

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2013.06.001

水体、土壤和沉积物中铊的化学形态研究进展*

贾彦龙^{1,2} 肖唐付^{1**} 周广柱^{1,3} 宁增平¹

(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, 贵阳, 550002;

2. 中国科学院大学, 北京, 100039; 3. 山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛, 266590)

摘要 铊(Tl)是一个典型性的毒害重金属元素,在环境中的迁移转化行为、富集机制、毒性和生物效应与其赋存化学形态密切相关。本文对水体、土壤和沉积物中Tl化学形态分布、演化特征和化学形态分析方法作了系统总结和评述,并对Tl化学形态分析存在问题及未来发展趋势进行了展望。

关键词 铊,化学形态,分析方法。

铊(Thallium, Tl)是一种高毒性的重金属污染物。Tl对哺乳动物的毒性高于Hg、Cd、Pb、Zn等元素^[1]。其在环境中的迁移转化行为、富集机制、毒性和生物效应与其赋存化学形态密切相关^[2-4],仅研究其在环境中的总量特征已不能阐明其环境地球化学行为。深入开展环境介质中Tl的化学形态及其演化特征研究,对阐明Tl的环境地球化学行为、预防和控制Tl污染具有重要意义。

根据国际纯粹应用化学联合会(IUPAC)于2000年统一规定痕量元素形态分析的定义^[5],Tl的化学形式包括其同位素组成、电子或氧化状态、化合物或分子结构等。关于Tl在自然界中的同位素组成及分析方法,文献[6]中已有详述。

本文对Tl在水体、土壤和沉积物中的化学形态(价态、有机和无机结合态)赋存、演化特征和分析方法进行综述。

1 水环境体系中Tl化学形态分布、演化及分析测定方法

1.1 水环境体系中Tl化学形态分布

水环境体系中Tl含量普遍较低。海水中含量范围为0.012—0.0612 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7],河水、湖水和地下水中含量范围分别为0.006—0.715 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、0.001—0.036 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和0.001—1.264 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[8-11],而其中某一形态又仅占据Tl总量的一部分,甚至是一小部分。因此,早期对水环境体系Tl形态研究,由于缺乏高灵敏度的分析方法,通常都是基于热力学计算建立的模型对Tl化学形态分布和转换特征进行预测。

Tl在自然水体中存在无机及有机形式。Tl的无机形态主要是以Tl(I)和Tl(III)形式存在。图1为Tl-S-O体系的 E_h -pH图,几乎所有的空间都被Tl(I)占据^[12], $\text{Tl}_{(\text{aq})}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Tl}_{(\text{aq})}^+$,标准还原电势为1.28 V^[13],高的还原电势也表明Tl(I)是氧化性水环境中Tl主要的存在形态,Tl(III)只有在极氧化环境下存在^[14]。Tl(III)化合物在水环境体系中的低可溶性(在 $E_h = 0.55\text{ V}$, pH 7时 $10^{-5.8}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 到pH 9时 $10^{-11.7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)^[15]也限制了水溶液中可溶性Tl(III)的浓度。Parker等运用地球化学软件模拟了Tl(I)和Tl(III)在自然界中的分布情况,发现Tl在海水、河水和地表水中以Tl(I)形式为主(占溶解性Tl的68%—96%),而在富含胶体和有机质的水体如湖泊、沼泽水中Tl主要为Tl(III)形式(占溶解性Tl的53%—61%)^[16]。废弃Pb-Zn矿酸性废水污染的河流溶解态Tl中Tl(I)占支配地位(98%),而且Tl(I)表现出同水铁矿低的亲和力,使得颗粒态Tl占总Tl的比重较低(<10%)^[17]。森林溪水和饮用水中也发现Tl(I)形态占支配地位^[18-20]。Kaplan和Mattigod^[21]基于Tl(I)是水环境中

2012年10月4日收稿。

* 国家自然科学基金(41173028)资助。

** 通讯联系人, Tel: (0851) 5895318; E-mail: xiaotangfu@vip.gyig.ac.cn

Tl 的主要存在形式 运用地球化学模型模拟了自然水体中 Tl(I) 的赋存形态. 模拟结果显示, 在自然水体中(pH 6.5—8.5) Tl(I) 主要以自由离子形式存在(77%—90%), 在强酸的沼泽性水体中, 以有机络合物形式存在的 Tl(I) 占支配地位(68%—96%).

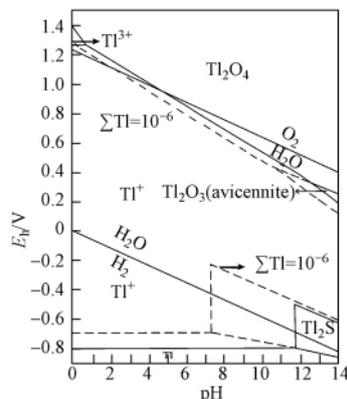


图1 Tl-S-O 体系的 E_h -pH 图^[12]

Fig. 1 E_h -pH diagram of the system Tl-S-O-H

尽管保守的热力学预测支持在氧化性海水中 Tl(I) 占支配地位, 但热力学不稳定的 Tl(III) 也同时存在. Batley 和 Florence^[22] 利用阴离子交换树脂测定估计 80% 的 Tl 在海水中以 Tl(III) 化合物($Tl(OH)_4^-$) 的形式存在. Lin 和 Nriagu^[23-24] 用阳离子交换树脂分离后测定了五大湖和支流水体中 Tl 的形态, 结果都表明无论是在静水还是流动水体中 Tl(III) 都是主要存在的氧化还原形态(66%—68%). 虽然该结果遭到 Cheam 的质疑(验证分离技术所使用标准溶液的浓度远高于实际水体中 Tl 的浓度, 酸化过程中可能会产生 Tl(I) 氧化)^[25], 但随后 Twining 等证明了 Tl(III) 的存在, 并认为这种热力学不平衡同细菌活动有关^[26]. 而 Arpadian 等测定了河水、海水、池塘水、融雪水、废水中 Tl 的氧化还原形态分布, 也表明 Tl(III) 占重要地位, 分别占总溶解 Tl 的 $63\% \pm 5\%$ 、 $57\% \pm 7\%$ 、 $66\% \pm 4\%$ 、 $37\% \pm 3\%$ 和 $50\% \pm 4\%$ ^[27].

1.2 水环境体系中 Tl 化学形态演化特征

水环境中 Tl 化学形态演化受体系 pH 值、物质组成、水解-溶解-沉淀过程、表面吸附等因素控制. Lin 基于热力学数据对自然水体中 Tl 的存在形态进行了讨论^[28], 提出 Tl(III) 的水解作用受控于水溶液的 pH. 在 pH 值为 4—6 时主要以 $Tl(OH)_2^+$ 形式存在; 在 pH 值为 7 左右主要以 $Tl(OH)_3$ 形态存在; 在 pH 值为 7.5—8.8 左右主要以 $Tl(OH)_3$ 形态存在. 在海水中, 如果 pH 值大于 9 且 Tl 的浓度小于 $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Tl 可能主要以 $Tl(OH)_4^-$ 形式存在, 但同时也要考虑 Cl^- 的影响. 例如, Tl(I) 和 Tl(III) 的氧化还原反应可被 $TlCl_3(aq) + 2e^- \rightarrow Tl^+(aq) + 3Cl^-$ 影响, 该反应的标准还原电势为 0.77 V. 在氧化环境中, 如果水体的电子活度(p_e) 受 O_2/H_2O 控制, 则 Tl(III) 是主要存在形式; 如果受 O_2/H_2O_2 控制, 则 Tl(I) 是主要存在形式. 尽管大多数 Tl 的化合物在水环境体系中是可溶的, 但 Tl(III) 的氧化物和 $Tl(OH)_3$ 难溶, 在大量配体存在时会形成这些难溶的 Tl(III) 化合物, 而 Tl(III) 的化合物中, $Tl(OH)_3$ 水解常数最小, 因此最难溶的 $Tl(OH)_3$ 化合物被认为是控制 Tl 在水环境中水平的关键因子.

Tl(I) 的地球化学行为同 K^+ 相似, 在土壤和自然水体中表现出高可移动性, 表面吸附弱^[29-30]. 而 Tl(III) 易沉淀和发生表面吸附, 表现出同 Fe 和 Mn 氢氧化物强的亲和性, 水体中的 Tl(I) 会被氧化为 Tl(III), 然后以 Tl_2O_3 的形式沉积在氧化物表面^[31]. 硫铁化物可将 Tl(I) 隔离在缺氧湖泊沉积物中^[32]. 同时, 在富含 Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 的酸性矿山废水中 Tl(I) 会以 $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 的形式沉淀^[15].

一些生物作用和非生物作用过程也是影响水环境体系中 Tl 化学形态分布和演化的不可忽视的因素. 有证据表明在表层水体中微生物活动可以将 Tl(I) 氧化成 Tl(III)^[26]. 在原始海洋环境中二甲基铊(Me_2Tl^+) 可占总溶解 Tl 的 50%, 而这一结果同生物活动密切相关^[33]. 早期研究也证实 Me_2Tl^+ 可被厌氧细菌合成^[34]. 同时, 有学者发现在外源添加无机 Tl 后, 新鲜水体沉积物中产生了 Me_2Tl^+ ^[35]. 五大湖表层水体中浮游生物对 Me_2Tl^+ 的富集^[36] 也会使体系中 Tl 形态分布发生变化.

有学者实验发现水溶液中的 Tl(I) 暴露在紫外线或者太阳光下会发生氧化, 产生 Tl(OH)₃ 沉淀, 从而降低了可溶态 Tl 的浓度^[37]. 但该实验在远高于自然水体 Tl 浓度下进行, 有必要进行更低浓度 Tl(I) 暴露的研究. 阳光照射下, 有 Pb(II) 存在的水溶液中的 Tl(I) 会被氧化, 而在黑暗环境中又发生了还原^[38]. 接收了富含 Fe 的硫化物矿业废水的湖泊入口处发现 Tl(I) 占总溶解 Tl 的 99% 以上, 而在湖泊的出口处发现 Tl(III) 达到了总溶解性 Tl 的 45%^[19], 这可能同光致氧化还原效应有关. 在研究曝光条件下水溶液中 Tl(I) 和 Tl(III) 的平衡分布时观察到 Fe(III) 的光致还原和定量的 Tl(I) 氧化, 尤其在低 pH 时, 表明 Tl(I) 的氧化同 Fe(III) 的还原密切相关. 阳光或是紫外线的照射会使自然水体中的 Tl(I) (含 1 μg·L⁻¹) 发生氧化, 而在黑暗环境部分水体中的 Tl 并未发生还原, 表明新鲜水体系统中光依赖的 Fe 循环强烈影响着 Tl 的氧化还原状态^[39].

1.3 水环境体系中 Tl 化学形态分析测定方法

目前, 水环境体系中 Tl 的化学形态分析方法主要为氧化还原价态分析测定方法, 多数由环境中总 Tl 的分析测定方法演化而来. 有关环境中总 Tl 的分析测定方法前人已有详述^[40-42], 本节结合形态分析方法的特点对最近十多年来建立的水环境体系中 Tl 化学形态分析测定方法进行评述.

Tl 的形态分析大体上可分为 3 部分: 样品采集储存、形态分离富集和仪器测定. Tl 的形态分析不同于总 Tl 的分析, 除了对分析方法有更高的灵敏度要求之外, 要求 Tl 的存在形态及分布在样品采集储存、分离富集和测定过程中保持不变. 在进行环境水样 Tl 分析时, 常规的做法是加入一定量的无机酸, 使溶液的 pH 值调整为 1.5—2, 以便于试样的运输和保存. 但对于 Tl 的形态分析仅加入无机酸不足以防止 Tl 形态分布的改变, 尤其是不能防止 Tl(III) 的还原^[19], 而在实际分析中, 大多采用加入络合剂同 Tl(III) 形成稳定的络合物来保证其形态分布不发生变化. 如加入二乙基三胺五乙酸(DTPA), 形成 Tl(DTPA)²⁻ 强稳定性的络阴离子^[19, 43-44]. 也有研究者通过无机酸酸化短时间(小于 8 h) 内分析来减少样品储存中可能发生的 Tl 化学形态分布的变化^[23-24].

多数测试技术不能直接区分不同 Tl 化学形态, 因此在 Tl 化学形态分析中必须结合合适的分离技术. 在总 Tl 分析中常用的分离技术有溶剂萃取、吸附法、离子交换法、色谱法、沉淀法等^[41]. 而要保证在分离过程中 Tl 的化学形态不发生变化, 有氧化剂或是还原剂存在的分离体系将不适合于 Tl 的化学形态(氧化还原价态) 分离. 如采用聚氨酯泡沫塑料或是活性炭选择性吸附分离 Tl 时^[45-47], 体系中存在双氧水或是溴水等氧化剂, 会改变样品中 Tl 的化学形态(氧化还原价态) 分布, 因此不能应用于 Tl 氧化还原价态分离. 而有些对无机和有机 Tl(Me₂Tl⁺) 的分离方法不受氧化还原剂的影响, 如添加少许饱和溴水将 Tl(I) 氧化成 Tl(III), 用甲基异丁酮(MIBK) 萃取无机 Tl(III) 可实现无机和有机 Tl 化学形态分离^[48]. 由于某一形态 Tl 的含量可能仅占总量的很小一部分, 这对分离技术的分离效率提出了更高的要求. 那些选择性差、分离不完全的技术(如沉淀法) 将不适合于 Tl 的化学形态分析. 目前实际应用于 Tl 化学形态分析的分离技术主要有溶剂萃取、固相萃取、离子交换、色谱分离等. 利用装填涂有 8-羟基喹啉的氧化铝的微交换, 在乙二胺四乙酸(EDTA) 存在时选择吸附 Tl(I), 用 0.5 mL 1 mol·L⁻¹ 硫代硫酸钠洗脱, 实现了水样中 Tl 氧化还原价态的分离^[49]. Lin 等用阳离子交换树脂(Chelex-400) 在优化条件下选择吸附 Tl(III) (以 [TlCl₄]⁻ 形式), 然后利用 14% 的硝酸洗脱, 而 Tl(I) 不能形成稳定的络阴离子, 不被吸附, 成功进行了河水和湖水中 Tl 的价态分离^[23-24]. 在 Tl 的形态分析中以柱色谱分离较多, 通常将样品中 Tl(III) 转化成稳定的化合物, 如 Tl(III) 同 DTPA 形成稳定的络合物, 然后选用各种离子色谱柱实现 Tl 价态分离^[17, 43].

应用于 Tl 形态分析的检测方法主要有原子吸收光谱(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES) 和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS) 等高灵敏度、高选择性的元素检测技术. 尤其是 ICP-MS 技术的发展, 该技术极高的检测灵敏度(10⁻¹⁵) 为形态分析提供了强有力的手段. 不同检测方法与上述分离技术结合, 测定不同形态 Tl 的应用实例见表 1.

除上述分析方法外, 一些特效检测法也可用于 Tl 形态分析. 显然, 这种特效的形态分析技术应具有足够高的选择性和检测灵敏度. 较多用于这一分析目的的是电化学分析法, 如阳极溶出伏安法(ASV), 在样品中加入 DTPA 掩蔽 Tl(III), ASV 法测定 Tl(I); 抗坏血酸维生素 C 还原 Tl(III) 为 Tl(I) 测定总 Tl, 实现海水中 Tl 的形态分析^[50](见表 1).

表 1 水环境中 Tl 化学形态分析实例

Table 1 The analysis of Tl species in water

试样	形态	分离方法/条件	检测方法	检出限	形态分布	文献
合成溶液	无机 Tl、Me ₂ Tl ⁺	溴水氧化 Tl(I) 为 Tl(III) , MIBK 萃取无机 Tl(III)	AAS	-	-	[48]
休伦湖水、 休伦河水、 Riasin 河水	Tl(I)、Tl(III)	用阳离子交换树脂(Chelex-100) 在 优化条件下吸附样品中 Tl(III) , 14% 的硝酸洗脱	石墨炉原子吸 收光谱(GFAAS) ICP-MS	0.001 μg·L ⁻¹	Tl(III): 68% ±6% Tl(III): 68% ±3% Tl(III): 64% ±13%	[23-24]
大西洋海水	Me ₂ Tl ⁺	阴离子交换色谱 Dowex AG1-X8 富集 海水中 Tl 二硫代氨基甲酸钠洗脱进 入氨水溶液,溴水氧化 Tl(I) 为 Tl(III) MIBK 萃取无机 Tl(III)	热电离同位素 稀释质谱(PTI- IDMS)	0.0004— 0.0005 μg·L ⁻¹	Me ₂ Tl ⁺ : 3%—48%	[35]
合成溶液	Tl(I)、Tl(III)	Tl(III) 同 DTPA 形成稳定的络合 物 Tl(DTPA) ²⁻ 络阴离子. 用装填 CG12A 阳离子交换树脂的离子色 谱柱分离. 15 mmol·L ⁻¹ 的硝酸溶 液洗脱	ICP-AES ICP-MS	100 μg·L ⁻¹ Tl(I): 0.025 μg·L ⁻¹ Tl(III): 0.07 μg·L ⁻¹	-	[43]
湖水入水口、 湖水出水口、 森林溪水	Tl(I)、Tl(III)	Tl(III) 先同 DTPA 形成络合物, 利 用 CG12A 阳离子交换柱吸附 Tl(I) 20 mmol·L ⁻¹ 的盐酸洗脱	ICP-MS	0.0007 μg·L ⁻¹	Tl(III): 0.57% Tl(III): 45% Tl(III): 0.32%	[19]
水样	Tl(I)、Tl(III)	装填 8-羟基喹啉和氧化铝制成微 柱, Tl(I) 被吸附在微柱上, 然后 用 0.5 mL 1 mol·L ⁻¹ 硫代硫酸钠 洗脱. 在有 EDTA 出现时仅 Tl(I) 被吸附在微柱上. 将 Tl(III) 还原 成 Tl(I) 测定总 Tl	火焰原子吸收 光谱(FAA)	25 mL 样品 2.5 μg·L ⁻¹	-	[49]
地表水	Tl(I)、Tl(III)	12 烷基硫酸钠和 Triton X-114 为 表面活性剂浊点萃取 Tl(III) - DTPA 络合物, 超声波反萃取进入 L-半胱氨酸溶液	ICP-MS	0.00002 μg·L ⁻¹	-	[51]
合成溶液	Tl(I)、Tl(III)	pH 3.0 用氯仿和 2-OAP 选择定量 从琥珀酸钠溶液中萃取 Tl(III) 然 后用 pH 4.6 的乙酸缓冲溶液反 萃取	分光光度法	-	-	[52]
饮用水	Tl(I)、Tl(III)	碳纳米管作为吸附剂在优化条件 下吸附 Tl(I) , 用羟胺还原 Tl(III) 为 Tl(I) 后测定总 Tl	电热原子吸收 光谱(ETAAS)	0.009 μg·L ⁻¹	Tl(III) 未检出	[18]
河水	Tl(I)、Tl(III)	道埃克斯 Monophere 550A(OH) 阴 离子交换树脂, 10 mL 硫代尿素 洗脱	ICP-MS	-	Tl(III): 0.0753— 0.0816 μg·L ⁻¹	[53]
自来水	Tl(I)、Tl(III)	L-tyr-CNTs 作为吸附剂, 在 pH 值 为 5.0 时该吸附剂只选择性吸附 Tl(III)	ETAAS	0.003 μg·L ⁻¹	Tl(III): 25.8%	[20]
河水、海水、 池塘水、 融雪水、废水	Tl(I)、Tl(III)	树脂 R(聚苯乙烯聚合体交联二乙 烯基苯) 为吸附颗粒, 在优化条件 下吸附 Tl(III) , 3 mol·L ⁻¹ 硝酸 洗脱	ETAAS	0.005 μg·L ⁻¹	Tl(III): (63 ±5) % Tl(III): 57% ±7% Tl(III): 66% ±4% Tl(III): 37% ±3% Tl(III): 50% ±4%	[27]
海水	Tl(I)、Tl(III)	抗坏血酸维生素 C 还原 Tl(III) 为 Tl(I) 测定总 Tl 加入 DTPA 掩蔽 Tl(III) 测定 Tl(I)	ASV	1.8 μg·L ⁻¹	-	[50]
河水 (受酸性矿山 废水污染)	Tl(I)、 Tl(III) / TlCl ₂ ⁺	Tl(III) 同 DTPA 形成稳定的络合 物, Hamilton PRP-X100 离子色谱 和排阻色谱法在线分离, 100 mmol·L ⁻¹ 的乙酸铵为(pH 值 为 6.2) 流动相	ICP-MS	0.05 μg·L ⁻¹	Tl(III): <2%	[17]
合成溶液	Tl(I)、Tl(III)	Chromosorb 105 树脂选择吸附, ETAAS 10 mL 纯丙酮洗脱	ETAAS	0.034 μg·L ⁻¹	-	[54]

2 土壤、沉积物中 Tl 的形态分析

2.1 土壤、沉积物中 Tl 的形态分级提取方法

目前,土壤、沉积物中 Tl 的形态分析方法是公认的所谓“连续提取法”,尽管这种方法并非理想,但仍具有实际应用价值,仍是被人们广泛接受的分析方法.表 2 列出不同提取方法对土壤、沉积物中 Tl 形态分级提取情况.

表 2 土壤、沉积物中 Tl 形态分级提取方法及分类
Table 2 The analysis methods of Tl fraction in soil and sediment

形态	提取剂/提取条件	文献
方法 1		[55-56]
水溶态	H ₂ O	
可交换态/碳酸盐结合态	0.11 mol·L ⁻¹ HOAc pH 2.8	
Fe-Mn 氧化物结合态	0.1 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl pH 2.0	
有机质及硫化物结合态	8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ 85 °C , 1 mol·L ⁻¹ NH ₄ Ac pH 2.0	
残渣态	HNO ₃ :HCl(1:3)	
方法 2		[57]
水溶态	H ₂ O	
可交换态	0.01 mol·L ⁻¹ CaCl ₂	
碳酸盐和有机质结合态	0.43 mol·L ⁻¹ HOAc	
无定形弱结晶 Fe-Al-Mn 氧化物结合态	H ₂ C ₂ O ₄ pH 3.0	
碳酸盐、无机沉淀、无定形氧化物和有机质结合态	0.05 mol·L ⁻¹ EDTA	
方法 3		[58]
可交换态/碳酸盐结合态	0.11 mol·L ⁻¹ HOAc pH 2.8	
Fe-Mn 氧化物结合态	0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl pH 1.5	
有机质及硫化物结合态	8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ 85 °C , 1 mol·L ⁻¹ NH ₄ Ac pH 2.0	
残渣态	HNO ₃ :HF(3:1) HCl:HF:HClO ₄ (2:2:1)	

早期 Tessier 提出的方法^[59]被广泛用于土壤、沉积物、污染粉尘中重金属的研究.但由于作者使用的流程各异,缺乏统一性,世界各地之间的数据较难比较,该法逐渐被欧洲共同体参考机构(BCR)标准流程取代,而目前常用的土壤、沉积物 Tl 形态分级提取方法为改进的 BCR 法^[56].杨春霞等对标准 BCR 法进行改进(NH₂OH·HCl 提取剂 pH 值由 2.0 酸化至 1.5 提取剂浓度由 0.1 mol·L⁻¹增至 0.5 mol·L⁻¹ 提取体系温度由室温 28 °C 增至 60 °C) 提高了土壤中可还原态 Tl 的提取效率^[58].样品的粒度对捕捉颗粒物中 Tl 赋存信息有重要的影响,选择自然粒度样品筛分后提取 Tl 的相态较好反映样品中 Tl 赋存原貌^[60].使用 NH₂OH·HCl 提取可还原态 Tl 时观察到试剂中的氯化物可产生强基体干扰,为了高效测定酸可溶态和可氧化态 Tl 添加 8 μg 的钯(Palladium, Pd)作为基质改良剂固定 Tl,而向体系加入 8 μg Pd 和少许抗坏血酸来抑制测定可还原和残渣态 Tl 时氯化物产生的干扰^[61].

2.2 土壤、沉积物中 Tl 的赋存形态

认识 Tl 在土壤、沉积物中的真实存在形态将能够从分子水平上了解土壤、沉积物中 Tl 的释放机理、形态转化、毒性、生物可利用性、修复措施以及风险评价等多方面的特性.目前,测定土壤、沉积物中 Tl 的实际形态往往比较困难,除了 Xiong 基于土壤溶液基线的形态和溶解度模型计算认为在整个地球化学 pH 值范围土壤溶液中 Tl(I) 形态占支配地位,当 SO₄²⁻ 的浓度增加到 10⁻² mol·L⁻¹ 时 10% 的 Tl(I) 以 TlSO₄ 的形式存在,CO₂ 局部分压 P_{CO₂} 高于大气中 P_{CO₂} 时,有显著量 TlHCO₃ 存在外^[15],常采用操作定义上的土壤、沉积物中 Tl 形态分级来帮助人们理解 Tl 在土壤及沉积物中的结合方式.操作定义上的土壤、沉积物 Tl 形态分级可归纳为五类:水溶态、可交换态(碳酸盐结合态)、可还原态(铁锰氧化物结合态)、可氧化态(硫化物结合态、有机物结合态)和残渣态(硅酸盐结合态).大量工作表明,土壤中大部分 Tl 以残渣态存在,另有少量以铁锰氧化物、硫化物和有机质结合态存在,水溶态和可交换态 Tl 所占百分含量最少(表 3).

表 3 土壤、沉积物中 Tl 赋存形态特征
Table 3 The distribution of Tl fractions in soil and sediment

样品	分析方法	形态分级结果					总 Tl	文献
		水溶态	可交换态	可还原态	可氧化态	残渣态		
土壤(受黄铁矿尾矿渣污染)	方法 2	0.35%	3.79%	10.65%	68.64%	16.57%	-	[57]
GBW07401	方法 1	0.2%	0.3%	2.4%	2.9%	94.2%	0.87 mg·kg ⁻¹	[62]
沉积物(Tl-Hg-As 污染区) 沉积物(对照区)	方法 3		1.96%	19.02%	2.66%	76.57%	28.6 mg·kg ⁻¹	[63]
表层土壤(铅锌矿污染区)		0.05%	10.4%	27.7%	12%	49.3%	0.415 mg·kg ⁻¹	
底层土壤(铅锌矿污染区)	方法 1	0.6%	12%	27%	19%	41%	0.35 mg·kg ⁻¹	[64]
背景土壤		0.067%	2.1%	12.4%	4.1%	80%	0.145 mg·kg ⁻¹	
Tl 污染土壤(砷黄铁矿 尾砂 酸性废水)	方法 1		0.42%	10.86%	2.61%	86.01%	(9.58 ± 0.099) mg·kg ⁻¹	[55]

土壤中 Tl 的形态分布是一个动态平衡过程,受土壤 Fe-Mn 氧化物、有机质、粘土矿物、硫化物等的含量、分布形式控制,同时受土壤 Tl 来源、pH、 E_h 、阳离子交换量(CEC)等多种因素共同影响^[30, 65-69]。Tl 具有亲石和亲硫的双重地球化学特征,在土壤矿物相固定 Tl 的过程中首先是伊利石粘土和锰氧化物的吸附作用^[30]。同时,土壤铁氧化物胶体及有机质也是土壤对 Tl 产生吸附的主要载体^[70]。它们的含量、分布形式变化控制着土壤中 Tl 的形态分布演化。腐殖酸具有的络(螯)合能力和胶体特性可使土壤中酸可溶态 Tl 下降,Fe-Mn 氧化物结合态和有机态 Tl 上升^[71]。同样,高的铝铁氧化物、风化的粘土矿物和有机质含量、低的阳离子交换量表现出高的对 Tl 的吸附能力,也可使土壤中 Tl 的生物有效性(水溶态和可交换态 Tl)降低^[66]。人为源和自然源 Tl 在土壤中有不同的赋存形态,广东云浮背景区土壤中 98% 的 Tl 为残渣态形式存在。而在人为源 Tl 污染区 Tl 显著的结合进入环境不稳定相态(Fe-Mn 氧化物、硫化物和有机质结合态存在的 Tl 同水溶态和可交换态 Tl 一起被称为“环境不稳定态”Tl)^[69]。不同的土壤类型其形态分级也不同,火山灰土中的 Fe-Mn 氧化物结合态 Tl 包含了结合在无定形粘土中的 Tl 使得其形态分级不同于富含碳酸盐的碱性土壤和石灰土^[67]。除上述因素外,土壤 pH 是影响土壤表面可交换点位及土壤 Fe-Mn 氧化物、有机质、粘土矿物、硫化物固定 Tl 能力的重要因素。土壤 Fe-Mn 氧化物、有机质、粘土矿物、硫化物固定 Tl 的能力可被土壤 pH 的变化显著改变^[69]。Liu 等^[72]通过实验验证了随着 pH 升高, Tl(I) 在针铁矿、软锰矿和沉积物上的吸附量随之增加。

存在于石英、黏土和长石等硅酸盐矿物晶格中以残渣态存在的 Tl,在一般环境条件下非常稳定,难以释放。但在特定条件下(酸度、温度、氧化还原条件适宜时)这部分 Tl 还是会向深层土壤或地下水活化迁移^[73-74]。水溶态 Tl 在土壤溶液中以 Tl⁺、Tl³⁺ 和以 [TlCl₄]⁻ 等卤素配合物及以 SO₄²⁻、AsO₂⁻ 的配合物形式存在^[75]。可直接被植物吸收,易被淋溶入土壤深层或随淋溶液迁移。可交换态 Tl 被吸附在黏土等颗粒表面或被束缚在碳酸盐中,以此形式存在的 Tl 是专性吸附的并且可进行离子交换,含有过量阳离子的溶液就可将这部分 Tl 释放出来。所以,可交换态的 Tl 是活性的,可被生物直接吸收和利用。Tl 的累积主要是人类活动造成的,累积的速率与 Tl 在土壤和沉积物中的存在形态密切相关,表现出以硅酸盐结合态存在的 Tl 含量比例越高其累积速率也越大,而以水溶态存在的 Tl 含量比例越高其累积速率越小甚至出现负累积^[65]。

Tl 在沉积物中的形态分布同样以残渣态为主,其次是可还原态,可氧化态,可交换态含量较少^[63, 76]。但在珠江某处沉积物下层中 Tl 主要分布在可氧化态^[76]。沉积物中 Tl 形态分布同样与其来源有关,Tl-Hg-As 污染区的沉积物中 Tl 各形态分布不同于背景区沉积物^[63]。

3 展望

环境中 Tl 的存在形态及演化特征研究将从分子水平上解释表生环境中 Tl 的迁移转化行为、富集机制、毒性和生物效应等。但受限于 Tl 化学形态分析测试方法,Tl 的环境地球化学研究仍存在着很大的局限性。尽管已建立了环境介质中尤其是水体、土壤中 Tl 的化学形态分析测试方法,但还存在不足,有很大的研究空间,未来应在以下几个方面加强研究。

(1) 环境样品采集及储存技术。目前多数研究工作利用酸化、低温和缩短储存时间来减少环境样品

采集及储存中可能发生的 Tl 形态变化,但并不能从根本上保证 Tl 在原始样品中的赋存状态及分布不变。

(2) 形态分析提取技术. 对于固体样品的形态分析如何从复杂基体中提取 Tl,而又保证待测形态未发生变化仍是薄弱环节. 尝试采用微波和超声波辅助提取技术,实现有效成分从固体试样中溶出,而不破坏试样的结构。

(3) 标准参考物质. 标准参考物质的制备和定值对于 Tl 形态分析的质量保证十分重要. 由于需要定值的化合物不仅含量极低(如 Tl(III)),而且其化学稳定性难以保证(Tl(III)极易被还原为 Tl(I)),迄今为止,未有 Tl 形态分析(价态、分子层面)的标准参考物质。

(4) 环境样品中 Tl 实际存在化学形态分析. 目前对环境样品中 Tl 的化学形态研究还局限于价态、分级提取相态研究,而对 Tl 的实际存在化学形态(分子层面)分析依然欠缺. 可尝试应用电化学和膜技术分析土壤溶液中 Tl 实际存在的化学形态,用以区分 Tl 离子态和有机配合态等;利用 X-射线吸收精细结构光谱仪(XAFS)、漫反射光谱仪(DRS)、高分辨热重分析仪(HRTGA),以及微 X 射线吸收近边结构分析仪(μ -XANES)等来分析 Tl 离子在矿物表面的结合方式,包括外配位、内配位和表面沉淀等。

参 考 文 献

- [1] Zitko V. Toxicity and pollution potential of thallium[J]. *Science of the Total Environment*, 1975, 4(2): 185-192
- [2] Kwan K H M, Smith S. Some aspects of the kinetics of cadmium and thallium uptake by fronds of Lemna-Minor-L[J]. *New Phytologist*, 1991, 117(1): 91-102
- [3] Borgmann U, Cheam V, Norwood W P, et al. Toxicity and bioaccumulation of thallium in *Hyalella azteca*, with comparison to other metals and prediction of environmental impact[J]. *Environmental Pollution*, 1998, 99(1): 105-114
- [4] 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 and Toxicology*, 2002, 68(2): 261-268
- [5] Templeton D M, Ariese F, Cornelis R, et al. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements: definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2000, 72(8): 1453-1470
- [6] 贾彦龙, 肖唐付, 宁曾平, 等. 铊同位素及环境示踪研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2010, (3): 311-316
- [7] Flegal A R, Patterson C C. Thallium concentrations in seawater[J]. *Marine Chemistry*, 1985, 15(4): 327-331
- [8] Cleven R, Fokkert L. Potentiometric stripping analysis of thallium in natural-waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1994, 289(2): 215-221
- [9] 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): 1-16
- [10] 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
- [11] Lukaszewski Z, Zembrzusi 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
- [12] Vink B W. The behavior of thallium in the (sub) surface environment in terms of Eh and pH[J]. *Chemical Geology*, 1993, 109(1/4): 119-123
- [13] Kotly S, Sucha L. Handbook of chemical equilibrium in analytical chemistry[M]. Ellis Horwood, 1985: 245
- [14] Downs A J. Chemistry of aluminum, gallium, indium and thallium[M]. New York: Blackie Academic & Professional, 1993: 1-526
- [15] Xiong Y L. The aqueous geochemistry of thallium: Speciation and solubility of thallium in low temperature systems[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, 6(5): 441-451
- [16] Parker D R, Norvell W A, Chaney R L. GEOCHEM-PC: a chemical speciation program for IBM and compatible personal computers//Loeppert R H, Schwab A P, Goldberg S (eds). *Chemical equilibrium and reaction models* [M]. Madison, WI: Soil Science Society of America, Special publication 42, 1994: 245-277
- [17] Casiot C, Egal M, Bruneel O, et al. Predominance of aqueous Tl(I) species in the river system downstream from the abandoned carnaoules mine (Southern France) [J]. *Environmental Science Technology*, 2011, 45: 2056-2064
- [18] Gil R A, Pacheco P H, Smichowski P, et al. Speciation analysis of thallium using electrothermal AAS following on-line pre-concentration in a microcolumn filled with multiwalled carbon nanotubes[J]. *Microchimica Acta*, 2009, 167(3/4): 187-193
- [19] Karlsson U, Duker A, Karlsson S. Separation and quantification of Tl(I) and Tl(III) in fresh water samples [J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances Environmental Engineering*, 2006, 41(7): 1157-1169
- [20] Pacheco P H, Gil R A, Smichowski P, et al. L-Tyrosine immobilized on multiwalled carbon nanotubes: A new substrate for thallium separation and speciation using stabilized temperature platform furnace-electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 656(1/2): 36-41
- [21] Kaplan D I, Mattigod S V. Aqueous geochemistry of thallium//Nriagu J O. *Thallium in the environment* [M]. New York: Wiley, 1998: 15-29

- [22] Batley G E, Florence T M. Determination of thallium in natural-waters by anodic-stripping voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1975, 61(2): 205-211
- [23] Lin T S, Nriagu J O. Thallium speciation in the Great Lakes [J]. *Environmental Science Technology*, 1999, 33(19): 3394-3397
- [24] Lin T S, Nriagu J O. Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 395(3): 301-307
- [25] Cheam V. Comment on "Thallium speciation in the Great Lakes" [J]. *Environmental Science Technology*, 2000, 34(11): 2367-2368
- [26] 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
- [27] Arpadjan S, Petrova P, Knutsson J. Speciation analysis of thallium in water samples after separation/preconcentration with the Empore (TM) chelating disk [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2011, 91(11): 1088-1099
- [28] Lin T S. Thallium speciation and distribution in the Great lakes [D]. Ann Arbor: University of Michigan, Environmental Health Sciences, 1997
- [29] Bidoglio G, Ferrari D, Selli E, et al. Humic acid binding of trivalent Tl and Cr studied by synchronous and time-resolved fluorescence [J]. *Environmental Science Technology*, 1997, 31(12): 3536-3543
- [30] Jacobson A R, McBride M B, Baveye P, et al. Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 345(1/3): 191-205
- [31] Bidoglio G, Gibson P N, Ogorman M, et al. X-ray-absorption spectroscopy investigation of surface redox transformations of thallium and chromium on colloidal mineral oxides [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(10): 2389-2394
- [32] Laforte L, Tessier A, Gobeil C, et al. Thallium diagenesis in lacustrine sediments [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22): 5295-5306
- [33] Schedlbauer O F, Heumann K G. Development of an isotope dilution mass spectrometric method for dimethylthallium speciation and first evidence of its existence in the ocean [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(24): 5459-5464
- [34] Huber F, Schmidt U, Kirchmann H. Aqueous chemistry of organolead and organothallium compounds in the presence of microorganisms // Brinckman F E, Bellama J M, eds, *Organometals and organometalloids—occurrence and fate in the environment* [M]. Washington, DC: American Chemical Society, Symposium Series 82, 1978: 65-81
- [35] Schedlbauer O F, Heumann K G. Biomethylation of thallium by bacteria and first determination of biogenic dimethylthallium in the ocean [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2000, 14(6): 330-340
- [36] Twiss M R, Twining B S, Fisher N S. Partitioning of dissolved thallium by seston in Lakes Erie and Ontario [J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2003, 60(11): 1369-1375
- [37] Li D X, Gao Z M, Zhu Y X, et al. Photochemical reaction of Tl in aqueous solution and its environmental significance [J]. *Geochemical Journal*, 2005, 39(2): 113-119
- [38] Kamenov G D, Mueller P A, Perfit M R. Optimization of mixed Pb-Tl solutions for high precision isotopic analyses by MC-ICP-MS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(9): 1262-1267
- [39] 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
- [40] 李德先, 高振敏, 朱咏喧. 环境介质中铊的分布及其分析测试方法 [J]. *地质通报*, 2002, 21(10): 682-688
- [41] 杨春霞, 陈永亨, 彭平安, 等. 铊的分离富集技术 [J]. *分析测试学报*, 2002, 21(3): 94-99
- [42] 林燕春, 刘敬勇, 陈多宏, 等. 环境介质中铊的分析测定方法研究 [J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(9): 4155-4157
- [43] Coetzee P P, Fischer J L, Hu M. Simultaneous separation and determination of Tl(I) and Tl(III) by IC-ICP-OES and IC-ICP-MS [J]. *Water Sa*, 2003, 29(1): 17-22
- [44] Nolan A, Schaumlöffel D, Lombi E, et al. Determination of Tl(I) and Tl(III) by IC-ICP-MS and application to Tl speciation analysis in the Tl hyperaccumulator plant *Iberis intermedia* [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(6): 757-761
- [45] 熊昭春. 泡塑对分散金属的吸附及其分析应用 [J]. *地质实验室*, 1990, 6(5): 277-280
- [46] 孙晓玲, 胡瑞莲, 张勤, 等. 泡沫塑料吸附-石墨炉原子吸收光谱法测定地质物料中痕量铊 [J]. *光谱实验室*, 1997, (2): 71-75
- [47] 吴惠明, 郭慧清, 陈永恒, 等. 活性炭吸附分离-分光光度法测定硫化矿和土壤中的痕量铊 [J]. *岩矿测试*, 2001, 20(4): 275-278
- [48] Morgan J M, Mchenry J R, Masten L W. Simultaneous determination of inorganic and organic thallium by atomic-absorption analysis [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1980, 24(3): 333-337
- [49] Dadfarnia S, Assadollahi T, Shabani A M H. Speciation and determination of thallium by on-line microcolumn separation/preconcentration by flow injection-flame atomic absorption spectrometry using immobilized oxine as sorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(1/2): 446-452
- [50] Krasnodebska-Ostrega B, Paldyna J, Wawrzynska M, et al. Indirect anodic stripping voltammetric determination of Tl(I) and Tl(III) in the baltic seawater samples enriched in thallium species [J]. *Electroanalysis*, 2011, 23(3): 605-610
- [51] Meeravali N N, Jiang S J. Ultra-trace speciation analysis of thallium in environmental water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after a novel sequential mixed-micelle cloud point extraction [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(4): 555-560
- [52] Mahamuni S V, Wadgaonkar P, PANuse M A. Rapid liquid-liquid extraction of thallium (III) from succinate media with 2-octylaminopyridine in chloroform as the extractant [J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2008, 73(4): 435-451
- [53] Altundag H, Dundar M S. Speeding up of a thallium speciation using ion exchange column system [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2009, 18(11): 2102-2107

- [54] Karatepe A , Soy lak M , Elci L. Selective preconcentration of thallium species as chloro and iodo complexes on Chromosorb 105 resin prior to electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. *Talanta* , 2011 , 85(4) : 1974-1979
- [55] Rao C R M , Ruiz-Chancho M J , Sahuquillo A , et al. Assessment of extractants for the determination of thallium in an accidentally polluted soil [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* , 2008 , 81(4) : 334-338
- [56] Rauret G , Lopez-Sanchez J F , Sahuquillo A , et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 1999 , 1(1) : 57-61
- [57] Martin F , Garcia I , Dorronsoro C , et al. Thallium behavior in soils polluted by pyrite tailings(Aznalcollar , Spain) [J]. *Soil Sediment Contamination* , 2004 , 13: 25-36
- [58] 杨春霞, 陈永亨, 彭平安, 等. 土壤中重金属铊的分级提取形态分析法研究 [J]. *分析测试学报* , 2005 , 24(2) : 1-6
- [59] Tessier A , Campbell P G C , Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals [J]. *Analytical Chemistry* , 1979 , 51(7) : 844-851
- [60] 吴颖娟, 陈永亨, 吴惠明, 等. 矿物废渣中铊的相态比较 [J]. *环境科学与技术* , 2004 , 27(4) : 29-30
- [61] Bendicho C , Villar M , Alava F , et al. Operational speciation of thallium in environmental solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry according to the BCR sequential extraction scheme [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* , 2001 , 16(12) : 1424-1428
- [62] Jakubowska M , Zembrzusi W , Lukaszewski Z. Oxidative extraction versus total decomposition of soil in the determination of thallium [J]. *Talanta* , 2006 , 68(5) : 1736-1739
- [63] 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 , (3) : 30-34 38
- [64] Jakubowska M , Pasieczna A , Zembrzusi W , et al. Thallium in fractions of soil formed on floodplain terraces [J]. *Chemosphere* , 2007 , 66(4) : 611-618
- [65] 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 [J]. *土壤学报* , 1998 , (4) : 526-535
- [66] Martin H W , Kaplan D I. Temporal changes in cadmium, thallium and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions [J]. *Water Air and Soil Pollution* , 1998 , 101: 399-410
- [67] Wang L , Kubota M , Higashi T , et al. Evaluation of a sequential extraction procedure for the fractionation of thallium in soils and determination of the content by flame atomic absorption spectrometry [J]. *Soil Science and Plant Nutrition* , 2004 , 50(3) : 339-347
- [68] Xiao T F , Guha J , Boyle D , et al. Naturally occurring thallium: A hidden geoenvironmental health hazard? [J]. *Environment International* , 2004 , 30(4) : 501-507
- [69] Yang C X , Chen Y H , Peng P A , et al. Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area [J]. *Science of the Total Environment* , 2005 , 341(1/3) : 159-172
- [70] 刘敬勇, 常向阳, 涂湘林, 等. 广东某硫酸冶炼工业区土壤铊污染及评价 [J]. *地质论评* , 2009 , (2) : 242-250
- [71] 邓红梅, 陈永亨. 腐殖酸对污染土壤中铊赋存形态的影响 [J]. *环境化学* , 2010 , 29(1) : 35-38
- [72] 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
- [73] 龙江平. 铊的地球化学、铊矿物学和含铊矿 [M]. 北京: 地震出版社, 1994: 116-121
- [74] 肖唐付, 陈敬安, 洪冰, 等. 铊的土壤污染及其环境影响 [J]. *矿物岩石地球化学通报* , 2003 , 22(2) : 140-143
- [75] 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(D 辑)* , 1997 , 27(4) : 331-336
- [76] 刘娟, 张平, 陈永亨, 等. 珠江柱状沉积物中铊化学形态的研究 [J]. *广州大学学报(自然科学版)* , 2008 , (1) : 67-70

Advance on the chemical speciation of thallium in water , soil and sediment

JIA Yanlong^{1 2} XIAO Tangfu^{1*} ZHOU Guangzhu^{1 3} NING Zengping¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences ,

Guiyang , 550002 , China; 2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing , 100039 , China;

3. School of Chemistry and Environmental Engineering , Shandong University of Science and Technology , Qingdao , 266590 , China)

ABSTRACT

Thallium is a typical toxic element. The transport , transformation behavior , enrichment mechanism , toxicity and biological effect of Tl is closely related to its occurrence chemical form in the environment. The chemical speciation and speciation analysis methods of thallium in water , soil and sediment were summarized and reviewed. The existing problems of the speciation analysis of thallium and the development of the speciation analysis of thallium in the future were also prospected.

Keywords: thallium , chemical speciation , analytic methods.