

## 剧毒重金属铊的污染现状与治理技术研究进展

覃佳勇 曾月俊 罗秋妍 李云翔 梁慧 李文轩 黄在银\*

广西民族大学 化学化工学院, 广西 南宁 530006

**[摘要]** 铊 (Tl) 作为一种剧毒重金属, 其环境污染问题日益受到全球关注。铊污染源包括自然释放 (如矿床风化) 和人为活动 (如冶金、固废堆存), 在我国南方矿区尤为严重, 土壤和水体铊浓度远超国家标准。铊在环境中以  $Tl^+$  和  $Tl^{3+}$  形态存在, 前者通过竞争性替代钾离子进入生物体, 后者在酸性条件下迁移性增强, 加剧生态风险。现有治理技术中, 物理化学法效率高但成本高昂, 生物修复法生态友好却周期长, 联合工艺虽有效但操作复杂。典型案例贵州滥木厂矿区事件表明, 差异化修复策略 (如结合区域背景值设定修复基准) 能显著降低经济成本与生态风险。未来需开发低成本功能材料、深化铊同位素示踪技术、完善政策监测体系, 并通过跨学科协同推动铊污染治理从末端应对向源头防控转变, 实现可持续发展目标。

**[关键词]** 铊污染; 铊同位素示踪技术; 差异化修复策略; 可持续发展目标

DOI: 10.33142/nsr.v2i1.15890

中图分类号: X5

文献标识码: A

### Research Advances in Thallium Pollution Status and Remediation Technologies

QIN Jiayong, ZENG Yuejun, LUO Qiuyan, LI Yunxiang, LIANG Hui, LI Wenxuan, HUANG Zaiyin\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning, Guangxi, 530006, China

**Abstract:** Thallium (Tl), as a highly toxic heavy metal, is attracting increasing global attention due to its environmental pollution issues. Thallium pollution sources include natural release (such as ore deposit weathering) and human activities (such as metallurgy and solid waste storage), with particularly severe cases in mining areas of southern China where soil and water thallium concentrations far exceed national standards. In the environment, thallium exists in  $Tl^+$  and  $Tl^{3+}$  forms: the former enters organisms by competitively replacing potassium ions, while the latter shows increased mobility under acidic conditions, worsening ecological risks. Among current treatment technologies, physicochemical methods are efficient but costly, bioremediation is eco-friendly but time-consuming, and combined processes are effective but operationally complex. The typical case of Guizhou Lanmuchang mining area shows that differentiated remediation strategies (such as setting remediation benchmarks based on regional background values) can significantly reduce both economic costs and ecological risks. Future efforts should focus on developing low-cost functional materials, advancing thallium isotope tracing technology, improving policy monitoring systems, and promoting interdisciplinary collaboration to shift thallium pollution control from end-of-pipe treatment to source prevention, achieving sustainable development goals.

**Keyword:** Thallium pollution; Thallium isotope tracing technology; differentiated remediation strategies; sustainable development goals

### 引言

铊 (Thallium, Tl) 作为元素周期表中 IIIA 族的稀有分散金属, 因其剧毒性与复杂的环境行为, 近年来逐渐成为全球环境科学领域的研究热点。相较于汞、镉、铅等传统重金属污染物, 铊的毒性强度更高, 且具有多靶点性和不可逆性, 对生态系统和人体健康构成显著威胁<sup>[1]</sup>。其环境危害不仅源于自然源 (如含铊矿床风化、火山活动), 更与人类工业化进程中的有色金属冶炼、固废堆存等密切相关<sup>[2,3]</sup>。我国南方地区因丰富的铊矿床和密集的采冶活动, 成为铊污染重灾区, 典型区域如贵州滥木厂矿区, 其土壤和水体铊浓度远超国家标准限值, 亟需科学有效的治理策略<sup>[4]</sup>。

当前, 铊污染治理面临多重挑战。一方面, 铊的迁移转化行为复杂, 其氧化态 ( $Tl^+$  与  $Tl^{3+}$ ) 在不同环境介质中呈现动态变化,  $Tl^+$  可通过竞争性替代钾离子进入生物体, 引发神经损伤与器官功能障碍, 而  $Tl^{3+}$  的强氧化性则加剧了生物毒性<sup>[5,6]</sup>。另一方面, 现有治理技术如物理化学法

(氧化沉淀、吸附) 虽效率较高, 但存在药剂成本高、污泥处置困难等问题; 生物修复法虽生态友好, 却受限于修复周期长和高浓度污染的适应性<sup>[7,8]</sup>。此外, 全球范围内铊的监测标准与修复目标值尚未统一, 导致污染防控与生态修复实践缺乏科学依据。

在此背景下, 本文系统梳理了铊的污染来源、环境行为及治理技术研究进展, 结合我国典型污染案例, 探讨了差异化修复策略在平衡生态风险与经济成本中的实践价值。同时, 针对未来研究方向, 提出开发低成本功能材料 (如吸附-光催化复合材料)、深化铊同位素示踪技术、完善政策体系等综合路径, 以期对铊污染的精准防控与资源化治理提供理论支撑和技术参考。通过跨学科协同与技术创新, 推动重金属污染治理从末端应对向源头防控的范式转变, 助力全球生态环境的可持续发展。

### 1 铊的污染来源与地理分布

铊环境污染源可分为自然释放与人为排放两类, 其空

间分布受区域地质背景及工业化程度共同影响。自然源以含铊矿床（如铅锌矿、汞矿）风化和火山活动为主，其中低温热液型硫化物矿床因铊的亲硫特性成为主要富集载体<sup>[9]</sup>。人为源集中于有色金属冶炼（锌、铅、铜）、钢铁生产及矿业活动：冶金过程中，铊高温挥发并富集于烟道粉尘与固废，浓度可达地壳丰度（0.7mg/kg）的10~100倍<sup>[10]</sup>；锂云母提锂废渣露天堆存后，经降水淋溶释放可溶性 $Tl^+$ ，引发区域性地下水污染。此外，历史遗留矿山（如汞铊矿）废渣长期暴露，通过氧化产酸作用释放 $Tl$ 、 $As$ 、 $Hg$ 等复合污染物，形成次生污染源<sup>[11]</sup>。

我国铊污染呈现显著“南高北低”空间分异特征，与南方铊矿床分布密集及高强度采冶活动直接相关<sup>[12]</sup>。如贵州滥木厂矿区，长期汞铊矿开采导致清水河流域土壤铊浓度峰值达2.05mg/kg（超标率49.8%），洪水期下游纳山岗水库水体铊浓度达4.036 $\mu$ g/L，超出《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）限值（0.1 $\mu$ g/L）40倍，沉积物富集因子（EF）达12.6，属重度污染<sup>[13]</sup>。类似地，湖南、广西等南方省份因铅锌矿与镉矿开采，土壤及水体铊污染高发；北方因矿床稀少且工业活动较弱，污染水平显著降低。

值得注意的是，冶金固废跨区域迁移可扩大污染范围。例如，锌冶炼烟尘中铊含量高达70~150mg/kg，若处置不当可通过大气沉降或径流扩散至非矿区，形成“工业污染岛”。因此，铊污染地理分布不仅受原生地质条件控制，更与人为活动空间格局及固废管理效率密切相关。未来需结合 $Tl$ 同位素示踪等多证据分析技术，精准解析污染源并制定差异化管控策略，以应对其复杂扩散特征。

### 2 铊在环境中的迁移与转化机制

作为一种剧毒重金属元素，其在环境中的迁移与转化行为受介质理化性质、地球化学过程及生物作用的综合调控，呈现多介质交互的复杂特征。在水体环境中，铊主要以+1（ $Tl^+$ ）和+3（ $Tl^{3+}$ ）两种氧化态存在，其迁移性受离子形态与水文条件显著影响。 $Tl^+$ 因水合离子半径（1.50 $\text{\AA}$ ）与 $K^+$ （1.33 $\text{\AA}$ ）相近，可通过黏土矿物离子交换或生物膜钾通道进入生物体内； $Tl^{3+}$ 在碱性条件下生成难溶的 $Tl(OH)_3$ 沉淀（ $K_{sp}=10^{-4.4}$ ），但在酸性环境中重新溶解，迁移性增强<sup>[14,15]</sup>。

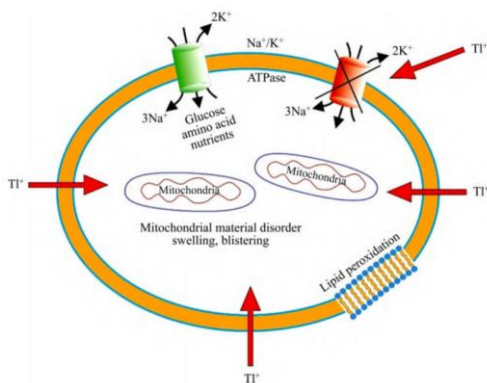


图1 铊进入人体细胞的作用机制<sup>[12]</sup>

土壤环境中，铊的赋存形态以残渣态（结合于矿物晶格）为主，但生态风险与可交换态比例密切相关。研究显示，贵州铊污染场地土壤可交换态占比达15%~30%，显著增加植物吸收及食物链传递风险<sup>[16]</sup>。硫酸化菌产酸促进硫化物矿物（如黄铁矿）氧化，释放可溶性 $Tl^+$ ；腐殖酸通过羧基与 $Tl^+$ 形成稳定络合物，增强纵向迁移能力。植物根系吸收铊时存在同位素分馏效应，较轻的 $Tl$ 优先富集于生物体，较重的 $Tl$ 滞留土壤，该现象为污染溯源提供了生物地球化学证据<sup>[17]</sup>。

大气中，铊主要依附于 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{10}$ 颗粒，以酸可提取态（如 $Tl_2SO_4$ ）存在，通过干湿沉降进入地表环境。当前对大气铊的源解析、化学转化及长距离传输机制研究不足，制约其环境行为的系统认知。同位素技术因高灵敏度成为关键工具：工业源（如冶炼粉尘）的铊同位素组成与地质背景差异显著，结合多接收电感耦合等离子体质谱（MC-ICP-MS）技术，可精准识别污染贡献<sup>[18]</sup>。同位素分馏机制涉及岩浆过程、表生氧化还原及生物代谢，为地壳物质循环、古环境重建与污染治理提供多维视角。

铊的跨介质迁移与转化具有多过程耦合特征，需整合地球化学模型、微生物学及同位素技术，系统解析其行为规律，为污染防控与生态修复提供理论支撑。精准解析污染源并制定差异化管控策略，是应对其复杂扩散特征的关键路径。

### 3 铊污染治理技术现状与挑战

铊污染治理技术基于其环境行为与毒性特征，主要分为物理化学法、生物修复法及多技术联合工艺。物理化学法中，氧化沉淀法利用Fenton试剂将 $Tl^+$ 氧化为 $Tl^{3+}$ ，并在碱性条件下生成难溶的 $Tl(OH)_3$ 沉淀，对初始浓度为72.9 $\mu$ g/L的含铊废水去除率达99.5%，出水铊浓度符合《生活饮用水卫生标准》<sup>[19]</sup>；吸附法采用阳离子交换，在 $pH2\sim10$ 范围内对 $Tl^+/Tl^{3+}$ 具有高选择性吸附，Zhang等<sup>[20]</sup>发现，如图2所示， $Tl^+$ 可通过与纳米二氧化钛（ $TiO_2$ ）表面羟基（ $\cdot OH$ ）的离子交换作用形成稳定 $Ti-O-Tl^+$ 络合物，高效去除水体中 $Tl$ 。该吸附过程对共存离子及有机质抗干扰性强，归因于 $TiO_2$ 的高比表面积及对 $Tl^+$ 的特异性吸附能力。但对高浓度废水需结合氧化预处理以提升效率。然而，化学法存在药剂消耗大、污泥处置成本高等局限性。

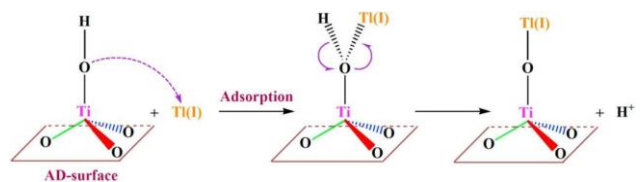


图2 纳米过氧化钛吸附 $Tl^+$ 的过程<sup>[20]</sup>

生物修复技术通过调控环境条件与微生物活动降低铊的生物有效性。例如，鱼粪-矿物联用改良剂（配比7：

3:0)可将汞铊矿废渣 pH 从 3.9 升至 7.97, Eh 从 173mV 降至 -52.88mV, 并促进变形菌门 (Proteobacteria) 与放线菌门 (Actinobacteria) 等耐受菌富集, 使浸出液铊浓度降低 63.32%~91.31%<sup>[11]</sup>。此类技术生态友好且成本低, 但修复周期长, 对高浓度污染场地的适应性有限。

技术对比表明, 单一方法难以兼顾效率、成本与可持续性。未来需探索多技术耦合路径, 例如红泥改性石墨相氮化碳 (RM-CN) 复合材料通过吸附-光催化协同作用, 可同步去除废水中有机物与重金属, 其比表面积较纯 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 提升 2.3 倍, 且循环性能稳定<sup>[21]</sup>。铊同位素示踪技术与智能修复材料的结合, 有望实现污染精准定位与动态调控。然而, 技术转化仍面临成本控制、长期稳定性验证及跨介质协同机制不明等挑战, 需通过跨学科研究突破技术瓶颈。

#### 4 区域污染治理案例与启示

贵州滥木厂铊矿区作为我国典型历史遗留污染场地, 其修复实践为高背景值区域的铊污染治理提供了重要范式。该区域因长期采铊矿开采与冶炼活动, 导致清水河流域土壤铊浓度峰值达 2.05mg/kg (超标率 49.8%), 下游纳山岗水库水体铊浓度在枯水期波动至 4.036 $\mu$ g/L, 超出《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 限值 (0.1 $\mu$ g/L) 40 倍。2017 年实施的生态复垦工程通过废渣整治、植被恢复及河道清淤等措施, 显著降低了表层土壤 (0~4.5m) 的铊浓度, 但中层及深层 (>4.5m) 土壤受地质背景 (铊本底值 0.8mg/kg) 影响仍存在潜在风险, 凸显了“自然-人为”双重驱动污染的复杂性。

修复目标值的科学设定是项目成功的关键突破。传统基于健康风险的土壤修复目标值 (如河北省第一类用地筛选值 0.5mg/kg) 常低于实际环境背景上限 (0.8mg/kg), 易导致过度修复与经济浪费。田紫琪等<sup>[22]</sup>通过多证据分析技术 (土壤铊浓度累积频率分布、空间异质性分析及同位素示踪), 提出以地块尺度环境背景上限 (0.8mg/kg) 作为修复基准, 使修复方量减少  $1.8 \times 10^6$  m<sup>3</sup>。这一策略通过分层治理 (表层工程干预与深层自然衰减结合), 平衡了生态风险与地质背景的关联性, 为高背景值区域的差异化治理提供了科学依据。

该案例的启示表明, 污染源精准识别需依赖多技术融合, 例如 Tl 同位素分馏 ( $\delta^{205}\text{Tl}$  差异达 4%) 结合多介质采样, 可明确工业活动与地质背景的污染贡献。修复技术需适配区域特征, 针对表生环境与深部地质的差异, 采用工程-自然协同的递进式治理策略。长效监管机制需涵盖水、土、沉积物多介质指标, 动态评估修复效果与次生风险。未来类似项目需进一步关注技术-经济-生态协同优化, 例如通过原位稳定化技术阻控铊的地下水迁移, 或推动红泥改性光催化材料 (RM-CN) 等低成本技术的产业化应用。同时, 政策层面需将铊纳入常规监测体系, 完善

污染场地修复法规, 并探索资源化路径 (如提取铊用于光导材料), 以实现环境风险消减与资源循环的双重目标。

贵州滥木厂案例表明, 基于科学认知的“因地制宜”策略与跨学科技术整合是应对复杂铊污染的核心路径, 其经验为全球类似矿区生态修复提供了理论与实践参考。

#### 5 未来研究方向与技术展望

铊污染治理的未来发展需依托技术创新、基础科学突破与政策体系的深度融合, 形成“技术-数据-政策”三位一体的协同框架。在技术层面, 开发低成本、高选择性的功能材料是提升治理效率的核心路径。针对冶金固废中铊的资源化利用, 需优化提取工艺 (如碱化-氧化-酸化梯次脱除) 并降低能耗, 推动铊在光导纤维、超导材料等领域的产业化应用, 实现“以废治废”的循环经济目标。

基础研究的深化需聚焦铊的地球化学行为精细解析与同位素技术的创新应用。当前铊同位素数据库的缺失制约了其在污染溯源与古环境重建中的潜力。通过多接收电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS) 技术精度的提升, 可系统构建全球铊同位素组成图谱, 并揭示高温岩浆过程、表生氧化还原反应及生物代谢对同位素分馏的作用机制。此外, 铊在跨介质迁移中的形态转化动力学、微生物-矿物界面作用及其对生物有效性的调控机制, 仍需通过多尺度实验与模型模拟进一步阐明, 为精准防控提供理论依据。

政策与标准体系的完善是铊污染风险管控的基石。建议将铊纳入土壤、大气常规监测指标, 结合物联网与遥感技术构建全介质动态监测网络; 基于区域地质背景制定差异化修复标准, 避免“一刀切”导致的资源浪费; 并通过税收优惠与研发补贴推动资源化技术的工程转化。未来需强化地球化学、环境工程与政策管理的跨学科整合, 例如利用智能修复材料与同位素示踪技术动态优化治理策略, 或通过大数据平台整合多源环境数据支撑标准修订。唯有技术创新、基础认知与制度保障协同推进, 方能实现铊污染治理从末端应对到源头防控的范式转变。

#### 5 结论

铊污染因其高毒性、复杂迁移行为及生物累积效应, 对生态系统和人类健康构成严重威胁。研究发现, 我国南方矿区铊污染尤为突出, 其分布受地质背景与工业活动双重驱动。铊的氧化态 (Tl<sup>+</sup>与 Tl<sup>3+</sup>) 在不同环境介质中动态转化, 导致治理难度增加。现有技术中, 物理化学法与生物修复法各有优劣, 联合工艺虽能提升效率却面临成本与操作复杂性的挑战。贵州滥木厂案例表明, 基于区域背景值的差异化修复策略可有效平衡经济成本与生态风险。未来需重点突破三方面: (1) 研发高选择性功能材料以提升治理效率; (2) 结合同位素示踪技术与微生物-矿物界面研究, 深化污染溯源与行为解析; (3) 完善铊的常规监测体系与政策法规, 推动资源化利用。通过技术创新、跨学科协同与政策支持, 实现铊污染从被动治理到源头防控的

范式转变,助力生态环境可持续发展。

基金项目:国家自然科学基金 No.22263001;国家级大学生创新创业项目经费 202410608028、202410608012X。

#### [参考文献]

- [1] LI Y, FENG H X, WANG JS, et al. Current status of the technology for utilizing difficult-to-treat dust and sludge produced from the steel industry [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 367 (9): 132909.
- [2] 段泓羽, 王长明. 关键金属铊的地球化学性质与成矿 [J]. *岩石学报*, 2022, 38 (6): 1771-1794.
- [3] JOHN PETER A L, VIRARAGHAVAN T. Thallium: review of public health and environmental concerns [J]. *Environment International*, 2005, 31 (4): 493-501.
- [4] 肖唐付, 何立斌, 陈敬安. 黔西南铊污染区铊的水环境地球化学研究 [J]. *地球与环境*, 2004, 32 (1): 35-41.
- [5] HOFFMAN R S, HOFFMAN R, STRINGER J A, et al. Comparative efficacy of thallium adsorption by activated charcoal, Prussian blue, and sodium polystyrene sulfonate [J]. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 1999, 37 (7): 833-837.
- [6] CHEN M Q, WU P X, YU L F, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-loaded MnO<sub>2</sub> nano-composite: an efficient emergency material for thallium pollution incident [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 192 (5): 31-38.
- [7] 陈永亨, 张平, 吴颖娟, 等. 广东北江铊污染的产生原因与污染控制对策 [J]. *广州大学学报 (自然科学版)*, 2013, 12 (4): 26-31.
- [8] CRINI G, LICHTFOUSE E, WILSON L D. Conventional and nonconventional adsorbents for wastewater treatment [J]. *Springer International Publishing*, 2019, 17 (1): 195-213.
- [9] LIU J, YIN ML, LUOXW. The mobility of thallium in sediments and source apportionment by lead isotopes [J]. *Chemosphere*, 2019 (219): 864-874.
- [10] 任可飘, 王静松, 李岩. 铊在冶金过程中的迁移和富集 [J]. *有色金属科学与工程*, 2024, 15 (3): 311-321.
- [11] 李星颖. 鱼粪-天然矿物联用对汞铊矿废渣典型重金属释放及微生物群落结构的影响 [D]. 贵州: 贵州大学, 2023.
- [12] 成永生, 王丹平, 黄宽心, 等. 表生水土环境铊污染成因研究现状与发展趋势 [J]. *中国有色金属学报*, 2024, 34 (6): 2043-2058.
- [13] 晏燕. 典型铊矿化区河库水体重金属污染特征和风险评述 [D]. 广东: 广州大学, 2023.
- [14] RATTI F, FACCHINI A, BECK E, et al. "Familial venoms": A thallium intoxication cluster [J]. *Intensive Care Medicine*, 2018, 44 (12): 2298-2299.
- [15] 余宏伟. 氧化沉淀法和离子吸附法处理锂云母生产碳酸锂含铊废水的研究 [D]. 江西: 南昌大学, 2024.
- [16] 安树仁, 安贤国, 李锡林. 自然界罕见的斜硫铊矿在贵州的发现和研究的 [J]. *贵州地质*, 1988, 5 (4): 377-383.
- [17] KERSTEN M, XAO T F, KREISSIG K. Tracing thallium in soil using stable isotope anthropogenic compositions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (16): 9030-9036.
- [18] 董飞羽, 王朝阳, 尹露. 铊同位素分析技术、分馏机制及地学应用研究进展 [J]. *地球化学*, 2025 (3): 1-19.
- [19] Li H, Zhang H, Long J, et al. Combined Fenton process and sulfide precipitation for removal of heavy metals from industrial wastewater: Bench and pilot scale studies focusing on in-depth thallium removal [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13 (4): 49.
- [20] ZHANG G, FAN F, LI X. Superior adsorption of thallium (I) on titanium peroxide: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 331 (1): 471-479.
- [21] Shi W, Ren H, Huang X, et al. Low cost red mud modified graphitic carbon nitride for the removal of organic pollutants in wastewater by the synergistic effect of adsorption and photocatalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023 (320): 122013.
- [22] 田紫琪, 张超艳, 熊杰, 等. 退役钢铁地块土壤铊污染来源及环境背景研究 [J]. *环境科学研究*, 2025 (3): 1-10.

作者简介: 覃佳勇 (2004—), 男, 汉族, 广西南宁人, 本科在读, 广西民族大学化学化工学院, 研究方向: 环境治理与保护。