

水环境中腐殖质对重金属吸附行为的影响

傅平青^{1,2}, 刘丛强¹, 万鹰昕^{1,2}, 岳兰秀^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要:水环境中金属离子—腐殖质—矿物(或细菌)之间的相互作用能够显著影响金属离子在地质体中的迁移和归宿。本文综述了水环境中腐殖质对金属离子在矿物、微生物等表面吸附行为影响的研究现状, 分析讨论了复合型表面的基本特点、腐殖质对金属吸附到矿物表面的影响因素、腐殖质影响细菌表面吸附金属离子的机理, 以及对三相体系不同研究者的研究思路与结论等。

关键词:腐殖质; 重金属; 吸附; 细菌; 矿物表面

中图分类号:X142 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2002)04-0277-05

水环境中污染物质迁移的介质主要有水、沉积物和生物体。水通常是基本介质, 但是很多有毒重金属元素和有机化合物经常与悬浮颗粒物或水底沉积物紧密结合。在天然水体系中, 颗粒物除了各种矿物、Fe 或 Mn 的氢氧化物等外, 还包括各种可以影响

金属离子迁移和归宿的天然有机质(NOM), 主要是腐殖质(HS), 包括腐殖酸(HA)、富里酸(FA)等, 约占溶解态有机质的 70%(表 1)。HS 能有效地结合微量金属元素, 影响其在水环境中的化学形态、氧化还原行为、迁移沉降以及生物可利用性等。

表 1 天然水环境中的主要组分^[1]

Table 1 Major components of dissolved and particulate compounds in freshwater

| 溶解态 | | 颗粒态或胶体态 | |
|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------|---------|
| 无机离子/mmol·L ⁻¹ | 有机化合物 | 无机化合物 | 有机化合物 |
| Ca ²⁺ 0.3~3.0 | C, H, O, N, P, S 1~10 μmol/L | | 土壤来源 |
| Na ⁺ 0.3~4.0 | 蛋白质 10% | 粘土、硅酸盐 | 有机体残骸 |
| Mg ²⁺ 0.1~1.0 | 聚糖 20% | 铁(III)氧化物 | 腐殖质 |
| HCO ₃ ⁻ 0.5~5.0 | 腐殖质 70% | 锰(III-IV)氧化物 | 有机-矿物颗粒 |
| SO ₄ ²⁻ 0.1~5.0 | | | 水体来源 |
| Cl ⁻ 0.1~1.0 | | (Ca, Mg)-CO ₃ | 细胞残骸 |
| | | SiO ₂ | 粪类物质 |
| | | FeOOH, MnO ₂ | 有机-矿物颗粒 |

水环境中的 HS 由许多异源复杂有机物组成, 具有一定的酸性和缓冲能力^[2]。HS 主要有两类官能团, 一类是羧基, 约占总酸性基团的 60%~90%^[3]; 另一类是酚羟基。因而它们都有自己固有的对质子和金属的化学亲和力。羧基的酸解常数 $pK_a = 3 \sim 6$, 酚羟基 $pK_a = 9 \sim 11$, 中间的 pK_a 值由其它各类官能团来贡献, 包括 β -二羧基化合物、烯醇、

乙醇, 以及无机基底的表面点位等^[4]。矿物表面羟基只在相当窄的 pH 值范围内有吸附能力(一般为 6~8^[5]), 而有机质表面在更低的 pH 值时, 还显示出较强的吸附性, 就是因为 HS 的有机官能团具有不同的 pK_a 值, 尤其是羧基($pK_a = 4 \sim 6$)起重要作用。

近年来, 表面配位模型被广泛用来描述质子和金属离子在各种氧化物和粘土矿物表面的吸附行

收稿日期: 2002-08-01 收到, 2002-09-18 改回

基金项目: 中国科学院重要方向资助项目(KZCX2-105)

第一作者简介: 傅平青(1974—), 男, 浙江磐安人, 在读博士研究生, 主要从事水环境地球化学研究。

为^[6]。描述质子和金属离子在 HS 上竞争性键合作用的模型也屡有报道,例如 NICA-Donnan 模型^[7]和 Model VI^[8]。然而,在大多数天然水体中,物质之间的作用并非如此简单。若要在自然环境条件下提出一个精确模型,必须考虑到自然界固态物质的非均一性。自然环境中单一组成的、晶态的固体即使有也寥寥无几,典型的固体都是非均一的、多组分的。这样的复合态固体(composite solids,例如氧化物-有机质复合体)的环境行为需要评估,其表面化学行为需要定量。而且,复合态固体的各组成成分都有其独特的表面性质(表面官能团的特性、官能团密度及其配位能力^[10]等),它们的复合程度及孤立的、具有反应性的表面对金属离子的吸附能力直到最近才引起人们关注^[9]。

1 腐殖质对矿物表面吸附金属离子的影响

在天然体系中,许多颗粒物的表面都被其他具有反应性能的物质覆盖,包括 Fe(III)和 Mn(III,IV)的氢氧化物或 NOM。复合态固体表面的行为由其覆盖层和所覆盖的矿物主宰,尽管这两部分只占复合体总量的一小部分^[10,11],但它控制着生物和非生物成分对金属离子的吸附行为^[12]。对于给定的金属元素,其固相分离的程度依赖于金属离子与复合体各组分的结合能力。为了模拟复合表面对各种金属的反应性能,经常应用添加性原则。添加性原则^[13,14]是指复合体总的吸附程度是各个单独相吸附量之和。由此可见,每一部分的吸附过程都可以用线性吸附等温线来描述,任一部分的存在都不会影响另一部分的吸附能力^[14,15]。但这一原则并非完全正确。

有许多因素可以影响矿物表面对金属离子的吸附作用,如矿物结晶程度、晶体缺陷或晶格掺假、表面被有机质或细菌覆盖^[16]、颗粒大小等。而水环境中大量存在的 HS 对多数金属离子具有键合能力,并且 HS 自身会吸附到颗粒物表面,从而影响水环境中颗粒物对金属离子的吸附作用。因此在三相体系中应用表面配位模型模拟矿物表面对金属离子的吸附作用时,必须考虑 HS 的影响。

一般在 HS 存在时,矿物表面对金属离子的键合程度在低 pH 值时会上升,在高 pH 值时会下降^[17,18]。尤其在 pH < 6 时,矿物表面对 Co²⁺^[14]、U(VI)^[18-20]、Am^[21]、Cd²⁺^[22]、Zn²⁺和 Yb³⁺^[20]的吸附行为证实了这一点。Vermeer 等^[23]提出,上述结果是由于 HS 在被吸附到矿物表面的过程产生了分馏,

被吸附到矿物表面的 HS 比溶解腐殖质具有更强的与金属离子键合的能力。相反,在所有 pH 值条件下,HS 的存在会使许多矿物表面(石英、长石、高岭石、方解石与 Fe/Mn 覆盖的石英砂等)对 Cu²⁺和 Pb²⁺的吸附作用减弱^[22],表明这些金属与有机化合物的键合能力很有可能比与矿物表面的键合能力强。但上述结果不能独立地解释金属-有机物的稳定性。吸附作用减弱的又一例子是石英吸附 Zn²⁺的实验^[17]。然而,这些研究均表明,在 HS 等天然有机质存在的条件下,针铁矿吸附 Zn²⁺的 pH 值边界向下移了一个单位。

Warren 等^[24]的工作显示,在碱性的城市河流(pH ≈ 8)的悬浮颗粒物区域,HS 的存在使固相悬浮物中的铁和锰的氢氧化物部分对 Cu²⁺的吸附量增加;但没有观察到 HS 的存在对这些氢氧化物与 Cd²⁺或 Zn²⁺之间的吸附作用产生影响。这些结果说明在一个系统中,HS 的存在会对金属离子键合到矿物表面这一过程的两个方向都产生影响。

Boily 等^[25]研究了在 0.01 mol/L NaNO₃ 溶液中,质子-HA 及 Pb(II)-HA 在刚玉表面的协同吸附行为。在低 pH 值时,HA 的存在可能形成 [$> \text{AlOH}^{2+} - \text{L}^{Z-} - \text{Pb}^{2+}$] (L 为有机配位体,Z 为配位体所带电荷)三相表面配合物,增强了对 Pb 的吸附作用。尤其在低分子量有机酸领域,金属-有机质协同吸附机理颇受关注。另一种可能是 Pb²⁺在 HA 与矿物表面之间起到桥梁作用,形成 [$> \text{AlOH}^{2+} - \text{Pb}^{2+} - \text{L}^{Z-}$]配合物。在高 pH 值、高 HA 浓度时,Pb 的吸附作用急剧减弱。这种现象可能是由于水体中 Pb-HS 配合物与 Pb 的表面配合物之间(如 [$> \text{AlOHPb}^{2+} - (\text{NO}_3^-)_2$]、[$> \text{AlOHPb}^+ - \text{NO}_3^-$]、[$> \text{AlOH}^{2+} - \text{Pb}^{2+} - \text{L}^{Z-}$]、[$> \text{AlOH}^{2+} - \text{L}^{Z-} - \text{Pb}^{2+}$]等)存在竞争作用,因此提高了溶液中 Pb 的浓度。

Vermeer 等^[26]研究了不同 pH 值时被 HA 覆盖的赤铁矿对 Cd²⁺的吸附行为。结果显示,高亲和力的有机质表面由于一些表面点位与其下面的氧化物结合,使它对金属离子总的吸附作用减弱;而高亲和力的矿物表面由于键合了带负电荷的 HS 反而使之对金属离子的吸附作用增强。Fairhurst 等^[27]发现,HA 吸附到高纯无机胶体相中,使之对¹⁵²Eu 的吸附作用在低 pH 时增强、在高 pH 时减弱,显示 Eu 与有机基团之间有更强的亲和力。相反,HA 的存在对锰氧化物吸附¹⁵²Eu 没有影响。Zachara 等^[14]报道,矿物表面键合 HA 能够增强对 Co²⁺的吸附作用,但这种增强作用仅表现为吸附量的增加,并未改变矿物表面的吸附行为。他们还指出,HS 覆盖层在矿物表面

形成开放的、多孔性的结构。这种结构不会阻碍金属-矿物之间的配位作用,它允许金属穿透有机覆盖层进入矿物表面的键合点位。这得到 Maurice 等^[28]的证实:在 pH 值约为 5 时,吸附在矿物表面的 HA 聚集成多孔性环状结构。也有研究者指出,这种结构也是解释在 HA 存在条件下,某些特殊矿物表面对一些金属的吸附作用不受影响的原因^[29]。

Christl 等^[30]研究了胶态赤铁矿颗粒表面键合的 FA 对 Cu^{2+} 吸附作用的影响。在两相体系中的吸附数据与斯特恩表面配位模型(对于 Cu-Hematite 体系)和 NICA-Donnan 模型(对于 Cu-FA 体系)吻合很好。FA 的存在对赤铁矿与 Cu^{2+} 的吸附作用有很大影响,pH 值大于 6 时,FA 的存在增加了溶解态金属-有机配合物的浓度,使矿物对 Cu^{2+} 吸附作用减弱。

HS 对金属吸附到矿物表面的影响不仅依赖于 pH 值,还依赖于矿物表面的特征、HS 的本质特征、吸附过程中 HS 的分馏、金属-有机复合体对溶解态和吸附态 NOM(主要是 HS)的相对浓度、矿物表面被 HS 覆盖的程度以及初始 HS 浓度和无机介质的浓度^[20]。尽管上述诸多研究都致力于定量解释金属离子的吸附行为,但是离真正地在分子水平上定量理解其机理还相差甚远。而且,这种三相配合物由于缺少光谱学证据^[30],尤其是 HS 的结构尚不明,目前还只是一种推测性结论。

2 腐殖质对细菌表面吸附金属离子的影响

无论天然的或受污染的水环境中,都含有溶解态金属离子、有机酸及细菌。细菌表面与矿物表面类似,其表面官能团也能吸附金属离子。在大多数水环境中的 pH 值条件下,细菌表面由于官能团带负电荷而呈负电性^[31]。而水环境中的 HA 与简单的有机酸有些类似。它们显示出可转换的溶解性,通过憎水性相互作用吸附到细菌表面,与细菌表面竞争吸附水环境中的可利用性金属离子,并且能够改变金属离子的吸附行为、价态以及最终归宿。

水环境中金属离子在细菌表面的吸附作用能强烈影响金属的形态及它在水-岩体系中的迁移。Fein 等^[32]证实,质子和金属离子吸附到细菌表面的化学平衡模型能够用于金属-细菌吸附作用的简单体系的定量化。从理论上说,如果化学平衡模型有效,那么在一个更加复杂的多组分体系中,根据每个独立反应式的平衡常数就可以估计金属离子的形态。显

然,为了模拟金属离子在水环境中的迁移转化行为,必须理解金属-细菌的吸附作用。近来描述 HS 与质子及金属离子键合作用的 NICA^[7]模型被应用于细菌-金属相互作用。表面配位模型则已经成功应用于细菌表面对金属离子吸附作用的定量描述^[32]。这种吸附作用非常迅速,并且是可逆的。其过程为:



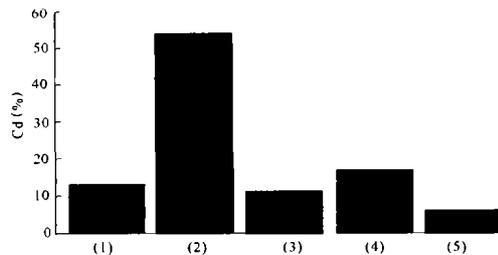
式中:R 为细菌; AH^0 为细菌表面的官能团; M 为金属离子。

应用表面配位模型模拟天然体系中细菌-金属吸附作用,难点在于需得到体系中每个配位点位发生的配位反应的稳定常数。由于水环境中金属离子及细菌的种类繁多,使计算水环境体系中的总稳定常数几乎不太可能。在现实条件下应用表面配位模型,需要在无须单独测定每个反应的稳定常数下估计总稳定常数的技术^[33]。

Fein 等^[34]利用 EDTA 模拟研究天然有机配体对 *B. subtilis* 细菌表面吸附 Cd^{2+} 的影响,检测应用化学平衡方法定量化体系中的表面络合反应。实验显示,完全质子化的 EDTA 通过憎水性相互作用吸附到细菌表面,去质子化 EDTA 的吸附作用可忽略。溶液中的 EDTA 与细菌表面对 Cd 有竞争作用,且 EDTA 的存在可使 *B. subtilis* 对 Cd 的吸附作用减弱。细菌表面对 EDTA 最大的吸附作用发生在 pH 值小于 EDTA 的 pK_{a1} (1.9)时,随 pH 值升高,吸附作用迅速减弱。这一有机酸吸附到细菌表面的现象反映了 NOM 在金属氧化物表面的吸附行为。细菌表面和 EDTA 在 pH 值大于 1.9 时都带负电荷,且随 pH 升高而带更多的负电荷,由于静电排斥作用,不利于发生吸附作用。在此基础上,Fein 等^[35]还研究了 *B. subtilis* 细菌表面、铝氧化物矿物表面及三相混合细菌-矿物体系对 HA 的竞争吸附作用。在低 pH 值时,细菌表面与 HA 都不带电荷,由于憎水性相互作用,HA 被吸附到细菌细胞壁上。结果还显示,HA 吸附到细菌细胞壁的行为主要受羧基种类的控制。矿物表面与 HA 的最大吸附作用发生在这两类颗粒物带相反电荷的 pH 值时。利用两组分体系(HA-细菌)的实验结果得出的表面配位模型能很好的预测混合体系的吸附作用。在混合体系 pH = 5.0 ~ 5.5 时,HA 几乎全部被键合。然而,此模型并不能预测 pH = 7.0 ~ 8.5 条件下 HA 的吸附作用,使模型应用于天然环境时不太成功。

图 1 为典型的 HA-Cd-细菌三相体系中,根据两

相体系(Cd^{2+} -细菌、 Cd^{2+} -HA、 Cd^{2+} -矿物、HA-细菌、细菌-刚玉等)各自的稳定常数,并利用表面配位模型计算出金属 Cd 的各种存在形态。从图 1 可以看出,尽管 Cd-HA 的稳定常数很高,且 HA 的浓度(10^{-5} mol/L)比 Cd 浓度(10^{-6} mol/L)大得多,体系中大部分金属离子仍然与细菌结合。



(1)Cd-非流动性细菌;(2)Cd-流动性细菌;(3)Cd-矿物表面;(4)Cd-腐殖质;(5)Cd(II)离子形式;(pH=7.0,离子强度0.01molal,含有 10^{-5} M表面铝点位)

图1 腐殖酸(10^{-5} M)-Cd(10^{-6} M)-细菌(0.05g *B. subtilis*/L)体系中 Cd 的存在形态^[36]

Fig.1 Speciation of Cd in the system of HA(10^{-5} M)-Cd(10^{-6} M)-bacteria(0.05g *B. subtilis*/L)

Wightman 等^[37]的实验显示,在 HA-Cd-细菌体系中,Cd 不影响 HA-细菌之间的吸附作用;说明在实验条件下,Cd 与 HA 没有竞争吸附,Cd 在细菌表面的吸附行为并没有改变细菌表面的电荷特征,从而不影响吸附作用。而 HA 的存在则减弱了细菌表面对 Cd 的吸附作用。这种现象有两种解释:1)HA 阻碍了细菌表面点位吸附金属离子;2)在实验中的 HA/细菌比率条件下,Cd-HA 配合物的存在使 Cd 留在溶液当中。不过第一种解释并不合理^[37]。即使所有 HA 都被吸附到细菌表面,由给定的浓度可知,仍然有足够的去质子化羧基与 Cd 相互作用。因此,必定是水体中 Cd-HA 配合物与细菌表面对 Cd 进行竞争吸附。

3 结 论

水环境中金属离子的环境行为受一系列物理、化学和生物过程的控制。上述混合体系(矿物-HS、细菌-HS 等)的研究表明,在天然环境中主宰金属离子在相与相之间的分配和吸附过程极其复杂。一般说来,金属离子—有机质键合作用比金属离子—矿物间的相互作用强;细菌表面对金属离子的吸附通常比铁氧化物强^[9,38]。为了得到天然体系中金属行为的精确模型,有必要对矿物-有机混合体系对金属离子的吸附热力学进行定量研究。由于水环境中天

然有机质的复杂性,不同 HS 组分的热力学行为与其质量没有相关性,其行为比单组分的有机酸要复杂得多,在 HS 的次化学结构没有弄清楚之前,对 HS 如何影响矿物表面或细菌表面的吸附行为的理解只能停留在定性的水平上。

参考文献:

- [1] Buffle J, Stumm W. General chemistry of aquatic systems[A]. Buffle J, Richard R, De Vitre, eds. Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems [M]. New York: Lewis Publishers, 1994. 1-43.
- [2] Takács M, Albert J J, Egeberg P K. Characterization of natural organic matter from eight Norwegian surface waters: proton and copper binding[J]. Environ. Int., 1999, 25: 315-323.
- [3] Perdue E M. Solution thermochemistry of humic substances: 1. Acid-base equilibria of humic acid[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, 42: 1351-1358.
- [4] Smith D S, Kramer J R. Multi-site proton interactions with natural organic matter[J]. Environ. Int., 1999, 25: 307-314.
- [5] Dzombak D A, Morel F M M. Surface Complexation Modelling Hydrous Ferric Oxide[M]. New York: Wiley, 1990.
- [6] Davis J A, Kent D B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry[A]. Hochella M F, White A F, eds. Reviews in Mineralogy [M]. Mineralogical Society of America, 1990, 23: 177-260.
- [7] Kinniburgh D G, Milne C J, Benedetti M F, et al. Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan model[J]. Environ. Sci. Tech., 1996, 30: 1687-1698.
- [8] Tipping E. Humic ion binding model V: An improved description of the interaction of protons and metal ions with humic substances[J]. Aquatic Geochem., 1998, 4: 3-48.
- [9] Small T D, Warren L A, Roden E E, et al. Sorption of strontium by bacteria, Fe(III) oxide and bacteria-Fe(III) oxide composite[J]. Environ. Sci. Tech., 1999, 33: 4465-4470.
- [10] Buffle J, Altmann R S, Filella M, et al. Complexation by natural heterogeneous compounds: site occupation distribution functions a normalized description of metal complexation[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54: 1535-1553.
- [11] Davis J A, Coston J A, Kent D B, et al. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages[J]. Environ. Sci. Tech., 1998, 32: 2820-2828.
- [12] Nelson Y M, Lo W, Lion L W, et al. Lead distribution in a simulated aquatic environment: effects of bacterial biofilms and iron oxide[J]. Water Res., 1995, 29: 1934-1944.
- [13] Davies-Colley R J, Nelson P O, Williamson K J. Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases [J]. Environ. Sci. Tech., 1984, 18: 491-499.
- [14] Zachara J M, Resch C T, Smith S C. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58: 533-566.

- [15] Nelson Y M, Lion L W, Shuler M L, *et al.* Lead binding to metal oxide and organic phases of natural aquatic biofilms[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 1999, 44: 1715 – 1729.
- [16] Brown D A, Sherriff B L, Sawicki J A, *et al.* Precipitation of iron minerals by a natural microbial consortium[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 2163 – 2169.
- [17] Düker A, Ledin A, Karlson S, *et al.* Adsorption of zinc on colloidal (hydr)oxides of Si and Fe in the presence of a fulvic acid[J]. *Appl. Geochim.*, 1995, 10: 197 – 205.
- [18] Lenhart J J, Honeyman B D. Reactions at the solid/solution interface-uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 2891 – 2901.
- [19] Ho C H, Miller N H. Effect of humic acid on uranium uptake by hematite particles[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1985, 106: 281 – 288.
- [20] Zuyi T, Taiwei C, Jinzhou D, *et al.* Effect of fulvic acids on sorption of U(VI), Zn, Yb, I, and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon[J]. *Appl. Geochem.*, 2000, 15: 133 – 139.
- [21] Moulin V, Ouzonian G. Role of colloids and humic substances in the transport of radio-elements through the geosphere[J]. *Appl. Geochem.*, 1992, 1 (Suppl.): 179 – 186.
- [22] Frimmel F H, Huber L. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases[J]. *Environ. Int.*, 1996, 22: 507 – 517.
- [23] Vermeer A P, Koopal L K. Charge adjustment upon adsorption of a weak polyelectrolyte to a mineral oxide: The hematite-humic acid system[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 212: 176 – 185.
- [24] Warren L A, Zimmerman A P. Suspended particulate oxides and organic matter interactions in trace metal sorption reactions in small urban river[J]. *Biogeochemistry*, 1994, 23: 21 – 34.
- [25] Boily J F, Fein J B. Proton binding to humic substances and sorption of Pb(II) and humic acid to the corundum surface[J]. *Chem. Geol.*, 2000, 168: 239 – 253.
- [26] Vermeer A P, McCulloch J K, van Riemsdijk W H, *et al.* Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: deviations from the additivity rule[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1999, 33: 3897 – 3897.
- [27] Fairhurst A J, Warwick P, Richardson S. The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH[J]. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng.*, 1995, 99: 187 – 199.
- [28] Maurice P A, Namjesnik-Dejanovic K. Aggregate structures of sorbed humic substances observed in aquatic solution[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1999, 33: 1538 – 1541.
- [29] Warren L A, Haack E A. Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2001, 54: 261 – 320.
- [30] Christl I, Kretzschmar R. Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65: 3435 – 3442.
- [31] Ferris F G, Beveridge T J. Functions of bacterial cell surface structures[J]. *Bioscience*, 1985, 35: 172 – 177.
- [32] Fein J B, Daughney, Yee C J, Davis T. A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 3319 – 3328.
- [33] Fein J B, Martin A M, Wightman P G. Metal adsorption onto bacterial surfaces: Development of a predictive approach[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65: 4267 – 4273.
- [34] Fein J B, Delea D. Experimental study of the effect of EDTA on Cd adsorption by *Bacillus subtilis*: a test of the chemical equilibrium approach[J]. *Chem. Geol.*, 1999, 161: 375 – 383.
- [35] Fein J B, Boily J F, Güçlü K, *et al.* Experimental study of humic acid adsorption onto bacteria and Al-oxide mineral surfaces[J]. *Chem. Geol.*, 1999, 162: 33 – 45.
- [36] Fein J B. Quantifying the effects of bacteria on adsorption reactions in water-rock systems[J]. *Chem. Geol.*, 2000, 169: 265 – 280.
- [37] Wightman P G, Fein J B. Ternary interaction in a humic acid-Cd-bacteria system[J]. *Chem. Geol.*, 2001, 180: 55 – 65.
- [38] Xue H B, Stumm W, Sigg L. The binding of heavy metals to algal surface[J]. *Water Res.*, 1988, 22: 917 – 926.

Review of the Effects of Humic Substances on Heavy Metal Behavior in Aquatic Environments

FU Ping-qing^{1,2}, LIU Cong-qiang¹, WAN Ying-xin^{1,2}, YUE Lan-xiu^{1,2}

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The interactions among aqueous metals, humic substances, mineral or bacterial surfaces can significantly affect mass transport in many geologic settings. This paper reviews the studies on the humic substances adsorbed by mineral and bacterial surfaces that effect the adsorption behavior of heavy metals in aquatic environments. We analyze the basic properties of the composite (humate-mineral, humate-bacterial) surfaces and the factors by which the humic substances affect the adsorption of metal ions onto mineral and bacterial surfaces. Also, the adsorption mechanism of ternary humate-metal-mineral (or bacteria) system and research results as well as developing trends are summarized here.

Key words: humic substances; heavy metals; adsorption; bacteria; mineral surface