

三水铝石和勃姆石吸附行为的研究进展

周宗可, 覃宗华, 万 泉, 聂 信, 于文彬, 杨淑勤

(中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081)

摘要: 三水铝石和勃姆石不仅是在土壤和水环境中分布广泛的铝氢氧化物矿物, 也是重要的工业原料与产品。它们与环境中无机非金属离子、无机金属离子及有机物的吸附作用极大地影响着地表环境中物质的迁移富集和环境污染物的吸附去除, 并且由于结构特性和表面性质, 三水铝石和勃姆石在研究高效经济的吸附剂方面也具有较为重要的应用。本文在概述三水铝石和勃姆石结构和表面物理化学性质的基础上, 对三水铝石和勃姆石表面多种非金属离子、金属离子和有机物的吸附行为进行综述, 期望加深对铝氢氧化物矿物在地表环境物质循环中所起作用的理解, 以及拓展其工业应用。

关键词: 三水铝石; 勃姆石; 铝氢氧化物; 吸附; 非金属离子; 金属离子

中图分类号: TQ424

文献标志码: A

文章编号: 1001-1625(2024)03-0878-13

Research Progress on Adsorption Behavior of Gibbsite and Boehmite

ZHOU Zongke, QIN Zonghua, WAN Quan, NIE Xin, YU Wenbin, YANG Shuqin

(State Key Laboratory of Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: Gibbsite and boehmite are not only widely distributed aluminum hydroxide minerals in soil and water, but also important industrial raw materials and products. Their adsorption with inorganic non-metallic ions, inorganic metal ions, and organic compounds in the environment significantly affects the migration and enrichment of substances in the ground environment and the adsorption and removal of environmental pollutants. Due to structural characteristics and surface properties, they also have critical applications in the studying of efficient and economical adsorbents. Based on summarizing the structure and surface physicochemical properties of gibbsite and boehmite, this article reviews the adsorption behavior of various non-metallic ions, metal ions, and organic compounds on the surface of gibbsite and boehmite, with the hope of deepening the understanding of the role of aluminum hydroxide minerals in the cycling of ground environmental substances and expanding their industrial applications.

Key words: gibbsite; boehmite; aluminum hydroxide; adsorption; non-metallic ion; metal ion

0 引 言

目前, 由于地球物质循环和人类活动, 众多非金属离子、金属离子和有机物进入土壤环境中, 成为污染物, 尽管这些污染物大多以较低浓度存在, 但其中许多物质对人类和植物等造成了相当大的危害, 引发的环境问题受到越来越多的关注。土壤矿物与环境污染物的相互作用会显著影响污染物的迁移和归趋。因此, 研究环境污染物与土壤矿物的相互作用对于寻找经济高效的吸附剂以去除环境污染物具有重要意义。

铝作为地壳中元素丰度最高的金属元素, 其氢氧化物矿物分布非常广泛, 例如: 三水铝石 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 等铝氢氧化物矿物是土壤的重要组成部分之一; 广为人知的铝土矿, 也主要由三水铝石、一水硬铝石 ($\alpha\text{-AlOOH}$) 和勃姆石 ($\gamma\text{-AlOOH}$) 等铝氢氧化物矿物组成。此外, 铝氢氧化物作为一种常见的矿物原料和工

收稿日期: 2023-09-28; 修订日期: 2023-11-23

基金项目: 贵州省省级科技计划(黔科合基础[2019]1460号); 中国科学院战略性先导科技专项 B 类项目(XDB41000000); 矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目(SKLODG-2018-01)

作者简介: 周宗可(1996—), 男, 硕士研究生。主要从事矿物-水界面相互作用的研究。E-mail: zhouzongke@mail.gyig.ac.cn

通信作者: 覃宗华, 博士, 副研究员。E-mail: qinzonghua@mail.gyig.ac.cn

业产品^[1-3],在工业冶炼、阻燃剂、催化剂、环境吸附剂以及复合材料等众多领域均具有广泛的应用^[4-7]。因此,了解铝氢氧化物表面无机非金属离子、无机金属离子以及有机物等物质的吸附行为,不仅有助于更加深入地理解地表关键带中物质的循环,还会促进性能更为优异的吸附剂、催化剂等工业产品的开发。

尽管目前已经有大量关于三水铝石和勃姆石吸附行为的研究^[8-11],但相关综述较少。因此,本文在简要介绍三水铝石和勃姆石结构和物理化学性质的基础上,回顾和梳理了目前有关三水铝石和勃姆石等铝氢氧化物对土壤和水溶液中非金属离子、金属离子和部分有机物吸附行为的文献,更加全面地认识其吸附行为。

1 三水铝石和勃姆石的结构

三水铝石与拜三水铝石、诺三水铝石互为同质多象,是成分同为氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)但晶体结构不同的三种物相。其中三水铝石最为常见,主要是由铝氧八面体以六边形环的形式排列连接成的片状结构堆叠而成。铝氧八面体片层中每个 Al 原子与六个 OH 配位,每个 OH 与两个 Al 原子配位,相邻两个八面体通过共享一条棱上的两个氧原子连接。每个六元环由六个铝氧八面体组成,相邻两个六元环共享两个八面体,层与层之间通过氢键连接。三水铝石结构示意图如图 1 所示。三水铝石表面具有丰富的羟基基团,理想的三水铝石结构中每个基面羟基配位两个 Al 原子,而每个端面羟基配位一个 Al 原子,其(001)表面以 $>\text{Al}_2\text{OH}$ 基团终止,而(100)表面则以 $>\text{AlOH}_2$ 基团终止,羟基基团在水溶液中很容易与其他物质以静电力、表面络合、氢键或者范德华力的方式结合,从而引起吸附^[12-14]。

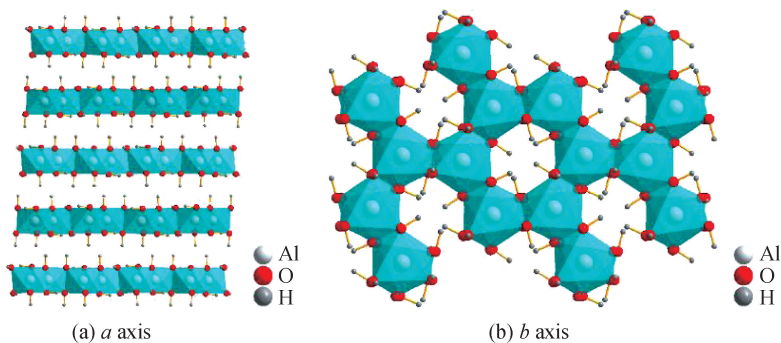


图 1 沿 b 轴和 c 轴观察的三水铝石的结构图(CIF 数据来源于 American Mineralogist Crystal Structure Database)

Fig. 1 Structural diagrams of gibbsite observed along b and c axis (CIF data were from American Mineralogist Crystal Structure Database)

与三水铝石类似,勃姆石(一水软铝石, $\gamma\text{-AlOOH}$)也是由铝氧八面体组成,八面体通过公用棱连接,呈现典型的层状结构,层与层之间主要通过氢键连接,如图 2 所示。与三水铝石相比,勃姆石八面体排布更为致密,没有六边形环状结构。勃姆石结构上与羟基氧化铁具有一定的相似性,并且 Fe^{3+} 能够取代勃姆石晶格中的 Al^{3+} 。由于表面密集的氧和羟基官能团以及 Al 的配位不饱和,勃姆石倾向于吸附离子用以降低表面能,同时吸附过程还具有一定的选择性^[15-16]。结晶性良好的纯相三水铝石和勃姆石,由于缺少晶格缺陷,从而影响其表面带电性,表面电荷较少,使其反应性受到抑制^[17]。实验室中常以铝盐为原料利用水热法^[18]、溶胶-凝胶法^[19]或者模板法^[20]等方法通过控制合成条件获得不同形貌的纳米级勃姆石,例如纳米棒、纳米片^[21-22]、叶状^[23]、菱形^[24]、花状^[25]、微球^[26-27]、带状^[28]等,由于比表面积大、活性位点丰富,其通常具有良好的反应性^[2,29-32]。

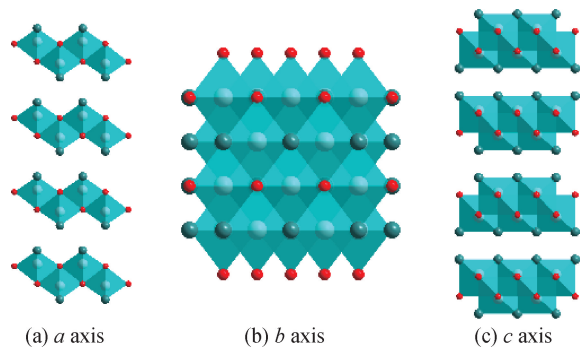


图 2 沿 a 轴、 b 轴和 c 轴观察的勃姆石的结构图

(CIF 数据来源于 Crystallography Open Database)

Fig. 2 Structural diagrams of boehmite observed along a , b and c axis (CIF data were from Crystallography Open Database)

此外,根据热分析实验结果发现,随着温度升高,在160~200℃三水铝石就会脱水转变为勃姆石,继续加热,最终则会生成稳定的刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)^[33-34]。

2 三水铝石和勃姆石的表面性质

比表面积是影响吸附性能的重要表面性质之一,是指单位质量物质所具有的总面积。相关文献中三水铝石和勃姆石的比表面积和孔径分布如表1和表2所示,从表1和表2中可以看出,三水铝石的比表面积总体上要低于勃姆石,并且文献中对于三水铝石的孔结构表征较少,这可能是由于三水铝石的孔结构较少或几乎没有,从而导致三水铝石的比表面积相较于勃姆石更低。

影响吸附性能的另一个重要表面性质为表面带电性,表面带电性常用等电点(pH_{IEP})和表观零电荷点(pH_{pzc})描述。等电点是指表面不携带净电荷的pH值,即固体表面的Zeta电势为零时的pH值;表观零电荷点为固体表面上的净电荷为零,固液两相之间由自由电荷引起的电位差也为零时溶液的pH值。三水铝石和勃姆石的等电点和表观零电荷点见表3~表6,从表3~表6中可以看出,三水铝石和勃姆石的 pH_{IEP} 和 pH_{pzc} 均在碱性范围内。在水溶液中,当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,三水铝石和勃姆石表面会由于质子化携带正电荷;而当溶液 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,三水铝石和勃姆石表面会去质子化携带负电荷。这对于三水铝石和勃姆石在不同pH值下的吸附行为有很大影响。

表1 三水铝石的比表面积和孔径分布

Table 1 Specific surface area and pore size distribution of gibbsite

Mineral	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size analysis	Reference
Gibbsite	4.2 ± 0.2	—	Li et al. [35]
	165	—	Güeckel et al. [36]
	30.09 ± 0.18	—	Hong et al. [37]
	44.1	—	Ruyter-Hooley et al. [38]
	108.1	—	Choudhary et al. [39]
	2.84	—	Guo et al. [40]
	21.41	—	Jiang et al. [41]
	2.19	—	Katz et al. [42]
	0.92	Pore volume: 0.004 cm^3/g	Szewczuk-Karpisz et al. [43]
	21.41	—	Wu et al. [44]
	64.47	—	Baumer and Hixon [45]
	120~364	—	Amadou et al. [46]
	11	—	Schneckenburger et al. [47]

表2 勃姆石的比表面积和孔径分布

Table 2 Specific surface area and pore size distribution of boehmite

Mineral	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size analysis	Reference
Boehmite	232.2	Pore volume: 1.11 cm^3/g	Qi et al. [48]
	221.3	Pore volume: 0.85 cm^3/g Average pore size: 12.9 nm	Zhou et al. [49]
	259.3	Pore volume: 0.37 cm^3/g	Yang and Cai [50]
	161.7	Pore volume: 0.29 cm^3/g	Yang and Cai [50]
	385	Pore volume: 0.28 cm^3/g Average pore size: 2.80 nm	Vo et al. [51]
	160	—	Sadri et al. [52]
	95~151	Pore volume: 0.275~0.69 cm^3/g	Kalal et al. [53]
	114	—	Yan et al. [54]
	305	—	Li et al. [55]
	442	Average pore size: 2.75 nm	Li et al. [56]
	224.4	Pore volume: 0.300 cm^3/g Average pore size: 5.26 nm	Li et al. [57]
	136 ± 6	—	Li et al. [35]
	220	—	Islam et al. [58]
	51.19 ± 0.4	—	Wang et al. [59]

续表

Mineral	Specific surface area/(m ² · g ⁻¹)	Pore size analysis	Reference
Boehmite	299.2 ± 1.8	Average particle size: 37.02 μm	Qian et al. [60]
	43.5	—	Wang et al. [61]
	136	—	Hur and Reede [62]
	7.1	Pore volume: 0.40 cm ³ /g Pore size: 14.4 nm	Li et al. [63]
	109.8	Pore volume: 0.33 cm ³ /g Pore size: 8.0 nm	Li et al. [63]
	154.1	Pore volume: 0.29 cm ³ /g Pore size: 13.9 nm	Li et al. [63]
	104.1	Pore volume: 0.10 cm ³ /g Pore size: 16.1 nm	Li et al. [63]
	220	—	Islam et al. [64]
	170	Pore volume: 0.38 cm ³ /g	Han et al. [65]

表 3 三水铝石的等电点

Table 3 Isoelectric points of gibbsite

Mineral	pH _{IEP}	Reference
Gibbsite	11	Huittinen et al. [68]
	>9.0	Hong et al. [37]
	7.5	Nie et al. [67]
	8.3	Nkoh et al. [69]
	8.55	Nkoh et al. [70]
	10.55	Essington and Stewart [71]

表 4 三水铝石的表观零电荷点

Table 4 Apparent zero charge points of gibbsite

Mineral	pH _{pzc}	Reference
Gibbsite	7.8 ~ 9.5	Iwai and Hashimoto [72]
	7.6	Szewczuk-Karpisz et al. [43]
	9	Ruyter-Hooley et al. [38]
	9.2	Choudhary et al. [39]
	9.2	Guo et al. [40]
	8.3	Jiang et al. [41]
	10.55	Essington and Stewart [71]
	8.3	Wu et al. [44]
	8.5	Goldberg [73]
	9.3	Amadou et al. [46]

表 5 勃姆石的等电点

Table 5 Isoelectric points of boehmite

Mineral	pH _{IEP}	Reference
Boehmite	9.4	Foundas et al. [66]
	10.1	Islam et al. [64]
	7.3	Nie et al. [67]

表 6 勃姆石的表观零电荷点

Table 6 Apparent zero charge points of boehmite

Mineral	pH _{pzc}	Reference
Boehmite	9 10 (0.1 mol/L NaNO ₃)	Sadri et al. [52]
	9.2	Yan et al. [54]
	9.1	Li et al. [35]

续表

Mineral	pH _{pzc}	Reference
Boehmite	10.1	Islam et al. [58]
	6.2	Wang et al. [59]
	8.5	Qian et al. [60]
	8.6 ~ 9.1	Hur and Reeder [62]

3 三水铝石的吸附行为

3.1 非金属离子

三水铝石对于非金属离子的吸附研究多集中于环境中水体和土壤污染物的处理、迁移和归趋等方面,非金属离子主要包括砷、磷、卤素阴离子等。

砷作为一种危害很大的环境污染物,探索研究高效的砷吸附剂始终是热点领域,在以三水铝石作为吸附剂,吸附砷酸盐的实验研究中发现:在 pH = 4 和 7 的条件下,砷酸盐在三水铝石表面上会形成内圈和外圈两种表面络合物,并且三水铝石对砷酸盐的吸附能力在酸性条件下较中性条件下要高^[74]。另一项相关的研究^[75]通过测定三水铝石吸附砷前后的电泳迁移率和 pH_{IEP}发现,土壤中的三价砷能够作为内圈或外圈中性络合物吸附在三水铝石表面上,而五价砷主要以内圈络合物的形式吸附;并且在吸附过程中矿物表面与三价砷和五价砷之间会发生电子转移,形成内圈和外圈络合物,与水相比,矿物表面对于阴离子的形成和稳定具有更重要的作用,As(OH)₃ 相较于 H₃AsO₄ 由于具有较小的反应能和活化能垒,因此更容易被三水铝石吸附^[76]。

此外,三水铝石对土壤中的草甘膦和磷酸盐也具有一定的吸附能力,选用多种吸附剂对草甘膦和磷酸盐的吸附研究表明,这两种物质的吸附主要取决于土壤中的矿物学成分,将磷酸盐加入吸附草甘膦的氧化物悬浮液后,草甘膦发生解吸,而草甘膦只能使部分磷酸盐解吸,因此在水三铝石表面上草甘膦和磷酸盐会发生竞争吸附的现象。三水铝石对于磷酸盐具有更好的选择性^[77],这可能是因为相较于草甘膦,磷酸盐具有更小的分子体积,能够更多地吸附在三水铝石表面。Hong 等^[37]探究了磷酸盐在三水铝石上的吸附热力学,认为吸附热力学通常与离子强度无关,而依赖于 pH 值,磷酸盐在铝氢氧化物上的吸附主要涉及溶液中的磷与矿物表面的羟基的配体交换或者表面沉淀。在碱性条件下,磷酸盐与三水铝石之间进行配体交换而产生大的放热,在酸性条件下,磷酸盐与三水铝石表面经历快速配体交换放热,然后由于三水铝石的溶解吸热,磷酸盐在表面缓慢沉淀。另一项相关研究^[69]表明,壳聚糖的存在会改善三水铝石表面电荷,从而提高三水铝石对磷酸盐的吸附。Jayarathna 等^[78]的实验结果表明,三水铝石对碘化物也具有一定的吸附性,而在腐殖酸(humic acid, HA)存在下,HA 会包覆三水铝石,对碘化物的吸附率也提高。

由三水铝石的表面性质可知在酸性和中性条件下其表面带正电,而非金属离子一般携带负电荷,因此静电相互作用可能是影响三水铝石与非金属离子之间吸附行为的主要因素之一,使得三水铝石对非金属离子显示出较好的吸附能力。此外,三水铝石与非金属离子之间的吸附作用也受环境 pH 值和背景电解质、吸附质性质等因素的影响。

3.2 金属离子

三水铝石对于金属离子的吸附研究主要集中在重金属及镧系、铜系,以及钨、钼等过渡金属元素的含氧酸盐离子。

Iwai 等^[72]为了探究钨酸盐(WO₄)在土壤矿物组分上的吸附特性,根据吸附等温线发现,在酸性至碱性 pH 值范围内 WO₄ 对三水铝石具有较高的亲和力。Ogata 等^[79]通过柱实验探究颗粒状三水铝石对 Mo(VI)的吸附实验中发现 Mo(VI)在三水铝石上的吸附量与表面的铝羟基数量相关,而与比表面积无关。Tokoro 等^[80]研究了 Zn(II)在氢氧化铝上的吸附,实验结果表明,在 pH 值为 7 的条件下,Zn(II)在氢氧化铝上的吸附主要是通过表面络合,并且当共沉淀过程中的 Zn/Al 摩尔比大于 0.5 时,在三水铝石表面还会生成 Zn-Al 层状双氢氧化物沉淀。

此外,三水铝石对镧系元素和铜系元素的吸附也有相关的研究^[81]。这主要是因为 Eu(III)和 Np(V)在

弱酸性溶液中表面带正电荷,与三水铝石表面之间存在静电斥力,所以三水铝石随 pH 值的升高吸附能力增加。Watts 等^[82]通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算模拟认为 Cd(II)能够通过双齿单核相互作用结合到三水铝石表面。而另一项研究发现^[83],肌醇六磷酸(IP6)的存在能显著增加酸性和中性条件下三水铝石对 Cd(II)的吸附。此外,锑(Sb)作为一种潜在的环境污染物,Essington 等^[71]表征了三水铝石对 Sb(V)的吸附,结果表明三水铝石对 Sb(V)的吸附可能同时存在内球和外球络合物。三水铝石对 Eu(III)和 Np(V)也具有一定的吸附性^[84],Ishida 等^[85]通过时间分辨荧光光谱法(time-resolved fluorescence spectroscopy, TRFLS)分析吸附在高岭石表面上的 Eu(III)形态发现,在较高 pH 值和背景电解质浓度的条件下其光谱形状、荧光寿命和强度与吸附在三水铝石上的 Eu(III)的光谱特征相似,表明 Eu(III)能够以内圈络合物的形式吸附存在于高岭石中铝氧层的边缘面上^[86]。Baumer 等^[45]通过批式实验的方法探究三水铝石、拜耳石等铝氢氧化物对镧系元素 Eu(III)和锕系元素 Np(V)的吸附性能,在溶液 pH 值为 3~9 时,三水铝石的吸附能力随着 pH 值的升高而逐渐增加,背景电解质对吸附过程几乎没有影响, Eu(III)和 Np(V)以内圈络合物的形式被吸附在三水铝石表面^[36],而 Np(V)的解吸过程则非常缓慢,可能发生多步解吸过程。

Ho 等^[87]采用分子动力学模拟方法研究了 Na⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Cl⁻在三水铝石上的吸附,结果表明,Na⁺和 Cl⁻以内球络合物的形式吸附在(100)、(001)表面上,在两个表面上都发现了 Ba²⁺作为内球和外球络合物,而 Ca²⁺在(100)边缘以内球和外球络合物的形式存在,在(001)表面以外球络合物的形式吸附。Gu 等^[88]采用周期性密度泛函理论研究了三水铝石(001)面对水合铀酰阳离子(UO₂²⁺)的吸附过程,结果表明,吸附减弱了三水铝石表面 H—O 和 Al—O 共价键强度,增强了表面氧与水合铀酰的配位键强度,形成稳定吸附结构。此外,三水铝石对 Pb(II)也具有一定的吸附性,并且加入黄腐酸(fulvic acid, FA)后能显著增强吸附^[40]。

由上述可知,三水铝石对金属离子的吸附研究较多集中于金属的含氧离子,这是由于三水铝石表面多携带正电荷,金属阳离子与三水铝石之间在酸性和中性条件下存在静电斥力不利于吸附,而金属含氧离子一般携带负电荷,可以通过静电、表面沉淀或形成氢键等相互作用进行吸附。

3.3 有机物

三水铝石对有机物的吸附研究主要集中于有机磷和部分有机污染物等。三水铝石对聚丙烯酰胺(polyacrylamide, PMA)的吸附能力随 pH 值升高而降低,这可能与吸附剂和吸附质之间的静电相互作用有关,并且吸附后能影响三水铝石表面电荷密度和 Zeta 电位^[43]。Sadri 等^[89]在选择合适的吸附剂去除废水中有机物质去甲替林(C₁₉H₂₁N)的研究中,选择三水铝石和黏土矿物作为吸附剂,通过吸附实验对其吸附能力进行比较,实验结果发现由于静电作用和疏水作用,三水铝石对去甲替林的吸附能力相比于蒙脱石和高岭石较小。随着农业中有机肥使用越来越多,探究有机磷在土壤中的迁移和富集非常重要,在探究土壤中三水铝石吸附有机磷的实验结果中发现,相较于黏土矿物,三水铝石对多种有机磷都具有更好的吸附能力,且吸附不完全可逆^[46]。其中,IP6 作为土壤中有机磷的主要存在形式之一,在较高 pH 值条件下,IP6 在三水铝石上的吸附过程可能主要是外球络合,而在较低 pH 值条件下,内球络合和表面沉淀占主导地位^[90]。另一项研究中,Ruyter-Hooley 等^[38]探究了 HA 对三水铝石吸附 IP6 的影响,实验结果表明,溶液的 pH 值及 HA 和 IP6 的添加顺序均会影响 HA 和 IP6 的吸附,在三水铝石上也具有一定的吸附性,认为 IP6 是通过与三水铝石矿物边缘的 Al 羟基表面位点相互作用吸附的,且与 HA 相比,IP6 与 Al 羟基边缘位点的结合更强。此外,土壤中的细菌可能会抑制三水铝石对磷的吸附,并且能够将磷从三水铝石转移到溶液中^[91]。

纳米塑料(nano-plastic, NP)是水环境中广泛存在的有毒污染物,Nie 等^[67]通过吸附实验发现三水铝石和勃姆石对 NP 具有吸附性,表征发现 NP 表面主要携带负电荷,认为主要是由于配体交换和静电相互作用使其发生了异质聚集,加入 HA 后导致矿物表面电荷发生变化会阻碍异质聚集,而另一项相关研究^[39]中认为三水铝石和 NP 之间的吸附(108.1 mg/g)主要是由于氢键和络合作用,以及可能存在共沉淀。Nkoh 等^[70]研究了三水铝石对甘氨酸、半胱氨酸和谷氨酸的吸附行为,通过表征分析认为三种氨基酸的 NH₄⁺和 COO⁻与矿物表面的相互作用是非常重要的,吸附过程可能形成了化学键。Schneckenburger 等^[47]通过实验探究了多种脂肪族多羟基羧酸在三水铝石上的吸附,并通过模型拟合,认为根据吸附物的分析特性和 pH 值,静电相互作用、氢键和表面络合会在不同程度上对吸附过程有共享。此外,土壤中三水铝石还会对土壤转化酶进

行吸附,能够限制其流动性^[44]。

部分有机物由于携带的官能团或表面性质等,表面携带负电荷,由于静电相互作用在三水铝石上会显示出较好的吸附性能。此外,部分有机物含有较多的 O、N 等元素,与三水铝石表面丰富的羟基会通过形成氢键的方式进行吸附。

4 勃姆石的吸附行为

4.1 非金属离子

对于勃姆石吸附无机非金属离子的研究,主要涉及磷酸盐以及氟化物等。Li 等^[35]通过实验探究了几种铝氢氧化物对磷酸盐的吸附性,通过 Langmuir 模型拟合吸附等温线后发现拟合的最大吸附量勃姆石 ($254 \mu\text{mol/g}$) > 三水铝石 ($24.2 \mu\text{mol/g}$),而在使用比表面积归一化后,吸附密度三水铝石高于勃姆石。Sadri 等^[52]为了探究磷酸盐在土壤中的行为,探究了勃姆石对焦磷酸盐 (pyrophosphate, PP) 和正磷酸盐 (orthophosphate, OP) 的吸附行为,测量结果表明勃姆石的 pH_{pzc} 约为 10,低于 $\text{pH} = 9$ 的条件下带正电荷,而 PP 带负电荷,因此主要通过静电相互作用产生吸附,可能形成外圈络合物,此外,由于分子结构差异,勃姆石对 PP 较 OP 具有更高的吸附率,通过 Langmuir 模型拟合结果发现,勃姆石对 PP 的热力学最大吸附量随温度的升高而增加。Prietzl 等^[92]通过实验认为土壤中勃姆石对 OP 和 IP6 具有较高的保留率。Van Truong 等^[93]通过吸附实验发现合成的勃姆石能够有效去除磷酸盐,对磷酸盐的最大吸附量为 $61 \text{ mg(P)}/\text{g}$,并且勃姆石的结晶度对吸附过程具有很大的影响, pH 值较低的条件更有利于吸附,认为当 pH 值低于 pH_{pzc} 时,勃姆石表面的羟基由于质子化带正电通过静电吸引吸附磷酸盐,而当 pH 值高于 pH_{pzc} 时,由于去质子化形成羟基,静电斥力会降低吸附效果,同时,磷酸盐会通过内圈单齿和双齿络合物与铝结合进行吸附。

氟及其化合物是一类难降解、化学性质稳定的环境污染物,并且会存在于饮用水中,对人体造成极大的毒害,氟中毒事件也引起全球性的关注,寻找高效无污染且经济的吸附剂去除水中的氟也一直是研究热点领域。目前已经开发探究了多种吸附剂用来去除水中的氟,其中通过实验表明勃姆石对水溶液中氟离子的吸附在 24 h 能够达到平衡,吸附过程符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型,属于化学吸附,背景溶液的 pH 值对吸附过程也会有很大的影响^[94]。Huang 等^[95]合成了一种核-壳纳米结构的勃姆石,吸附氟离子的实验表明,酸性条件下氟离子 (F^- 、 HF 、 HF_2^-) 与 Al、O、H 位点由于强氢键效应更容易被勃姆石吸附。

与三水铝石表面性质相似,当 pH 值低于勃姆石的 pH_{pzc} 时,勃姆石表面丰富的羟基由于质子化效应也携带较多的正电荷,通过静电相互作用与携带负电荷的非金属离子 (磷酸根、氟离子等) 进行吸附,此外氟离子由于较大的电负性,与勃姆石表面的羟基基团能够形成氢键,从而附着在表面。

4.2 金属离子

勃姆石对金属离子也显示出一定的吸附能力。铬盐作为重要的化工原料,产生的环境问题尤为突出,其中 Cr(VI) 具有致癌性和毒性,以及高迁移率,在水溶液中,Cr(VI) 通常以 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (取决于溶液的 pH 值和浓度) 等形式存在,较难去除^[96]。采用简单易行的方法制备高 Cr 吸附量的吸附剂也是一个备受关注的问题。Islam 等^[64]探究了 Cr(VI) 在不同矿物上的吸附,其中勃姆石对 Cr(VI) 的吸附量在 $\text{pH} = 6$ 的条件下达到最大,为 66.35 mg/g ,扩展恒电容模型表明 Cr(VI) 在 pH 值低于 6.0 时通过内圈络合物吸附在这些矿物上,在 pH 值高于 6.0 时通过外圈络合物吸附。Vo 等^[51]利用勃姆石吸附 Cr(VI),最大吸附量为 17.08 mg/g ,采用聚乙烯醇(PVA)改性勃姆石后,吸附量提高至 35.91 mg/g ,在去除水溶液中 Cr(VI) 方面具有较大潜力。Cui 等^[97]利用水热法合成不同形貌的勃姆石,通过实验探究了在苛性溶液中 Cr(III) 在勃姆石表面上的吸附行为,吸附机理以及对吸附剂的影响,实验分析发现,Cr(III) 以 Cr-O-Cr 和 Cr-O-Al 的形式吸附在勃姆石表面,同时被吸附的 Cr(III) 还能够明显降低勃姆石在苛性溶液中的溶解速率。Qi 等^[48]合成了多孔 $\gamma\text{-AlOOH}$ 束,对溶液中 Cr(VI) 最大吸附量为 7.92 mg/g 。Li 等^[63]在利用水热法合成的棒状和片状勃姆石去除污染水中的 Cr(VI) 的实验中发现,不同形貌的勃姆石吸附性质也有差别,片状勃姆石对 Cr(VI) 的吸附量高于棒状勃姆石,Cr(VI) 吸附在勃姆石表面的路易斯酸位点和表面羟基处,为单层吸附,并且 Cr(VI) 会被勃姆石表面的酸位点还原成 Cr(III) 固定在勃姆石表面;Zhang 等^[98]通过批次实验的方法利用勃姆石吸附 $\text{K}_2\text{CrO}_4\text{-KAlO}_2\text{-KVO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 复合溶液中的 V(V) 和 Cr(VI),以达到将两种金属离子分离的目的,实验发现

当合成勃姆石与吸附实验同时进行能够大大提高对 V(V) 的吸附,并且吸附时间显著缩短,这是因为合成过程中能够减少吸附 V(V) 的能量壁垒,以及提高金属离子在勃姆石表面的扩散速率。由于勃姆石表面羟基的配位不饱和,V(V) 将配位勃姆石表面的配位不饱和的氧,使表面的氧和 V(V) 以双键的方式连接^[56]。

对于其他金属离子,例如 Ni(II),Islam 等^[58]的实验结果表明,勃姆石对 Ni(II) 显示出一定的吸附能力。另一项研究认为 Ni(II) 吸附在水性勃姆石表面的铝羟基上,形成内圈络合物,并且在加入土壤衍生黄腐酸(soil derived fulvic acid, SFA)之后,SFA 能被共吸附在勃姆石表面,Ni(II) 还能够通过 SFA 形成配体桥接,以 Ni(II)-SFA-勃姆石的方式吸附,SFA 浓度越高,三元表面络合物浓度越高^[99];此外,勃姆石还是一种潜在的对铀尾矿中铀去除和回收的材料,吸附实验表明,在固液比为 0.5 g/L、铀浓度为 11.9 mg/L 的条件下,当溶液 pH 值大于勃姆石零电荷点($\text{pH}_{\text{pzc}} = 6.2$)时,勃姆石对铀的去除率能够达到 98%,吸附过程中勃姆石主要通过使含铀碳酸盐生成氢氧化物沉淀的方式进行吸附,并且环境中含铀碳酸盐和磷酸盐对吸附过程具有很大的影响^[59]。Hur 等^[62]通过批式实验研究了钨酸盐在勃姆石上的吸附,结果发现,在 $\text{pH} = 4 \sim 8$ 时,钨酸盐能够以络合物的形式存在于勃姆石表面。Kalal 等^[53]采用柱实验探究了勃姆石对钍(Th)离子的吸附性能,结果发现,最大柱容量约为 57.78 mg/g。Shen 等^[100]通过 DFT 和分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟不同水覆盖和电解质浓度下 NaCl 和 NaNO_3 吸附在勃姆石(010)表面的吸附过程,结果表明 Na^+ 比水分子和阴离子更倾向于以内圈络合物的形式吸附在表面。

由于金属离子在溶液中主要携带正电荷,能够以内圈络合物的形式吸附在勃姆石的表面羟基上,但一般吸附量较少,在加入 SFA、HA、硫酸根等阴离子后,勃姆石对金属离子的吸附量能够明显升高,可能是由于加入阴离子基团后,阴离子能够优先吸附在勃姆石表面,然后吸附金属离子,起到桥联作用,形成三元表面络合物。而金属含氧酸根离子,由于携带负电荷,与勃姆石能够通过静电相互作用形成外圈络合物,或者与表面羟基形成氢键,从而产生吸附。

4.3 有机物

除无机物外,勃姆石对有机物的吸附主要集中在全氟有机化合物和有机染料污染物等。全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)和全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)作为全球性的持续性有机污染物,二者均能在勃姆石表面发生吸附富集。Qian 等^[60]通过实验计算发现勃姆石对 PFOS 的吸附是放热过程,另一项研究根据吸附等温线估算 PFOS 和 PFOA 最大吸附量分别约为 0.877 和 0.633 $\mu\text{g}/\text{m}^2$,pH 值增加以及背景电解质的竞争吸附均会削弱其吸附能力,并且 HA 也会抑制 PFOS 和 PFOA 在勃姆石上的吸附^[101-102]。PFOS 在 HA 改性后的勃姆石表面上的吸附显示对 pH 值的依赖性,改性后的勃姆石对 PFOS 的最大吸附量远高于全氟辛烷磺酸盐(PFBS),对实验结果进行分析后表明 PFOS 在 HA 勃姆石上的吸附行为主要是疏水相互作用,而不是静电相互作用,这是因为 HA 改性后中和了勃姆石上的负电位点,降低了静电排斥,增强了吸附^[103]。

刚果红(Congo red, CR)是一种有毒的偶氮阴离子染料,同时也是染料废水中的常见污染物,勃姆石在去除水溶液中的 CR 等染料污染物方面也展现出优异的吸附性能。Zhou 等^[49]通过酰胺辅助水热法制备了实心、核壳和空心勃姆石微球用于去除水中的 CR,根据吸附实验结果以及 Langmuir 等温线模型计算可得,比表面积为 221.3 m^2/g 的勃姆石微球对 CR 的最大吸附量能够达到 847.5 mg/g。Wang 等^[61]合成了一种分级勃姆石中空微球,对 CR 的最大吸附量为 110 mg/g。Li 等^[57]合成了暴露(020)晶面的多孔勃姆石,通过批式吸附实验发现,暴露(020)晶面比例越高(最高 55.18%),在中性溶液中对 CR 的吸附性能越好,最大吸附量为 1 298.3 mg/g。Yang 等^[50]合成了固相勃姆石和空心勃姆石,并且通过批式实验的方法探究了合成的勃姆石对 CR 的吸附性,吸附等温线表明固相勃姆石和空心勃姆石对 CR 的最大吸附量分别为 751.9 和 694.4 mg/g。Li 等^[55]制备了比表面积为 305 m^2/g 的勃姆石气凝胶,在 $\text{pH} = 3$ 的条件下对 CR 吸附量高达 1 962 mg/g,吸附过程主要是化学吸附。另一方面,El Ashmawy 等^[104]探讨了勃姆石脱水程度对 CR 和甲基橙(methyl orange, MO)去除的影响,结果表明,强脱水会使勃姆石比表面积增大,以及含水量降低,但对染料去除无效,而具有低比表面积和高含水量的弱脱水样品对 CR 和 MO 表现出优异的吸附性能,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 制备的无定形勃姆石对 MO 最高吸附量为 900 mg/g,而在 200 $^{\circ}\text{C}$ 制备的勃姆石对 CR 的吸附量最高,为

527 mg/g,认为吸附过程主要受静电力或氢键的影响。并且,通过静态吸附实验表明,勃姆石对亚甲基蓝(methylene blue, MB)也具有一定的吸附能力,最大吸附量约为210 mg/g^[65]。因此,勃姆石作为吸附剂去除溶液中的CR等染料污染物具有巨大的潜力。

勃姆石对有机物的吸附方式主要为静电和氢键等相互作用,部分有机物由于官能团而以阴离子的形式存在,携带负电荷,且勃姆石具有较大的比表面积和丰富的羟基,能够与有机物之间形成氢键,更有利于吸附。

5 三水铝石和勃姆石吸附行为对比及其应用

三水铝石和勃姆石均为铝氢氧化物矿物,组成元素相同,表面都具有丰富的羟基基团,且 pH_{pzc} 在碱性范围内,因此在酸性和中性条件下表面主要携带正电荷,与携带负电荷的金属含氧酸根离子、非金属阴离子、有机污染物等可能主要通过静电和氢键相互作用吸附。而勃姆石对磷酸盐的吸附能力较三水铝石高,可能是因为实验室中能够采用不同方法更容易合成多种形貌的勃姆石,较三水铝石具有更大的比表面积以及孔结构,能够提供更多的吸附位点,更有利于吸附。

综上所述,三水铝石和勃姆石在环境中以矿物质的形式大量存在,与环境中多种金属元素和非金属元素的迁移和富集等行为密切相关,并且由于其成本低,无污染,吸附性能较好,已被广泛用作去除各种水生污染物的吸附剂。尽管目前研究中已合成出多种三水铝石、勃姆石以及混合吸附剂用于污染物的去除,但是它们的研究还仅限于实验研究,迫切需要与工业工艺相结合,测试其在实际应用中的功效。此外,合成的以三水铝石和勃姆石为组分之一混合吸附剂,虽然能提高吸附性能,但在使用过程中也会增加成本。因此需要进行更多的实验探究,以测评吸附剂在污染处理工艺中的实际性能,吸附剂的再生和循环使用寿命,以及吸附后处理等也是吸附剂的研究重点。

6 结语与展望

本文在简要介绍三水铝石和勃姆石结构和表面物理化学性质的基础上,综述了它们对环境土壤和水溶液中多种非金属离子、金属离子以及有机物的吸附行为和相关机理。迄今为止,已有大量研究对三水铝石和勃姆石表面对多种无机离子和有机物的吸附行为和吸附机理进行了探讨,所采用的研究方法各异,不仅包括批式实验和柱实验,还有密度泛函理论、分子动力学等计算拟合方法,以及先进的光谱技术等。尽管前期研究已经积累了大量数据,加深了相关认识,但目前对吸附过程的微观机制研究仍然不足,宏观吸附现象和微观机制解释之间常存在矛盾之处,后期仍需要结合多个研究尺度以及多种研究方法进行更为细致深入的探讨,在深入理解相关表面过程机制的基础上开发出具有高应用效率和经济效益的产品。

参 考 文 献

- [1] GRASSIAN V H. Surface science of complex environmental interfaces: oxide and carbonate surfaces in dynamic equilibrium with water vapor[J]. *Surface Science*, 2008, 602(18): 2955-2962.
- [2] OGATA F, KAWASAKI N, NAKAMURA T, et al. Removal of arsenious ion by calcined aluminum oxyhydroxide (boehmite)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 300(1): 88-93.
- [3] VIRTANEN S, BOK F, IKEDA-OHNO A, et al. The specific sorption of Np(V) on the corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) surface in the presence of trivalent lanthanides Eu(III) and Gd(III): a batch sorption and XAS study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 483: 334-342.
- [4] LUO L, CAI W Q, ZHOU J B, et al. Facile synthesis of boehmite/PVA composite membrane with enhanced adsorption performance towards Cr(VI)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 452-459.
- [5] MESHCHERYAKOV E P, RESHETNIKOV S I, SANDU M P, et al. Efficient adsorbent-desiccant based on aluminium oxide[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(6): 2457.
- [6] LIU X W, WANG Y X, CUI X Y, et al. Fluoride removal from wastewater by natural and modified gibbsite[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, 66(1): 658-668.
- [7] WEI Y, YAO R, CHEN S, et al. The relative contributions of iron and aluminum oxides to ferrocyanide retention in soils: a comparative study[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2023: 1-12.
- [8] GARCÍA-GÓMEZ C, VIDALES-CONTRERAS J A, MÁRQUEZ-REYES J M, et al. Physical-chemical characterization of metal hydroxides

- sludge waste obtained from electrocoagulation processes and its application as adsorbent for organic pollutants removal in aqueous solution[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 157: 29-38.
- [9] DENG L, HAN S B, ZHOU D, et al. Morphology dependent effect of γ - Al_2O_3 for ethanol dehydration; nanorods and nanosheets[J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(4): 796-804.
- [10] PARK C M. Analysis of mercury adsorption at the gibbsite-water interface using the CD-MUSIC model[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(22): 21721-21730.
- [11] YU X, LI Y Y, ZHANG J G, et al. Distinct water behaviors at the surfaces of siloxane and gibbsite layers; response to the concentration and cation type[J]. *Chemical Physics*, 2023, 573: 112016.
- [12] BICKMORE B R, TADANIER C J, ROSSO K M, et al. Bond-valence methods for pK_a prediction; critical reanalysis and a new approach I[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2004, 68(9): 2025-2042.
- [13] CATALANO J G, PARK C, FENTER P, et al. Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(8): 1986-2004.
- [14] CATALANO J G. Weak interfacial water ordering on isostructural hematite and corundum (001) surfaces[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(8): 2062-2071.
- [15] ZENOBI M C, RUEDA E H. Adsorption of Me(II), HEDP, and Me(II)-HEDP onto boehmite at nonstoichiometric Me(II)-HEDP concentrations[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(10): 3254-3259.
- [16] MORTERRA C, EMANUEL C, CERRATO G, et al. Infrared study of some surface properties of boehmite (γ - AlO_2H) [J]. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1992, 88(3): 339-348.
- [17] KUMAR E, BHATNAGAR A, HOGLAND W, et al. Interaction of anionic pollutants with Al-based adsorbents in aqueous media; a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 443-456.
- [18] CAI W Q, YU J G, GU S H, et al. Facile hydrothermal synthesis of hierarchical boehmite; sulfate-mediated transformation from nanoflakes to hollow microspheres[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(9): 3977-3982.
- [19] XU D, JIANG H Y, LI M. A novel method for synthesizing well-defined boehmite hollow microspheres[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 504: 660-668.
- [20] TIAN J Y, TIAN P, PANG H C, et al. Fabrication synthesis of porous Al_2O_3 hollow microspheres and its superior adsorption performance for organic dye[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 223: 27-34.
- [21] LIU X M, NIU C G, ZHEN X P, et al. Novel approach for synthesis of boehmite nanostructures and their conversion to aluminum oxide nanostructures for remove Congo red[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 452: 116-125.
- [22] KAMARI M, SHAFIEE S, SALIMI F, et al. Comparison of modified boehmite nanoplatelets and nanowires for dye removal from aqueous solution[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 161: 304-314.
- [23] IJIMA S, YUMURA T, LIU Z. One-dimensional nanowires of pseudoboehmite (aluminum oxyhydroxide γ - AlOOH) [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(42): 11759-11764.
- [24] SUN Y M, WANG H, LI P, et al. Synthesis and identification of hierarchical γ - AlOOH self-assembled by nanosheets with adjustable exposed facets[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(24): 4546-4554.
- [25] TANG X Y, YU Y X. Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with high aspect ratio[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(8): 9232-9238.
- [26] FENG K Z, RONG D Q, REN W A, et al. Hierarchical flower-like γ - AlOOH and γ - Al_2O_3 microspheres; synthesis and adsorption properties[J]. *Materials Express*, 2015, 5(4): 371-375.
- [27] LI Y H, PENG C, ZHAO W, et al. Morphology evolution in hydrothermal synthesis of mesoporous alumina[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(10): 1115.
- [28] LI Z, LIU G H, LI X B, et al. Effects of cation on the morphology of boehmite precipitated from alkaline solutions by adding gibbsite as seed[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(3): 1778-1785.
- [29] ZHANG Y X, JIA Y, JIN Z, et al. Self-assembled, monodispersed, flower-like γ - AlOOH hierarchical superstructures for efficient and fast removal of heavy metal ions from water[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(9): 3005-3007.
- [30] MATHIEU Y, LEBEAU B, VALTCHEV V. Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions[J]. *Langmuir*, 2007, 23(18): 9435-9442.
- [31] FAN B T, CHEN S J, YAO Q F, et al. Fabrication of cellulose nanofiber/ AlOOH aerogel for flame retardant and thermal insulation[J]. *Materials*, 2017, 10(3): 311.
- [32] ZHANG H L, LI P, CUI W W, et al. Synthesis of nanostructured γ - AlOOH and its accelerating behavior on the thermal decomposition of AP[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(32): 27235-27241.
- [33] BRILEY E, HUESTIS P, ZHANG X, et al. Radiolysis of thermally dehydrated gibbsite[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 271: 124885.
- [34] 陈博, 陈小明, 陈迪云. 三水铝石至一水软铝石转化的机制:对铝土矿中一水软铝石成因的启示[J]. *南京大学学报(自然科学)*,

- 2022, 58(2): 228-234.
- CHEN B, CHEN X M, CHEN D Y. Transformation mechanism of gibbsite to boehmite; implication for the genesis of boehmite in bauxite[J]. Journal of Nanjing University (Natural Science), 2022, 58(2): 228-234 (in Chinese).
- [35] LI W, FENG X H, YAN Y P, et al. Solid-state NMR spectroscopic study of phosphate sorption mechanisms on aluminum (hydr)oxides[J]. Environmental Science & Technology, 2013; 47(15): 8308-8315.
- [36] GÜCKEL K, ROSSBERG A, MÜLLER K, et al. Spectroscopic identification of binary and ternary surface complexes of Np(V) on gibbsite[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(24): 14418-14425.
- [37] HONG Z N, YAN J, JIANG J, et al. Isothermal titration calorimetry as a useful tool to examine adsorption mechanisms of phosphate on gibbsite at various solution conditions[J]. Soil Science Society of America Journal, 2020, 84(4): 1110-1124.
- [38] RUYTER-HOOLEY M, MORTON D W, JOHNSON B B, et al. The effect of humic acid on the sorption and desorption of myo-inositol hexaphosphate to gibbsite and kaolinite[J]. European Journal of Soil Science, 2016, 67(3): 285-293.
- [39] CHOUDHARY A, KHANDELWAL N, SINGH N, et al. Nanoplastics interaction with feldspar and weathering originated secondary minerals (kaolinite and gibbsite) in the riverine environment[J]. Science of the Total Environment, 2022, 818: 151831.
- [40] GUO L Y, HE X, HONG Z N, et al. Effect of the interaction of fulvic acid with Pb(II) on the distribution of Pb(II) between solid and liquid phases of four minerals[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(45): 68680-68691.
- [41] JIANG Y, WU Y E, LI H X. Immobilization of thermomyces lanuginosus xylanase on aluminum hydroxide particles through adsorption; characterization of immobilized enzyme[J]. Journal of Microbiology and Biotechnology, 2015, 25(12): 2016-2023.
- [42] KATZ L E, CRISCENTI L J, CHEN C C, et al. Temperature effects on alkaline earth metal ions adsorption on gibbsite; approaches from macroscopic sorption experiments and molecular dynamics simulations[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 399: 68-76.
- [43] SZEWCZUK-KARPISZ K, KRASUCKA P, BOGUTA P, et al. Electrical double layer at the gibbsite/anionic polyacrylamide/supporting electrolyte interface: adsorption, spectroscopy and electrokinetic studies[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 261: 439-445.
- [44] WU Y, ZHANG H H, LI J W, et al. Adsorption of soil invertase to goethite, gibbsite and their organic complexes and the effects on enzyme catalytic performance[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2023, 222: 113073.
- [45] BAUMER T, HIXON A E. Kinetics of neptunium sorption and desorption in the presence of aluminum (hydr)oxide minerals; evidence for multi-step desorption at low pH[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2019, 205/206: 72-78.
- [46] AMADOU I, FAUCON M P, HOUBEN D. New insights into sorption and desorption of organic phosphorus on goethite, gibbsite, kaolinite and montmorillonite[J]. Applied Geochemistry, 2022, 143: 105378.
- [47] SCHNECKENBURGER T, RIEFSTAHL J, FISCHER K. Adsorption of aliphatic polyhydroxy carboxylic acids on gibbsite; pH dependency and importance of adsorbate structure[J]. Environmental Sciences Europe, 2018, 30: 1-15.
- [48] QI Y W, WEI L H, SHI D N, et al. Al-Li alloy chemical milling waste solution synthesis of γ -AlOOH bundles for Cr(VI) rapid adsorption[J]. ChemistrySelect, 2020, 5(19): 5732-5741.
- [49] ZHOU J P, CAI W Q, YANG Z C, et al. *N, N*-dimethylformamide assisted facile hydrothermal synthesis of boehmite microspheres for highly effective removal of Congo red from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 583: 128-138.
- [50] YANG Z C, CAI W Q. Surfactant-free preparation of mesoporous solid/hollow boehmite and bayerite microspheres via double hydrolysis of NaAlO_2 and formamide from room temperature to 180 °C[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 564: 182-192.
- [51] VO T K, PARK H K, NAM C W, et al. Facile synthesis and characterization of γ -AlOOH/PVA composite granules for Cr(VI) adsorption[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018, 60: 485-492.
- [52] SADRI A, WHITE K F, POTTER I D, et al. Comparison of pyrophosphate and orthophosphate removal by boehmite and kaolinite[J]. Applied Clay Science, 2023, 233: 106818.
- [53] SID KALAL H, ETTEHADI GARGARI J, KHANCHI A R, et al. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of removal of thorium from aqueous solution by boehmite granules[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022, 19(4): 3275-3286.
- [54] YAN Y P, LIU F Jr, LI W, et al. Sorption and desorption characteristics of organic phosphates of different structures on aluminium (oxyhydr)oxides[J]. European Journal of Soil Science, 2014, 65(2): 308-317.
- [55] LI K Z, YUAN G Q, DONG L, et al. Boehmite aerogel with ultrahigh adsorption capacity for Congo red removal; preparation and adsorption mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 302: 122065.
- [56] LI P, ZHENG S L, QING P H, et al. The vanadate adsorption on a mesoporous boehmite and its cleaner production application of chromate[J]. Green Chemistry, 2014, 16(9): 4214-4222.
- [57] LI Z J, HE L, TIAN W L, et al. Batch and fixed-bed adsorption behavior of porous boehmite with high percentage of exposed (020) facets and surface area towards Congo red[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(3): 735-745.
- [58] ISLAM M A, ANGOVE M J, MORTON D W. Macroscopic and modeling evidence for nickel(II) adsorption onto selected manganese oxides and boehmite[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 32: 100964.
- [59] WANG J Y, ZHOU W Q, SHI Y L, et al. Uranium sorption on oxyhydroxide minerals by surface complexation and precipitation[J]. Chinese

- Chemical Letters, 2022, 33(7): 3461-3467.
- [60] QIAN J, SHEN M M, WANG P F, et al. Co-adsorption of perfluorooctane sulfonate and phosphate on boehmite; influence of temperature, phosphate initial concentration and pH[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 137: 71-77.
- [61] WANG F, YUAN X E, WANG D W. Hydrothermal synthesis of hierarchical boehmite (γ -AlOOH) hollow microspheres with highly active surface[J]. AIP Advances, 2021, 11(6): 065209.
- [62] HUR H, REEDER R J. Tungstate sorption mechanisms on boehmite; systematic uptake studies and X-ray absorption spectroscopy analysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 461: 249-260.
- [63] LI J C, LI M A, YANG X, et al. Morphology-controlled synthesis of boehmite with enhanced efficiency for the removal of aqueous Cr(VI) and nitrates[J]. Nanotechnology, 2019, 30(19): 195702.
- [64] ISLAM M A, ANGOVE M J, MORTON D W, et al. A mechanistic approach of chromium (VI) adsorption onto manganese oxides and boehmite[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(2): 103515.
- [65] HAN B W, CAI W Q, YANG Z C. Easily regenerative carbon/boehmite composites with enhanced cyclic adsorption performance toward methylene blue in batch and continuous aqueous systems[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(16): 6635-6643.
- [66] FOUNDAS M, BRITCHER L G, FORNASIERO D, et al. Boehmite suspension behaviour upon adsorption of methacrylate-phosphonate copolymers[J]. Powder Technology, 2015, 269: 385-391.
- [67] NIE X, XING X H, XIE R Y, et al. Impact of iron/aluminum (hydr)oxide and clay minerals on heteroaggregation and transport of nanoplastics in aquatic environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 446: 130649.
- [68] HUITTINEN N, RABUNG T, LÜTZENKIRCHEN J, et al. Sorption of Cm(III) and Gd(III) onto gibbsite, α -Al(OH)₃: a batch and TRLFS study[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 332(1): 158-164.
- [69] NKOH J N, LI K W, SHI Y X X, et al. The mechanism for enhancing phosphate immobilization on colloids of oxisol, ultisol, hematite, and gibbsite by chitosan[J]. Chemosphere, 2022, 309: 136749.
- [70] NKOH J N, HONG Z N, LU H L, et al. Adsorption of amino acids by montmorillonite and gibbsite; adsorption isotherms and spectroscopic analysis[J]. Applied Clay Science, 2022, 219: 106437.
- [71] ESSINGTON M E, STEWART M A. Adsorption of antimonate by gibbsite; reversibility and the competitive effects of phosphate and sulfate[J]. Soil Science Society of America Journal, 2016, 80(5): 1197-1207.
- [72] IWAI T, HASHIMOTO Y. Adsorption of tungstate (WO₄) on birnessite, ferrihydrite, gibbsite, goethite and montmorillonite as affected by pH and competitive phosphate (PO₄) and molybdate (MoO₄) oxyanions[J]. Applied Clay Science, 2017, 143: 372-377.
- [73] GOLDBERG S. Macroscopic experimental and modeling evaluation of selenite and selenate adsorption mechanisms on gibbsite[J]. Soil Science Society of America Journal, 2014, 78(2): 473-479.
- [74] XU T Y, CATALANO J G. Impacts of surface site coordination on arsenate adsorption; macroscopic uptake and binding mechanisms on aluminum hydroxide surfaces[J]. Langmuir, 2016, 32(49): 13261-13269.
- [75] LADEIRA A C Q, CIMINELLI V S T. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents[J]. Water Research, 2004, 38(8): 2087-2094.
- [76] HUANG X X, ZHU C, WANG Q, et al. Mechanisms for As(OH)₃ and H₃AsO₄ adsorption at anhydrous and hydrated surfaces of gibbsite and possibility for anionic As(III) and As(V) formation[J]. Applied Surface Science, 2020, 525: 146494.
- [77] GIMSING A L, BORGGGAARD O K. Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides[J]. Clay Minerals, 2002, 37(3): 509-515.
- [78] JAYARATHNA L, MAKEHELWALA M, BANDARA A, et al. Vibration spectroscopic evidence for different interactive modes of iodide on gibbsite in humic acid mediation[J]. Colloid and Polymer Science, 2018, 296(7): 1259-1265.
- [79] OGATA F, TOMINAGA H, YABUTANI H, et al. Granulation of gibbsite with inorganic binder and its ability to adsorb Mo(VI) from aqueous solution[J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2012, 94(4): 650-659.
- [80] TOKORO C, SAKAKIBARA T, SUZUKI S. Mechanism investigation and surface complexation modeling of zinc sorption on aluminum hydroxide in adsorption/coprecipitation processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 86-92.
- [81] BAUMER T, KAY P, HIXON A E. Comparison of europium and neptunium adsorption to aluminum (hydr)oxide minerals[J]. Chemical Geology, 2017, 464: 84-90.
- [82] WATTS H D, O'DAY P A, KUBICKI J D. Gibbsite (100) and kaolinite (100) sorption of cadmium(II); a density functional theory and XANES study of structures and energies[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2019, 123(29): 6319-6333.
- [83] RUYTER-HOOLEY M, LARSSON A C, JOHNSON B B, et al. The effect of inositol hexaphosphate on cadmium sorption to gibbsite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 474: 159-170.
- [84] SATPATHY A, HIXON A. Eu(III) and Am(III) adsorption on aluminum (hydr)oxide minerals; surface complexation modeling[J]. Geochemical Transactions, 2023, 24(1): 259206119.
- [85] ISHIDA K, SAITO T, AOYAGI N, et al. Surface speciation of Eu³⁺ adsorbed on kaolinite by time-resolved laser fluorescence spectroscopy

- (TRLFS) and parallel factor analysis (PARAFAC)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 374(1): 258-266.
- [86] STUMPF T, BAUER A, COPPIN F, et al. Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite[J]. *Radiochimica Acta*, 2002, 90(6): 345-349.
- [87] HO T A, GREATHOUSE J A, LEE A S, et al. Enhanced ion adsorption on mineral nanoparticles[J]. *Langmuir*, 2018, 34(20): 5926-5934.
- [88] GU J, XU K, HUANG X F, et al. Adsorption of hydrated uranyl on gibbsite (001) surface[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(10): 3207-3216.
- [89] SADRI S, JOHNSON B B, RUYTER-HOOLEY M, et al. The adsorption of nortriptyline on montmorillonite, kaolinite and gibbsite[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 165: 64-70.
- [90] RUYTER-HOOLEY M, LARSSON A C, JOHNSON B B, et al. Surface complexation modeling of inositol hexaphosphate sorption onto gibbsite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 440: 282-291.
- [91] HONG Z N, LI J Y, JIANG J, et al. Competition between bacteria and phosphate for adsorption sites on gibbsite: an in situ ATR-FTIR spectroscopic and macroscopic study[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 148: 496-502.
- [92] PRIETZEL J, HARRINGTON G, HÄUSLER W, et al. Reference spectra of important adsorbed organic and inorganic phosphate binding forms for soil P speciation using synchrotron-based K-edge XANES spectroscopy[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2016, 23(2): 532-544.
- [93] VAN TRUONG T, KIM D J. Synthesis of high quality boehmite and γ -alumina for phosphorus removal from water works sludge by extraction and hydrothermal treatment[J]. *Environmental Research*, 2022, 212: 113448.
- [94] JIMÉNEZ-BECERRIL J, SOLACHE-RÍOS M, GARCÍA-SOSA I. Fluoride removal from aqueous solutions by boehmite[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223(3): 1073-1078.
- [95] HUANG L, YANG Z H, HE Y J, et al. Adsorption mechanism for removing different species of fluoride by designing of core-shell boehmite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122555.
- [96] GLORIAS-GARCIA F, ARRIAGA-MERCEDES J M, ROA-MORALES G, et al. Fast reduction of Cr(VI) from aqueous solutions using alumina[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(4): 2477-2483.
- [97] CUI W W, ZHANG X, PEARCE C I, et al. Effect of Cr(III) adsorption on the dissolution of boehmite nanoparticles in caustic solution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6375-6384.
- [98] ZHANG H L, LI P, WANG Z M, et al. In situ synthesis of γ -AlOOH and synchronous adsorption separation of V(V) from highly concentrated Cr(VI) multiplex complex solutions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(8): 6674-6681.
- [99] STRATHMANN T J, MYNENI S C B. Effect of soil fulvic acid on nickel(II) sorption and bonding at the aqueous-boehmite (γ -AlOOH) interface[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11): 4027-4034.
- [100] SHEN Z Z, ILTON E S, PRANGE M P, et al. Molecular dynamics simulations of the interfacial region between boehmite and gibbsite basal surfaces and high ionic strength aqueous solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(25): 13692-13700.
- [101] SHIH K, WANG F. Adsorption behavior of perfluorochemicals (PFCs) on boehmite: influence of solution chemistry [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, 18: 106-113.
- [102] WANG F, LIU C S, SHIH K. Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(8): 1009-1014.
- [103] WANG F, SHIH K, LECKIE J O. Effect of humic acid on the sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorobutane sulfonate (PFBS) on boehmite[J]. *Chemosphere*, 2015, 118: 213-218.
- [104] EL ASHMAWY A A, TADA M, YOSHIMURA C. Weak dehydration enhances the adsorption capacity of boehmite for anionic dyes[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 674: 131954.