

重金属铊污染及防治对策研究进展

刘敬勇^{1,3,4}, 常向阳^{1,2*}, 涂湘林¹

(1 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006;

3 中国科学院研究生院, 北京 100049; 4 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 铊(Tl)是典型的剧毒重金属元素,在自然环境介质中含量很低。随着含Tl矿床、煤、石油等资源的开发利用,区域性Tl污染和中毒事件时有发生,对公众健康已经构成了严重威胁。本文就Tl污染来源、Tl的分布和运移、Tl对生态环境的危害、水土Tl污染防治等研究的进展进行了介绍,并初步提出了环境Tl污染研究方向。

关键词: 铊污染; 分布; 运移; 防治对策

中图分类号: X50

铊(Tl)是一种典型的分散元素,被广泛应用于如国防、航天、电子、通讯、卫生等重要领域,已经成为高新技术必须支撑材料的重要组成部分^[1],其需求量也是与日俱增。目前世界上已经报道了56种铊矿物,其中发现最多铊矿物的国家是前南斯拉夫、瑞士、美国、法国和中国^[2]。世界每年生产使用的Tl不到15 t,而每年由工业所排放的Tl大约有2000~5000 t^[3]。我国Tl资源丰富,并且是唯一发现Tl独立成矿的国家,随着含Tl矿产资源的开发利用,也带来了诸如土壤Tl污染^[4-8]、水体Tl污染^[9-11]、人畜慢性Tl中毒^[4, 11-12]等一系列环境污染问题。

近年来矿山环境污染问题引起了广泛的关注^[13-15]。在国际第3、4届环境地球化学讨论会上,矿山环境污染问题成为大会讨论的焦点^[16-17];在国内第5、6次全国环境地球化学学术会议上,明确提出了矿山开发引起的多种重金属污染问题^[18-19]。但是与会者对重金属如Hg、Cd、Ni、As、Pb、Cr、Zn在矿区引起的活化、迁移和再分配十分关注^[20-22],而对Tl在环境中污染来源、迁移途径研究甚少,对Tl在环境中的污染机理尚不清楚。

Tl的丰度很低(0.75 mg/kg),相对而言,Tl造成的环境污染问题没有像As、Cd、Pb、Hg等元素普遍,目前Tl尚未纳入各级环保部门的监测范围,尤其在我国的土壤、水等研究中常常被排斥在研究对象之外,而Tl对哺乳动物的毒性远大于Hg、Pb、As等,人的致死量仅为10~15 mg/kg^[23]。含Tl资源在利用过程中

会向环境排放大量的Tl,并通过大气、水体或食物链直接或间接地威胁着人类的健康。因此研究Tl的污染来源、Tl含量分布、运移特征、化学形态转化、积累的生物效应及其污染修复等具有重要的科学意义。

1 铊污染来源

环境介质中的Tl一部分来源于成土母质,另一部分来源于人类活动的输入,其中人为排放是Tl的主要污染来源。土壤中成土母质是Tl的重要来源,是决定土壤中Tl含量与分布的重要原因之一,如我国土壤Tl的背景值就表现出区域性差异^[24]。人类活动,如含Tl矿山的开发利用都会向环境中排放大量的Tl^[4, 25],我国已经发现的铊矿床有云南南华及贵州滥木厂含Tl矿床、广东云浮硫铁矿、凡口铅锌矿、云南兰坪含Tl铜锌矿、广西益兰含Tl汞矿、贵州戈塘含Tl铋金矿、四川东北寨含Tl金砷矿、安徽城门山含Tl铅矿床等^[4],如云南兰坪含Tl铜锌矿5年来(1987—1992年)共排放Tl大约有193 t^[26];广东云浮硫铁矿年产量为300~400万t,以该黄铁矿石为原料的硫酸厂几乎遍布全国,以平均含Tl量为5 ug/g计算,进入环境的Tl将达15~20 t^[27]。

目前已发现Tl的独立矿物有40余种,绝大多数是Al的硫化物和硫盐矿物^[28],Al的原生硫化物矿床在开采过程中,废弃的硫化矿物、尾矿等在外界条件下经过长期的氧化、风化、分解以及水-酸-气-矿物综合反应导致产生大量的酸性废水,Tl在酸性条件下活

①基金项目:广东省科技计划项目(2004B33301021)、广东省科技厅重大专项子项(2004A30308002-4)和广州市属高校科技计划重点项目(2034)资助。

* 通讯作者(xychang@gig.ac.cn)

作者简介:刘敬勇(1979—),男,河南南阳人,硕士研究生,主要从事环境地球化学研究。E-mail:www53991@sohu.com

化并随废水一起在地表迁移；矿石在冶炼过程中尘埃污染及其沉降也是 Tl 污染的一个来源。大多数煤中 Tl 的含量为 0.01~2 mg/kg，但在个别高硫煤中 Tl 却有很高的含量，我国滥木厂地区的煤层中 Tl 含量高达 12~46 mg/kg^[7]，塔吉克斯坦侏罗纪时期的煤炭中 Tl 含量为 10~100 mg/kg^[29]，我国地域上 Tl 的含量差异就可能与煤的开采利用有关^[24]；另外地热系的陆续开发利用也会向环境排放大量的 Tl^[30]。Tl 在现代工业、农业、医药等领域有着广泛的用途，是一种重要的稀有金属资源，随着 Tl 需求量的日益增加，含 Tl 资源开发活动的深度和广度不断拓展，环境 Tl 污染愈来愈严重。由于 Tl 的环境循环和毒性富集时间较长（20~30 年），Tl 环境恶化引起的生态效应和毒理效应有明显的滞后作用，因此 Tl 环境污染应引起高度重视。

2 铊在环境中的分布及扩散

2.1 矿石中 Tl 的分布和运移

关于含 Tl 矿床矿石（岩石）中 Tl 的分布及赋存相态已有深入的研究^[26-27, 31-34]。Tl 在地壳中的含量很低（0.75 mg/kg），主要在低温 Tl、Pb、As、Sb、Hg 等及多金属、煤等矿床内富集，如亚洲超大型云南金顶含 Tl 铅锌矿含 Tl 就高达 16~139 mg/kg^[27]。由于 Tl 的亲石性，Tl 主要富集于酸性岩浆和碱性岩浆内，特别是富于碱性岩浆内；在岩浆分异作用晚期，当 F、Cl、H₂O 大量集中时，Tl 就更为富集，表现在与萤石等伴生的黑云母和白云母内 Tl 的含量增多^[26, 31]。作为亲硫性元素，Tl 主要以微量元素进入方铅矿、黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、硫酸盐类矿物中，在低温热液硫化物矿床中有明显的富集，甚至可以独立成矿，如在贵州滥木厂含 Tl 硫化物矿物中 Tl 含量高达 100~3500 mg/kg，平均值为 4400 mg/kg^[7]。Tl 在内生不同的成岩成矿过程中，含量也有不同的变化（表 1）^[26]。我国卡林型金矿床中，Tl 也有一定程度的富集，但总体上含量不高^[35]。

表 1 Tl 成岩成矿过程中含量变化总趋势

Table 1 Variation of thallium during diagenesis and mineralization

类别	Tl 的变化规律
内生成岩	Tl 亲石性明显，趋于在含 Rb、K、Cs、Na、Ca 等硅酸盐矿物中
内生成矿	Tl 亲硫性明显，明显在 Pb、Zn、Hg、Sb、As、Bi 等硫化物矿物中富集
成岩成矿时期	早期到晚期 Tl 含量增加
成矿成岩温度	高温到低温 Tl 含量增加
岩浆岩类型	超基性岩<基性岩<中性岩<酸性岩<硷性岩，Tl 含量依次增加
沉积岩类型	煤岩<硅质岩<砂岩<黏土岩<页岩<白云岩<灰岩，Tl 含量依次增加
硫化物矿石	锑矿石<金矿石<砷矿石<汞矿石，Tl 含量依次增加
硫化物矿物	黄铜矿<闪锌矿<磁黄铁矿<黄铁矿<白铁矿<辉锑矿<方铅矿<辰砂<雄黄<硫盐矿物<铊矿物，Tl 含量依次增加

含 Tl 矿床中 Tl 的赋存相态主要为同价类质同像、异价类质同像、部分呈胶体吸附状态^[36]。Tl⁺ 和 K⁺ 的地球化学行为非常相似，Tl⁺ 可以类质同像方式替代矿物晶格中的 K⁺，这与它们同为单价离子，且具有相似的离子半径有关（Tl⁺ = 0.140 nm；K⁺ = 0.165 nm）^[37]。Tl 的类质同像置换、胶体吸附作用过程和富集规律，主要受内在的晶体化学特点（极化性质、离子半径、电价、配位数等）与外在的环境介质条件（pH 值、温度、压力、氧化还原电位等）所控制。在内外因相互作用下，Tl 可以富集在不同类型、不同成矿阶段、不同种类的矿物内，形成 Tl 在整个岩浆作用和风化沉积作用过程中的分异作用^[38]。

矿石中的 Tl 在表生环境中有很强的迁移活动性^[39]，目前关于此方面的研究集中在含 Tl 矿石、废渣在

不同介质条件（pH、淋滤时间、不同种酸等）下的模拟试验^[40-41]，对于自然条件下矿石中 Tl 的迁移释放机理研究甚少。研究表明表生条件下 Tl 是一种强淋滤元素，其释放速率与淋滤液的 pH、流体的盐度有密切的关系^[42]。正因为如此，我国含 Tl 比较高的矿床在多年的开采利用过程中，Tl 已经高度富集（表 2），并且在一些矿区出现 Tl 中毒事件和流域性 Tl 污染^[43]。特别值得注意的是含 Tl 矿石在焙烧的过程中，Tl 在飞灰中含量明显高于炉底渣（富集 10%~40%）^[44]，说明了含 Tl 矿产资源在利用过程中可以通过大气向环境扩散，并可能造成严重的二次污染。目前我国仅对一些含 Tl 较高的矿区表生环境中的 Tl 进行了环境生态调查，而对于冶炼厂区操作工人、附近居民的健康问题还没有涉及。

表 2 中国含 Tl 矿床矿区 Tl 含量^[45] (mg/kg)

Table 2 Tl contents in typical Tl-deposits and minings of China

滥木厂汞铊矿床 ^[43]		南华砷铊矿床 ^[43]		云浮硫铁矿 ^[45]	
铊矿石 (3)	720 ~ 3800	铊矿石 (3)	964 ~ 1900	铊矿石 (17)	10.0 ~ 56.4
矿化岩 (2)	35.8 ~ 45	矿化岩 (3)	21.4 ~ 36.1	尾砂矿 (3)	49.7 ~ 51.6
矿化土壤 (6)	17.5 ~ 55.2	矿化土壤 (5)	0.1 ~ 3.6	土壤 (7)	4.99 ~ 15.36
废矿渣(3)	86.3 ~ 243	废矿渣 (5)	29.7 ~ 450	炉渣	21.7 ~ 45.4

注: 括号里的数字代表样品数量; 数据来源文献[8]。

2.2 土壤中 Tl 的分布和运移

在世界范围内, 自然背景土壤中 Tl 的含量为 0.01 ~ 3.0 mg/kg, 一般不超过 1.0 mg/kg^[46], 我国土壤中 Tl 的背景值范围为 0.29 ~ 1.17 mg/kg^[24]。自然背景土壤中 Tl 的含量与原始风化母岩中 Tl 的含量有关 (表 3)^[47], 与土壤 pH、粒度、腐殖质没有明显的关系^[48]; Tl 在高温条件下容易挥发, 因此 Tl 在冶炼厂、水泥厂的冶炼及煤、原油的燃烧过程中可通过大气向

周围环境扩散并沉降, 造成大气、水体、土壤 Tl 污染^[49-50]。随着工业化以及一系列富含 Tl 矿床的开发利用, Tl 已经成为土壤潜在的污染元素, 如我国黔西南地区由于含 Tl 矿石、废渣在表生环境作用下活化迁移使土壤中 Tl 的含量异常偏高, 采矿区土壤高达 40 ~ 124 mg/kg^[6]。我国含 Tl 矿区表层土壤中的 Tl 含量分布已有系统的调查, 而对于含 Tl 比较高的冶炼厂周围耕地等土壤中 Tl 的分布还没有相关的研究。

表 3 不同母岩风化的土壤中 Tl 含量 (mg/kg)

Table 3 Tl contents in soils from different parent rocks

母岩	岩浆岩	沉积岩	碎屑岩	石灰岩	复合岩	冲积岩	变质岩
土壤中 Tl 含量	0.32 ~ 1.69	0.32 ~ 1.69	0.04 ~ 0.88	0.11 ~ 21.56	0.05 ~ 0.52	0.35 ~ 0.73	0.26 ~ 1.0

Tl 在土壤中运移的影响因素及其 Tl 的迁移活动性是土壤 Tl 污染研究的重点。土壤中 Tl 的迁移扩散受到土壤 pH 值、有机质、机械组成 (粒度)、阳离子代换量 (CEC) 等性质的制约, 如 Tl 在土壤中的分布与有机质含量有明显的正相关性, 而与土壤中的黏土含量呈负相关性, 并且通常表层土壤中 Tl 含量较高, 深层土壤与土壤下伏的基岩中含 Tl 量低^[50-51]。目前对于 Tl 在土壤中迁移的影响因素还只停留在数理统计的相关性分析, 而真正的迁移机理及其影响因素还有待于深入研究。

土壤中 Tl 的存在形态主要有水溶态、硫化物结合态、有机质结合态和残渣态^[50]。水溶态的 Tl 指土壤溶液中以 Tl^+ 、 Tl^{3+} 和以 $[TlCl_4]^-$ 等卤素配合物及以 SO_4^{2-} 、 AsO_2^- 的配合物形式存在的 Tl^[52-54], 还有与可溶性有机物配合的 Tl。水溶态的 Tl 可以被植物直接吸收并且很容易被淋滤进入土壤深层或随淋滤溶液迁移。硫化物结合的 Tl 也不稳定, 在氧化条件下很容易分解并释放出来, 在表生土壤中可以迁移。残渣态的 Tl 主要是镶嵌在 SiO_4 四面体层晶格中以硅酸盐结合的 Tl, 通常不易迁移。但在适宜的条件下 (温度、pH、Eh), 非水溶态的 Tl 也可以活化并向深层土

壤迁移^[42]。土壤中不同来源的 Tl 存在相态不同^[5], 并且 Tl 的累积速率与其存在形态密切相关^[50], 其中以硅酸盐态累积速率最大, 而水溶态存在的 Tl 含量比较高, 其累积速率比较小, 甚至出现负累积。土壤的淋滤试验表明碱性条件下土壤对 Tl 的吸持力加强^[55], 因此在 Tl 污染土壤中加入某些碱性物质可降低 Tl 的活化迁移能力, 从而在一定程度上有效控制 Tl 的进一步扩散。

2.3 水体中 Tl 的分布和运移

自然界中 Tl 广泛分布于各种水体中, 但其含量普遍很低^[56-59], 而 Tl 在矿坑废水和冶炼工业排放废水中高度聚集, 矿区河流湖泊、地下水中 Tl 的含量具有异常高的值^[43-45] (表 4)。区域性 Tl 污染水体中 Tl 的分布和来源已有研究^[4, 6-7, 9, 60], 目前水体中 Tl 的含量分布、存在价态、迁移方式及对水生生物的危害是研究的重点。黔西南地区地下水及溪流水中 Tl 含量高的原因主要是在表生环境中, 含 Tl 的硫化物通过物理、化学风化作用、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; 金属冶炼厂和燃煤电厂的烟尘沉降, 是 Tl 进入水体环境中的另一个途径^[60]。

Tl 在水体中主要以 Tl^+ , Tl^{3+} 存在。Tl 在 Eh-pH 图中, Tl^+ 几乎占据了所有的 Eh-pH 空间, 只有在极强的氧化条件下 Tl^{3+} 才存在, 因此水体中 Tl^+ 是 Tl 的主要迁移方式^[61]。通过对自然水体的地球化学模拟表明 Tl^+ 是水体主要的赋存形式^[10], 其中海水、河水、地

表水中 Tl^+ 占溶解 Tl 的 68% ~ 96%, 而在有机质含量高的水体中 Tl^{3+} 占溶解 Tl 的 53% ~ 61%。Tl 在水体中的赋存相态的控制因素很多, 水体中配位体的类型 (如 SO_4^{2-} 、 AsO_4^{3-} 、 Cl^-) 和数量及溶液的温度都会影响到 Tl 的迁移和活性。

表4 自然水体及典型矿区水体中 Tl 的含量 ($\mu\text{g/L}$)

Table 4 Tl concentrations in natural water bodies and water bodies in typical mining areas

自然水体		滥木厂汞铊矿区		南华砷铊矿区		云浮硫铊矿区	
海水	0.012 ~ 0.0612	泉水 (2)	0.36 ~ 0.61	泉水 (2)	0.078 ~ 0.437	矿区泉水	0.35 ~ 7.86
河水	0.006 ~ 0.715	井水 (3)	0.57 ~ 1.66	矿坑水 (3)	2.91 ~ 16.5	选矿水	4.82
湖水	0.001 ~ 0.0036	矿坑水 (2)	26.63 ~ 26.89			解析水	55.2
地下水	0.001 ~ 1.264	溪水 (2)	1.01 ~ 1.08			排放水	9.3 ~ 21.6
溪流水	0.001 ~ 0.006						

注: 括号内数据代表样品数量。

另外吸附在固体矿物相上的 Tl 是水体中一种主要的存在形式。Lin 和 Nriagu^[62] 研究认为 Tl^+ 在铁氧化物表面发生的吸附反应如下: $\equiv S-OH$ (铁氧化物表面) + $Tl^+ \rightarrow \equiv S-O Tl + H^+$, 在溶液 pH 3.0 时开始吸附, 在 pH 6.5 时完全吸附; Tl^{3+} 在铁氧化物表面发生的吸附反应如下: $\equiv S-OH$ (铁氧化物表面) + $Tl^{3+} \rightarrow \equiv S-O Tl^{2+} + H^+$, 在溶液 pH 4.6 时开始吸附, 在 pH 6.5 时吸附完全; 与其他金属离子 (Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Tl^{3+}) 相比, Tl^+ 在较酸性的条件下就可在铁氧化物表面发生吸附, 作者认为这与酸性条件下, Tl^+ 难以水解有关。有机质表面吸附点位对 Tl^+ 和 Tl^{3+} 的吸附能力强于铁氧化物表面的吸附能力^[63]。水体中的自然颗粒物对 Tl 的吸附能力也明显强于铁氧化物表面的吸附能力^[64], 这是由于水体中的悬浮颗粒物是由无机和有机络合配位体组成, 因此具有非常强的吸附能力^[62]。 Tl^+ 的电负性比 K^+ 强, 因此 Tl^+ 易取代黏土矿物和次生硅酸盐矿物中的 K^+ , 但 Tl^{3+} 易与 Al、Fe、Mn、Mg 和 Zr 的氢氧化物形成共沉淀^[36]。在海洋中, Tl^+ 的迁移行为与 K^+ 相似, 而 Tl^{3+} 易与铁锰氧化物形成共沉淀吸附^[65]。Bidoglio 等^[66] 研究认为在锰氧化物表面, Tl^+ 可被氧化为 Tl^{3+} , 形成难溶的 Tl_2O_3 或 $Tl(OH)_3$ ($\log K_{sp} = -45.2$), 从而促进 Tl 的沉淀吸附, 且吸附能力与溶液 pH 没有明显的关系。海洋沉积物铁锰结核中 Tl 高度富集, 且与 Mn 呈强烈相关性^[67] 的现象证实了在自然环境中锰氧化物对 Tl 的吸附富集可能起到了一个非常重要的作用。固体矿物对 Tl 的强烈吸附作用为寻求利用环境矿物材料治理含 Tl 污染废水提供了理论依据。

饮用水中 Tl 的危害已经引起美国环保局 (USEPA)

的重视, 早在 1993 年就制定了饮用水中 Tl 的最高允许值 MCL (maximum contaminant level) 为 $2 \mu\text{g/L}$, 最大目标限值 MCLG (maximum contaminant level goals) 为 $0.2 \mu\text{g/L}$ ^[68], 而俄罗斯制定的饮用水安全标准为 $0.1 \mu\text{g/L}$ ^[69]。若长期暴露在高于 MCL 标准的 Tl 环境中可引起人体血液化学改变、脱发以及肺、肾、肠、睾丸组织等的损害^[70], 而我国还没有制定 Tl 的相关环境标准, 这为相关水体 Tl 污染评价带来困难。

2.4 大气中 Tl 的扩散

大气中 Tl 的扩散主要表现在含 Tl 矿石的冶炼过程。Tl 的化合物大多数是高挥发性的, 故 Tl 在冶炼过程中能以气态形式在大气中运移, Tl 在焙烧过程中有 60% ~ 70% 进入烟道尘。TlF 的沸点只有 298°C , 因此 TlF 是 Tl 气态迁移的主要形式, 其次是硫磺细粒吸附以气溶胶形式迁移^[53, 71-72]。原西德北部地区某水泥厂由于含 Tl 粉尘的污染, 导致附近居民长期食用 Tl 污染蔬菜和水果而发生 Tl 慢性中毒^[11]。我国对于含 Tl 矿石冶炼厂周围附近粉尘 Tl 污染还没有进行系统的 Tl 生态评价, 此领域研究十分薄弱, 需要加大研究力度进而为回收 Tl 提供依据。

2.5 生物体中 Tl 的富集及危害

污染区植物、动物、人体中 Tl 的分布、富集及危害、人体慢性 Tl 中毒已经有广泛的调查^[6-7, 43, 45, 54, 73]。污染区蔬菜中叶和根中 Tl 的含量要比茎高, 而野生植物中 Tl 的含量主要取决于土壤中 Tl 的总量, 不同植物 Tl 含量依次为乔木 > 灌木 > 野生草本植物。不同的植物对 Tl 的富集程度有明显的差异, 野生植物中以蕨类植物最高, 蔬菜中以莲花白最高, 另外 Tl 可以在小麦和油菜中高度富集^[47, 74-76]。鸡各种器官中骨和毛中

Tl 的含量明显比其他器官偏高^[73], 而 Tl 中毒患者的头发, 趾甲, 尿液中 Tl 含量偏高^[54], 这些都为 Tl 污染提供最佳标志。

Tl 与 K 有相互拮抗作用, 一旦 Tl 取代了植物体内的 K, 植物就会有很大危害。浓度为 1 mg/L 的 Tl 就会使植物中毒, 淡水藻类的 Tl 接触水平达 100 $\mu\text{g/L}$ 就可发生急性 Tl 中毒^[77]。Tl⁺ 与 K⁺ 一样, 在植物体内以离子形态自由活动, 并抑制 K 在植物体内运输, 即抑制其营养传输, 使植物的生长受到影响, 生长在受 Tl 污染土壤中的小麦就表现小麦长势低矮、发黄、叶子卷曲等^[78]。

Tl 可以由食物链、皮肤接触、漂尘烟雾进入人体, 通过呼吸道、消化道和皮肤吸收, 进入血液后分布于全身的组织器官, 易透过血脑屏障, 有致突变性、导致染色体畸变、干扰 DNA 的合成等危害。Tl 是人体内非必需元素, 正常人体内 Tl 含量极微^[79], Tl 的成人致死量为 6 ~ 40 mg/kg^[80], 每日可经过饮食摄入约 2 μg ^[81]。长期食用 Tl 矿区、含 Tl 冶炼厂、发电厂等附近受 Tl 污染的蔬菜瓜果或饮用受 Tl 污染的水可导致慢性 Tl 中毒^[10, 12, 82-83], 慢性 Tl 中毒主要表现为四肢疼痛、秃发和失明。慢性 Tl 中毒一个很大特点是早期难诊断, 很容易被忽视, 并且 Tl 具有积蓄性, 往往滞后发病。

3 铊污染的防治对策

3.1 Tl 污染的预防措施

由于 Tl 污染的主要来源为含 Tl 矿石冶炼、矿坑废水、冶炼厂工业排水和冶炼过程含 Tl 大气扩散和沉降等, 因此建议使用以下方法对 Tl 污染进行预防^[84]:

(1) 对含 Tl 矿床的开采、选矿、冶炼、尾矿等操作过程进行严格的控制; 降低含 Tl 废石、废渣、工业废水的排放量; 集中处理含 Tl 工业废水, 加大废渣中 Tl 的回收力度; 对废渣的堆放进行严格的选址和进行合理的管理, 并对其周围进行严格的环境监测。

(2) 对含 Tl 矿石冶炼厂的烟囱进行安装过滤网和 Tl 回收装置, 降低含 Tl 气体的排放。

(3) 对含 Tl 矿区进行环境监测, 评估矿区 Tl 的扩散迁移和环境生态危害潜力; 调查 Tl 的传播途径, 不在矿区种植蔬菜等食物。

(4) 对厂区操作工人、矿区附近居民等进行定期体检, 对 Tl 慢性中毒者及时发现、及时治疗。

3.2 水体 Tl 污染治理

关于水中 Tl 污染治理研究还处于实验室模拟阶段, 还没有进行大规模的推广。美国 EPA 推荐了用活

性 Al 净化法和离子交换法来治理含量不是很高 (< 10 $\mu\text{g/L}$) 的饮用水, 用该方法处理后的饮用水 Tl 含量可以降低到 2 $\mu\text{g/L}$ 的饮用标准, 不过该方法成本较高, 在大量含 Tl 废水的处理过程中难以推广应用^[85]。碱性还原条件下 ($\text{pH} > 7.4$, $\text{Eh} < -200 \text{ mV}$), 通过添加硫化物的方式, 在硫酸还原菌存在情况下, Tl⁺ 可形成 Tl₂S 沉淀, 废水中的 Tl 可以降低到 2.5 $\mu\text{g/L}$ 水平^[64]。饱和 NaCl 溶液可以促使废水中 Tl⁺ 以 TlCl 形式有效沉淀, 废水中 Tl 的浓度可以降低到 2 $\mu\text{g/L}$ 的水平^[86]。此外 Tl 净化处理方法还有超滤法、反渗透和电渗析法等^[87], 不过都由于高额的材料费和维护费用很难在工业中应用和推广。广东某硫酸厂以云浮硫铁矿为原料生产硫酸, 该硫酸厂洗涤废水 (140 ~ 200 t/h) 中 Tl 含量范围为 100 ~ 400 ng/g, 此含量已经高出环境背景值上万倍^[27], 可见加大对硫酸厂冶炼废水中 Tl 的净化处理已迫在眉睫。

3.3 土壤 Tl 污染治理

我国周代兴等^[55]较早开展了土壤 Tl 污染的模拟试验。根据 Tl 在土壤中的分布及迁移特征, 建议使用以下方法对土壤 Tl 污染进行治理:

(1) 碱化土壤。向土壤 Tl 污染区添加石灰等碱性物质, 可以抑制 Tl 在土壤中的迁移活性。此方法简单、经济, 短期内可以防止 Tl 的污染与扩散, 不过固化后的 Tl 在酸性介质条件下还会重新被活化迁移。

(2) 工程处理。划定 Tl 污染控制区, 进行土壤的翻新处理。根据土壤中 Tl 的污染程度划定 Tl 污染控制区域, 并针对性地进行客土 (在污染土壤地区增加新土)、换土、翻新等处理, 这种方法适用于 Tl 污染严重, 且污染范围较小的地区。

(3) 施加铁锰氧化物等环境矿物材料或有机肥固化 Tl。铁锰氧化物、有机质对 Tl 污染物具有很强的吸附能力, 因此土壤中施加铁锰氧化物、有机肥可有效控制 Tl 污染的扩散。

(4) 生物治理。寻求超强富集 Tl 的植物, 如中亚灌木 (*Biscutella Laevigate*) 和屈曲花科植物 (*Iberis Intermedia*)^[75-76]进行土壤 Tl 污染的治理, 对环境生态保护更为有利, 但治理速度较慢, 适用于污染范围大、污染程度较轻的 Tl 污染土壤治理。

4 存在问题和研究展望

虽然 Tl 污染正逐渐引起学者的关注, 但是对稀散元素 Tl 的环境地球化学行为认识还不够, 研究内容主要为矿区各种环境介质中 Tl 的含量分布、赋存相态、含 Tl 矿石及废渣的实验室模拟、Tl 慢性中毒途径调查

等。我国 Tl 资源丰富, 以相同等级 Tl 资源比较, 储量居世界首位^[1], 而阻碍 Tl 大量生产和应用的主要因素是 Tl 的剧毒所引起的环境问题。由于 Tl 污染源主要来自矿山资源的开发利用, 而矿山资源开发利用过程中常伴随着 Hg、Cd、Ni、As、Pb、Cr、Zn 等重金属的外排, 目前缺乏 Tl 与这些毒害元素复合污染的研究, 因此研究环境中 Tl 与其他重金属的复合污染是今后的一个研究热点。

参考文献:

- [1] 周令治, 邹家炎. 稀有金属近况. 有色金属 (冶炼部分), 1994 (1): 42-46
- [2] 涂光炽. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 2004: 23-68
- [3] George K. Thallium in the environment and health effects. *Environmental Geochemistry and Health*, 2000, 22: 275-280
- [4] Zhang Z, Zhang BG, Long JP, Zhang XM, Chen GL. Thallium pollution associated with mining of thallium deposits. *Science in China (Series D)*, 1998, 41: 75-81
- [5] Yang CX, Chen YH, Peng PA, Li C, Chang XY, Xie CS. Distribution of natural and anthropogenic thallium in highly weathered soils. *The Science of Total Environment*, 2005, 341: 159-172
- [6] Xiao T, Guha J, Boyle D, Liu CQ, Chen JA. Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in south-west Guizhou, China. *The Science of the Total Environment*, 2004, 318: 223-244
- [7] Xiao T, Guha J, Boyle D, Liu CQ, Zheng BS, Wilson CG, Rouleau A, Chen JA. Naturally-occurring thallium: A hidden geo-environmental health hazard? *Environment International*, 2004, 30: 501-507
- [8] 杨春霞, 陈永亨, 彭平安, 李超, 常向阳, 谢长生. 含铊黄铁矿冶炼废渣在自然淋滤过程中铊的迁移与释放. *环境科学研究*, 2005, 18 (2): 99-102
- [9] Xiao T, Boyle D, Guha J, Rouleau A, Hong YT, Zheng BS. Groundwater-related thallium transfer processes and their impact on the ecosystem: Southwest Guizhou Province, China. *Applied Geochemistry*, 2003, 18: 675-691
- [10] Kaplan DI, Mattigod SV. Aqueous geochemistry of thallium // Nriagu JO. *Thallium in the Environment*. New York: John Wiley and Sons, 1998: 15-29
- [11] Brockhaus A, Dolgner R, Ewerr V. Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of cement plant emitting thallium-containing dust. *Intern. Arch. Occup. Environ. Health*, 1981, 84: 375-389
- [12] Lukaszewski Z, Zembrzusi W, Piela A. Direct determination of ultratrace of thallium in water by flow injection differential pulse anodic stripping voltammetry. *Analytical Chimica Acta*, 1996, 318: 159-165
- [13] 滕彦国, 倪师军, 虞先国, 张成江. 应用标准化方法评价攀枝花地区表层土壤的重金属污染. *土壤学报*, 2003, 40(3): 374-379
- [14] 周秀艳, 王恩德, 王宏志. 辽西滨海矿集区重金属污染与评价. *土壤*, 2004, 36 (4): 387-391
- [15] 郝秀珍, 周东美. 金属尾矿砂的改良和植被重建研究进展. *土壤*, 2005, 37(1): 13-19
- [16] 王焰新. 环境地球化学研究进展评述—第四届国际环境地球化学学术讨论会简要回顾. *地质科技情报*, 1997, 16(4): 75-77
- [17] 王亚平, 鲍征宇, 王苏明. 矿山固体废物的环境效应研究进展及大冶铜绿山尾矿的环境效应. *矿物岩石地球化学通报*, 1998, 17(2): 97-100
- [18] 陈德兴. 第五次全国环境地球化学学术讨论会会议. *地质科技情报*, 1997, 16(4): 78
- [19] 洪业汤. 第六次全国环境地球化学学术讨论会简讯. *科学通报*, 2002, 47(23): 1839
- [20] 陈华勇, 欧阳建平, 马振东. 大冶有色冶炼厂附近农田镉污染的现状与治理对策. *土壤*, 2003, 35 (1): 76-82
- [21] 崔龙鹏, 白建峰, 史永红, 颜事龙, 黄文辉, 唐修义. 采矿活动对煤矿区土壤中重金属污染研究. *土壤学报*, 2004, 41(6): 896-904
- [22] 陈怀满, 郑春荣, 周东美, 涂从, 高林. 德兴铜矿尾矿库植被重建后的土壤肥力状况和重金属污染初探. *土壤学报*, 2005, 42(1): 29-36
- [23] Ziko V. Toxicity and pollution potential of thallium. *The Science of the Total Environment*. 1975, 4: 185-192
- [24] 齐文启, 曹杰山, 陈亚蕾. 铊和铊的土壤背景值研究. *土壤通报*, 1992, 23(1): 31-33
- [25] Ainsworth C. Spills and kills, wildlife is still feeling the deadly effects of a chemical disaster in Spain. *New Scientist*, 2001, 26: 20
- [26] 张宝贵, 张忠. 铊矿床—环境地球化学研究综述. *贵州地质*, 1996, 13(1): 38-44
- [27] 陈永亨, 谢文彪, 吴颖娟, 王正辉, 王雷, 陈迪云, 刘汝锋, 李锦文. 我国含铊资源开发与环境铊污染研究 // 许宁生, 李元元. *广东青年科学家论坛论文集*. 北京: 中国科学技术出版社, 2000: 440-443
- [28] Hofmann BA, Knill MD. Geochemistry and genesis of the lengenbach Pb-Zn-As-Tl-Ba mineralization, Binn Valley, Switzerland. *Mineralium Deposita*, 1996, 31: 319-339
- [29] Smith IC, Carson BL. *Trace Metals in the Environment. Volume I-Thallium*. Michigan: Ann Arbor Science Publishers, 1997: 307
- [30] 颜文, 刘孝义, 龙江平. 铊—一个不可忽视的土壤污染元素. *土壤学进展*, 1995, 23 (3): 21-28
- [31] Jankovic S. Sb, As, Tl mineral association in the Mediterranean

- region. *International Geology Review*, 1989, 31: 262-273
- [32] 张宝贵, 张忠, 张兴茂, 陈国丽. 贵州兴仁滥木厂铊矿床环境地球化学研究. *贵州地质*, 1997, 14(1): 71-78
- [33] 陈代演, 王华, 任大银, 邹振西. 铊的地球化学与找矿的若干问题讨论—以黔西南主要铊矿床为例. *矿物岩石地球化学通报*, 1999, 18(1): 57-60
- [34] 陈代演, 邹振西. 贵州西南部滥木厂式铊矿床研究. *贵州地质*, 2000, 17(4): 236-242
- [35] 张忠. 卡林型金矿指示元素研究. *地质地球化学*, 1996 (1): 35-38
- [36] Shaw DM. The geochemistry of thallium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1952, 2: 118-154
- [37] Shannon RD. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst*, 1976, 32: 751-767
- [38] 杨敏之. 铊的地球化学. *地质科学*, 1960 (3): 148-158
- [39] 龙江平. 黔滇地区富含铊矿床的低温地球化学及其环境效应研究. *地质地球化学*, 1995 (6): 89-90
- [40] 吴颖娟, 陈永亨, 刘汝锋, 邹智华, 李春芳, 王甘霖. 云浮黄铁矿废渣中铊的模拟淋滤试验. *环境化学*, 2000, 19(5): 447-454
- [41] 王正辉, 罗世昌, 林朝惠, 谢文彪, 陈永亨. 含铊黄铁矿的苹果酸淋滤试验研究. *地球化学*, 2000, 29(3): 283-285
- [42] 龙江平. 铊的地球化学、铊矿物学和含铊矿 // 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室年报. 北京: 地震出版社, 1994: 116-121
- [43] 张忠, 张宝贵, 龙江平, 张兴茂, 陈国丽. 中国矿床开发过程中铊环境污染研究. *中国科学 (D辑)*, 1997, 27(4): 331-336
- [44] 谢文彪, 陈永亨, 陈穗玲, 王甘霖, 常向阳. 云浮硫铁矿及其焙烧废渣中元素铊的组成特征. *矿产综合利用*, 2001 (2): 23-25
- [45] 陈永亨, 谢文彪, 吴颖娟, 曹小安, 王正辉, 杨春霞, 陈穗玲, 吴惠明, 张红英. 铊的环境生态迁移与扩散. *广州大学学报 (自然科学版)*, 2002, 1(3): 62-66
- [46] Fergusson JE. The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Oxford: Pergamon Press, 1990: 614
- [47] Tremel A, Masson P, Sterckeman T, Baize D, Mench M. Thallium in French agrosystems-I. Thallium contents in arable soils. *Environ. Pollut.*, 1997, 95: 293-302
- [48] Hofer GF, Aichberger K, Hochmair US. Thallium gehalte landwirtschaftlich genutzter Böden Oberösterreichs. *Die Bodenkultur*, 1990, 41: 187-193
- [49] Häsänen E, Aunela-Tapola L, Kinnunen V, Larjava K, Mehtonen A, Salmikangas T, Leskelä J, Loosaar J. Emission factors and annual emissions of bulk and trace elements from oil shale fueled power plants. *Science of the Total Environment*. 1997, 198: 1-12
- [50] 颜文, 成杭新, 刘孝义. 辽宁省土壤中铊的时空分布、存在形态及其环境意义. *土壤学报*, 1998, 35(4): 527-533
- [51] 张淑香, 董淑萍, 颜文. 草河口地区沉积物和土壤中铊的地球化学行为. *农业环境保护*, 1998, 17(1): 113-115
- [52] 张宝贵, 张忠, 张兴茂, 陈国丽. 贵州兴仁滥木厂铊矿床环境地球化学研究. *贵州地质*, 1997, 14(1): 71-77
- [53] 张兴茂. 云南南华砷铊矿床的矿床和环境地球化学. *矿物岩石地球化学通报*, 1998, 17(1): 44-45
- [54] 张忠, 陈国丽, 张宝贵. 滥木厂铊矿床及环境地球化学研究. *中国科学 (D辑)*, 1999, 29(5): 433-440
- [55] 周代兴, 李汕生. 防治铊污染土壤的初步试验. *土壤学报*, 1982, 19(4): 409-411
- [56] Flegal AR, Patterson CC. Thallium concentration in sea water. *Marine Chemistry*, 1985, 15: 327-331
- [57] Hall GEM, Pelchat JC. Performance of inductively coupled plasma mass spectrometric methods used in the determination of trace elements in surface waters in hydrogeological surveys. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 9: 779-786
- [58] Cleven R, Fikkert L. Potentionmetric stripping analysis of thallium in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 289: 215-221
- [59] Banks D, Reimann C, Royset O, Helge SH, Sæther M O. Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 1-16
- [60] 肖唐付, 陈敬安, 杨秀群. 铊的水地球化学及环境影响. *地球与环境*, 2004, 32(1): 28-34
- [61] Vink BW. The behavior of thallium in the (sub) surface in terms of Eh and pH. *Chemical Geology*, 1993, 19: 119-123
- [62] Lin TS, Nriagu J O. Speciation of thallium in natural waters // Nriagu JO. *Thallium in the Environment*. New York: Wiley-Interscience Publication, 1998: 34-39
- [63] Schiewer S, Volesky B. Modeling multi-metal ion exchange in biosorption. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 2921-2927
- [64] Muller B, Sigg L. Interaction of trace metals with natural particle surface: Comparison between adsorption experiments and field measurements. *Aquatic Sci.*, 1990, 52: 75-92
- [65] Flegal AR, Sanudo WS. Particulate thallium fluxes in the Northeast Pacific. *Marine Chem.*, 1989, 28: 61-75
- [66] Bidoglio G, Gibson PN, O'Gorman M, Roberts JK. X-ray absorption spectroscopy investigation of surface redox transformation of thallium and chromium on colloidal mineral oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 2389-2394
- [67] Li YH. Interelement relationship in abyssal Pacific ferromanganese nodules and associated pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1982, 46: 1053-1060
- [68] Thomas O, Jewell L. Thallium. *Ceramic Bulletin*, 1990, 69(5): 885-886
- [69] Frengstad B, Skrede AK M, Banks D, Krog RG, Siewers U. The chemistry of Norwegian groundwaters: III. The distribution of

- trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques. *The Science of The Total Environment*, 2000, 246: 21-40
- [70] Nriagu JO. *Thallium in Environment*. New York: John Wiley & Sons, 1998: 55-57
- [71] 未立清, 张宇光, 谷国山, 李春青. 竖罐炼锌过程中铊的回收. *有色矿冶*, 1999 (3): 39-44
- [72] 吴颖娟, 陈永亨, 王正辉. 环境介质中铊的分布和运移综述. *地质地球化学*, 2001, 29 (1): 52-56
- [73] 张忠, 陈国丽, 张宝贵, 陈业材, 张兴茂. 富集铊汞砷的生物是滥木厂铊矿床找矿和铊矿区污染的标志. *地质与勘探*, 2000, 36 (5): 27-30
- [74] Allus M, Martin MH, Nickless G. Comparative toxicity of thallium to two plant species. *Chemosphere*, 1987, 16: 929-932
- [75] Leblanc MP, Petit D, Deram A, Robinson BH, Brooks RR. The Phytomining and environmental significance of hyperaccumulation of thallium by *Iberis intermedia* from Southern France. *Economic Geology*, 1999, 94: 109-114
- [76] Anderson CWN, Brooks RR, Chiarucci A. Phytomining for nickel, thallium and gold. *Journal of Geochemical Exploration*, 1999, 67(13): 407-415
- [77] 毛麒瑞. 有毒的金属元素铊. *化工之友*, 1996 (4): 12-13
- [78] 黄丽春, 霍学义, 郭常清. 兴仁县回龙村矿石、废矿渣对周围环境的铊污染调查. *工业卫生与职业病*, 1996, 22(3): 158-160
- [79] 王夔. *生命科学中的微量元素*. 北京: 中国计量出版社, 1991
- [80] 李志强, 王彦. 铊对人体的影响(一). *国外医学—医学地理分册*, 1999, 20(2): 73-75
- [81] 杨克敌. 铊的毒理学研究进展. *国外医学—卫生学分册*, 1995, 22(4): 201-204
- [82] 肖唐付, 洪业汤, 郑宝山, 洪冰, Boyle D, Guha Jayanta. 黔西南Au-As-Hg-Tl矿(化)区毒害金属元素的水地球化学. *地球化学*, 2000, 29 (6): 571-578
- [83] 崔明珍. 铊的特殊毒性研究. *卫生毒理学杂志*, 1992, 4(2): 78-79
- [84] 周涛发, 范裕, 袁峰, 张鑫, 岳书仓. 铊的环境地球化学研究进展及铊污染的治理对策. *地质论评*, 2005, 51(2): 181-188
- [85] SEPA (Environmental Protection Agency). Technical factsheet on: Thallium. [2005-12-16] (http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/thallium.html)
- [86] Vink BW. Thallium in the (sub)surface environment: Its mobility in terms of Eh and pH // Nriagu JO. *Thallium in the Environment*. New York: Wiley-Interscience Publication, 1998: 56-57
- [87] Sengupta AK, Clifford D. Important process variables in chromate ion exchange. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20: 149-155

Thallium Pollution and Its Countermeasures

LIU Jing-yong^{1,3,4}, CHANG Xiang-yang^{1,2}, TU Xiang-lin¹

(1 *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;* 2 *School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006;* 3 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;* 4 *Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China*)

Abstract: Thallium is a typical heavy metal element of acute toxicity and quite low in concentration in the background environment. With the exploration and utilization of Tl-containing mineral deposits, coal, oil and so on, Tl regional pollution and poisoning accidents occurred from time to time, posing a serious threat to public health. An introduction was presented to advancements in the study on thallium pollution, origin, distribution and migration of thallium, its harm to the ecosystem, and countermeasures. A new direction for the research on Tl-pollution was also put forward.

Key words: Tl pollution, Distribution, Migration, Countermeasures