

勃姆石对稀土离子的吸附性研究

周宗可^{1,2}, 覃宗华¹, 万 泉¹, 聂 信¹, 于文彬¹

(1. 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;

2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049)

摘要: 稀土元素在铝(氢)氧化物矿物表面的吸附过程对铝土矿中稀土元素的富集和以吸附态存在的稀土元素的提取回收均具有重要影响。本文选择勃姆石作为研究对象, La 和 Y 分别作为轻稀土和重稀土元素的代表, 以批实验的方法, 探究吸附时间、溶液 pH 值和背景电解质对勃姆石吸附稀土离子的影响。研究发现: 勃姆石吸附稀土离子在 72 h 内能够接近平衡, 对 La^{3+} 和 Y^{3+} 的吸附率分别约为 45% 和 35%; 在所选 pH 值范围内吸附率随 pH 值增加而升高; 同时, 吸附率随背景电解质浓度增加而升高。由于质子化效应, 在弱酸性条件下, 勃姆石表面携带正电荷, 与稀土离子之间存在静电斥力, 稀土离子与勃姆石之间可能形成内圈络合物。通过对比轻稀土和重稀土的吸附行为发现, 勃姆石对轻稀土有更强的吸附能力。此外, 通过热力学和动力学模型拟合分析发现, 勃姆石对稀土离子的吸附更符合 Langmuir 单层吸附模型和准二级动力学模型。

关键词: 勃姆石; 稀土元素; 吸附; 电位滴定; 铝(氢)氧化物; 批实验

中图分类号: TQ424

文献标志码: A

文章编号: 1001-1625(2023)05-1688-08

DOI:10.16552/j.cnki.issn1001-1625.2023.05.007

Adsorption Properties of Rare Earth Cations by Boehmite

ZHOU Zongke^{1,2}, QIN Zonghua¹, WAN Quan¹, NIE Xin¹, YU Wenbin¹

(1. State Key Laboratory Ore of Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The adsorption process of rare earth elements on the surface of aluminum (hydrogen) oxide minerals has an important impact on the enrichment of rare earth elements in bauxite and the extraction recovery of rare earth elements in the adsorbed state. In this research, boehmite was selected as the model mineral, and La and Y were chosen as the representatives of light and heavy rare earth elements, respectively. The effects of adsorption time, solution pH value and background electrolyte concentration on the adsorption of rare earth ions on boehmite were investigated by batch experiments. The results show that the adsorption of rare earth cations by boehmite approaches equilibrium within 72 h, and the adsorption rates of La^{3+} and Y^{3+} are about 45% and 35%, respectively. In the selected pH value range, the adsorption rate and the background electrolyte concentration rise with the increase of pH value. Due to the protonation effect, the surface of boehmite possesses positive charges under weakly acidic conditions, and electrostatic repulsion occurs between rare earth cations and the surface. So it can be speculated that inner-sphere complexes may be formed between rare earth elements and the surface of boehmite. Compared with heavy rare earth cations, boehmite is more likely to uptake light rare earth cations. The adsorption behavior of rare earth elements by boehmite is fitted better by Langmuir monolayer adsorption model and the pseudo-second-order kinetic model.

Key words: boehmite; rare earth element; adsorption; potentiometric titration; aluminum (hydrogen) oxide material; batch experiment

0 引 言

稀土元素(rare earth element, REE)因具有特殊的光、电、磁性质,广泛应用于材料、电子、激光、核工

收稿日期: 2023-01-10; 修订日期: 2023-03-01

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

业等领域^[1-3]。稀土作为一种非常重要的战略资源,随着科技和工业的发展,其需求持续增加^[4-5],越来越受到关注和重视,因此拓展稀土资源的供给来源和研究稀土元素的回收循环对未来科技工业的发展至关重要。

近年来,越来越多的勘查研究发现,部分铝土矿中存在稀土元素富集的情况,稀土含量甚至能够达到吸附型稀土矿的边界品位,具有巨大的资源潜力^[6-9]。目前,铝土矿中的稀土资源相关研究众多,但是稀土元素的富集原因还尚不明确,部分学者认为稀土元素主要以离子状态吸附和以类质同象赋存于铝矿物、黏土矿物等副矿物表面和矿物内部,或以独立矿物的形式存在^[10-12],但是对铝(氢)氧化物矿物在稀土元素富集分异过程中与稀土元素之间的相互作用还不清楚。而勃姆石(boehmite, γ -AlOOH)作为铝土矿中的重要组成部分,研究勃姆石对稀土元素的吸附作用能够为探究铝土矿中稀土元素的富集机理,提取矿物中以吸附态存在的稀土,从而促进稀土资源的多元化供给提供重要的指导意义。

勃姆石是一种层状结构的铝羟基氧化物矿物,表面具有丰富的氧和羟基官能团,可以选择性地结合金属^[13-14]。同时,勃姆石价格低廉且易于获取,在环境和化学领域经常作为吸附剂,用于研究其对金属离子的吸附性能^[15-16],例如,在利用勃姆石处理废水中重金属离子的研究中发现,Cr(III)能够以Cr—O—Cr和Cr—O—Al的形式吸附在勃姆石表面上^[17]。此外,根据文献[18]报道,与铁(氢)氧化物类似,稀土元素吸附在铝(氢)氧化物矿物上具有可能性。综上所述,勃姆石可用于含稀土元素废水的吸附处理和有价值元素的回收,但是目前对于勃姆石吸附稀土元素的相关报道较少。

本文选择镧(La)作为轻稀土元素的代表,钇(Y)作为重稀土元素的代表,采用批实验的方法,探究勃姆石对稀土元素的吸附能力,以及吸附时间、溶液pH值和背景电解质浓度对吸附行为的影响。并进行动力学和热力学模型拟合,结合勃姆石表面电性分析,初步探讨其吸附机制。

1 实验

1.1 材料

勃姆石样品购自上海麦克林生化科技有限公司;硝酸镧水合物和氢氧化钠,购自国药集团化学试剂有限公司;硝酸钇六水合物和偶氮胂Ⅲ,购自上海阿拉丁生化科技有限公司;硝酸钠,购自天津市光复精细化工研究所;硝酸,购自重庆川东化工(集团)有限公司;冰乙酸,购自天津市富宇精细化工有限公司。所有化学试剂均为分析纯。

1.2 样品表征

样品的物相使用粉末X射线衍射仪(Empyrean X-ray Diffraction System, Netherlands)进行分析。扫描范围 $4^{\circ} \sim 80^{\circ}$ (2θ),步长 0.02° ,扫描时间30 s,采用Cu-K $_{\alpha}$ ($\lambda = 0.154$ nm)辐射在40 kV和40 mA下测定。

样品的形貌使用场发射扫描电子显微镜(SCIOS, FEI Company, Hillsboro, OR)进行观察。加速电压为2 kV。测试前将样品的乙醇分散液滴加至单晶硅片上,自然风干后进行喷金处理。

样品的比表面积采用全自动气体吸附仪(Autosorb-iQ², Quantachrome, USA)进行测定。探针分子为N₂(纯度为99.999%(体积分数)),测定温度为 -196°C 。测试前勃姆石样品于 150°C 下真空脱气6 h,比表面积使用多点Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算。

样品的零电荷点使用配有玻璃电极(DGill-SC, Mettler Toledo)的全自动电位滴定仪(T50, Mettler Toledo, Switzerland)测定。取5.5 g勃姆石加入220 mL超纯水置于250 mL锥形瓶中,加入一定量的NaNO₃固体,离子浓度与吸附实验离子浓度相同,在 25°C 恒温摇床中以200 r/min振荡72 h。结束后取100 mL悬浊液于滴定杯中,通入氩气直至pH值不变,滴加HNO₃溶液使pH值降到3以下,pH值稳定后,用0.1 mol/L NaOH缓慢滴定到pH=11。不同背景离子浓度悬浊液滴定曲线的交点即为勃姆石的零电荷点(point of zero charge, PZC)。

1.3 吸附实验

本文采用批实验的方法,以勃姆石作为吸附剂,La(NO₃)₃和Y(NO₃)₃作为吸附质,固液比为2 g/20 mL,稀土离子初始浓度为 3.5×10^{-4} mol/L,利用不同浓度的NaOH和HNO₃调节溶液的pH值(为防止稀土离子在碱性溶液中沉淀和勃姆石的溶解,实验选择溶液的pH值为4、5、6、7),使用NaNO₃控制背景

电解质浓度(0.005、0.050、0.500 mol/L)。将悬浊液置于 50 mL 三角瓶中,密封后在 25 °C、200 r/min 的摇床中振荡吸附 72 h,之后将悬浊液用孔径为 0.45 μm 的聚醚砜(PES)滤膜过滤。滤液中的稀土离子浓度测定采用偶氮胂Ⅲ分光光度法,通过紫外可见分光光度计(UV-Vis, Carry 300, Agilent Technologies, USA)测定 652 nm 处的吸光度后计算获得^[19]。

1.4 吸附动力学

对于动力学的研究,选择初始稀土离子浓度为 3.5×10^{-4} mol/L,初始 pH 值为 7,背景电解质浓度为 0 mol/L,在吸附开始后 2 h 内的实验数据进行准一级动力学和准二级动力学模型的拟合。准一级动力学和准二级动力学模型的非线性方程分别如式(1)和式(2)所示。

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (2)$$

式中: Q_t 和 Q_e 分别是勃姆石在时间 t 和平衡时对稀土离子的吸附容量,mg/g; k_1 (1/h) 和 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 分别是准一级动力学和准二级动力学的吸附速率常数。并且满足在 $t=0$ 时 $Q_t=0$ 且在 $t=t_e$ 时 $Q_t=Q_e$ 的边界条件。

1.5 吸附热力学

通过批实验探究勃姆石对 La^{3+} 和 Y^{3+} 的吸附等温线,选择初始稀土离子浓度分别为 2×10^{-4} 、 3×10^{-4} 、 4×10^{-4} 、 6×10^{-4} 、 8×10^{-4} 、 10×10^{-4} 、 12×10^{-4} 、 14×10^{-4} mol/L,初始 pH 值为 7,背景电解质浓度为 0 mol/L,吸附时间为 72 h,然后计算在不同初始稀土浓度的条件下勃姆石对稀土离子的吸附量,得到吸附等温线,之后根据热力学实验数据进行热力学模型的拟合。本文选择经典的 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行热力学的拟合,Langmuir 模型描述的是均匀表面的单层吸附,线性表达式为

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{KQ_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (3)$$

式中: C_e 是 La^{3+} 或 Y^{3+} 的平衡浓度,mg/L; Q_e 是吸附容量,mg/g; K 是 Langmuir 常数,L/mg; Q_{\max} 是最大吸附容量,mg/g。

Freundlich 吸附等温式是根据大量实验数据总结出的经验公式,适用于非均匀表面的多分子层物理吸附,线性表达式为

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (4)$$

式中: K_F 为 Freundlich 吸附系数; n 为常数。

2 结果与讨论

2.1 勃姆石样品的表征

勃姆石样品的 XRD 谱如图 1 所示,从图中可以看出,在检测范围内未发现除勃姆石外的其他物相,特征峰尖且窄,样品结晶性良好。结合勃姆石样品的 SEM 照片(图 2(a))可以看出勃姆石呈典型的片状结构,通过对比吸附前后的勃姆石样品形貌(图 2(b)和图 2(c)分别为吸附 Y^{3+} 和 La^{3+} 后的勃姆石)发现,勃姆石的形貌并没有发生明显的变化。吸附前样品比表面积为 $1.783 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

矿物固体表面电荷为零时的 pH 值即为零电荷点,而表面电荷均匀的氧化物或氢氧化物的 PZC 不随背景电解质浓度变化^[20]。不同背景电解质浓度下勃姆石的电位滴定曲线(图 3)表明:该勃姆石样品的零电荷点为 10.5。

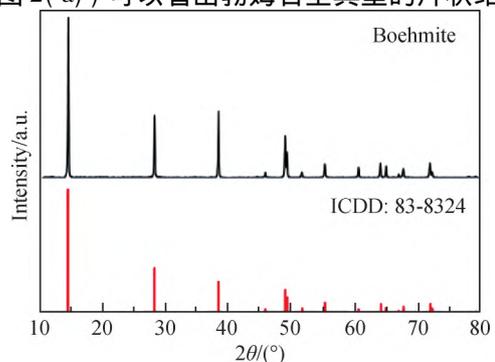


图 1 勃姆石样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of boehmite sample

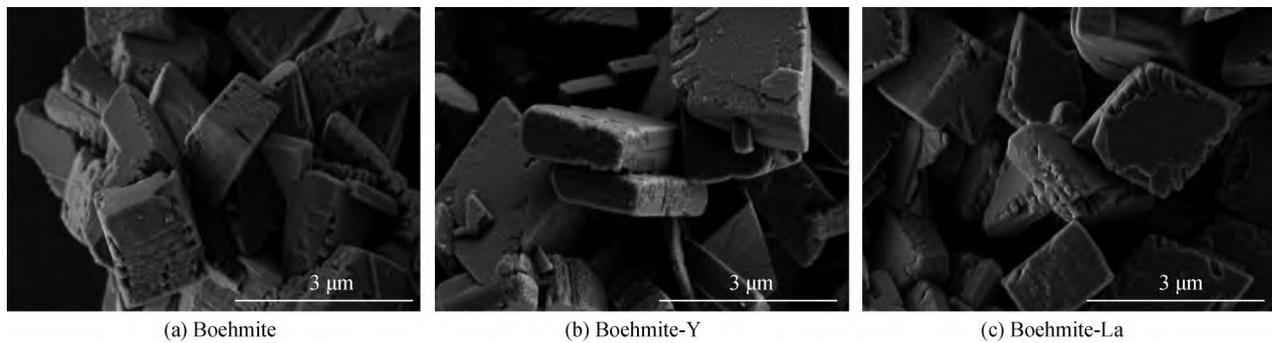


图 2 勃姆石样品 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of boehmite samples

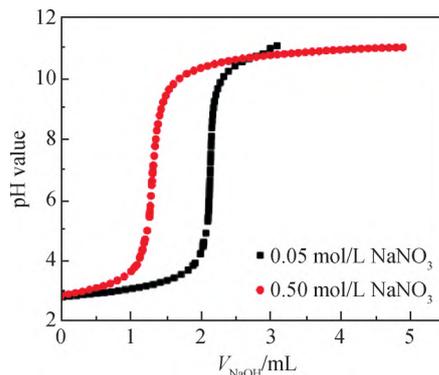
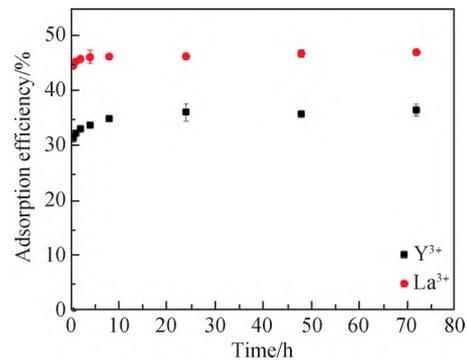


图 3 不同背景电解质浓度下勃姆石悬浊液的电位滴定曲线

Fig. 3 Potentiometric titration curves of boehmite suspensions under different background ion concentrations

图 4 勃姆石吸附 La^{3+} 和 Y^{3+} 吸附率随时间的变化Fig. 4 Variation of adsorption efficiency of La^{3+} and Y^{3+} on boehmite with time

2.2 吸附实验结果

2.2.1 吸附时间对吸附的影响

在 pH 值为 7、 NaNO_3 浓度为 0 mol/L 的条件下,勃姆石对稀土离子的吸附率随吸附时间的变化,如图 4 所示。吸附率在最初的 2 h 内迅速增加,随后缓慢增长,直至 72 h 时接近平衡。在 72 h 时,勃姆石对 La^{3+} 和 Y^{3+} 的吸附率分别约为 45% 和 35% (摩尔分数,下同),说明勃姆石对轻稀土的吸附量较重稀土高,这一现象与铝土矿中轻稀土较重稀土更为富集^[21]的情况相符合。为保证后续实验的吸附平衡,本项研究后续实验的吸附时间均选定在 72 h。

2.2.2 pH 值和背景电解质浓度对吸附的影响

溶液 pH 值和背景电解质浓度对吸附的影响如图 5 所示, La^{3+} 和 Y^{3+} 显示出相似的规律:在同一 pH 值条件下,勃姆石对稀土离子的吸附随着背景电解质的增加而增加;在同一背景电解质浓度条件下,吸附率随着 pH 值增加而呈增加的趋势。

根据电位滴定的实验结果,勃姆石的零电荷点约为 10.5,因此在 $\text{pH} = 4 \sim 7$ 时,勃姆石由于质子化效应表面带正电荷,而 La 和 Y 主要以三价阳离子的形式存在于溶液中,因此稀土离子与勃姆石之间存在静电斥力。而随着 pH 值增加,勃姆石表面正电荷数量逐渐减少,吸附质与吸附剂之间的静电斥力也减小;并且随着 pH 值增加, H^+ 浓度降低,与稀土离子的竞争吸附减弱,有利于稀土离子的吸附。背景电解质对吸附的影响可能是因为溶液中背景电解质浓度的增加会压缩勃姆石表面的双电层,削弱与稀土离子之间的静电斥力,促进勃姆石和稀土离子之间的吸附,而这一现象和规律也说明勃姆石和稀土离子之间可能形成了内圈络合物^[22-24],溶液中稀土离子可能取代勃姆石表面铝羟基上的 H,与表面发生络合^[25-26]。

2.2.3 吸附动力学

对勃姆石吸附 La^{3+} 和 Y^{3+} 的吸附行为进行动力学分析,结果见图 6。根据拟合方程分别计算动力学参

数, 所得结果列于表 1 中。通过对比准一级动力学和准二级动力学相关系数发现, 准二级动力学模型能够更好地拟合勃姆石吸附 La^{3+} 和 Y^{3+} 的吸附过程。结合准二级动力学模型的假设条件, 勃姆石吸附稀土离子的吸附速率受稀土离子浓度和勃姆石浓度的共同影响。

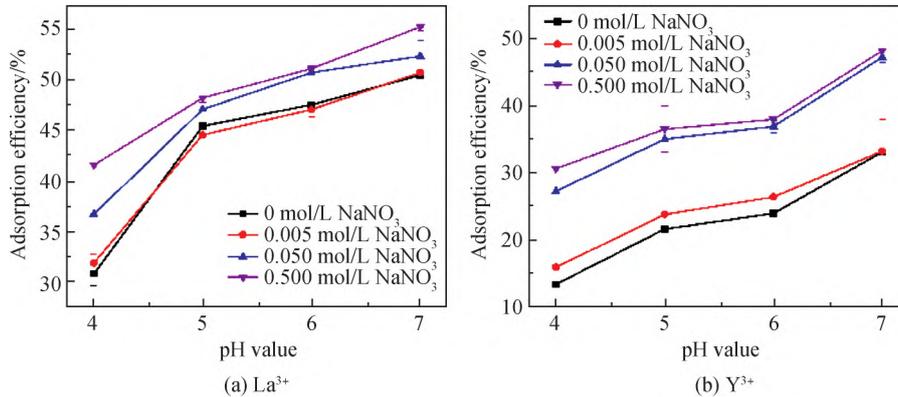


图 5 溶液 pH 值和背景电解质浓度对勃姆石吸附 La^{3+} 和 Y^{3+} 吸附率的影响

Fig. 5 Effects of solution pH value and background ion concentration on adsorption efficiency of La^{3+} and Y^{3+} on boehmite

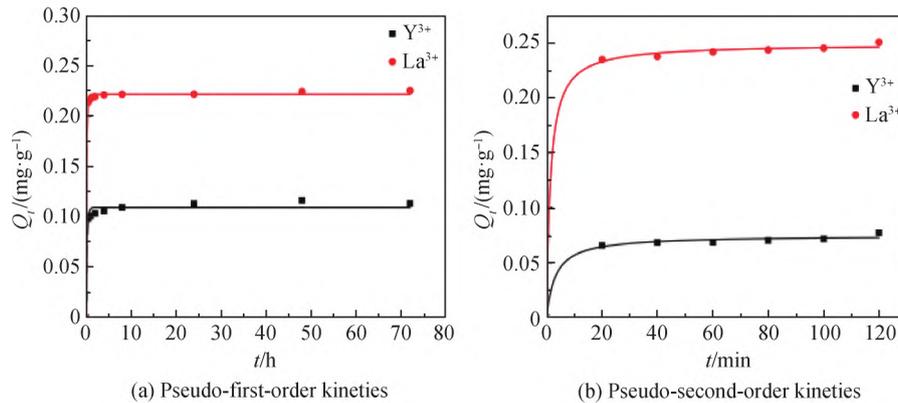


图 6 勃姆石吸附 La^{3+} 和 Y^{3+} 准一级动力学和准二级动力学拟合图

Fig. 6 Pseudo-first-order kinetics and pseudo-second-order kinetics of gibbsite adsorption of La^{3+} and Y^{3+}

表 1 勃姆石吸附 La^{3+} 和 Y^{3+} 的动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of kinetic model for adsorption of La^{3+} and Y^{3+} on boehmite

Kinetic model	Pseudo-first-order kinetics model			Pseudo-second-order kinetics model		
	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_1/(1 \cdot h^{-1})$	R^2	$Q_e/(mg \cdot g^{-1})$	$k_2/(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	R^2
Y^{3+}	0.109 3	4.322 9	0.983 3	0.074 6	4.255 5	0.993 0
La^{3+}	0.221 6	6.593 8	0.999 0	0.249 0	2.917 5	0.999 3

2.2.4 吸附等温线

图 7 为勃姆石吸附 La^{3+} 和 Y^{3+} 的吸附等温线。勃姆石对稀土离子的平衡吸附量随稀土浓度的增加而增加, 随后吸附量达到最大值。

根据吸附等温线实验数据进行热力学模型拟合, 所得线性拟合图如图 8 所示。根据线性拟合表达式分别计算热力学参数, 计算所得结果列于表 2 中。从表中数据对比模型拟合的线性相关系数可以发现勃姆石对 La^{3+} 和 Y^{3+} 的吸附更符合 Langmuir 模型, 因此该吸附过程是单层吸附。这与前述勃姆石与稀土离子形成内圈络合物的推测一致。因此, 根据 Langmuir 模型的拟合参数还可以看出, 勃姆石对 La^{3+} 的最大吸附量 $Q_{\max} = 1.8012 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$, 对 Y^{3+} 的最大吸附量 $Q_{\max} = 1.4037 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ 。因此勃姆石对 La^{3+} 的吸附量大于对 Y^{3+} 的吸附量, 可能是因为 La^{3+} 具有比 Y^{3+} 更大的离子半径, 根据阳离子交换吸附的一般原理, 稀

土元素吸附量的大小与其离子半径成正比, La^{3+} 具有更大的离子半径, 在溶液中振荡时能够更容易接触到勃姆石表面, 更有利于吸附^[21-27]。

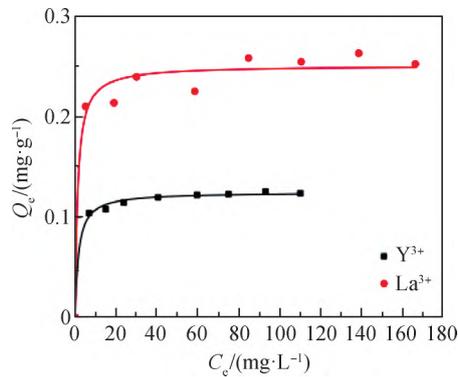


图 7 勃姆石吸附稀土离子的吸附等温线

Fig. 7 Adsorption isotherm of rare earth ions adsorbed by boehmite

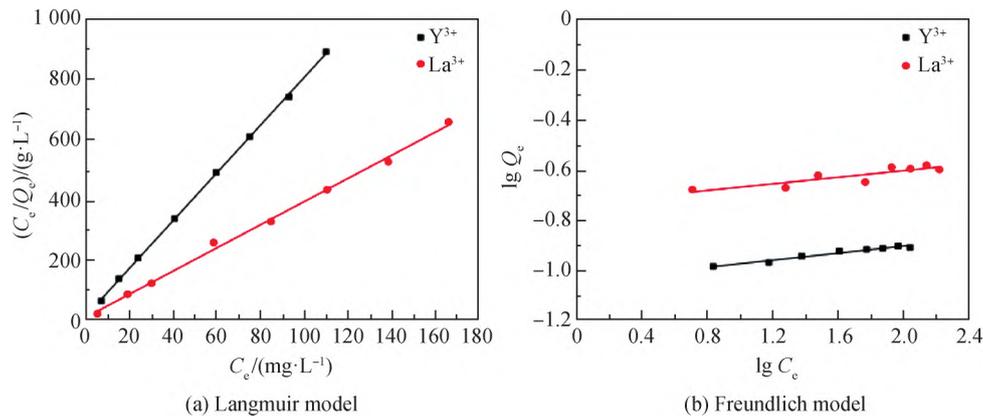


图 8 勃姆石吸附 La^{3+} 和 Y^{3+} 的 Langmuir 热力学模型线性拟合和 Freundlich 热力学模型线性拟合图

Fig. 8 Linear fitting of Langmuir thermodynamic model and Freundlich thermodynamic model

for adsorption of La^{3+} and Y^{3+} on boehmite

表 2 勃姆石吸附 La^{3+} 和 Y^{3+} 的热力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of thermodynamic model for adsorption of La^{3+} and Y^{3+} on boehmite

Thermodynamic model	Langmuir model			Freundlich model		
	$Q_{\max}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Y^{3+}	0.124 8	0.597 4	0.999 4	0.091 4	0.069 7	0.972 3
La^{3+}	0.250 2	0.522 3	0.993 4	0.184 9	0.061 2	0.745 1

3 结 论

本文通过批实验的方法探究了勃姆石对稀土离子吸附的实验规律和吸附机制。稀土离子的吸附率在最初的 2 h 内迅速增加, 随后缓慢增长, 直至 72 h 时接近平衡。根据电位滴定实验结果, 在本项研究的 pH 值范围内, 勃姆石与稀土离子之间的相互作用主要为静电斥力。稀土离子的吸附能力随溶液中 pH 值和背景电解质浓度的增加而增加, 最终勃姆石和稀土离子之间可能形成了内圈络合物, 吸附过程中稀土离子可能取代勃姆石表面铝羟基上的 H, 形成络合。通过对吸附过程的动力学和热力学进行模型拟合, 发现勃姆石吸附稀土离子的过程更符合 Langmuir 单层模型和准二级动力学模型。勃姆石样品的比表面积和表面电荷可能是影响稀土离子吸附量的原因。勃姆石对轻稀土的吸附量较重稀土高可能是因为轻稀土元素具有较大离子半径, 这一现象与铝土矿中轻稀土元素较重稀土元素更为富集一致。因此, 综合实验结果, 勃姆石可能对稀土

元素在富集分异过程中具有一定贡献。本项研究对研究铝土矿中稀土元素的富集机制,以及提取矿物中以吸附态存在的稀土元素具有重要的指导意义。针对这一问题,今后的实验可以进一步研究其他铝(氢)氧化物矿物对于稀土元素的吸附作用。

参 考 文 献

- [1] KARSHIGINA Z, ABISHEVA Z, BOCHEVSKAYA Y, et al. Recovery of rare earth metals (REMs) from primary raw material: sulphatization-leaching-precipitation-extraction [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2018, 39(5): 319-338.
- [2] 赵呈春, 张沛雄, 李善明, 等. 稀土离子掺杂氟化物激光晶体研究进展 [J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(s1): 1573-1587.
ZHAO C C, ZHANG P X, LI S M, et al. Development of rare-earth ion doped fluoride laser crystal [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2022, 51(s1): 1573-1587 (in Chinese).
- [3] 张怀伟, 郑鑫遥, 刘洋, 等. 稀土元素在储氢材料中的应用进展 [J]. *中国稀土学报*, 2016, 34(1): 1-10.
ZHANG H W, ZHENG X Y, LIU Y, et al. Application and development of rare earth-based hydrogen storage materials [J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2016, 34(1): 1-10 (in Chinese).
- [4] BALARAM V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact [J]. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(4): 1285-1303.
- [5] GOODENOUGH K M, WALL F, MERRIMAN D. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations [J]. *Natural Resources Research*, 2018, 27(2): 201-216.
- [6] DAS B, KHAN M W Y, DHURUW H. Trace and REE geochemistry of bauxite deposit of Darai-Daldali Plateau, Kabirdham district, Chhattisgarh, India [J]. *Journal of Earth System Science*, 2020, 129(1): 1-15.
- [7] LI M Y H, ZHOU M F, WILLIAMS-JONES A E. The genesis of regolith-hosted heavy rare earth element deposits: insights from the world-class Zudong deposit in Jiangxi Province, South China [J]. *Economic Geology*, 2019, 114(3): 541-568.
- [8] 龙克树, 付勇, 龙珍, 等. 全球铝土矿中稀土和钪的资源潜力分析 [J]. *地质学报*, 2019, 93(6): 1279-1295.
LONG K S, FU Y, LONG Z, et al. Resource potential analysis of REE and Sc in global bauxite [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2019, 93(6): 1279-1295 (in Chinese).
- [9] 宋立方, 杜登峰, 李献龙, 等. 古风化壳型铝土矿中稀土元素地球化学特征 [J]. *矿产勘查*, 2019, 10(5): 1141-1146.
SONG L F, DU D F, LI X L, et al. Geochemical characteristics of rare earth elements in paleoweathering crust bauxite [J]. *Mineral Exploration*, 2019, 10(5): 1141-1146 (in Chinese).
- [10] 黄苑龄, 谷静, 张杰, 等. 黔北务正-道铝土矿中稀土元素赋存状态 [J]. *矿物学报*, 2021, 41(s1): 454-459.
HUANG Y L, GU J, ZHANG J, et al. Study on the occurrence state of rare earth elements in bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an- Daozhen area, northern Guizhou, China [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41(s1): 454-459 (in Chinese).
- [11] 叶彤, 谷静, 王甘露, 等. 铝土矿中伴生三稀元素研究进展 [J]. *矿物学报*, 2021, 41(s1): 391-399.
YE T, GU J, WANG G L, et al. Research progress on the associated rare earth, rare metal, and rare dispersed elements in the bauxite deposit [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2021, 41(s1): 391-399 (in Chinese).
- [12] RADUSINOVIĆ S, PAPADOPOULOS A. The potential for REE and associated critical metals in karstic bauxites and bauxite residue of Montenegro [J]. *Minerals*, 2021, 11(9): 975.
- [13] MATHIEU Y, LEBEAU B, VALTCHEV V. Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2007, 23(18): 9435-9442.
- [14] MORTERRA C, EMANUEL C, CERRATO G, et al. Infrared study of some surface properties of boehmite (γ - AlO_2H) [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1992, 88(3): 339-348.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] CUI W W, ZHANG X, PEARCE C I, et al. Cr(III) adsorption by cluster formation on boehmite nanoplates in highly alkaline solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(18): 11043-11055.
- [18] MONDILLO N, BALASSONE G, BONI M, et al. Rare earth elements (REE) in Al- and Fe-(oxy)-hydroxides in bauxites of Provence and Languedoc (southern France): implications for the potential recovery of REEs as by-products of bauxite mining [J]. *Minerals*, 2019, 9(9): 504.
- [19] 李北罡. 偶氮胂-III-稀土显色反应的双波长分光光度法研究 [J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(s2): 181-182.
LI B G. Dual-wavelength spectrophotometric determination on color reaction of rare earth with arsenazo III [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2002, 20(s2): 181-182 (in Chinese).

- [20] WANG Y F, BRYAN C, XU H F, et al. Interface chemistry of nanostructured materials: ion adsorption on mesoporous alumina[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 254(1): 23-30.
- [21] 唐波, 付勇, 龙克树, 等. 中国铝土矿含铝岩系伴生稀土资源分布特征及富集机制[J]. *地质学报*, 2021, 95(8): 2284-2305.
TANG B, FU Y, LONG K S, et al. Distribution characteristics and enrichment mechanism of associated rare earth elements resource in aluminum-bearing rock series in bauxite deposits of China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2021, 95(8): 2284-2305 (in Chinese).
- [22] 吴志坚, 刘海宁, 张慧芳. 离子强度对吸附影响机理的研究进展[J]. *环境化学*, 2010, 29(6): 997-1003.
WU Z J, LIU H N, ZHANG H F. Research progress on mechanisms about the effect of ionic strength on adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6): 997-1003 (in Chinese).
- [23] GOLDBERG S. Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 285(2): 509-517.
- [24] LÜTZENKIRCHEN J. Ionic strength effects on cation sorption to oxides: macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 195(1): 149-155.
- [25] 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.
- [26] KASPRZYK-HORDERN B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 110(1/2): 19-48.
- [27] 黄智龙, 金中国, 向贤礼, 等. 黔北务正道铝土矿成矿理论及预测[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 112.
HUANG Z L, JIN Z G, XIANG X L, et al. Metallogenic theory and prediction of bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Daozhen area, Northern Guizhou Province, China[M]. Beijing: Science Press, 2014: 112 (in Chinese).