

文章编号:1672-9250(2004)01-0028-07

# 铊的水地球化学及环境影响

肖唐付,陈敬安,杨秀群

(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)

**摘要:**铊(Tl)是一个典型的毒害金属元素,其对哺乳动物的毒性高于 Hg、Cd、Cu、Pb、Zn 等元素。Tl 在自然水体中存在两种氧化状态:  $Tl^+$  和  $Tl^{3+}$ , 通常主要以  $Tl^+$  形式存在。 $Tl^+$  易随地下水或地表水的流动而迁移到更远的距离,但在较强的氧化环境中,  $Tl^+$  能够氧化成  $Tl^{3+}$  形成  $Tl(OH)_3$  的沉淀,可以制约水环境中 Tl 的总含量。Tl 可以通过饮用水进入人体,其中  $Tl^+$  在人体的酶化反应过程中可以置换  $K^+$ , 并与酶产生很强的亲和力,从而诱发 Tl 的毒害效应。活性铝净化法、离子交换法和 NaCl 溶液可以用来去除饮用水中的 Tl。基于 Tl 的毒害性, Tl 所产生的水环境问题应该引起重视。

**关键词:**铊;水地球化学;环境效应;铊治理

**中图分类号:**X142 **文献标识码:**A

铊(Tl)是一个典型的毒害金属元素。Tl 对哺乳动物的毒性高于 Hg、Cd、Cu、Pb、Zn 等元素,对人体致命剂量为  $0.1 \sim 0.7 \text{ g}^{-1}$ 。Tl 通过饮用水或生物体进入食物链,参与人体的新陈代谢。Tl 可广泛分布于人体中,聚集于骨骼和肾脏中,最后进入中枢神经系统。Tl 的生物半衰期为 3~8 天, Tl 最终主要通过尿液排出体外<sup>[1]</sup>。Tl 中毒的一些主要症状有:精神不振、四肢无力、关节疼痛、全身疼痛、肠道系统紊乱、中枢神经系统紊乱、视力减退或失明和脱发,严重的可导致死亡<sup>[1~3]</sup>。其中,脱发是 Tl 中毒的最显著特征。

但由于 Tl 在自然界中分布分散,在地壳中的丰度仅为  $0.75 \times 10^{-6}$ <sup>[4]</sup>,且用途不如其它金属(非金属)元素(如 Cu、Pb、Zn、As、Hg、Cd)那样广泛为世人所熟知,其潜在的环境危害长期以来未引起足够的重视。近年来, Tl 的环境学研究已开始得到重视。美国环保局(USEPA)已在 1993 年制定了饮用水中 Tl 的安全标准<sup>[5]</sup>,而加拿大和美国也共同开展了五大湖区湖水中 Tl 的环境监测<sup>[6~7]</sup>。因此,了解 Tl 在水体中的含量分布、赋存状态、迁移富集规律

等,对研究 Tl 通过水体产生的环境危害及其防治,有着积极的意义。

## 1 铊在水环境中的含量分布特征

Tl 广泛分布于各种自然水体中,但其含量普遍较低。表 1 列出了 Tl 在各种自然水体中的含量分布特征。从表 1 中可以看出, Tl 在不同地区水体中的含量差异较大。Tl 在海水中,其含量变化范围为  $0.012 \sim 0.0612 \text{ } \mu\text{g/L}$ <sup>[8,9]</sup>; Tl 在河水中,其含量变化范围为  $0.006 \sim 0.715 \text{ } \mu\text{g/L}$ <sup>[9~11]</sup>; Tl 在湖水中,其含量变化范围为  $0.001 \sim 0.036 \text{ } \mu\text{g/L}$ ,其中五大湖区湖水中 Tl 的含量普遍高于 Cd,在局部污染区甚至高于 Pb<sup>[6,7,9]</sup>; Tl 在地下水中,其含量变化范围为  $0.001 \sim 1.264 \text{ } \mu\text{g/L}$ <sup>[10,12,13]</sup>; Tl 在溪流水中,其含量变化范围为  $0.001 \sim 0.006 \text{ } \mu\text{g/L}$ <sup>[13]</sup>; Tl 在波兰自来水中的含量为  $0.0051 \sim 0.071$ <sup>[9]</sup>, Tl 在北极雪水中的含量极低,仅为  $0.3 \sim 0.9 \text{ } \mu\text{g/L}$ <sup>[14]</sup>。

然而,在金属硫化物矿化区, Tl 的含量却急剧升高。英国 Idaho 州 Kellogg Pb-Zn-Cu-Ag 矿开采区,流经尾矿的地表水中 Tl 的含量高达  $110 \text{ } \mu\text{g/L}$ <sup>[1]</sup>;加拿大新不瑞克省有色金属矿化区,流经矿区的两条河流的河水中, Tl 的含量达到  $1 \sim 80 \text{ } \mu\text{g/L}$ <sup>[15]</sup>;中国黔西南滥木厂 Hg-Tl 矿化区, Tl 在地下水中的含量高达  $13 \sim 1966 \text{ } \mu\text{g/L}$ ,在地表溪流水中的平均含量为  $1.9 \sim 8.1 \text{ } \mu\text{g/L}$ <sup>[16,17]</sup>。这可能表明,在表生环境中,含 Tl 的硫化物通过物理或化

收稿日期:2002-11-20;修回日期:2002-12-26

基金项目:国家自然科学基金面上项目(40203010);2003 年贵州省科技基金项目

第一作者简介:肖唐付(1969-),男,博士,研究员,环境地球化学。

† Magorian T R, Wood K G, Michalovic JG, *et al.* Water Pollution by Thallium and Related Metals. Calspan Project No. ND-5789-M-1. Calspan Corporation, 1974; 1-96.

学风化作用,或通过水-岩相互作用,使岩石矿物中的 Tl 得以进入地下水或地表水中。含 Tl 硫化物矿床的尾矿淋漓、酸性矿山废水的排放、金属冶炼厂和燃煤电厂的烟尘沉降等,是 Tl 进入水环境的另外一些途径。加拿大境内与煤矿和燃煤有关的水体中 Tl 的含量变化范围为 0.15~13 262  $\mu\text{g/L}$ ,其中 Tl 的高含量与煤的种类(如富含黄铁矿等)和区域地质背景有关<sup>[18]</sup>。在中国黔西南 Hg-Tl-As-Au 的矿化区,Tl 在矿化区深层地下水中的含量很高(13.4~1 102  $\mu\text{g/L}$ ),随着远离矿化区,地下水中 Tl 的含量逐渐下降,直到降至背景值( $<0.005 \mu\text{g/L}$ )<sup>[16]</sup>。这些也表明,源于矿产资源及其开发利用的毒害金属元素 Tl 在水环境中可富集到相当程度,从而形成 Tl 的环境污染问题。

可见,铊的水环境污染迄今还仅仅表现为地域性的点污染,不象砷和汞可形成大区域性危害<sup>[19]</sup>。但 Tl 一旦进入饮水水源,极易造成地域性慢性 Tl 中毒<sup>[6,16,20]</sup>。因此,研究 Tl 在水环境中的赋存状态及迁移特性,对研究水环境中 Tl 的污染状况及其防治有着积极的意义。

表 1 铊在各种水体中的含量分布

Table 1. Concentration distribution of thallium in various water bodies

水体	$w(\text{Tl}) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	文献
太平洋和大西洋海水	0.012~0.016	[8]
波罗的海海水	0.061 2	[9]
渥太华河水	0.006	[10]
莱茵河河水	0.715	[11]
奥得河河水	0.016 7	[9]
北美大湖区湖水	0.001~0.036	[6,7]
Kiekre 湖水	0.008 5	[9]
挪威中部和东南部地下水	0.001~0.250	[12]
加拿大地下水	0.006	[10]
意大利中部地下水	1.264	[13]
意大利南部溪流水	0.001~0.006	[13]
波兰波兹南自来水	0.005 1~0.071	[9]
北极雪水	0.000 3~0.000 9	[14]
加拿大新不瑞克省河水	1~80	[15]
黔西南滥木厂溪流水	0.9~8.1	[16,17]
黔西南滥木厂地下水	13~1 966	[16,17]
加拿大锌冶炼场地下水	810	[2]

## 2 铊在水环境中的形态分布特征

Tl 的电子层结构为(Xe)4f<sup>11</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>6p<sup>1</sup>,外层电子不易丢失。因此,Tl 主要以 Tl<sup>+</sup> 形式存在。Tl<sup>+</sup> 氧化成 Tl<sup>3+</sup> 的电位高达 1.28 V,因此 Tl<sup>3+</sup> 只能存在于极强的氧化环境中<sup>[21]</sup>。Tl 在自然水体中存在两种氧化状态:Tl<sup>+</sup> 和 Tl<sup>3+</sup>。Tl<sup>+</sup> 化合物同碱金属

化合物性质比较接近,水溶性比较强<sup>[3]</sup>。在 Tl 的 Eh-pH 图中,Tl<sup>+</sup> 几乎占据了所有 Eh-pH 空间<sup>[22]</sup>(图 1)。只有在极强氧化条件下,Tl 才以 Tl<sup>3+</sup> 形式存在。因此,Tl 应该被认为是一种很活泼的元素,在水体中主要以 Tl<sup>+</sup> 化合物形式迁移。Tl<sup>+</sup> 化合物一般在水体中的溶解度都很高,表明 Tl<sup>+</sup> 在多数自然水体中不易形成沉淀。

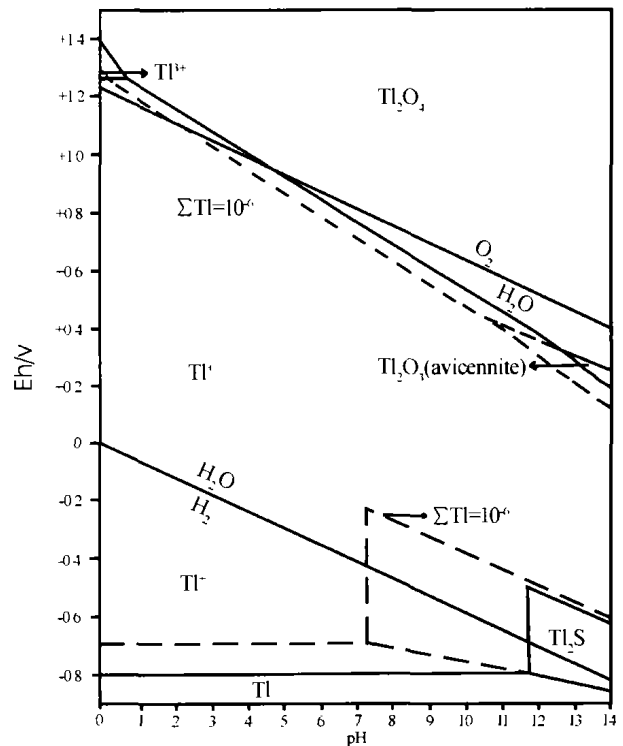


图 1 Tl-S-O 体系的 Eh-pH 图

Fig. 2. Eh-Ph diagram of the system Tl-S-O-H.

基于 Tl<sup>+</sup> 是水环境中铊的主要存在形式,Kaplan 和 Mattigod 用地球化学模型模拟了自然水体中 Tl<sup>+</sup> 的赋存形态<sup>[23]</sup>。自然水体选择地下水、河水、富营养湖水、沼泽水以及海水,其组成代表着自然界水体中各种不同的 pH 值、Tl<sup>+</sup> 的含量、溶解的有机碳、主要微量元素和配位基的含量。其模拟结果(表 2)显示,在地下水约 90% 的溶解 Tl<sup>+</sup> 以自由离子形式存在,只有少量 Tl<sup>+</sup> (<5%) 以 TlHCO<sub>3</sub> 和 Tl-SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 形式存在;而在河水中,以自由离子形式存在的 Tl<sup>+</sup> 占总溶解 Tl 的 83%,而 16% 的 Tl<sup>+</sup> 以有机络合物形式存在;在富营养湖水中,约 20% 的 Tl<sup>+</sup> 以有机络合物形式存在;在沼泽水中,有机 Tl<sup>+</sup> 的比例上升到 67%,且在一些沼泽水中,当有机质的含量很高时(如 >40 mg/L),几乎所有的 Tl<sup>+</sup> 都以有机络合物形式存在;在海水中,约 52% 的总溶解 Tl<sup>+</sup> 以自由离子形式存在,而 Tl<sup>+</sup> 的氯化物占了 36%,其余 11% 以 TlSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的形式存在。从这些模

拟结果可以看出,在自然水系中( $\text{pH}=6.5\sim 8.5$ ),  $\text{Tl}^+$  主要以自由离子形式存在(77%~90%),但在强酸性的沼泽水中,以有机络合物形式存在的  $\text{Tl}^+$  占支配地位(68%~96%)。在海水中,几乎一半以上的  $\text{Tl}^+$  以无机络合物形式存在。由此亦可推断,在以无机配位体为主的水系中,如碱性湖水或卤水环境中,  $\text{Tl}^+$  主要以无机络合物形式存在。

在深海 Fe-Mn 结核中, Tl 的含量普遍较高 [ $(30\sim 200)\times 10^{-6}$ ] 其平均值高达  $100\times 10^{-6}$  [24,25]。这亦表明,  $\text{Tl}^+$  在海水中可氧化成  $\text{Tl}^{3+}$  而富集在深海 Fe-Mn 结核中。Savenko 通过研究  $\text{Tl}^+$  和  $\text{Tl}^{3+}$

在海水中的物理化学性质认为,  $\text{Tl}^{3+}$  在海水中主要以  $\text{Tl}(\text{OH})_3^0$  形式存在 [26]。正是  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  的形成,促使了 Tl 在深海 Fe-Mn 结核中的富集。事实上,  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  的溶解度很低 ( $K=10^{-45.2}$ ), 而  $\text{Tl}^+$  的氢氧化物  $\text{TlOH}$  的溶解度却很高 ( $350\ \mu\text{g}/\text{L}$ ) [23,27], 所以  $\text{Tl}(\text{OH})_3^0$  在氧化环境下的沉淀制约了水体中的 Tl 的总溶解量,使得海水中 Tl 的含量维持在较低的水平 ( $0.012\sim 0.0175\ \mu\text{g}/\text{L}$ )。此外,  $\text{Tl}^{3+}$  还可以形成性质稳定的  $\text{TlCl}_6^{3-}$  和  $\text{TlCl}_2^-$ , 或其它性质稳定的络合物 [28,29]。

表 2  $\text{Tl}^+$  在自然水体中的赋存形态 (%) [23]

Table 2. Distribution of  $\text{Tl}^+$  species (5 of total) in the selected natural water bodies

赋存形态	地下水	河水	富营养湖水	沼泽水	海水
$\text{Tl}^+$	90.4	82.7	76.8	32.4	51.9
$\text{TlHCO}_3^0$	4.4	1.2	2.0	—	0.5
$\text{TlCO}_3^-$	—	—	—	—	0.1
$\text{TlSO}_4^-$	3.6	0.4	0.8	—	11.2
$\text{TlCl}^0$	0.1	0.1	0.1	—	30.7
$\text{Tl}(\text{Cl})_2^-$	—	—	—	—	5.4
$\text{Tl-Fulvate}^0$	1.4	15.6	20.3	67.6	0.2

注:自然水体中的  $\text{TlOH}$ 、 $\text{TlF}$ 、 $\text{TlHCO}_3$ 、 $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{TlHPO}_4^-$  和  $\text{TlPO}_4^{2-}$  的含量忽略未计。

热力学计算表明  $\text{Tl}^+$  是水体中 Tl 的主要存在形式,但这是基于这样的一个假设: Tl 在水溶液中已达到地球化学平衡状态。然而,热力学计算结果还尚未完全得到实验的广泛证实 [7,29]。在天然水体中, Tl 的地球化学平衡体系有时实际上尚未形成。因此,基于热力学的理论数据计算的结果并不总是符合实际情况。相反,  $\text{Tl}^{3+}$  形成的某些络合物也可使  $\text{Tl}^{3+}$  在水体中占有较大的比例 [7,29]。在自然水体中,通常存在多种配位体与  $\text{Tl}^{3+}$  结合形成稳定性很强的络合物,如  $\text{Tl}(\text{OH})_3$ ,  $\text{TlCl}_3$ ,  $\text{TlCl}_6^{3-}$  等 [7]。这样,就极有可能打乱 Tl 的水化学平衡体系,从而出现一些与 Tl 的热力学计算结果相偏差的结果。Lin 和 Nriagu 研究了北美五大湖湖水中  $\text{Tl}^+$  和  $\text{Tl}^{3+}$  的组成,发现  $\text{Tl}^{3+}$  是湖水中 Tl 的主要存在形态,占总溶解 Tl 的  $68\pm 6\%$  [7]。他们认为这可能是由于大湖区湖水还远未达到 Tl 的化学平衡状态,铊的水解偏离了热力学理论上的期待。造成这一偏差的原因可能是湖水中存在多种络合物配位体、悬浮颗粒和胶体物质 [7]。海水中  $\text{Tl}^{3+}$  的含量也可能达到很高的水平。Batley and Florence 的研究早就发

现太平洋海水中的 Tl 主要以  $\text{Tl}^{3+}$  形式存在,占 Tl 总含量的 80%; 而  $\text{Tl}^+$  只占了 20% [30]。这也可能是海水中存在的多种络合物配位体或胶体物质影响的结果。

在水环境中, Tl 还可以随颗粒物向水底沉降,并在沉积物中积淀下来,并被吸附到水体胶体或水系沉积物中。水体胶体和沉积物通常由细粒粘土矿物和 Fe-Mn 等氢氧化物组成,经酶化淋溶 (Enzyme leaching) 可提取吸附在 Fe-Mn 等氢氧化物表面上的  $\text{Tl}^{3+}$  [31]。用此方法,测得流经黔西南滥木厂 Hg-Tl 矿化区的溪流沉积物中铊的含量为  $(7.6\sim 51)\times 10^{-6}$ , 平均值为  $25\times 10^{-6}$  [32]。可见,覆盖在水系沉积物矿物颗粒表面的 Fe-Mn 氢氧化物是 Tl 的重要吸附剂; 沉积物中的 Tl 在新的水动力学条件下,又可以被释放出来进入水体中。然而,国际上对 Tl 在沉积物中的赋存形态及其转化机制尚未开展系统研究。

虽然 Tl 可吸附在 Fe-Mn 等氢氧化物表面,但支配 Tl 吸附的主要机制仍是离子交换反应 [23]。但由于离子交换反应是一个双向可逆反应,被吸附的 Tl 离子在一定的物理化学条件下亦会通过解吸反

应又释放回水体中。因此,  $Tl^+$  易随地下水或地表水的流动可以迁移到更远的距离。这亦表明 Tl 是一个很活泼的元素。虽然在较强的氧化环境中,  $Tl^+$  能够氧化成  $Tl^{3+}$  形成  $Tl(OH)_3$  的沉淀, 但由于  $Tl^{3+}$  还原成  $Tl^+$  的电位很低 ( $Tl^{3+} + 2e \rightarrow Tl^+$ ,  $E = -1.28v$ ,  $\lg K = 43.3$ ),  $Tl^{3+}$  在水环境中容易被还原成  $Tl^+$ , 从而又增加了水体中  $Tl^+$  的活动性<sup>[21]</sup>。

### 3 铊在水体中的环境影响

Tl 进入水环境后, 参与地下水和地表水的循环, 并通过饮用水、农业灌溉和农作物吸收进入食物链, 从而对人体健康造成危害。

饮用水中 Tl 的危害自 20 世纪 90 年代以来已开始引起越来越多的重视。美国环保局 (USEPA) 已在 1993 年制订了饮水中铊的最高允许值 MCL (Maximum Contaminant Level) 为  $2 \mu\text{g/L}$ , 最安全阈值 MCLG (Maximum Contaminant Level Goals) 为  $0.5 \mu\text{g/L}$ 。USEPA 认为, 若饮用水中 Tl 的含量不超过 MCLG 值  $0.5 \mu\text{g/L}$ , 将不会引起任何不良健康问题, 这是一个非强制性的指标。USEPA 的强制性标准是  $MCL = 2 \mu\text{g/L}$ , 这是因为 USEPA 认为, 在现有的饮用水净化设施和技术条件下, 饮用水净化系统普遍有能力去除饮用水中 Tl 危害的最低含量为  $2 \mu\text{g/L}$ 。并且, USEPA 还认为, 若饮用水中 Tl 的含量超过  $2 \mu\text{g/L}$ , 短期内会产生消化系统紊乱和神经损害, 长期内会改变血液和细胞液的组成, 损害肝脏和肾脏、肠道和生殖组织, 并导致头发脱落。

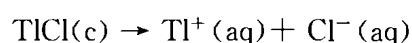
相对于 USEPA 制订的 MCL 和 MCLG 标准, 俄罗斯制订的饮水中 Tl 的安全饮用标准要严格得多, 仅为  $0.1 \mu\text{g/L}$ <sup>[33]</sup>。但世界卫生组织 (WHO) 和大多数国家 (包括中国), 迄今还尚未颁布安全饮用水 Tl 的安全标准。鉴于 Tl 的毒性及可能产生的严重污染, WHO 未来制订的 Tl 的饮用水安全标准范围估计为  $1 \sim 3 \mu\text{g/L}$ 。

由于  $Tl^+$  与  $K^+$  的离子半径很接近,  $Tl^+$  在人体的酶化反应过程中可以置换  $K^+$ , 并与酶产生很强的亲和力 (10 倍于  $K$ )<sup>[34]</sup>。Tl 的这种强的亲和力可导致 Tl 在细胞内聚集, 并破坏细胞的渗透调节和自由能的产生, 从而诱发 Tl 的毒害效应。基于这一特性,  $Tl^+$  可能比  $Tl^{3+}$  对人体产生更强的毒性。事实上,  $Tl^{3+}$  在人体内并不稳定, 易还原成性质更稳定的  $Tl^+$ , 使得更多的  $Tl^+$  去置换细胞中的  $K^+$ 。

### 4 水环境中铊危害的防治

饮用水中 Tl 危害的防治方法尚不多见。美国 EPA 推荐了两种防治方法: 活性铝净化法 (activated alumina) 和离子交换法 (ion exchange)。活性铝由粒状氧化铝组成。让含 Tl 的饮用水通过一个装满活性铝的盒箱, 活性铝吸附 Tl 等金属污染物, 而让“新鲜”的饮用水进入供水系统供水。装载活性铝的盒箱要定期更换, 以保证持续的良好的净化效果。离子交换吸附法主要用来去除饮用水中的矿物质 (如 Ca、Mg) 以降低饮用水的硬度。但它也可有效去除 Fe、Mn、Tl 及其它重金属。把饮用水抽到一个净水池中, 加入离子交换树脂, 树脂表面的 Na 会有效置换饮用水中的金属离子 (包括 Tl), 从而降低饮用水中的 Tl 含量。关于这两种净化方法对饮用水中 Tl 的净化效果, 目前尚无具体报道。但如果饮用水中 Tl 的含量不是很高时 (如  $< 10 \mu\text{g/L}$ ), 用活性铝和离子交换吸附法处理后的饮用水, 是应该能使 Tl 的含量降低到  $2 \mu\text{g/L}$  的饮用标准。

常用作处理含 As、Pb、Zn 等废水的石灰软化法并不适用于饮用水中 Tl 的净化处理, 因为饮用水中 Tl 主要以  $Tl^+$  形式存在, 而只有  $Tl^{3+}$  才能与石灰产生沉淀<sup>[23]</sup>。由于  $TlCl$  的溶解度只有  $2.99 \text{ g/L}$ , 在水体中相对不易溶解<sup>[3]</sup>。因此, 向饮用水中加入一些氯化物, 可以使  $Tl^+$  形成溶解度很低的  $TlCl$ , 以达到去除饮水中  $Tl^+$  的目的<sup>[35]</sup>。选择常见的氯化钠 (NaCl) 作为添加剂, 既简便又经济。利用  $TlCl$  的溶解平衡的热力学数据可以计算其溶解常数  $K_s$ 。



$$\Delta G_{298}^{\circ}(r) = +41.39 = -RT \ln K_s, \text{ 即 } K_s = [Tl^+][Cl^-] = 10^{-7.26}$$

可见,  $TlCl$  在水中的溶解平衡能力很弱。假设饮水中  $Tl^+ = 10^{-7} \text{ M}$  ( $20 \mu\text{g/L}$ ), 且不考虑水中  $Cl^-$  与其它化学物质参与反应 (以下讨论同), 则只需加入  $Cl^-$ , 使得  $Cl^- > 10^{-0.26} \text{ M}$  ( $19.78 \text{ g/L}$ ), 即可使水中的  $Tl^+$  形成  $TlCl$  沉降而得到去除。NaCl 的溶解常数  $K_{sNaCl} = [Na^+][Cl^-] = 10^{+1.58}$ , 在 NaCl 的饱和溶液中,  $[Na^+] = [Cl^-] = 10^{+0.79} \text{ M}$ , 这与 NaCl 饱和溶液中  $Na^+$  和  $Cl^-$  的经验值  $10^{+0.81} \text{ M}$  十分吻合。可见, NaCl 饱和溶液形成的  $Cl^-$  ( $10^{+0.81} \text{ M}$ ) 远大于需要沉淀的  $10^{-0.26} \text{ M}$ , 足以使饮水中的  $Tl^+$  形成  $TlCl$  沉淀。根据  $K_s = [Tl^+][Cl^-] = 10^{-7.26}$ , 还

可以推断饮用水中  $Tl^+$  含量越高,需要的  $Cl^-$  越少。假设  $NaCl$  饱和溶液中的  $Cl^-$  ( $10^{-1.79} M$ ) 刚好用来完全沉淀饮用水中的  $Tl^+$ , 则  $Tl^+$  的含量只有  $10^{-6.83} M$  ( $2 \mu g/L$ ), 刚好是美国环保局颁布的 MCL 值 ( $2 \mu g/L$ )。

以上讨论仅是基于热力学理论上的可能, 实际的去除效果还要经过实验室实验结果的论证。但使用  $NaCl$  去除饮用水中的  $Tl^+$  应是一种简便经济的实用方法, 并且应该可以使饮水中的  $Tl$  降低到  $2 \mu g/L$  的饮用标准(美国标准)。由于随着温度的升高,  $Tl^+$  的活动性增高, 有利于  $Tl^+$  在水中迁移<sup>[33]</sup>, 所以去除水中  $Tl^+$  应在室温下进行。此外, 向饮用水中加入  $NaCl$  可能会使饮水中和地下水中的盐度增加, 但如果水体中的  $Tl^+$  污染十分严重, 加入  $NaCl$  以降低水体中  $Tl^+$  的含量亦不失为一种务实的“权宜之计”。

## 5 结论

$Tl$  是一个典型的毒害金属元素, 在自然水体中的背景值并不高, 但在硫化物矿化区和工业污染区,

$Tl$  的自然排放和人为的污染量可急剧上升, 形成较严重的地域性  $Tl$  污染。 $Tl$  在自然水体中存在两种氧化状态:  $Tl^+$  和  $Tl^{3+}$ , 但  $Tl^+$  往往是主要存在形式, 易随地下水或地表水的流动而迁移到更远的距离。 $Tl^+$  常以自由离子形式和无机(有机)络合物形式存在。但在较强的氧化环境中,  $Tl^+$  能够氧化成  $Tl^{3+}$  形成  $Tl(OH)_3$  的沉淀, 可以制约水环境中  $Tl$  的含量水平。在一些天然水体中, 由于存在多种络合物配位体、悬浮颗粒和胶体物质,  $Tl$  的地球化学平衡体系可能尚未完全形成,  $Tl^{3+}$  形成的某些络合物也可使  $Tl^{3+}$  在水体中占有较大的比例。

水体中的  $Tl$  通过饮用水或水生物体进入食物链, 参与人体的新陈代谢。 $Tl^+$  在人体的酶化反应过程中可以置换  $K^+$ , 并与酶产生很强的亲和力, 从而诱发  $Tl$  的毒害效应。活性铝净化法和离子交换法可以用来去除饮水中的  $Tl$ 。由于  $TlCl$  的低溶解度,  $NaCl$  溶液亦可以用来有效去除水体中的  $Tl^+$ 。基于  $Tl$  的毒害性, 与水环境相关的  $Tl$  的环境问题研究应该引起重视。

## 参 考 文 献

- [1] Zitko V. Toxicity and pollution potential of thallium[J]. *The Science of the Total Environment*, 1975, 4: 185~192.
- [2] Schoer J. Thallium[A]. In: Hutzinger O. The Handbook of Environmental Geochemistry[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1984, 3: 143~214.
- [3] Smith L C, Carson B L. Trace Metals in the Environment. Volume 1—Thallium[M]. Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc., 1977: 1~307.
- [4] Taylor S R, McLennan S M. The continental crust; its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publishing, 1985.
- [5] United States Environmental Protection Agency (USEPA). National Primary Drinking Water Regulations[EB/OL]. <http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/c-ioc/thallium.html>, 2003.
- [6] Cheam V, Desrosiers R, Sekerka I, et al. Dissolved and total thallium in Great Lakes waters[J]. *Journal of Great Lakes Research*, 1995, 21: 384~394.
- [7] Lin T S, Nriagu J O. Thallium speciation in the Great Lake[J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33: 3394~3397.
- [8] Flegel A R, Patterson C C. Thallium concentration in sea water[J]. *Marine Chemistry*, 1985, 15: 327~331.
- [9] Lukaszewski Z, Zembruski W, Piela A. Direct determination of ultratrace of thallium in water by flow-injection-differential-pulse anodic stripping voltammetry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 318: 159~165.
- [10] Hall G E M, Pelchat J C. Performance of inductively coupled plasma mass spectrometric methods used in the determination of trace elements in surface waters in hydrogeological surveys[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 9: 779~786.
- [11] Cleven R, Fikkert L. Potentionmetric stripping analysis of thallium in natural waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 289: 215~221.

- [12] Banks D, Reimann C, Royset O. *et al.* Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters[J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10; 1~16.
- [13] Dall'Aglio M, Fornaseri M, Brondi M. New data on thallium in rocks and natural waters from Central and Southern Italy: insights into application[J]. *Mineralogy and Petrology*, 1994, 37; 103~112.
- [14] Cheam V, Lawson G, Lechner J. *et al.* Thallium and cadmium in recent snow and firn layers in the Canadian Arctic by atomic fluorescence and adsorption spectrometries[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 355; 332~335.
- [15] Zitko V, Carson W V, Carson W G. Thallium occurrence in the environment and toxicity to fish[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicity*, 1975, 13; 23~30.
- [16] Xiao T, Boyle D, Guha J. *et al.* Groundwater related thallium transfer processes and impacts on ecosystem, southwest Guizhou Province, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(5); 675~691.
- [17] 肖唐付, 洪业汤, 郑宝山, 等. 黔西南 Au-As-Hg-Tl 矿化区毒害金属元素的水地球化学[J]. *地球化学*, 2000, 29; 571~577.
- [18] Cheam V, Garbal G, Lechner J. *et al.* Local impacts of coal mines and power plants across Canada; I. Thallium in waters and sediments[J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 2000, 35; 581~607.
- [19] Jacobson G. Arsenic poisoning from groundwater in Bengal; The worst hydrogeological problem in the world[J]. *Co-geoenvironmental Newsletter*, 1998, 3; 9~10.
- [20] Zhou D X, Liu D N. Chronic thallium poisoning in a rural area of Guizhou Province, China[J]. *Journal of Environmental Health*, 1985, 48; 14~18.
- [21] Downs A J. Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium[M]. New York; Blackie Academic & Professional, 1993; 1~526.
- [22] Vink B W. The behavior of thallium in the (sub) surface in terms of Eh and pH[J]. *Chemical Geology*, 1993, 19; 119~123.
- [23] Kaplan D I, Mattigod S V. Aqueous geochemistry of thallium[A]. In: Nriagu J O. Thallium in the Environment[M]. New York; John Wiley & Sons, Inc., 1998; 15~29.
- [24] Ahrens L H, Willis J P, Oosthuizen C O. Further observations on the composition of manganese nodules with particular reference to some of the rarer elements[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1967, 31; 2 169~2 180.
- [25] Iskowitz J M, Lee J J H, Zeitlin H. Determination of thallium in deep-sea ferromanganese nodules[J]. *Marine Mining*, 1982, 3; 285~295.
- [26] Savenko V S. Physicochemical state of thallium(I) and thallium(III) in seawater[J]. *Geochemistry International*, 2001, 39; 88~91.
- [27] Lin T S, Nriagu J O. Speciation of thallium in natural waters[A]. In: Nriagu J O. Thallium in the Environment[M]. New York; John Wiley & Sons, Inc., 1998; 15~29.
- [28] Blix J, Glaser J, Mink J. *et al.* Structure of thallium (III) chloride, bromide and cyanide complexes in aqueous solution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117; 5 089~5 104.
- [29] Nordstrom D K. Trace metal speciation in natural waters; computational vs analytical[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 1996, 90; 257~267.
- [30] Batley G E, Florence T M. Determination of thallium in natural waters by anodic stripping voltametry[J]. *Electroanalytical Chemistry and Interface Electrochemistry*, 1975, 61; 205~211.
- [31] Bajc A F. A comparative analysis of enzyme leach and mobile metal ion selective extractions; case studies from glaciated terrain, northern Ontario[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, 61; 113~148.
- [32] Frengstad B, Skrede A K M, Banks D. *et al.* The chemistry of Norwegian groundwaters; III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analyzed by ICP-MS techniques[J]. *The Science of the Total Environment*, 2000, 246; 21~40.
- [33] Xiao T. Environmental impact of thallium related to the mercury-thallium-gold mineralization in southwest Guizhou Province, China[D]. Ph. D. thesis, University of Quebec at Chicoutimi, Canada, 2001, 250pp. (<http://www.lib.umi.com/dissertations/fullcit/NQ65214>)
- [34] Britten J S, Blank M. Thallium activation of the (Na<sup>+</sup> - K<sup>+</sup>)-activated ATPase of rabbit kidney[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (Enzymology)*, 1968, 159; 160~166.
- [35] Vink B W. Thallium in the (sub) surface environment; its mobility in terms of Eh and pH[A]. In: Nriagu J O. Thallium in the Environment[M]. New York; John Wiley & Sons, Inc., 1998; 45~58.

## HYDROGEOCHEMISTRY OF THALLIUM AND ITS ENVIRONMENTAL IMPACTS

XIAO Tang-fu, CHEN Jing-an, YANG Xiu-qun

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

### Abstract

Thallium is a typical toxic metal, and is more toxic to mammals than mercury, cadmium, lead, copper or zinc. Thallium exists in two oxidation states,  $Tl^+$  and  $Tl^{3+}$ , but  $Tl^+$  is generally the dominant species in aqueous environment.  $Tl^+$  may move readily with groundwater or surface water and migrate to a further distance. Under strongly oxidizing conditions,  $Tl^+$  may be oxidized into  $Tl^{3+}$ , forming the  $Tl(OH)_3$  precipitates. This precipitating process may control the concentrations of total dissolved Tl in waters. When Tl enters human body through drinking water,  $Tl^+$  can substantially substitute for  $K^+$  in body cells and may give a strong affinity to the cell enzyme, so as to trigger the toxicity of thallium. Thallium in drinking water can be eliminated or alleviated by the activated alumina, the ion exchange resins, and the solution of sodium chloride. Due to the high toxicity of thallium, the study of thallium hazard issues related to the aqueous environment should not be neglected.

**Key words:** thallium; hydrogeochemistry; environmental impact; thallium treatment