

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018110802

赵悦鑫, 程方, 门彬, 等. 铊在水-沉积物界面过程的研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(9): 2047-2054.

ZHAO Yuexin, CHENG Fang, MEN Bin, et al. The water-sediment interfacial process of thallium[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(9): 2047-2054.

铊在水-沉积物界面过程的研究进展*

赵悦鑫^{1,2} 程方^{1**} 门彬² 何怡² 王东升²

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津, 300384; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085)

摘要 铊(Tl)是世界上公认的 13 种优先控制的金属污染物之一. 金属冶炼以及煤炭燃烧等工业活动是 Tl 污染物进入环境介质的主要原因. 本文分别介绍了 Tl 在水环境中的分布特征和赋存形态, 及矿(岩)石、天然有机物、水生生物对 Tl 的赋存形态和归趋的影响, 分析了当前 Tl 污染界面化学研究的重点和难点, 为今后研究 Tl 的水-沉积物界面过程提供参考.

关键词 铊, 水环境, 赋存形态, 分布, 迁移, 界面过程.

The water-sediment interfacial process of thallium

ZHAO Yuexin^{1,2} CHENG Fang^{1**} MEN Bin² HE Yi² WANG Dongsheng²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin, 300384, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: Thallium (Tl) is one of the 13 priority pollutant metals in the world. Industrial activities such as metal smelting and coal burning are the primary causes for Tl entering into aqueous environment. The species, distribution of Tl, and the factors (mineral rock, natural organic matter, and aquatic organisms) affecting the species and fate of Tl in aqueous environment are reviewed in this paper. Besides, the key points and difficulties in the research on the interface chemistry of Tl pollution are also discussed.

Keywords: thallium, aqueous environment, species, distribution, transportation, interface process.

铊(Thallium, Tl)的毒性比汞(Hg)、镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)和锌(Zn)强, 是世界上公认的 13 种优先控制的金属污染物之一^[1-2]. Tl 在自然环境中以 Tl⁺和 Tl³⁺的形式主要存在于卤化物、氧化物、硫化物、硫酸盐、碳酸盐和醋酸盐中^[3]. 在自然条件下 Tl 主要以微量元素的形式赋存于如钾长石(0.5—50.0 mg·kg⁻¹)以及黄铁矿(5.0—23.0 mg·kg⁻¹), 闪锌矿(8.0—45.0 mg·kg⁻¹)等硫化矿物中^[4]. 含 Tl 硫化矿物的自然风化和侵蚀被认为是 Tl 的天然来源^[5]. 金属冶炼, 硫化矿物开采, 水泥生产以及煤炭燃烧所排放的固体废物及废水被认为是环境介质中 Tl 的人为来源^[6]. 中国作为世界上唯一发现 Tl 独立成矿的国家, 所面临的 Tl 污染风险更加严峻, 在几处浅层低温热液矿床形成的硫化矿附近的水、土和植物中都检测到高浓度的 Tl^[7-10], 水体和土壤中的 Tl 通过食物链富集危害人类健康. 目前已有关于一些 Tl 及其不同赋存形态的生态风险研究, 在湘江衡阳段沉积物中 Tl 的生态风险评估表明, Tl 的生态危害程度仅

2018 年 11 月 8 日收稿(Received: November 8, 2018).

* 国家自然科学基金(21677156)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21677156).

** 通讯联系人, Tel: 13502032497, E-mail: chengfang10@sina.com

Corresponding author, Tel: 13502032497, E-mail: chengfang10@sina.com

次于 Cd,已有研究表明,自由离子状态下 Tl^{3+} 的生物毒性比 Tl^+ 高 50000 倍,此外,在大西洋水样中检测到的二甲基铊(DMT)同样对生物有毒性作用^[11-13].因此,开展 Tl 在水环境中的赋存形态和迁移转化过程等研究具有重要的科学价值和现实意义.

目前针对 Tl 的环境行为的研究主要集中于 Tl 的形态、吸附、迁移以及生物毒性等方面. 本文综述了 Tl 在水环境中的分布特征和赋存形态,矿(岩)石、天然有机物、水生生物对 Tl 的赋存形态和归趋的影响,分析了当前 Tl 污染界面化学研究的重点和难点,为今后研究 Tl 的水-沉积物界面过程提供参考.

1 水环境中铊的分布特征及赋存形态 (Distribution characteristics and species of Tl in aqueous environment)

1.1 水体中铊的分布特征及赋存形态

天然水体中的 Tl 主要来自于岩石风化或水-岩(矿)石相互作用,此外,人类工业活动也可导致 Tl 污染物进入水体.表 1 中列举了近年来国内外天然和工业区附近受污染水中 Tl 的含量.在天然水体中 Tl 的含量极低,而由于含 Tl 矿石、冶炼废渣的风化淋滤、矿坑和冶炼工业废水排放以及燃煤电厂的烟尘沉降等因素,工业区附近水体中 Tl 含量普遍超过自然背景值一到两个数量级.如表 1 中所示,在英国、法国和波兰以及国内一些矿区附近水体中都检测到较高水平.

表 1 天然水和工业区受污染水中 Tl 的含量
Table 1 Aqueous concentration of Tl in natural water and contaminated industrial areas

水体种类 Types of water	水体地点及描述 Location and description of water	Tl 浓度(范围) Concentration (range) of Tl/($\mu g \cdot L^{-1}$)	参考文献 References
世界范围内天然水	太平洋和大西洋	0.012—0.016	[14]
	河水(渥太华、奥得河、莱茵河)	0.006—0.715	[15-17]
	北美五大湖湖水	0.001—0.036	[18-19]
	加拿大和欧洲地下水	0.001—1.260	[17, 20-21]
	意大利溪流水	0.001—0.380	[20]
	北极雪水	0.003—0.009	[22]
国内天然水	成都某两条河水	0.0216—0.065	[23]
	长江下游	0.050	[24]
	三峡大坝河水	0.019—0.111	
	塔里木河流域	0.00—0.10	[25]
	长江源头	0.00416	[26]
国外工业区受污染水	英国某矿区地表水	21—768	[27]
	加拿大某燃煤厂地表水	0.000—23.605	[1]
	法国南部某废弃 Pb—Zn 矿下游河水	5.44	[28]
	波兰某 Pb—Zn 矿区地表水	0.21—0.32	[29]
国内工业区受污染水	黔西南矿区附近水体	1.9—8.1(地表水) 13.4—1102.0(地下水)	[9]
	珠江流域某矿区地表水	0.01—9.15(旱季) 0.03—1.92(雨季)	[30]
	云南省南华 As-Tl 矿区地表水	2.91—16.50	[31]

在水中的 Tl 以两种氧化态存在,即 Tl^+ 和 Tl^{3+} . Vink 等^[32]发现 Tl^+ 是水体中主要存在形态, Tl^{3+} 只在极氧化(氧化还原电位在+1.3—+1.4 之间)和酸性($pH < 1.5$)条件下才可能存在.在 Kaplan 等^[33]对自然水体的地球化学模拟中,海水、河水、地表水中 Tl^+ 占溶解性 Tl 的 68%—96%,值得一提的是有机质含量高的湖水、沼泽水中 Tl^{3+} 占溶解性 Tl 的 53%—61%.由此看来,天然有机质对 Tl 在水体中的赋存形态有一定影响,这有待进一步研究.除了 Tl^+ 和 Tl^{3+} 在天然水体中的占比外,也有关于不同地球化学条件的水体中 Tl 的赋存形态的研究.在淡水中, Tl^+ 主要以游离离子的形式存在, Tl^{3+} 主要以微溶且反应性相对较低的 $Tl(OH)_3$ 形式存在;在海水中, Tl^+ 主要以 $TlCl^0$ 的形式存在, Tl^{3+} 主要以氯和羟基配合物的形式存

在^[34].由于水体的地球化学性质复杂,因此水体中 Tl 的赋存形态及占比仍有争议. Flegal 等^[14]认为在低氧水体中 Tl^+ 占主导地位,而 Lin 和 Nriagu^[18,33]的研究显示 Tl^{3+} 为水中溶解态 Tl 的主要存在形态,但因其实验条件设置与自然条件差异过大,其结果不具代表性.除了目前关于 Tl 形态的争论之外,其氧化还原机制和速率尚不清楚.

1.2 沉积物中铊的分布特征及赋存形态

表 2 中列举了部分国内外天然水体和工业区受污染水体沉积物中 Tl 的含量.其中,欧洲河流沉积物中 Tl 的浓度最高值达 $7.90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,大西洋沉积物中 Tl 的浓度相对偏低,为 $0.08\text{—}0.17\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,另外,我国黄河流域沉积物中 Tl 的质量浓度均值为 $0.45\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.而在德国、美国、西班牙以及国内一些受工业污染的水体沉积物中,Tl 的质量浓度可高出几个数量级,如表 2 所示.

表 2 天然水体沉积物和工业区受污染水体沉积物中 Tl 的含量

Table 2 Sediment concentration of Tl in natural sediment and contaminated industrial areas			
沉积物种类 Types of sediment	沉积物地点及描述 Location and description of sediment	Tl 浓度(范围) Concentration (range) of Tl/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	参考文献 Reference
自然水体沉积物	大西洋	0.08—0.17	[35]
	印度洋	0.35	
	太平洋	0.12—4.9	
	秘鲁盆地	0.02—0.32	[36]
	欧洲河流	<0.02—7.90	
	中国黄河	0.45	[38]
工业区受污染水体沉积物	德国马尔特水库	1.6—3.3	[24]
	法国 Deule 沟渠	0.37—226.64	[39]
	美国密西根南部湖	2.1—23.1	[40]
	西班牙马德里地区	0.87—2.65	[41]
	中国珠江西部流域	2.06—17.30	[42]
	中国北江韶关地区	7.78	[43]

沉积物中 Tl 的运输和迁移不仅取决于其总含量,而且取决于其在不同固体组分中的赋存形态.因此,分析沉积物和其他固体组分中 Tl 的形态分布对评估 Tl 的迁移性是至关重要的.研究表明^[42],对于沉积物而言,自然来源的 Tl 主要存在于残渣态,人为来源的 Tl 更易于存在于不稳定态中.在波兰、西班牙及中国等地矿区附近水域的沉积物中残渣态的 Tl 所占百分比基本超过 50%以上^[2, 10],这限制了 Tl 的流动性和溶解性.王茜等^[41]对南四湖表层沉积物中 Tl 的地球化学研究特征的研究结果表明,残渣态的 Tl 百分含量超过 84%,不稳定态中可氧化态含量相对较高,酸可溶态和可还原态含量极低.彭景权等^[44]对黔西南滥木厂 Tl 矿化区河流沉积物重金属形态特征研究表明,残渣态的 Tl 百分含量为 76.57%—86.99%,可还原态百分含量为 19.02%—10.78%,可交换态和可氧化态百分含量在 1.16%—2.66%.残渣态的 Tl 来自于岩(矿)石颗粒物,主要存在于某些矿物晶格中,在较低 pH 值和较高温度的条件下向深层土壤/沉积物或地下水迁移转化速率会加快^[9, 45];水溶态 Tl 在土壤溶液中以 Tl^+ 、 Tl^{3+} 和 $[TlCl_4]^-$ 等卤素配合物以及 SO_4^{2-} 、 AsO_2^- 的配合物形式存在^[46],其迁移性很强;硫化物结合态 Tl 易氧化分解形成可交换态的 Tl,可交换态 Tl 可进行离子交换且有专性吸附性,易迁移至植物体内^[46];有机质结合态的 Tl 在某地区的沉积物中有所发现,天然有机物与矿物形成复合体系后,会影响矿物对 Tl 的氧化还原和吸附效果^[47].沉积物的氧化还原电位对 Tl 的赋存形态有一定影响^[48],Aantić-Mladenović 等^[49]对周期性可浸土壤中 Tl 的氧化还原释放动力学研究表明,氧化还原电位的改变可以氧化 Tl 的硫化物和/或还原铁锰氧化物,从而使其活化为水溶态的 Tl.目前针对氧化还原电位对 Tl 的赋存形态的影响较少,还需要进一步系统研究.

2 水环境中铊的形态和归趋的影响因素 (Factors affecting the species and fate of Tl in aqueous environment)

含 Tl 污染物在水体中会经过一系列复杂的物理,化学和生物过程而吸附于水体颗粒物或沉积物中.

因此,水-沉积物界面是研究 Tl 环境行为的重要媒介.Tl 形态和归趋的影响因素主要有三方面,即矿(岩)石、天然有机物和水生生物.沉积物中的矿石颗粒在水环境的动态平衡过程中会吸附重金属和/或使其发生氧化还原,从而影响水体中重金属的归趋规律,而天然水环境中的矿物一般会与微生物和/或天然有机物形成复合体系. Tl 与水体中的矿物发生的界面化学反应以及 Tl 与微生物之间的相互作用,会明显影响 Tl 的迁移转化,此外,机械搅动、水体中的底栖生物扰动作用同样会直接或间接影响 Tl 的形态和归趋,水环境中 Tl 的形态变化和归趋如图 1 所示.

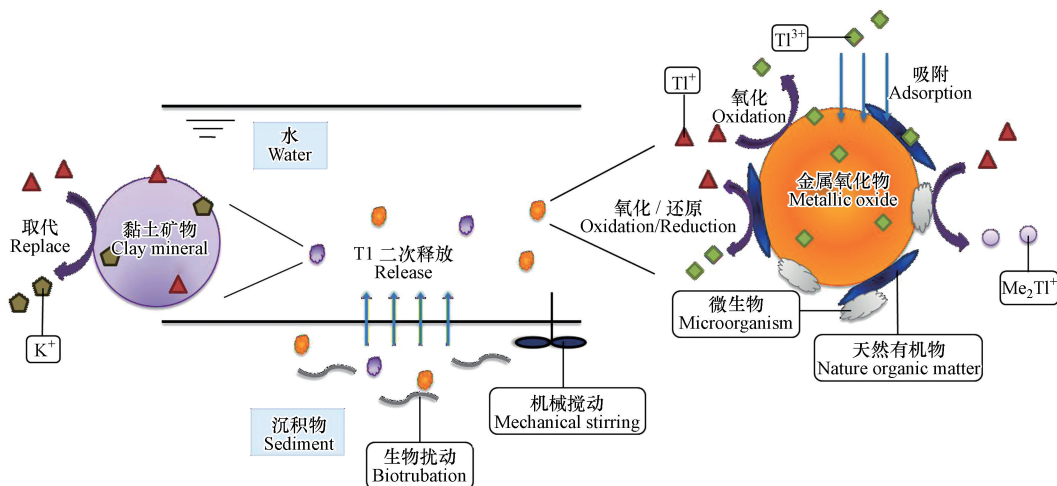


图 1 水环境中 Tl 的形态和归趋

Fig.1 The species and fate of Tl in water environment

2.1 矿(岩)石对铊形态和归趋的影响

矿物是水体颗粒物和沉积物的主要成分之一,在水环境中矿物与重金属发生的物理和/或化学反应是影响其的形态和迁移的关键因素.有关研究证实^[10],源矿(岩)石中的 Tl^+ 在很大程度上影响着沉积物中 Tl 的含量,这是由于 Tl^+ 与 K^+ 相似的地球化学性质促使 Tl^+ 置换矿(岩)石中的 K^+ .研究者^[50] 普遍认为沉积物中 Tl 吸附迁移的关键机理包括两个方面,其一是 Tl^+ 可与某些金属氧化物发生氧化还原反应生成 Tl^{3+} ,其二是 Tl^+ 可取代伊利石等黏土矿物中的 K^+ ,进而与其形成胶体在水体中运动迁移.

Karlsson 和 Liu 等^[50-51] 的研究表明,铁系矿物的结构差异明显影响其对 Tl^+ 的吸附效率,铁氧化物、氢氧化铁、针铁矿对 Tl 的吸附率范围为 1.5%—78.5%.与铁氧化物不同, Tl^+ 可在某些锰氧化物表面发生氧化还原反应,以 Tl_2O_3 的形式在锰氧化物表面上吸附^[47],因而其对 Tl^+ 的吸附能力要比铁氧化物强.在太平洋和印度洋海底的铁锰结核中发现 Tl 大量富集现象^[4],在海洋铁锰矿沉淀物中也发现水钠锰矿可将 Tl^+ 氧化成 Tl^{3+} ^[52].虽然在碱性 pH 值下, Tl^+ 更易在天然氧化物表面上吸附^[53],但有研究表明^[54],在较低的 pH 值下无定型水合氧化锰可以将络合吸附的 Tl^+ 氧化为 Tl^{3+} .在法国 Deule 沟渠受污染流域的沉积物中铁锰氧化物结合态的 Tl 中占总 Tl 的比例几乎超过 50%^[39],中国渤海湾表层沉积物的主成分分析发现 Tl 与铁、铝和锰氧化物有关^[55],这些研究也证实了某些金属氧化物对 Tl 的吸附性.值得注意的是,同种金属氧化物的不同晶型结构对 Tl 的吸附作用有所差异.研究发现, Tl^+ 在六方晶系的水钠锰矿表面可发生氧化反应,而在三斜晶系的水钠锰矿表面不发生氧化反应^[52],其晶型结构与 Tl 吸附作用之间的相关性有待进一步研究.

除了铁锰氧化物对 Tl 的吸附作用外,Tl 还可与二氧化硅,白云母或伊利石等水体颗粒物形成胶体(或微粒)从而迁移^[42].Liu 等^[42] 对某冶炼厂附近水域沉积物中 Tl 迁移研究证明,铁锰氧化物和铝-硅酸盐在 Tl 的纵向迁移中的起重要作用.由于 Tl 与水环境中矿物发生的界面过程受多种因素影响,使得其作用机制复杂,先前的实验结论以及实验机理的认识仍有争议. Vaněk 等^[47] 研究伊利石和水钠锰矿对 Tl 的吸附,结果表明伊利石对 Tl 的吸附作用小于锰氧化物.Voegelin 等^[56] 在含 Tl 土壤中发现 Tl^+ -伊利石复合体和 Tl^{3+} -锰氧化物复合体的存在,且前者对 Tl 的吸附作用明显大于后者的氧化吸附作用.此外,Martin 等^[57] 有关 Tl^+ 对伊利石和蒙脱石的吸附行为的研究表明,伊利石对 Tl 的吸附性比蒙脱石更

强,且证实在某些含锰氧化物的环境中伊利石对 Tl 的吸附占主导地位,黏土及其他含 Tl 矿物吸附量对比如下: $\text{MnO}_2 > \text{伊利石} > \text{类似于水铁矿的蒙脱石} > \text{类似于针铁矿的} \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$.

除此之外,Tl 在沉积物中的分布与矿物颗粒物的粒度有很强的相关性^[55]. Tl 含量与沉积物中黏土和淤泥部分具有显著的正相关关系,与沙质部分具有显著的负相关性,这表明 Tl 倾向于在细粒沉积物中积累^[58].由此可知,水环境中各类沉积物对 Tl 的吸附和氧化还原作用显著影响 Tl 在水体中的分布,进一步研究和认识矿物沉积物与 Tl 结合的机理和特征对今后解决水环境 Tl 污染问题至关重要.

2.2 天然有机物对铊形态和归趋的影响

天然有机物普遍与水环境中的矿物结合在一起,因此不能仅考虑单一矿物界面对 Tl 形态和归趋的影响,目前有关天然有机物对 Tl 环境行为的影响机制的研究相对较少,少数的一些研究主要集中于腐殖酸(HA)对 Tl 的吸附作用.大量先前研究已经证实有机物在 Tl 的迁移和转化方面有重要影响.Vaněk 等^[47]的研究发现,某地土壤的有机物中约含有 5% 的 Tl; Ross 等^[58]在加拿大某河流的厌氧沉积物中同样发现有机物对 Tl 的吸附; Gomez-Gonzalez 等^[6]在对西班牙某废弃矿区的土壤和沉积物的检测中均发现了有机物结合态的 Tl.同时,现有的关于有机物对 Tl 的吸附作用的研究尚有分歧. Liu 等^[51]认为由于 Tl^+ 较大的离子半径,所以 HA 中的羧基和酚羟基对 Tl^+ 的络合作用很小;而其他研究表明 HA 对软锰矿吸附 Tl 的效果有显著影响,并且其对 Tl 的吸附量与 pH 值呈正相关^[51].这些有争议的结论可能是由于实验所用的腐殖酸性质(来源、结构、类型等)有所差异,致使其对 Tl^+ 的络合效果不同.目前,有关天然有机物对 Tl^{3+} 的络合作用的研究仍然未涉及.

天然有机质对 Tl^+ 的吸附过程是复杂的,除了受自身浓度和性质影响外,还受到许多外界因素的影响,比如腐殖酸中的含硫基团及数量,氧化还原电位以及环境中的 pH 值都对 Tl 的吸附作用有一定影响. Liu 等^[10]对粤西某含 Tl 黄铁矿区沉积物和珠江背景沉积物的腐殖酸(HA)中 Tl 含量进行检测(前者带有含硫基团),发现前者的 Tl 含量高出背景值两个数量级,进一步研究发现,两种 HA 对 Tl 的吸附效果随 pH 降低而降低. HA 除自身可与重金属发生氧化还原反应外,还能够与铁系矿物中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对络合形成 HA-Fe^{2+} 配合物,间接使重金属的形态发生变化^[59-60].有研究发现^[61],可溶性有机质(DOM)提高了土壤中铁锰氧化物的活性,使铁锰氧化物结合 Tl 的能力增强,使土壤中 Tl 的铁锰氧化物结合态的含量增加.尽管目前对天然有机物与 Tl 的结合已有一定研究基础,但对于天然有机物—矿物复合体系对 Tl 的归趋的影响以及微界面过程的作用机理还鲜有涉及,这些可作为今后的研究方向.

2.3 水生生物对铊形态和归趋的影响

在水环境微界面联合作用中,除了物理化学过程以外,生物(包括微生物)过程也是影响 Tl 的形态和归趋的重要因素.先前研究已经证实微生物活动可以显著促进矿物的风化溶解^[2],进而使 Tl 进入水环境;在厌氧条件下的海水中,微生物活动可使含 Tl 化合物转化为二甲基铊(Me_2Tl^+)^[12];此外,微生物对含 Tl 化合物的氧化还原作用也会直接影响其迁移转化, Twining 等^[62]对某天然湖水中 Tl 的氧化还原进行了研究,研究表明在提供光照的无菌条件下 Tl^+ 几乎不会发生氧化,但有浮游细菌存在的水样中有约 74% 的 Tl^+ 发生氧化,说明浮游细菌的生理活动可使 Tl 的形态发生转化.此外,微生物还可以影响矿物与重金属结合,因为在天然水环境中矿物常与微生物形成复合体系,例如细菌性铁氧化物(BIOS)^[23-24]. Böning P 等^[63]对德国北部海域的溶解性 Tl 的空间动态研究表明,在亚氧化条件下,Tl 可以随着沉积矿物颗粒中微生物诱导的 Mn 的还原而被去除.

除了微生物过程引起的 Tl 的形态变化外,水环境中的底栖生物活动同样会影响 Tl 的迁移转化. He 等^[64]研究了 3 种不同河流底栖生物(颤蚓,羽蚊幼虫和泥鳅)生物扰动/生物灌溉对受污染沉积物二次释放 Tl 的影响,研究表明在实验初期生物扰动会使沉积物中的 Tl 污染物二次释放到水体的程度增加;且由于微生物和浮游植物的光合作用以及生物扰动导致水体的 pH 值升高,使 Tl 倾向于吸附在铁锰氧化物颗粒表面,导致水体中溶解性 Tl 的浓度下降,间接影响了水环境中 Tl 的形态和归趋.今后的研究重点可以为水生生物对 Tl 在矿物等颗粒沉积物的界面过程的影响及作用机理.

3 展望(Prospect)

随着水环境 Tl 污染问题的暴露,国内外对 Tl 污染的研究日益重视,目前多数研究建立在单一影响

因素下 Tl 的定性描述和定量计算. Tl 污染界面化学研究的难点在于水环境中 Tl 的环境行为的影响因素比较复杂, 且 Tl 形态的测定方法尚不成熟. 需要建立和优化测定痕量 Tl 形态的方法, 为研究 Tl 的赋存形态以及其氧化还原机理提供技术保障. 同时, Tl 污染界面化学的研究难点还在于研究天然有机物、微生物和环境矿物多种环境介质的复合体系下, 物理/化学条件的变化对 Tl 污染物在矿物界面的结合位点、内外源络合以及 Tl 的归趋的影响和作用机理.

今后 Tl 污染界面化学的研究重点可以从以下几方面着手: 进一步研究环境矿物的不同晶型结构对 Tl 的吸附作用之间的相关性、研究不同结构、类型的天然有机物对 Tl 的氧化还原作用, 同时研究微生物对 Tl 在水体矿物、颗粒物和沉积物界面上的影响和机理, 借助表面络合模型和现代结构仪器分析技术等手段, 从分子水平明确 Tl 在矿物界面的化学和微生物相互作用的微观机理, 探讨微界面过程对 Tl 的赋存形态的影响, 从而可以进一步研究 Tl 在水—沉积物界面的环境行为对水生生物有效性及毒性的影响机制, 由此可以更全面地了解 Tl 的环境行为进而解决 Tl 污染问题.

参考文献 (References)

- [1] CHEAM V. Thallium contamination of water in Canada [J]. *Water Quality Research Journal*, 2001, 36(4): 851-877.
- [2] RAO C R M, SAHUQUILLO A, SANCHEZ J F L. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2008, 189(1-4): 291-333.
- [3] 高金燕, 陈红兵, 余迎利. 铊——人体的毒害元素 [J]. *微量元素与健康研究*, 2005, 22(4): 59-61.
GAO J Y, CHEN H B, YU Y L. Thallium--the poisonous element for human [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2005, 22(4): 59-61 (in Chinese).
- [4] BELZILE N, CHEN Y W. Thallium in the environment: A critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles [J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 84: 218-243.
- [5] HU N, PENG H, LIU J, et al. Distribution of thallium in the Bohai Sea: Implications for hydrodynamic forces and anthropogenic impact [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(10): 903.
- [6] GOMEZ-GONZALEZ M A, GARCIA-GUINEA J, LABORDA F, et al. Thallium occurrence and partitioning in soils and sediments affected by mining activities in Madrid province (Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 536(1): 268-278.
- [7] XIAO T, GUHA J, BOYLE D. High thallium content in rocks associated with Au-As-Hg-Tl and coal mineralization and its adverse environmental potential in SW Guizhou, China [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2004, 4(3): 243-252.
- [8] XIAO T, YANG F, LI S, et al. Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421-422(1): 51-58.
- [9] XIAO T, DAN B, GUHA J, et al. Groundwater-related thallium transfer processes and their impacts on the ecosystem: southwest Guizhou Province, China [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(5): 675-691.
- [10] LIU J, WANG J, CHEN Y, et al. Comparative characterization of two natural humic acids in the Pearl River Basin, China and their environmental implications [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(11): 1695-1702.
- [11] RALPH L, TWISS M R. Comparative toxicity of thallium(I), thallium(III), and cadmium(II) to the unicellular alga *Chlorella* isolated from Lake Erie [J]. *Bulletin of Environmental Contamination*, 2002, 68(2): 261-268.
- [12] SCHEDLBAUER O F, HEUMANN D K G. Biomethylation of thallium by bacteria and first determination of biogenic dimethylthallium in the ocean [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2010, 14(6): 330-340.
- [13] 王晨, 曾祥英, 于志强, 等. 湘江衡阳段沉积物中铊等重金属的污染特征及其生态风险评估 [J]. *生态毒理学报*, 2013, 8(1): 16-22.
WANG C, ZENG X Y, YU Z Q, et al. Distribution and risk assessment of thallium and other metals in sediments from Hengyang Section of Xiangjiang River [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2013, 8(1): 16-22 (in Chinese).
- [14] FLEGAL A R, PATTERSON C C. Thallium concentrations in seawater [J]. *Marine Chemistry*, 1985, 15(4): 327-331.
- [15] LUKASZEWSKI Z, ZEMBRZUSKI 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(2): 159-165.
- [16] CLEVEN R, FOKKERT L. Potentiometric stripping analysis of thallium in natural waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 289(2): 215-221.
- [17] HALL G E M, VAIVE J E, PELCHAT J C. Performance of inductively coupled plasma mass spectrometric methods used in the determination of trace elements in surface waters in hydrogeochemical surveys [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11(9): 779-786.
- [18] LIN T S, NRIAGU J. Thallium speciation in the Great Lakes [J]. *Annals of Human Genetics*, 1999, 50(3): 259-270.
- [19] CHEAM V, LECHNER J, DESROSIERS R, et al. Dissolved and total thallium in Great Lakes waters [J]. *Journal of Great Lakes*

- Research, 1995, 21(3): 384-394.
- [20] DALL'AGLIO M, FORNASERI M, BRONDI M. New data on thallium in rocks and natural waters from central and southern Italy. Insights into applications [M]. Austria: Mineralogy and Petrology, 1994.
- [21] BANKS D, REIMANN C. Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters [J]. Applied Geochemistry, 1995, 10(1): 1-16.
- [22] 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 absorption spectrometries [J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 1996, 355(3-4): 332-335.
- [23] LUO F. Determination of sub-ppb levels of thallium in natural water by STPF AAS after preconcentration using a polyurethane plastic foam column [J]. Atomic Spectroscopy, 1994, 15: 216-219.
- [24] MÜLLER B, BERG M, ZHI P Y, et al. How polluted is the Yangtze River? Water quality downstream from the Three Gorges Dam [J]. Science of the Total Environment, 2005, 402(2): 232-247.
- [25] XIAO J, JIN Z, JIN W. Geochemistry of trace elements and water quality assessment of natural water within the Tarim River Basin in the extreme arid region, NW China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 136(1): 118-126.
- [26] QU B, SILLANPÄÄ M, ZHANG Y, et al. Water chemistry of the headwaters of the Yangtze River [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(8): 6443-6458.
- [27] TATSI K, TURNER A. Distributions and concentrations of thallium in surface waters of a region impacted by historical metal mining (Cornwall, UK) [J]. Science of the Total Environment, 2014, 473-474(3): 139-146.
- [28] CASIOT C, EGAL M, BRUNEEL O, et al. Predominance of aqueous Tl(I) species in the river system downstream from the abandoned Carnoules mine (Southern France) [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(6): 2056-2064.
- [29] LUKASZEWSKI Z, JAKUBOWSKA M, ZEMBRZUSKI W, et al. Flow-injection differential-pulse anodic stripping voltammetry as a tool for thallium monitoring in the environment [J]. Electroanalysis, 2010, 22(17-18): 1963-1966.
- [30] LIU J, WANG J, CHEN Y, et al. Thallium transformation and partitioning during Pb-Zn smelting and environmental implications [J]. Environmental Pollution, 2016, 212: 77-89.
- [31] 张忠, 张宝贵, 龙江平, 等. 中国铊矿床开发过程中铊环境污染研究 [J]. 中国科学:地球科学, 1997, 27(4): 331-336.
- ZHANG Z, ZHANG B G, LONG J P, et al. Research on thallium environmental pollution in the development of thallium deposits in China [J]. Science China: Earth Sciences, 1997, 27(4): 331-336 (in Chinese).
- [32] VINK B W. The behaviour of thallium in the (sub) surface environment in terms of Eh and pH [J]. Chemical Geology, 1993, 109(1-4): 119-123.
- [33] KAPLAN D, MATTIGOD S V. Aqueous geochemistry of thallium [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1998.
- [34] URE A M, QUEVAUVILLER P, MUNTAU H, et al. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1993, 51(1-4): 135-151.
- [35] MATTHEWS A D, RILEY J P. The occurrence of thallium in sea water and marine sediments [J]. Chemical Geology, 1970, 6(70): 149-152.
- [36] RILEY J P, SIDDIQUI S A. The determination of thallium in sediments and natural waters [J]. Analytica Chimica Acta, 1986, 181(2): 117-123.
- [37] SALMINEN R, BATISTA M, BIDOVEC M, et al. Geochemical atlas of Europe. Part 1: Background Information, Methodology and Maps [M]. Espoo: Geological Survey of Finland, 2005.
- [38] 赵一阳, 鄢明才, 黄河、长江、中国浅海沉积物化学元素丰度比较 [J]. 科学通报, 1992, 37(13): 1202-1204.
- ZHAO Y Y, YAN M C. Comparison of chemical element abundances in sediments from the Yellow River, Yangtze River and China's shallow seas [J]. Chinese Scientific Bulletin, 1992, 37(13): 1202-1204 (in Chinese).
- [39] BOUGHRIET A, PROIX N, BILLON G, et al. Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal Sediments (Northern France): Concentration levels and chemical fractionation [J]. Water Air & Soil Pollution, 2007, 180(1-4): 83-95.
- [40] MATHIS B J, KEVERN N R. Distribution of mercury, cadmium, lead and thallium in a eutrophic lake [J]. Hydrobiologia, 1975, 46(2-3): 207-222.
- [41] 王茜, 刘永侠, 陈青. 南四湖表层沉积物中铍、锑、铊的地球化学特征与环境风险 [J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 1968-1982.
- WANG Q, LIU Y X, ZHANG W, et al. Research on geochemical characteristics and environmental risk of Be, Sb and Tl in surface sediments of the Nansihu Lake [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(5): 1968-1982 (in Chinese).
- [42] LIU J, JIN W, XIAO T, et al. Geochemical dispersal of thallium and accompanying metals in sediment profiles from a smelter-impacted area in South China [J]. Applied Geochemistry, 2018, 88: 239-246.
- [43] 高博, 孙可, 任明忠, 等. 北江表层沉积物中铊污染的生态风险 [J]. 生态环境学报, 2008, 17(2): 528-532.
- GAO B, SUN K, REN M Z, et al. Ecological risk assessment of thallium pollution in the surface sediment of Beijiang River [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2008, 17(2): 528-532 (in Chinese).
- [44] 彭景权, 肖唐付, 何立斌, 等. 黔西南滥木厂铊矿化区河流沉积物重金属形态特征及其生态环境效应 [J]. 环保科技, 2010, 16

- (3): 30-34.
- PENG J Q, XIAO T F, HE L B, et al. The existing forms of heavy metal and eco-environmental effects in the stream sediments of the Lanmuchang TI mineralized area in Southwest Guizhou[J]. *Environmental Protection and Technology*, 2010, 16(3): 30-34 (in Chinese).
- [45] 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(摘要)[J]. *地球与环境*, 1995, (6): 89-90.
- LONG J P. Epithermal geochemistry of thallium and environmental effects in thallium-rich ore deposits in Guizhou-Yunnan region. *Earth and Environment*, 1995, (6): 89-90 (in Chinese)..
- [46] 贾彦龙, 肖唐付, 周广柱, 等. 水体、土壤和沉积物中铊的化学形态研究进展[J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 917-925.
- JIA Y L, XIAO T F, ZHOU G Z, et al. Advance on the chemical speciation of thallium in water, soil and sediment[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(6): 917-925 (in Chinese).
- [47] VANĚK A, CHRASTNÝ V, MIHALJEVIČ M, et al. Lithogenic thallium behavior in soils with different land use [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2009, 102(1): 7-12.
- [48] DAVRANCHE M, BOLLINGER J C. Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: effect of reductive conditions [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2000, 227(2): 531-539.
- [49] ANTIĆ-MLADENOVIĆ S, FROHNE T, KRESOVIĆ M, et al. Redox-controlled release dynamics of thallium in periodically flooded arable soil [J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 268-276.
- [50] KARLSSON U, KARLSSON S, DUKER A. The effect of light and iron(II)/iron(III) on the distribution of Tl(I)/Tl(III) in fresh water systems [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2006, 8(6): 634-640.
- [51] LIU J, LIPPOLD H, WANG J, et al. Sorption of thallium(I) onto geological materials: Influence of pH and humic matter [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6): 866-871.
- [52] PEACOCK C L, MOON E M. Oxidative scavenging of thallium by birnessite: Explanation for thallium enrichment and stable isotope fractionation in marine ferromanganese precipitates [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2012, 84(1): 297-313.
- [53] COUP K M, SWEDLUND P J. Demystifying the interfacial aquatic geochemistry of thallium(I): New and old data reveal just a regular cation [J]. *Chemical Geology*, 2015, 398: 97-103.
- [54] WAN S, MA M, LU L, et al. Selective capture of thallium(I) ion from aqueous solutions by amorphous hydrous manganese dioxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 239: 200-206.
- [55] DUAN L Q, SONG J M, XU Y Y, et al. The distribution, enrichment and source of potential harmful elements in surface sediments of Bohai Bay, North China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1): 155-164.
- [56] VOEGELIN A, PFENNINGER N, PETRIKIS J, et al. Thallium speciation and extractability in a thallium- and arsenic-rich soil developed from mineralized carbonate rock [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(9): 5390-5398.
- [57] MARTIN L A, WISSOCQ A, BENEDETTI M F, et al. Thallium (Tl) sorption onto illite and smectite: Implications for Tl mobility in the environment [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2018, 230: 1-16.
- [58] ROSS D J K, BUSTIN R M. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: Examples from the Devonian-Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin [J]. *Chemical Geology*, 2009, 260(1): 1-19.
- [59] 栾富波, 谢丽, 李俊, 等. 腐殖酸的氧化还原行为及其研究进展[J]. *化学通报*, 2008, 71(11): 833-837.
- LUAN F B, XIE L, LI J, et al. Redox behavior and research progress of humic acid[J]. *Chemistry Bulletin*, 2008, 71(11): 833-837 (in Chinese).
- [60] VOELKER B M, MOREL F M M, SULZBERGER B. Iron redox cycling in surface waters: Effects of humic substances and light [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 31(4): 1004-1011.
- [61] 梁凯, 罗莹华, 龙来寿. 可溶性有机质对污染土壤中铊迁移行为的影响[J]. *广东微量元素科学*, 2013, 20(10): 12-15.
- LIANG K, LUO Y H, LONG L S. Effect of dissolved organic matter on transfer behavior of thallium in polluted soils[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2013, 20(10): 12-15 (in Chinese).
- [62] TWINING B S, TWISS M R, FISHER N S. Oxidation of thallium by freshwater plankton communities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(12): 2720-2726.
- [63] BÖNING P, SCHNETGER B, BECK M, et al. Thallium dynamics in the Southern North Sea [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2018, 227: 143-155.
- [64] HE Y, MEN B, YANG X, et al. Bioturbation/bioirrigation effect on thallium released from reservoir sediment by different organism types [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 532: 617-624.