

不同粘土矿物对赖氨酸的吸附行为对比研究

开 炜¹, 蔡元峰¹, 蔡进功², 季峻峰^{1*}

1. 表生地球化学教育部重点实验室, 南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210023;
2. 海洋地质国家重点实验室, 同济大学 海洋与地球科学学院, 上海 200092

摘要: 以皂石、高岭石、绿泥石和伊利石为原材料, 分别与赖氨酸进行反应, 研究赖氨酸在上述粘土矿物上的吸附行为, 并运用粉末X-射线衍射技术(XRD)、傅里叶变换红外吸收光谱术(FTIR)和热重(TG)等分析方法, 表征反应前后粘土矿物的变化。实验结果表明, 不同粘土矿物对赖氨酸的吸附等温线均符合Freundlich等温方程, 且不同粘土矿物对赖氨酸的饱和吸附量大小顺序为: 皂石>蒙脱石>绿泥石>高岭石>伊利石; XRD结果表明皂石对赖氨酸的吸附发生在矿物层间, 而绿泥石、高岭石和伊利石对赖氨酸的吸附主要在矿物表面进行; FTIR和TG结果表明赖氨酸主要取代粘土矿物层间吸附水, 以氢键的形式与Si-O-Si(IV Al)键合。实验结果将有助于进一步探明环境中粘土矿物对有机质的吸附机理。

关键词: 皂石; 高岭石; 蒙脱石; 绿泥石; 伊利石; 赖氨酸; 吸附

中图分类号: P599 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7493 (2018) 05-0671-10

Comparative Study of the Adsorption of L-lysine on the Different Clay Minerals

KAI Wei¹, CAI Yuanfeng¹, CAI Jingong², JI Junfeng^{1*}

1. Key Laboratory of Surficial Geochemistry, Ministry of Education, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

2. State Key Laboratory of Marine Geology, School of Ocean and Earth Science, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: Adsorption of organic matters on clay minerals is a ubiquitous phenomenon. In order to better understand such a reaction, adsorption behavior of lysine onto clay minerals including saponite, montmorillonite, kaolinite, chlorite and illite was investigated and characterized by powder X-ray (XRD), Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA). The results showed that the adsorption isotherms of lysine on clays were well fitted using the Freundlich equation ($R^2=0.98-0.83$) and the adsorption capacity followed the order: saponite>montmorillonite>chlorite>kaolinite>illite. XRD results indicated that the adsorption of lysine on saponite and montmorillonite occurred mainly in the interlayer regions, while lysine was mainly present on the surface of chlorite, kaolinite and illite. Furthermore, FTIR and TG results showed adsorption of lysine in the interlay region might take place via replacement of interlayer water and subsequent formation of hydrogen bond with O-Si-Si(IV Al). This work will contribute to understanding of adsorption behavior and mechanisms of organic matters on clay minerals.

Key words: saponite; kaolinite; chlorite; illite; lysine; adsorption

Corresponding author: JI Junfeng, Professor; E-mail: jijunfeng@nju.edu.cn

一直以来, 粘土矿物和有机质间的相互作用受到矿物学界的广泛关注 (Ransom et al., 1998; Ingalls et al., 2004; Mayer, 2004; Lopez-Sangil and Rovira, 2013; Zhu et al., 2016)。粘土矿物对有机

收稿日期: 2018-02-26; 修回日期: 2018-04-04

基金项目: 国家油气重大专项 (2016ZX05006001-003) 资助

作者简介: 开炜, 硕士研究生, 环境地球化学方向; E-mail: kiwoos@163.com

*通讯作者: 季峻峰, 教授, 主要从事表生地球化学方面的研究; E-mail: jijunfeng@nju.edu.cn

质的吸附作用广泛发生在土壤、河流、湖泊、海洋沉积物以及烃源岩中 (Chenu and Plante, 2006; Kennedy et al., 2002; Mayer, 1994)。该过程不仅可促进土壤和沉积物中有机质得到稳定保存 (Mayer and Xing, 2001; Mikutta et al., 2006; Prost and Yaron, 2001), 同时也影响土壤、沉积物和水体中营养物和污染物的迁移和可利用性 (Xing, 2001; Yariv, 1996), 甚至可以导致不稳定有机质之间的聚合 (Collins et al., 1995)。粘土矿物吸附有机质后, 其物理、化学性质以及形态均会发生一定的变化, 甚至极少量的有机质 (~1%) 也能明显地影响矿物的表面化学性质。因此, 为了更加充分的理解这一过程, 有必要开展有机质与粘土矿物之间相互作用的系统研究。

沉积物中广泛分布的有机质包括有机酸、天然糖类、木质素酚类等 (Keil et al., 1998), 其中相对于其他有机质而言, 天然有机酸在自然界分布最广, 前人对粘土矿物与有机酸的吸附, 如胡敏酸和硬脂酸等, 已有较为充分的研究。Chen等 (2017) 通过系统实验研究提出高岭石和蒙脱石对胡敏酸的吸附机制不同, 高岭石以配位体交换为主, 蒙脱石以阳离子交换为主, 且pH对高岭石吸附的影响远高于蒙脱石。Chotzen等 (2016) 利用七种粘土矿物对胡敏酸的吸附进行了系统研究, 发现粘土矿物既可以通过其层间结构和表面特性直接影响有机质吸附, 也可以通过改变溶液pH间接的影响有机质的吸附。Bu等 (2017) 研究表明蒙脱石在吸附硬脂酸后能够促进有机烃的裂解。Zafar和Watson (2017) 利用十四烷酸和高岭石进行吸附, 发现十四烷酸可以在高岭石层间以多层形式存在。徐敏等 (2014) 用蒙脱石和赖氨酸进行吸附, 发现在较高浓度下赖氨酸能够以多层形式存在于蒙脱石层间。Wang和Xing (2005) 等利用核磁共振 (NMR) 直接对吸附在矿物表面上的胡敏酸组分进行检测, 发现脂肪族物质会优先被在高岭石和蒙脱石上吸附, 而芳香碳含量高、极性强的组分很明显的留在溶液中。Li等 (2016) 通过对红色和黑色泥岩的对比, 证实了有机质对蒙脱石伊利石化的进程能够产生影响。Greenlan等 (1965) 对粘土矿物吸附赖氨酸研究结果表明, 阳离子交换是氨基酸在粘土矿物表面

吸附的主要过程, 氨基酸与层间阳离子以及带电粘土矿物表面以氢键相联结, 氨基酸净电荷是决定吸附机制的最重要因素, 而其净电荷受溶液和粘土矿物的内外表面的pH制约 (Parbhakar et al., 2007; Ponnampereuma et al., 1982)。

尽管不少学者分别研究过各种粘土矿物对有机酸的吸附行为, 但是从对比的角度开展不同粘土矿物对同种有机酸吸附作用的异同的研究却很少。因此, 笔者选用四种不同的层状硅酸盐粘土矿物皂石、伊利石、绿泥石和高岭石作为吸附剂, 选取沉积物中广泛存在的赖氨酸单体作为研究对象, 通过碳氮元素分析、红外吸收光谱和热重相结合的手段对赖氨酸-粘土矿物复合体的化学性质进行深入分析, 并与前人的研究结果进行对比, 对粘土矿物对赖氨酸的吸附行为与过程进行系统研究, 以期全面理解粘土矿物与有机质吸附作用的机制和过程, 完善二者相互作用的理论。

1 材料和方法

1.1 材料

赖氨酸 (即lysine, 简写为LYS) 购于国药集团化学试剂有限公司, L构型 (左旋), 分子量为146.17。皂石 (Saponite, 简写为Sap) 采用Kawi和Yao (1999) 中的方法人工合成, 其理想结构式为 $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.4}\text{Al}_{0.6})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; 伊利石 (Illite, 简写为ILL)、绿泥石 (Chlorite, CHL) 和高岭石 (Kaolinite, 简写为KAO) 均购于河北省灵寿县百胜矿产品加工厂, 样品未进行任何加工处理, 经XRD分析测试表明绿泥石样品中含有一定的滑石和角闪石, 高岭石和伊利石中含有少量的长石。皂石、伊利石、绿泥石和高岭石的阳离子交换容量 (CEC) 用氯化钡-硫酸法测得, 各种粘土矿物的物理化学性质见表1所示。

1.2 粘土矿物-赖氨酸复合体的制备

室温下, 配制40 mL浓度为0.016~1.6 mol/L的赖氨酸溶液, 用pH电极测得各浓度赖氨酸溶液的pH值均在10.00左右。取每种赖氨酸溶液20 mL加入放有200 mg皂石的烧杯中, 另将200 mg皂石放入20 mL去离子水中作为空白试验。温度控制为20℃, 不断搅拌48 h后将样品离心。固体样品用丙酮洗2~3次, 离心, 放置空气中干燥36 h, 得到赖氨

表1 粘土矿物的物理化学性质
Table 1 Physicochemical property of clays

矿物	结构	比表面积 / (m ² /g)	阳离子交换容量 / (mmol/100g)	pH	Zeta 电位 /mV
皂石	2:1	696.0	106.5	9.3	-44.6
伊利石	2:1	\	8.3	4.2	-15.6
绿泥石	2:1	\	32.6	7.2	-34.3
高岭石	1:1	72.2	11.7	4.8	-26.7
蒙脱石 *	2:1	787.0	94.5	9.1	-42.8

注：* 徐敏等 (2014)

酸-皂石复合体，然后研磨用作后续的分析实验。依据同样方法制备得到赖氨酸-伊利石复合体、赖氨酸-绿泥石复合体和赖氨酸-高岭石复合体。

1.3 分析测试手段

有机质含量采用的是高温燃烧法测定C, N元素的相对含量，所用的仪器为Elementar公司生产的Vario Macro-CHNS元素分析仪。

X射线衍射分析（XRD）采用Rigaku公司的DMAX-III A型X射线衍射仪，Cu靶，电压为40 kV，电流为30 mA，步进扫描、步宽0.01°2θ/步，扫描范围为3°~36°。

傅里叶变换红外光谱（FTIR）测试在美国热电公司的Nico-let6700型傅里叶变换红外光谱仪上完成。称取180 mg光谱纯KBr和20 mg粉末样品，研磨均匀。采用漫反射模式分析。

热重分析（TG）在法国塞特拉姆公司的LAB-SYS型差示扫描量热仪上完成。称取约10 mg已研磨好的样品于刚玉坩埚中，升温速率为10 ℃/min，N₂流速10 mL/min，测量范围从30~800 ℃。差热量程100 uV。分辨率6 ℃。

2 结果与讨论

2.1 粘土矿物对赖氨酸的等温吸附

不同粘土矿物对赖氨酸的等温吸附曲线如图1所示。从总体趋势上看，皂石在五种粘土矿物中对赖氨酸的吸附量最大，其余依次是蒙脱石、绿泥石、高岭石和伊利石。但高岭石对赖氨酸的吸附行为与其它粘土矿物稍有不同，在较低浓度下（0.016~0.3 mol/L），高岭石对赖氨酸的吸附量高于伊利石和绿泥石的，但当赖氨酸浓度超过0.3 mol/L后，其对赖氨酸的吸附量低于绿泥石。此外，伊利石对赖氨酸的吸附量在各浓度下相较

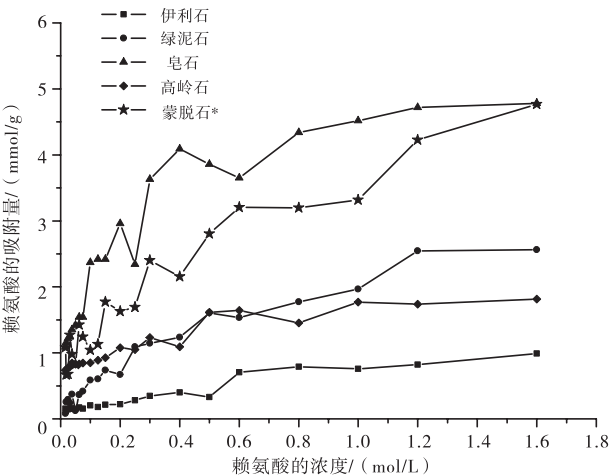


图1 不同粘土矿物对赖氨酸的等温吸附曲线
(图中蒙脱石吸附赖氨酸的资料引自文献徐敏等, 2014)

Fig. 1 Isothermal curves of lysine adsorption to different clay minerals

于其他粘土矿物都非常低。从总体趋势上看，各种粘土矿物对赖氨酸的吸附都呈现出了随着浓度增高先快速增长后趋于平缓的现象，其拐点在0.6 mol/L左右。为了更细致的研究各粘土矿物对赖氨酸的吸附行为，笔者分别用Freundlich和Langmuir等温方程对所测等温曲线进行拟合：

Freundlich等温方程为： $Q=a \cdot C_e^{(b \cdot C_e^{(-c)})}$

Langmuir等温方程为： $Q=(a \cdot b \cdot C_e^{(1-c)}) / (1+b \cdot C_e^{(1-c)})$

式中： C_e 为赖氨酸的平衡吸附浓度（mol/L）， Q 为赖氨酸的平衡吸附量（mmol/g）， a ， b ， c 均为吸附平衡常数，拟合结果见表2。如表2所示，两种粘土矿物的Freundlich方程模拟吸附的相关系数均大于Langmuir方程模拟数据的相关系数，这表明粘土矿物对赖氨酸的等温吸附线更符合F型，这也与国内外的研究结果基本一致（Wu et al., 2017；Chotzen et al., 2016；廖平凡等, 2009）。表明粘土

表2 赖氨酸吸附等温线拟合参数

Table 2 Parameters for Freundlich and Langmuir adsorption of lysine on clay minerals

矿物类型	Freundlich				Langmuir				Q_{\max}
	a	b	c	R^2	a	b	c	R^2	
皂石	4.980	0.222	0.085	0.955	8.930	1.263	0.528	0.952	6.197
伊利石	0.747	0.678	-0.082	0.940	309.468	0.002	0.409	0.926	1.540
绿泥石	2.096	0.509	0.063	0.979	6.634	0.465	0.274	0.976	2.554
高岭石	1.656	0.309	-0.095	0.923	271.002	0.006	0.764	0.907	1.980
蒙脱石	3.273	0.658	-0.189	0.832	2945.22	0.001	0.577	0.784	5.157

矿物对赖氨酸的吸附为多层吸附。

有机质可以通过以下6种机制吸附在矿物表面：配位交换、阳离子桥、离子交换、静电引力、范德华作用力和疏水性作用（Murphy et al., 1990）。笔者的实验结果表明皂石和蒙脱石对赖氨酸的吸附量高于其他三种粘土矿物。皂石和蒙脱石都具有高阳离子交换容量（CEC），实验所用的皂石和蒙脱石样品的CEC分别106.5 mmol/100 g和94.5 mmol/100 g，其层间都具有大量的阳离子（ Na^+ , Mg^{2+} 等），有机质通过置换层间阳离子和水分子进入到矿物层间，因而它们对有机质的吸附主要是阳离子交换机制。而实验所用高岭石的CEC分别只有皂石和蒙脱石的九分之一和八分之一，甚至只有绿泥石的三分之一，且其比表面积也只有皂石和蒙脱石的十分之一左右。因此，理论上高岭石对赖氨酸的吸附量应该远远低于皂石和蒙脱石。但实验结果（图1）显示，在较低浓度下（0.016~0.3 mol/L），高岭石对赖氨酸的吸附量不仅高于绿泥石和伊利石，甚至接近于蒙脱石，这暗示了高岭石对赖氨酸存在不同的吸附机制。

高岭石是1:1型硅酸盐矿物，而其余四种粘土矿物为均具有TOT结构层的2:1（:1）型硅酸盐矿物。2:1型粘土矿物对有机酸的主要吸附机理是阳离子键桥、疏水作用和氢键等作用；配位体交换吸附不起主要作用，属于不稳定的物理吸附。而已有的研究表明，高岭石吸附有机酸的机制主要有配位体交换、氢键和疏水性作用等。在pH=4~7时，配位体交换和氢键作用更为重要（吴宏海等，2003）。此时，配位交换主要发生在荷正电性 $>\text{AlOH}_2^{+0.5}$ 表面位，氢键作用主要发生在 $>\text{SiOH}$ 羟基位。但本文用粘土矿物对赖氨酸的吸附是在自然粘土矿物pH下完成的。pH值不

仅影响水溶液中赖氨酸分子的行为，同时还影响矿物表面的荷电性质，进而控制矿物和赖氨酸之间的吸附作用。高岭石虽带有永久性电荷和可变电荷，但永久性电荷极少，其可变电荷由端面上的铝醇基、硅醇基和基面上的 $>\text{Al}_2\text{OH}$ 等表面基团引起（Huertas et al., 1998）。高岭石基面的零净质子电荷点（PZNPC）在5.0左右（Sverjensky and Sahai, 1996），而其端面的PZNPC在6.5~7.0（Elfariissi and Pefferkorn, 2000）。因此，当pH为4.8时，高岭石基面和端面均带正电荷，可通过静电引力吸附赖氨酸，故比其他粘土矿物表现出更强的吸附能力。

2.2 粘土矿物赖氨酸复合体的X射线衍射分析

实验中所用粘土矿物与赖氨酸吸附后产物的X射线衍射（XRD）图如图2所示。如图2a所示，随着赖氨酸浓度的不断增大，皂石的层间距不断增大，当赖氨酸浓度达到1.0 mol/L时，皂石001的层间距从1.421 nm增大到1.535 nm，这说明了赖氨酸进入到了皂石的层间。徐敏等（2014）的XRD实验结果也表明赖氨酸进入到蒙脱石层间，且在较高浓度下（0.1~0.6 mol/L），赖氨酸可能垂直于蒙脱石层面呈“之”字形排列，而在更高浓度下（0.7~0.8 mol/L），赖氨酸会倾斜或垂直于蒙脱石层形成第二排。

如图2b, c和d所示，随赖氨酸浓度的增大，绿泥石、高岭石和伊利石的各特征峰的 d 值均没有发生明显的变化，这说明了这三种粘土矿物对赖氨酸的吸附主要是发生在表面，并非层间。而随着赖氨酸浓度的不断增大，高岭石001和伊利石002衍射峰的尖锐度逐渐降低，说明赖氨酸的吸附降低了高岭石和伊利石的结晶度。赖氨酸的吸附对伊利石结晶度的影响尤甚。

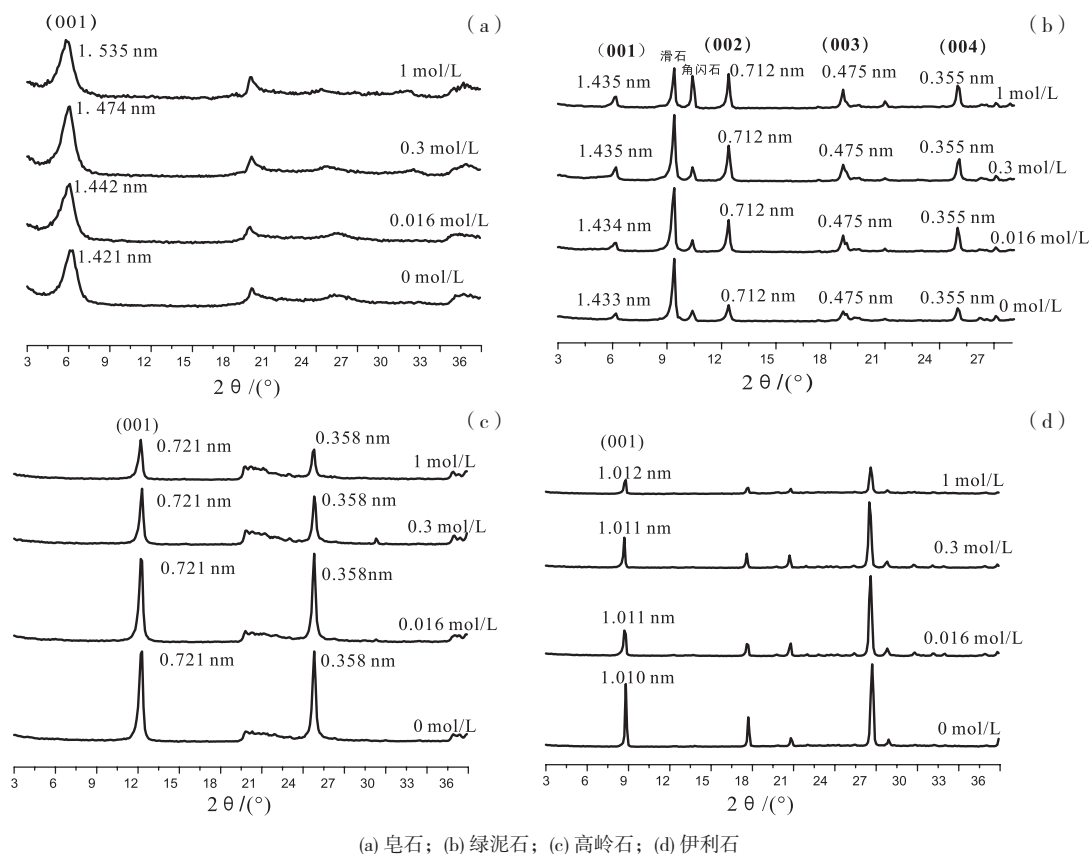


图2 不同浓度的粘土矿物和赖氨酸复合体的X射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of clay-lysine complexes made by four clay minerals absorbing in different concentrations

因此,通过XRD图的分析可知皂石和蒙脱石对赖氨酸的吸附主要发生在矿物层间,而绿泥石、高岭石和伊利石对赖氨酸的吸附主要发生在矿物表面。笔者认为这可能与各种粘土矿物的比表面积和阳离子交换容量有关,由于皂石和蒙脱石层间具有大量的阳离子和吸附水,有机质可以通过阳离子交换的方式进入到层间,而绿泥石、高岭石以及伊利石的层间容量有限,有机质无法通过交换进入到层间,故只能在矿物表面发生吸附。

2.3 粘土矿物赖氨酸复合体的红外光谱分析

粘土矿物吸附赖氨酸后的红外吸收光谱图如图3所示,吸附赖氨酸后,复合体中均出现甲基和亚甲基的伸缩振动,而各粘土矿物的结构羟基振动在吸附前后其振动频率均发生明显的变化,但伊利石位于 3621 cm^{-1} 的吸收振动有所减弱,表明吸附赖氨酸后除伊利石外未严重影响粘土矿物的晶体结构。如图3a所示,吸附赖氨酸后,与皂石相比,位于 1635 cm^{-1} 处层间吸附水的-OH弯

曲振动吸收峰消失,而在 1578 cm^{-1} 处可以观察到 $-\text{NH}_2$ 弯曲和反对称变形峰与 $-\text{COO}^-$ 的伸缩振动峰的出现, 1521 cm^{-1} 处也出现了 $-\text{NH}_3^+$ 的对称变形峰,另外在 1350 cm^{-1} 处也分别发现了 $-\text{CH}$ 变形振动吸收峰,这都指示了赖氨酸替代了层间的吸附水进入到皂石层间。且位于 1000 cm^{-1} 处的归属于皂石 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{IVAl})$ 的硅氧骨干的对称伸缩振动吸收峰(Farmer, 1974; Bisio et al., 2008; Zhang et al., 2017),在吸附赖氨酸后,该峰明显地向低波数一侧移动。且在其左侧的 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 对称振动吸收肩(1057 cm^{-1})愈发清晰,而其位置没有改变,表明 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{IVAl})$ 振动受层间离子的环境影响较大。层间水合阳离子的析出使得其伸缩振动的频率降低,键强变弱,致使该吸收峰移至 986 cm^{-1} 处,且随着赖氨酸浓度的增大, 986 cm^{-1} 处的伸缩振动不断减弱,这说明了赖氨酸在皂石层间趋向于与 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{IVAl})$ 的基团以氢键的方式发生了结合。

在绿泥石-赖氨酸复合体的FTIR谱图(图3b)中,位于 1645 cm^{-1} 和 1456 cm^{-1} 处的绿泥石吸附水

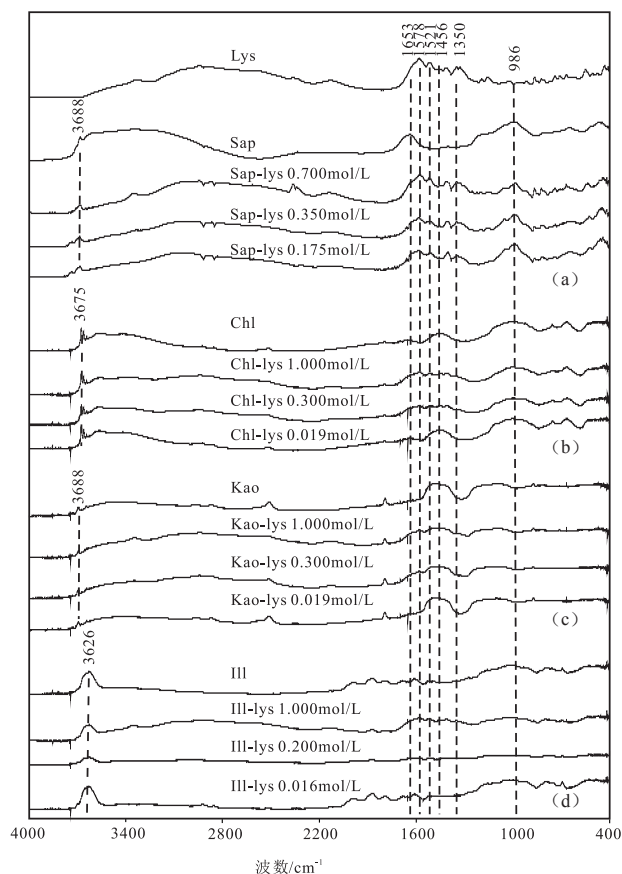


图3 不同浓度的粘土矿物和赖氨酸复合体的红外光谱图
Fig. 3 FTIR spectra of the lysine-clay minerals complexes

-OH和碳酸根的反称伸缩振动吸收峰变化较为明显。当赖氨酸浓度为0.019 mol/L时仍可观察到此二振动,而当浓度升高到0.3 mol/L和1.0 mol/L时,碳酸盐矿物的反称伸缩振动吸收峰消失。同时绿泥石表面吸收水的弯曲振动吸收峰也明显减弱,并在1580 cm^{-1} 处出现了 $-\text{NH}_2$ 弯曲和反对称变形峰与 $-\text{COO}^-$ 的伸缩振动峰。这说明了在低浓度下,赖氨酸吸附到绿泥石颗粒表面,并驱逐颗粒表面的吸附水,而当浓度增大时,赖氨酸挤占吸附水的位置与绿泥石的羟基以氢键的方式键合。

图3c是高岭石-赖氨酸复合体的FTIR谱图,高岭石表面的吸附水的位于3342 cm^{-1} 为伸缩振动吸收峰,在吸附赖氨酸后形态发生了明显的改变,这可能指示了复合体中赖氨酸分子以氢键键合的方式吸附在表面。同时1580 cm^{-1} 处 $-\text{NH}_2$ 弯曲和反对称变形峰与 $-\text{COO}^-$ 的伸缩振动峰不断增强,这指示了高岭石发生了对赖氨酸的吸附,且吸附量随着赖氨酸浓度的增大而增大。

从伊利石-赖氨酸复合体的FTIR谱图(图3d)可以看出,在伊利石吸附赖氨酸后,随着赖氨酸浓度的增大,在1581 cm^{-1} 处的 $-\text{NH}_2$ 弯曲和反对称变形峰和1521 cm^{-1} 处的 $-\text{NH}_3^+$ 的对称变形峰不断增强,另外1653 cm^{-1} 处吸附水-OH的弯曲振动波段在浓度为0.2 mol/L时已完全消失,说明伊利石对赖氨酸分子的吸附伴随着颗粒表面的吸附水的脱附,且赖氨酸分子与伊利石端面羟基紧密结合。

从红外光谱结果可以看到,各粘土矿物在吸附赖氨酸后,随吸附量的增高位于1653 cm^{-1} 附近吸附水的吸收振动峰减弱直至消失,同时在1580 cm^{-1} 处均出现了 $-\text{NH}_2$ 弯曲和反对称变形峰与 $-\text{COO}^-$ 的伸缩振动峰,表明赖氨酸主要取代吸附水与粘土矿物相键合。此外,将四种粘土矿物赖氨酸复合体的1580 cm^{-1} 附近吸收峰的强度进行对比,可以发现皂石明显高于其它三种粘土矿物,其在赖氨酸浓度为0.175 mol/L时,就已出现了明显的 $-\text{NH}_2$ 弯曲和反对称变形峰与 $-\text{COO}^-$ 的伸缩振动。高岭石和绿泥石在1580 cm^{-1} 处的峰强度较为相似,当浓度较低时(0.019 mol/L),并未出现该峰,当浓度上升到0.3 mol/L时,出现了氨基和羧基的振动峰,且强度接近。伊利石在1580 cm^{-1} 处的峰强度最低,当赖氨酸浓度为1.0 mol/L时,伊利石赖氨酸复合体的红外光谱图才在该位置出现了微弱的振动峰。该结果也与等温吸附曲线的拟合结果相似,皂石对赖氨酸的吸附能力最强,绿泥石和高岭石次之,伊利石吸附能力最弱。

2.3 粘土矿物赖氨酸复合体热重分析

选取粘土矿物和浓度为0.8 mol/L的赖氨酸溶液复合而成的粘土矿物-赖氨酸复合体作为反应产物

表3 四种粘土矿物FTIR吸收峰位置与归属

Table 3 Assignment of FTIR absorption peak bands in four clay minerals

皂石 / cm^{-1}	绿泥石 / cm^{-1}	高岭石 / cm^{-1}	伊利石 / cm^{-1}	吸收峰归属
3688	3675	3688	3626	粘土矿物结构-OH伸缩振动
1653	1645		1653	吸附水-OH弯曲振动
1578	1580	1580	1581	$-\text{NH}_2$ 弯曲和反对称变形峰 与 $-\text{COO}^-$ 的伸缩振动峰
			1521	$-\text{NH}_4^+$ 对称变形峰
	1456	1457		CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动吸收峰
1350				$-\text{CH}$ 变形振动吸收峰
986				Si-O伸缩振动峰

进行热重分析, 并与粘土矿物的热重分析结果进行了对比。结果表明无论使用哪种粘土矿物吸附赖氨酸制备而成的粘土矿物-赖氨酸复合体的DTG曲线上均出现220 ℃左右和近400 ℃的失重峰, 前者可被归因于吸附在粘粒表面的赖氨酸分解吸收峰, 后者可被归因于进入粘土矿物层间的受保护状态下的赖氨酸分解吸收峰。如图4b, d和h所示, 皂石-赖氨酸、绿泥石-赖氨酸和伊利石-赖氨酸复合体的热失重现象较为一致, 出现清晰的双峰, 但也有较大差异。前二者在225 ℃出现吸附在粘粒表面的赖氨酸的热解吸热峰, 而伊利石-赖氨酸的吸热峰则出现在温度较低的一侧; 皂石-赖氨酸复合体在400 ℃左右的吸热峰最为清晰、其次为绿泥石、再次为伊利石, 其失重量也显示了与峰清晰与否一致的特征; 唯高岭石仅仅显示220 ℃的清晰吸热峰, 其在DTG曲线上出现了极为矮小、平缓的吸热峰。综上所述, 皂石、绿泥石、伊利石和高岭石均吸附赖氨酸, 但形式不同, 皂石和绿泥石能吸附较大的赖氨酸, 且有相当大的部分是位于层间的。而伊利石吸附量少, 但其吸附模式与前两者相似, 也有位于层间的吸附, 仅量少。唯高岭石其吸附主要为粘粒表面吸附。

(1) 从皂石-赖氨酸复合体的DTG曲线(图4b)可以看到在150~300 ℃和300~500 ℃范围内分别出现了一个清晰的分解吸热峰, 温度分别为225 ℃和400 ℃, 这分别对应于以表面吸附和层间吸附存在的赖氨酸。从TG曲线可以看出, 复合体在150~300 ℃区间重量损失为11%, 300~500 ℃区间重量损失为10%。皂石在吸附赖氨酸前后, 都在565 ℃处出现了极其微弱的脱羟基峰, 这说明赖氨酸吸附后对于皂石的结构层并没有造成明显的影响。

(2) 绿泥石-赖氨酸复合体在150~500 ℃范围内的失重量明显低于皂石-赖氨酸复合体的失重量(图4d), 这说明绿泥石对赖氨酸的吸附能力不如皂石。从DTG曲线可以看到绿泥石-赖氨酸复合体在225 ℃和350 ℃处出现了较为清晰的吸热峰, 说明了绿泥石中也存在两种吸附形式的赖氨酸, 分别为粘粒表面吸附和层间吸附。从TG曲线可以看出, 复合体在150~300 ℃区间的失重量为2.7%, 300~500 ℃区间的失重量为2.5%。空白绿泥石的羟

基脱失峰在630 ℃(图4c), 而复合体的脱羟基峰为650 ℃, 这说明了吸附的赖氨酸对绿泥石起到了一定的保护作用。

(3) 与皂石-赖氨酸复合体和绿泥石-赖氨酸复合体不同, 高岭石-赖氨酸复合体的DTG曲线在150~500 ℃区间只存在220 ℃一个分解吸收峰(图4f), 对应于物理吸附存在的赖氨酸, 说明了高岭石对赖氨酸的吸附主要是粘粒表面吸附, 而从TG曲线可以看出复合体在该范围内的失重量接近10%。空白高岭石的脱羟基峰在715 ℃处(图4e), 而复合体的脱羟基峰上升到了727 ℃, 说明赖氨酸分子在吸附高岭石后对粘土矿物的结构起到了一定的保护作用。

(4) 伊利石-赖氨酸复合体在150~500 ℃范围内也出现了两个分解吸收峰(图4h), 分别在220 ℃和380 ℃, 说明吸附于伊利石上的赖氨酸也存在表面吸附和层间吸附两种形式。TG曲线显示了伊利石-赖氨酸复合体在150~300 ℃和300~500 ℃范围内的失重量分别为1.3%和1%。空白伊利石的热重曲线显示其在整个温度范围内并没有出现结构性的破坏(图4g), 而复合体的DTG曲线显示其在567 ℃处出现了明显失重, 这对应于伊利石结构中羟基的脱失, 这说明伊利石在吸附赖氨酸后, 其结晶度明显降低, 而这可能也破坏了伊利石原有的热稳定性。

红外光谱的结果证明了赖氨酸是在粘土矿物吸附水的羟基位上发生吸附, 而差热数据结果显示了粘土矿物在吸附赖氨酸前后其羟基的热解温度发生了变化, 因此粘土矿物层间和表面的羟基数量决定了粘土矿物对于有机酸的吸附能力, 有机酸在粘土矿物羟基位的吸附结合, 不仅较为稳定, 同时也对粘土矿物本身起到了保护作用, 因此对粘土矿物和有机质的相互作用研究可以从粘土矿物的羟基位置及数量上进行深入的研究。

3 结论

(1) 五种粘土矿物吸附赖氨酸的吸附等温线均可用Freundlich和Langmuir方程拟合, 但使用Freundlich方程拟合的相关系数均大于Langmuir方程的相关系数, 表明赖氨酸在五种粘土上的吸附均为多层吸附。结合TG-DTG分析可知不同粘土矿

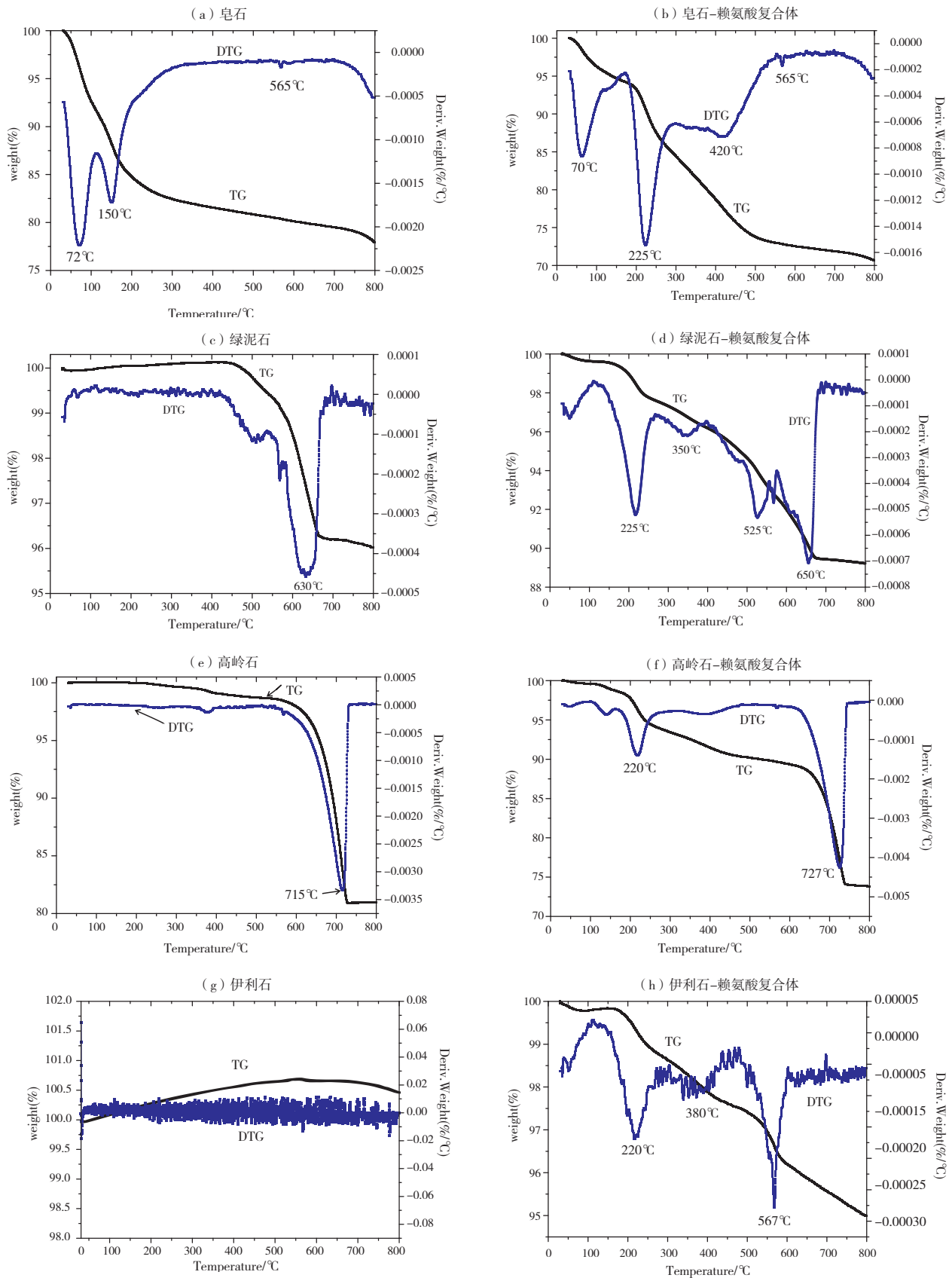


图4 四种粘土矿物及其复合体的差热-热重曲线图

Fig. 4 DTA-TG curves of the four clay minerals and lysine-clay minerals complexes

物在相同条件下对赖氨酸的最大吸附量顺序：皂石>蒙脱石>绿泥石>高岭石>伊利石，这和粘土矿物的阳离子交换容量（CEC）大小顺序相吻合。

（2）对比上述粘土矿物吸附行为表明，赖氨酸在不同粘土矿物的吸附位置有所不同，在皂石中主要是层间吸附，绿泥石、高岭石和伊利石对赖氨酸的吸附位置相似，主要为表面吸附，但绿泥石和伊利石存在极少量的层间吸附；赖氨酸在进入粘土矿物层间后，取代了矿物层间的吸附水，并在粘土矿物的Si-O-Si(^{IV}Al)位以氢键的形式发生结合。此外，在低浓度下，高岭石比其他粘土矿物更易达到饱和吸附。

（3）赖氨酸和不同粘土矿物复合体的差热分析结果也指示赖氨酸被吸附在粘土矿物的不同位置，220℃左右的吸热峰源于表面吸附的赖氨酸的降解，而300~500℃之间的吸热峰源于层间吸附的赖氨酸的降解。层间吸附赖氨酸的降解温度越高指示其结合的氢键越强，表明赖氨酸粘土矿物复合体中以与皂石形成的复合体最为稳定。

参考文献 (References)

- 廖平凡, 吴平霄, 吴伟民, 等. 2009. 粘土矿物对胡敏酸的吸附行为研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 28(3): 272-277.
- 徐敏, 盛玲, 季峻峰, 等. 2014. 蒙脱石对赖氨酸和壳聚糖的吸附实验研究[J]. 高校地质学报, (4): 537-548.
- Bisio C, Gatti G, Boccaleri E, et al. 2008. On the acidity of saponite materials: a combined HRTEM, FTIR, and solid-state NMR study [J]. *Langmuir*, 24: 2808-2819
- Bu H L, Yuan P, Liu H M, et al. 2017. Effects of complexation between organic matter (OM) and clay mineral on OM pyrolysis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212: 1-15.
- Chen H F, Koopal L K, Xiong J, et al. 2017. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 504: 457-467.
- Chenu C and Plante A F. 2006. Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the 'primary organo-mineral complex' [J]. *European Journal of Soil Science*, 57(4): 596-607.
- Chotzen R A, Polubesova T, Chefetz B, et al. 2016. Adsorption of soil-derived humic acid by seven clay minerals: a systematic study [J]. *Clays and Clay Minerals*, 64(5): 628-638.
- Collins M J, Bishop A N and Farrimond P. 1995. Sorption by mineral surfaces-rebirth of the classical condensation pathway for kerogen formation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(11): 2387-2391.
- Elfariissi F and Pefferkorn E. 2000. Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 168: 1-12.
- Farmer V C. 1974. The Infrared Spectra of Minerals [M] // *Mineralogical Society Monograph*, Volume 4. (Farmer V C, editor). Mineralogical Society of Great Britain & Ireland: 539.
- Greenlan D J, Laby R H and Quirk J P. 1965. Adsorption of amino-acids and peptides by montmorillonite and illite: 1. Cation exchange and proton transfer [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 61: 2013-2023.
- Huertas F J, Chou L and Wollast R. 1998. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (3): 417-431.
- Ingalls A E, Aller R C, Lee C, et al. 2004. Organic matter diagenesis in shallow water carbonate sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21): 4363-4379.
- Kawi S and Yao Y Z. 1999. Saponite catalysts with systematically varied Mg/Ni ratio: synthesis, characterization, and catalysis [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 33(1-3): 49-59.
- Keil R G, Tsamakis E, Giddings J C, et al. 1998. Biochemical distributions (amino acids, neutral sugars, and lignin phenols) among size-classes of modern marine sediments from the Washington coast [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(8): 1347-1364.
- Kennedy M J, Pevear D R and Hill R J. 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale [J]. *Science*, 295(5555): 657-660.
- Li Y L, Cai J G, Song M S, et al. 2016. Influence of organic matter on smectite illitization: A comparison between red and dark mudstones from the Dongying Depression, China [J]. *American Mineralogist*, 101(1): 134-145.
- Lopez-Sangil L and Rovira P. 2013. Sequential chemical extractions of the mineral-associated soil organic matter: an integrated approach for the fractionation of organo-mineral complexes [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 62 (5): 57-67.
- Mayer L M. 1994. Surface-area control of organic carbon accumulation in continental-shelf sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (4): 1271-1284.
- Mayer L M. 2004. The inertness of being organic [J]. *Marine Chemistry*, 92(1): 135-140.
- Mayer L M and Xing B S. 2001. Organic matter-surface area relationships in acid soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 65(1): 250-258.
- Mikutta R, Kleber M, Torn M S, et al. 2006. Stabilization of soil organic matter: Association with minerals or chemical recalcitrance? [J]. *Biogeochemistry*, 77(1): 25-56.
- Murphy E M, Zachara J M and Smith S C. 1990. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic

- compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 24(10): 1507–1516.
- Parbhakar A, Cuadros J, Sephton M A, et al. 2007. Adsorption of L-lysine on montmorillonite [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 307 (1–3): 142–149.
- Ponnampetuma C, Shimoyama A and Friebele E. 1982. Clay and the origin of life [J]. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, 12(1): 9–40.
- Prost R and Yaron B. 2001. Use of modified clays for controlling soil environmental quality [J]. *Soil Science*, 166(12): 880–895.
- Ransom B, Kim D, Kastner M, et al. 1998. Organic matter preservation on continental slopes: importance of mineralogy and surface area [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(8): 1329–1345.
- Sverjensky D A and Sahai N. 1996. Theoretical prediction of single site surface protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (20): 3773–3797.
- Wang K J and Xing B S. 2005. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals [J]. *Journal of Environmental Quality*, 34(1): 342–349.
- Wu D M, Yun Y H, Jiang L, et al. 2017. Influence of dissolved organic matter on sorption and desorption of MCPA in ferralsol [J]. *Science of the Total Environment*, 616–617: 1449–1456.
- Xing B S. 2001. Sorption of anthropogenic organic compounds by soil organic matter: a mechanistic consideration [J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 81(3): 317–323.
- Yariv S. 1996. Thermo-IR-spectroscopy analysis of the interactions between organic pollutants and clay minerals [J]. *Thermochimica Acta*, 274: 1–35.
- Zafar R and Watson J S. 2017. Adsorption of tetradecanoic acid on kaolinite minerals: Using flash pyrolysis to characterise the catalytic efficiency of clay mineral adsorbed fatty acids [J]. *Chemical Geology*, 471: 111–118.
- Zhang C Q, He H P, Qi T, et al. 2017. Metal occupancy and its influence on thermal stability of synthetic saponites [J]. *Applied Clay Science*, 135: 282–288.
- Zhu X J, Cai J G, Liu W X, et al. 2016. Occurrence of stable and mobile organic matter in the clay-sized fraction of shale: significance for petroleum geology and carbon cycle [J]. *International Journal of Coal Geology*, 160–161: 1–10.