. Сканы рельефа поверхностей (5×5 мкм) ГВ торфов на гидрофобной слюде:
a — ЧНТ, *б* — СПТ, *в* — ТНТ; *г* — СВТ

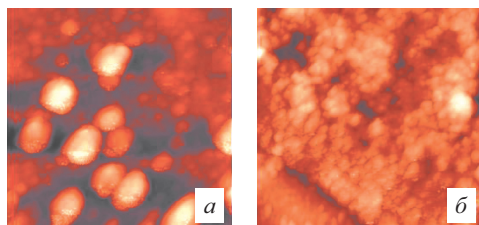


Рис. 2. Гиматомелановые кислоты ЧНТ (*a*), СПТ (*б*); 5×5 мкм

происходит неравномерно: наблюдаются участки с высоким, средним и низким уровнем заполнения, а также свободные участки. Перепад высот рельефа составляет 150–250 мкм.

Молекулы гуминовых веществ ЧНТ (рис. 1, *a*), удерживаемые силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями, образуют плотную ровную поверхность без включений. Молекулы гуминовых веществ СПТ и ТНТ, в отличие от гуминовых веществ ЧНТ, не образуют единой структуры, а объединяются в агломераты диаметром 500–700 и длиной 200–400 нм с неоднородной поверхностью (рис. 1, *б*, *в*). Они представляют собой дисковые структуры диаметром 230–330 и толщиной 19–25 нм. Отдельные молекулы ГВ ТНТ способны объединяться в агломераты диаметром 300–500 и длиной 100–300 нм. Поверхность агломератов неоднородна. Молекулы ГВ СВТ (рис. 1, *г*) — это дисковые структуры диаметром 160–220 и толщиной 10–12 нм.

Молекулы ГМК ЧНТ (рис. 2), в отличие от исходных молекул ГВ ЧНТ (см. рис. 1), представляют собой дисковые структуры диаметром 280–420 и толщиной 17–23 нм. Отдельные молекулы объединены в агломераты диаметром 500–700 и длиной 200–300 нм. Отличие от исходных молекул может быть вызвано тем, что в ходе этанольной экстракции одна крупная молекула ГВ ЧНТ разбивается на несколько более мелкие фрагменты ГМК ЧНТ.

Молекулы ГМК СПТ (рис. 2, *б*), как и молекулы исходных ГВ СПТ, представляют собой дисковые структуры диаметром 120–160 и толщиной 5–9 нм. Отдельные молекулы объединены в глобулы диаметром 300–400 и длиной 100–150 нм. Как и молекулы ГМК ЧНТ, молекулы ГМК СПТ меньше молекул исходных ГВ СПТ.

По своей наноморфологии ГВ и гиматомелановые кислоты представляют собой отдельные молекулы с небольшим углублением в центре. Субъединицы молекул ГВ путём самосборки агрегируются между собой и удерживаются вместе слабыми дисперсионными силами — Ван-дер-Ваальса и водородными связями, отвечающими за больший размер агрегатов ГВ. Последние способны осаждаться на глинистых поверхностях ли-

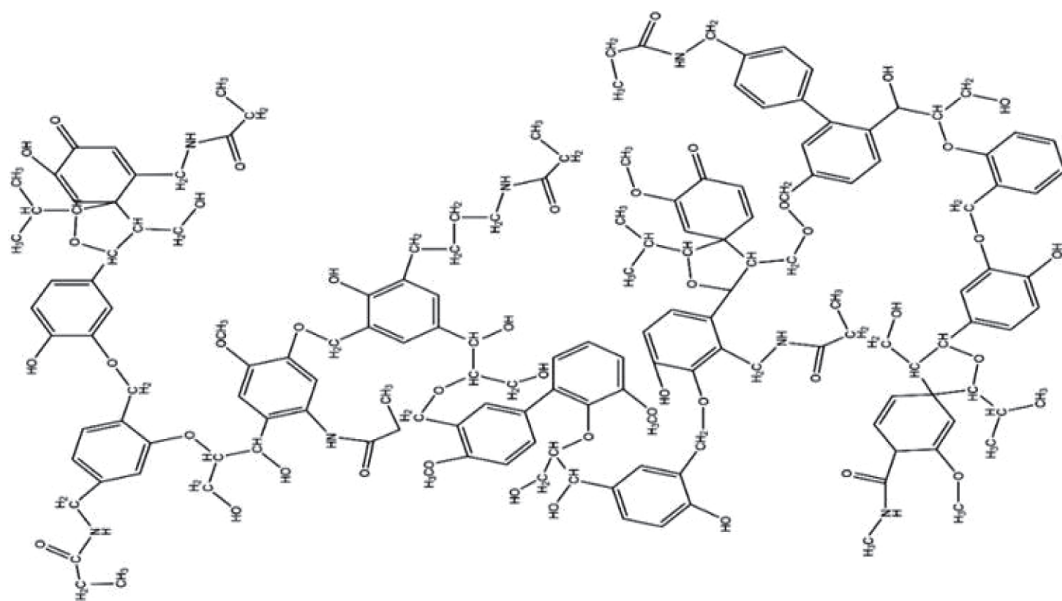


Рис. 3. Модель спиральной структуры гуминовых веществ лигнин-углеродного комплекса

бо в виде спиральных молекул — единиц лигнин-углеродного комплекса (ЛУК), либо в виде нитеобразных молекул ГВ ЧНТ, обогащённых лигнином [15].

Химическое строение структуры ГВ можно описать при помощи модели ЛУК (рис. 3). Последняя обеспечивает возможную конформацию трёхмерной кольцевой структуры ГВ в зависимости от pH. Кольцевая структура открыта для формирования линейных конфигураций цепей, что способствует образованию разворачиваемых структур. Водородные связи [2] также могут играть важную роль в стабилизации олигомерных цепей в спиральной структуре, в то время как диполь-дипольные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия поддерживают кольцевую конформацию с образованием супрамолекулярной структуры.

Трёхмерная кольцевая структура, наблюдаемая на АСМ, соответствует конформации ГВ и других лигниноподобных молекул. И первичная, и вторичная структуры имеют значение для связывания ионов металлов. Пространственное расположение фенольных и карбоксильных групп показало, что они играют ключевую роль в агрегации ГВ на глинистых минералах. В литературе предложены и обсуждены возможные механизмы связывания ГВ с минеральными поверхностями, в том числе поливалентный катионный мостик, лигандный и анионный обмен, ван-дер-ваальсово взаимодействие и водородное связывание [16].

В результате сорбции гуминовых веществ на поверхности гидрофильной слюды происходят конформационные изменения структуры молекул ГВ [16], что приводит к увеличению площади контакта на границе раздела фаз твёрдое тело — жидкость. Ковалентные и водородные связи стабилизируют олигомерную цепь спиральной структуры, в то время как диполь-дипольные и ван-дер-ваальсовы взаимодействия поддерживают кольцеобразную конформацию. В почвах и водных средах наблюдается преимущественная агрегация кольцевых макромолекул и полимеров природного лигнина [2]. Морфология структуры ГВ, полученная нами методом АСМ, подтвердила данный факт. При

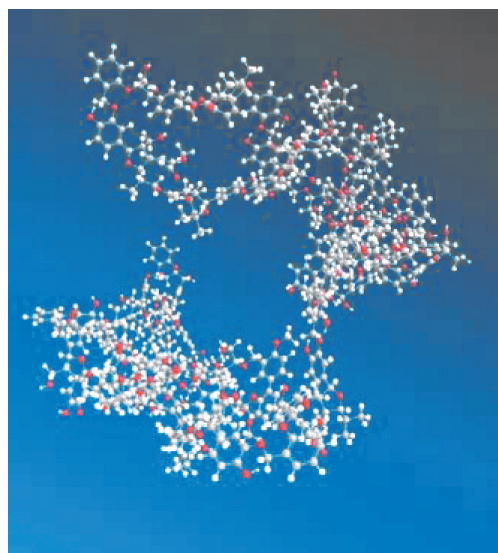


Рис. 4. Шаро-стержевая структура ГВ — результат молекулярного моделирования; оптимизированный 3D вид модели лигнин-углеродного комплекса

помощи программы ChemOfficePro 16.0 оптимизирована модель лигнин-углеродного комплекса (рис. 4).

Цепи молекул гуминовых веществ способны соединяться друг с другом и образовывать двух-, трёх- и шестиспиральные структуры по типу молекулы ДНК и затем сворачиваться в виде колец, таким образом образуются устойчивые супрамолекулярные структуры на поверхности глинистых минералов в почве.

В ранее опубликованных работах [13–15, 17] освещено взаимодействие ГВ торфов с ионами свинца и цинка с образованием нерастворимых гуматов, однако остаются неизученными конформационные изменения гуминовых веществ, протекающие при связывании с ионами Pb^{2+} , Zn^{2+} , а также структура образующихся нерастворимых гуматов металлов. Изображения структур, сорбированных на поверхности гидрофильной слюды гуматов свинца и цинка, приведены на рис. 5.

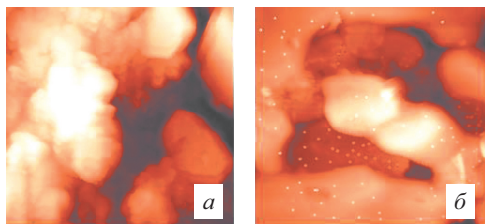


Рис. 5. Сканы (5×5 мкм) ГВ:

а — ЧНТ, *б* — СПТ с добавлением ионов Pb^{2+}

При введении ионов Pb^{2+} в раствор ГВ ЧНТ молекулы последних агрегируются между собой, а ионы Pb^{2+} налипают на гуминовые ансамбли. На сканируемой поверхности ГВ ЧНТ наблюдаются различные структуры диаметром 1–2 нм, которые не были обнаружены в исходных молекулах ГВ, представляющих собой линейные вытянутые структуры.

ГВ СПТ в присутствии ионов Pb^{2+} (гуматы свинца) сохраняют свою глобулярную структуру, однако диаметр их глобулярных агрегатов увеличивается примерно в 5 раз по сравнению с диаметром исходных ГВ СПТ и составляет 2–3 мкм. Поверхность этих агрегатов покрыта различными включениями диаметром около 1 нм, соизмеримыми с размерами ионов Pb^{2+} . Мы предполагаем, что при взаимодействии ГВ с ионами Pb^{2+} сорбция протекает по всей поверхности ГВ, при этом задействованы карбоксильные и фенольные группы, что коррелирует с высокой степенью связывания ионов свинца с ГВ [17].

Анализ поверхности гуматов свинца показал, что ионы Pb^{2+} налипают на гидрофильные участки молекул ГВ СПТ. Мы получили нефрагментированные скопления

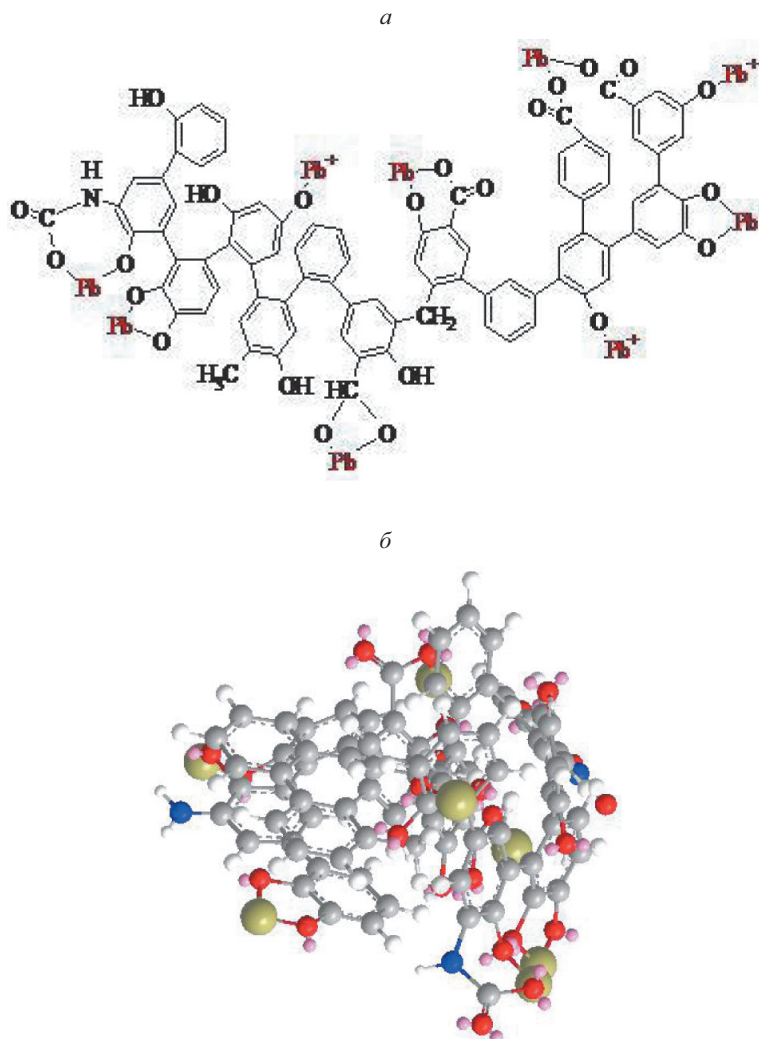


Рис. 6. Конформационно измененные ГВ в присутствии ионов Pb^{2+} (а) и оптимизированная программой ChemOfficePro 16.0 модель гумата свинца (б): на модели наиболее крупные шарики — катионы Pb^{2+}

комплексов ГВ-свинец. Ионы Pb^{2+} взаимодействуют преимущественно с карбоксильными фрагментами сорбционных центров молекул ГВ (рис. 6).

Ионы Zn^{2+} существенно изменяют конформацию молекул ГВ на поверхности гидрофильной слюды (рис. 7, а). В исходном состоянии ГВ представляют собой одиночные глобулы, а совместно с ионами Zn^{2+} они образуют глобулярные агрегаты толщиной 450–500 и диаметром 5–7 мкм, связанные с катионами Zn^{2+} .

Добавление ионов Zn^{2+} к ГВ СПТ также изменяет морфологию исходных молекул ГВ (рис. 7, б). В исходных ГВ СПТ помимо агрегатов диаметром 500–700 и длиной 200–400 нм наблюдаются дисковые структуры диаметром 3–7 и толщиной 340–420 нм. Диаметр последних в присутствии ионов Zn^{2+} увеличивается примерно в 10 раз, а длина — в 2 раза.

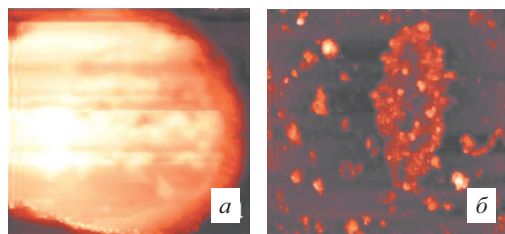


Рис. 7. Сканы (5×5 мкм) ГВ:

a – ЧНТ, *б* – СПТ с добавлением ионов Zn^{2+}

При добавлении к раствору ГВ ионов Zn^{2+} происходит переориентация отдельных молекул гуминовых веществ в пространстве, которые окружают катионы цинка, создавая макрокомплекс металл–ГВ с изменением конформации агломератов исходных ГВ (рис. 8).

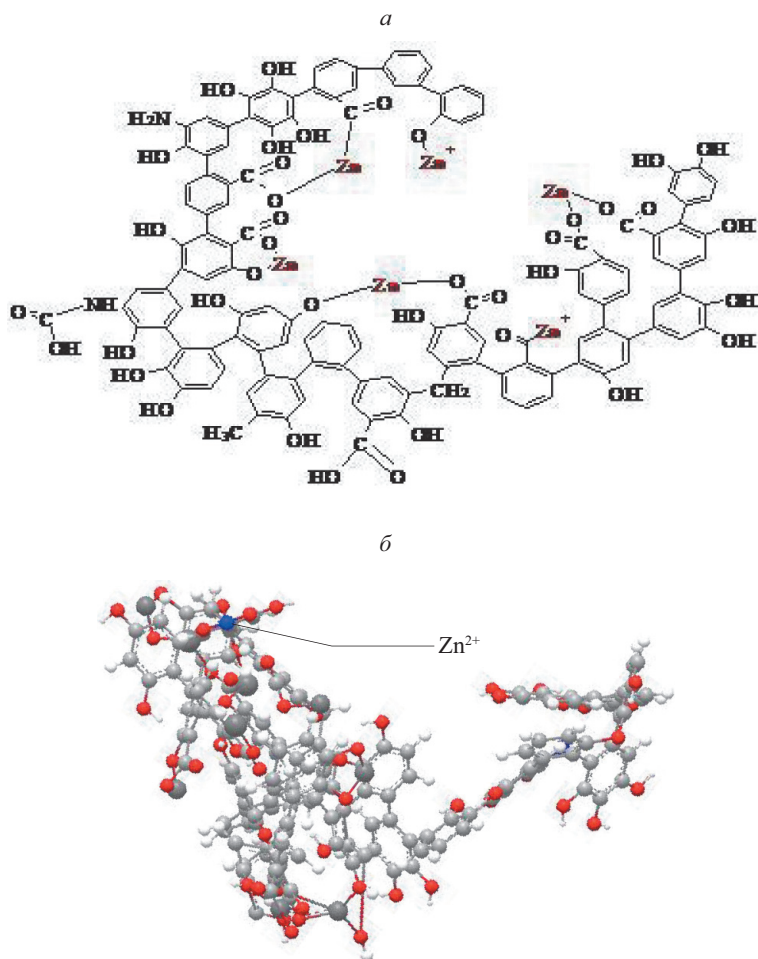


Рис. 8. Конформационно измененные ГВ в присутствии ионов Zn^{2+} (*a*) и оптимизированная программой ChemOfficePro 16.0 модель гумата цинка: на модели наиболее тёмный (в электронной версии статьи – синий) – катион Zn^{2+}

На 3D-моделях (см. рис. 6, б и 8, б) показано, каким образом ионы Pb^{2+} и Zn^{2+} встраиваются во все сорбционные центры на поверхности супрамолекулярных структур ГВ (катионы Pb^{2+}) и внутри молекул ГВ с образованием хелатных комплексов (катионы Zn^{2+}). Отдельные молекулы ГВ способны, окружая ионы Zn^{2+} , образовывать с ними за счёт ионных и донорно-акцепторных связей структуры, аналогичные структуре гемоглобина (рис. 9).

Заключение. Методом АСМ определена структура поверхности ГВ торфов. Размеры одиночных глобулярных молекул составили 140–320 нм в диаметре и 5–25 нм в высоту. Для описания структуры предложена модель лигнин-углеродного комплекса. ГВ черноольхового низинного торфа являются артефактом и представляют собой вытянутые молекулы длиной 1–3 мкм, шириной 20–50 нм и высотой 10–30 нм. Такая структура объясняется тем, что основу данных ГВ составляют остатки лигнина. Выявлены возможные способы взаимодействия ГВ торфов с катионами металлов (Pb^{2+} и Zn^{2+}) с учётом конформационных изменений ГВ. Ионы Pb^{2+} сорбируются на поверхности ГВ, а ионы Zn^{2+} переориентируют ГВ и образуют супрамолекулярные структуры по типу гемоглобина.

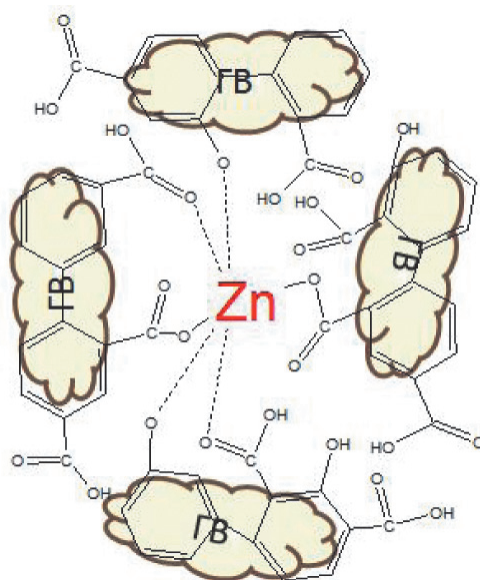


Рис. 9. Супрамолекулярная структура фрагмента Zn^{2+} — молекулы ГВ

Литература

1. de Melo B. A. G., Motta F. L., Santana M. H. A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments // *Materials Sci. Engineering (C)*. 2016. Vol. 62. P. 967–974.
2. Попов А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е. И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петербурга. ун-та, 2004. 248 с.
3. Rice J. A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances // *Organic Geochemistry*. 1991. Vol. 17, N 5. P. 635–648.
4. Perdue E. M. Analytical constraints on the structural features of humic substances // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984. Vol. 48, N 7. P. 1435–1442.
5. Plaschke M., Römer J., Klenzeet R., Kim J. I. In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH // *Colloids Surf. (A)*. 1999. Vol. 160, N 3. P. 269–279.
6. Barriquello M., Leite F., Deda D., Saab S., Consolin-Filho N., Piza M., Martin-Neto L. Study of a model humic acid-type polymer by fluorescence spectroscopy and atomic force microscopy // *Materials Sci. App.* 2012. Vol. 3. P. 478–484.
7. Chen C., Wang X., Jiang H., Hu W. Direct observation of macromolecular structures of humic acid by AFM and SEM // *Colloids Surf. (A)*. 2007. Vol. 302. P. 121–125.
8. Colombo C., Palumbo G., Angelico R., Cho H. G., Francioso O., Ertani A., Nardi S. Spontaneous aggregation of humic acid observed with AFM at different pH // *Chemosphere*. 2015. Vol. 138. P. 821–828.
9. Donose B. C. Nguyen A. V., Evans G. M. The effect of ozonation on aggregation of humic substances on mica studied by atomic force microscopy // *Colloids Surf. (A)*. 2008. Vol. 329. P. 100–105.
10. Menga X., Tang W., Wang L. Mechanism analysis of membrane fouling behavior by humic acid using atomic force microscopy: Effect of solution pH and hydrophilicity of PVDF ultrafiltration membrane interface // *J. Membr. Sci.* 2015. Vol. 487. P. 180–188.

11. Leite F. L., Deda D. K., Simões M. L., da Silva W. T. L., Martin-Neto L., da Cunha T. J. F. Conformational analysis of humic acids from amazonian dark earth soils observed by AFM // *Sci. Technol.* 2012. Vol. 2 (4). P. 61–65.
12. Sugimoto Y., Pou P., Abe M., Jelinek P., Pérez R., Morita S., Custance O. Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy // *Nature*. 2007. Vol. 66. P. 446.
13. Дмитриева Е. Д., Горячева А. А., Переломов Л. В., Сиудиюкова К. В., Леонтьева М. М. Сорбционная способность гуминовых веществ торфов различного происхождения Тульской области по отношению к ионам Рb(II) // *Известия ТулГУ. Естественные науки*. 2015. Вып. 4. С. 205–219.
14. Дмитриева Е. Д., Горячева А. А., Сиудиюкова К. В., Акатова Е. В. Фракционирование гуминовых веществ, выделенных из торфов различного происхождения электрофоретическим методом // *Известия ТулГУ. Естественные науки*. 2015. Вып. 2. С. 243–248.
15. Дмитриева Е. Д., Леонтьева М. М., Сиудиюкова К. В. Молекулярно-массовое распределение гуминовых веществ и гиматомелановых кислот торфов различного генезиса тульской области // *Химия растит. сырья*. 2017. № 4. С. 187–194.
16. Каримова В. Т., Дмитриева Е. Д., Сиудиюкова К. В. Сорбция гуминовых веществ черноольхового низинного торфа на монтмориллонит содержащих глинах // *Агрохимия*. 2018. (в печати).
17. Siundiukova K. V., Dmitrieva E. D., Goryacheva A. A., Muzafarov E. N. Sorption ability of humic substances from different origin peats of the Tula region in relation to Pb(II) // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16, № 6. С. 788–796.

References

1. de Melo B. A. G., Motta F. L., Santana M. H. A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Sci. Engineering (C)*, 2016, vol. 62, pp. 967–974.
2. Popov A. I. *Guminovye veshhestva: svoystva, stroenie, obrazovanie* [Humic substances: properties, structure, formation]. Ed. by E. I. Ermakov. Saint Petersburg, SPbGU Publ., 2004. 248 p. (In Russian)
3. Rice J. A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry*, 1991, vol. 17, no 5, pp. 635–648.
4. Perdue E. M. Analytical constraints on the structural features of humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, vol. 48, no 7, pp. 1435–1442.
5. Plaschke M., Römer J., Klenzeet R., Kim J. I. *In situ* AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH. *Colloids Surf. (A)*, 1999, vol. 160, no 3, pp. 269–279.
6. Barriquello M., Leite F., Deda D., Saab S., Consolin-Filho N., Piza M., Martin-Neto L. Study of a model humic acid-type polymer by fluorescence spectroscopy and atomic force microscopy. *Materials Sci. App.*, 2012, vol. 3, pp. 478–484.
7. Chen C., Wang X., Jiang H., Hu W. Direct observation of macromolecular structures of humic acid by AFM and SEM. *Colloids Surf. (A)*, 2007, vol. 302, pp. 121–125.
8. Colombo C., Palumbo G., Angelico R., Cho H. G., Francioso O., Ertani A., Nardi S. Spontaneous aggregation of humic acid observed with AFM at different pH. *Chemosphere*, 2015, vol. 138, pp. 821–828.
9. Donose B. C., Nguyen A. V., Evans G. M. The effect of ozonation on aggregation of humic substances on mica studied by atomic force microscopy. *Colloids Surf. (A)*, 2008, vol. 329, pp. 100–105.
10. Menga X., Tang W., Wang L. Mechanism analysis of membrane fouling behavior by humic acid using atomic force microscopy: Effect of solution pH and hydrophilicity of PVDF ultrafiltration membrane interface. *J. Membr. Sci.*, 2015, vol. 487, pp. 180–188.
11. Leite F. L., Deda D. K., Simões M. L., da Silva W. T. L., Martin-Neto L., da Cunha T. J. F. Conformational analysis of humic acids from amazonian dark earth soils observed by AFM. *Sci. Technol.*, 2012, vol. 2 (4), pp. 61–65.
12. Sugimoto Y., Pou P., Abe M., Jelinek P., Pérez R., Morita S., Custance O. Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature*, 2007, vol. 66, pp. 446.
13. Dmitrieva E. D., Goryacheva A. A., Perelomov L. V., Siundiukova K. V., Leont'eva M. M. Sorbционная способность гуминовых веществ торфов различного происхождения Тульской области по отношению к ионам Рb(II) [Sorption abilities of humic substances from different origin peats in Tula region to Pb(II)]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [Proceedings of Tula State University. Natural Sciences], 2015, iss. 4, pp. 205–219 (In Russian)
14. Dmitrieva E. D., Goryacheva A. A., Siundiukova K. V., Akatova E. V. Fraktionirovanie guminovykh veshhestv vydelennykh iz torfov razlichnogo proisxozhdeniya e'lektroforeticheskim metodom [Fractionation of humic substances isolated from peat of different origin by electrophoretic method]. *Izvestiya TulGU. Estestvennye nauki* [Proceedings of Tula State University. Natural Sciences], 2015, iss. 2, pp. 243–248. (In Russian)

15. Dmitrieva E. D., Leont'eva M. M., Siundiukova K. V. Molekuljarno-massovoe raspredelenie guminovykh veshhestv i gimatomelanovykh kislot torfov razlichnogo genezisa tul'skoj oblasti. [Molecular-mass distribution of humic substances and himatomelanic acids from different origin peats of Tula region]. *Khimija rastitel'nogo syr'ja* [Chemistry of plant raw materials], 2017, no 4, pp. 187–194. (In Russian)

16. Karimova V. T., Dmitrieva E. D., Siundiukova E. D. Sorbcija guminovykh veshhestv chernool'hovogo nizinnogo torfa na montmorillonit sodержashhih glinah [Sorptions of humic substances of black alder low-lying peat on montmorillonite containing clays]. *Agrokhimija* [Agrochemistry], 2018. (In press). (In Russian)

17. Siundiukova K. V. Dmitrieva E. D., Goryacheva A. A., Muzafarov E. N. Sorption ability of humic substances from different origin peats of the Tula region in relation to Pb(II). *Sorbcionnye i khromatograficheskie processy* [Sorption and chromatographic processes], 2016, vol. 16, no 6, pp. 788–796.

Статья поступила в редакцию 14 января 2018 г.

К о н т а к т н а я и н ф о р м а ц и я

Дмитриева Елена Дмитриевна — канд. хим. наук, доц.; e-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Леонтьева Мария Михайловна — студент; e-mail: mani.leontyeva@gmail.com

Осина Кристина Викторовна — e-mail: kristina-syundyukova@yandex.ru

Elena D. Dmitrieva — PhD, Associate Professor; e-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru

Maria M. Leontieva — student; e-mail: mani.leontyeva@gmail.com

Kristina V. Osina — e-mail: kristina-syundyukova@yandex.ru