

黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的电子结构及可浮性

陈建华¹, 钟建莲¹, 李玉琼², 陈晔¹, 郭进³

(1. 广西大学 资源与冶金学院, 南宁 530004; 2. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004;
3. 广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的电子结构, 讨论这3种硫铁矿的电子结构与其可浮性之间的关系。计算结果表明: 黄铁矿为直接带隙半导体, 白铁矿为间接带隙半导体, 而磁黄铁矿为导体。态密度分析结果表明, 黄铁矿和白铁矿为低自旋态, 而磁黄铁矿则为自旋-极化态。前线轨道计算表明: 这3种硫铁矿被氧化由易到难的顺序为磁黄铁矿, 白铁矿, 黄铁矿; 用黄药捕收的可浮性由强到弱的顺序为白铁矿, 黄铁矿, 磁黄铁矿。计算结果能够很好地解释这3种硫铁矿与氧气作用的难易程度以及用黄药捕收的可浮性顺序。

关键词: 黄铁矿; 白铁矿; 磁黄铁矿; 电子结构; 可浮性; 密度泛函理论

中图分类号: TD923.13

文献标志码: A

Electronic structures and floatability of pyrite, marcasite and pyrrhotite

CHEN Jian-hua¹, ZHONG Jian-lian¹, LI Yu-qiong², CHEN Ye¹, GUO Jin³

(1. College of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning 530004, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;
3. College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The electronic structures of pyrite, marcasite and pyrrhotite were calculated using the first-principles method which was based on the density functional theory (DFT), and the relationship between the electronic structure and floatability of the three sulfurous iron minerals was discussed. The calculation results show that pyrite is a direct band-gap semiconductor, and marcasite is an indirect band-gap semiconductor, while pyrrhotite is a conductor. The density of state analysis reveals that pyrite and marcasite are in low spin state, while pyrrhotite is in spin-polarized state. In addition, the calculation of the frontier orbital indicates that the oxidized order of the three sulfurous iron minerals from easy to difficult is as follows: pyrrhotite, marcasite, pyrite, and the floatability order of the three sulfurous iron minerals from easy to difficult using xanthate as a collector is as follows: marcasite, pyrite, pyrrhotite. The interaction between the three sulfurous iron minerals and oxygen, and the floatability of the three sulfurous iron minerals collected by xanthate can be well explained by the calculation results.

Key words: pyrite; marcasite; pyrrhotite; electronic structure; floatability; density functional theory

自然界中常见的硫铁矿有3种: 黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿, 它们经常与其他有用金属硫化矿物(如铜、铅和锌硫化矿)共同存在, 也经常存在于煤中, 因

此, 在浮选实践中经常需要将硫铁矿与其他矿物分离。虽然这些矿物都由铁原子和硫原子组成, 但其晶体结构和性质大不相同, 从而导致它们在浮选过程中表现

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50864001)

收稿日期: 2010-08-16; 修订日期: 2010-11-06

通信作者: 陈建华, 教授, 博士; 电话: 0771-3232200; E-mail: jhchen@gxu.edu.cn

出不同的浮选行为。在硫化矿浮选实践中发现,白铁矿的可浮性与黄铁矿的相似,但比磁黄铁矿的好,这3种硫铁矿用黄药捕收的可浮性由强到弱的顺序为白铁矿,黄铁矿,磁黄铁矿^[1]。另外,这3种硫铁矿被氧化的难易程度也存在差异,其中,磁黄铁矿最容易被氧化,其次为白铁矿,黄铁矿远不如前两种^[2]。已有的研究表明,黄药在黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿上的反应过程是一个电化学过程,其产物均为双黄药^[3],矿物的电化学性质取决于矿物的半导体性质和电子结构^[4]。因此,研究硫铁矿的电子结构对于揭示不同硫铁矿可浮性的差异具有重要的意义。

基于密度泛函理论的第一性原理是计算电子结构的有效方法。目前,国内外学者采用第一性原理对闪锌矿^[5-7]、黄铜矿^[8]、方铅矿^[9]和黄铁矿^[10]的电子结构进行了计算,获得了比较准确的计算结果。硫铁矿实际矿物的浮选试验研究已有不少报道,但未见关于硫铁矿的电子结构与其可浮性关系研究的报道。为了解硫铁矿的电子结构与其可浮性之间的关系,本文作者采用密度泛函理论的第一性原理研究黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的电子结构,采用前线轨道理论讨论这

3种硫铁矿与氧气的作用机理及用黄药捕收的可浮性顺序。

1 计算方法及模型

1.1 计算方法

采用软件 Material Studio 4.2 中的 CASTEP 模块,基于密度泛函的第一性原理方法^[11]对黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿 3 种硫铁矿的能带结构、电子态密度和 Mulliken 布居进行计算。首先,对此 3 种硫铁矿的原胞模型进行优化处理,以选取最佳的交换关联函数和平面波截断能,不同交换关联函数和截断能的计算结果分别如表 1 和 2 所列。

由表 1 可知,对于黄铁矿,用函数 GGA-PW91 计算出的晶格常数与实验值 $a=b=c=0.5417\text{ nm}^{[12]}$ 非常接近;对于白铁矿,用函数 GGA-PW91 和 GGA-PBE 计算出的晶格常数都分别与实验值 $a=0.4445\text{ nm}$, $b=0.5425\text{ nm}$, $c=0.3386\text{ nm}^{[14]}$ 比较接近;对于磁黄铁矿,用函数 GGA-RPBE 计算出的晶格常数与实验值

表 1 3 种硫铁矿不同交换关联函数的优化结果

Table 1 Optimized results of different exchange correlation functions of three sulfurous iron minerals

Mineral	Computational function	Lattice parameter/nm	Band gap/eV	Energy/eV
Pyrite	GGA-PBE	$a=b=c=0.5408$	0.56	-5 690.72
	GGA-RPBE	$a=b=c=0.5457$	0.68	-5 694.74
	GGA-PW91	$a=b=c=0.5412$	0.58	-5 700.96
	GGA-WC	$a=b=c=0.5344$	0.41	-5 682.23
	LDA-CA-PZ	$a=b=c=0.5283$	0.38	-5 678.32
	Experimental	$a=b=c=0.5417^{[12]}$	$0.95^{[13]}$	
Marcasite	GGA-PBE	$a=0.4450, b=0.5413, c=0.3392$	0.99	-2 845.42
	GGA-RPBE	$a=0.4488, b=0.5453, c=0.3412$	0.94	-2 847.43
	GGA-PW91	$a=0.4456, b=0.5415, c=0.3394$	0.98	-2 851.11
	GGA-WC	$a=0.4390, b=0.5349, c=0.3353$	1.06	-2 839.15
	LDA-CA-PZ	$a=0.4340, b=0.5291, c=0.3314$	1.09	-2 830.56
	Experimental	$a=0.4445, b=0.5425, c=0.3386^{[14]}$	$0.40^{[15]}$	
Pyrrhotite	GGA-PBE	$a=b=0.6614, c=1.5699$	-	-24 856.28
	GGA-RPBE	$a=b=0.6888, c=1.7209$	-	-24 873.95
	GGA-PW91	$a=b=0.6621, c=1.5684$	-	-24 904.98
	GGA-WC	$a=b=0.6540, c=1.5075$	-	-24 814.74
	LDA-CA-PZ	$a=b=0.6458, c=1.4861$	-	-24 774.55
	Experimental	$a=b=0.6865, c=1.7046^{[16]}$	-	

Setting value of cutoff energy is 270 eV. Pyrrhotite is conductor.

表 2 3 种硫铁矿的截断能测试结果

Table 2 Results of cutoff energy tests of three sulfurous iron minerals

Mineral	Cutoff energy/eV	Lattice parameter/nm	Band gap/eV
Pyrite	260	$a=b=c=0.543\ 4$	0.59
	270	$a=b=c=0.541\ 2$	0.58
	280	$a=b=c=0.540\ 0$	0.57
	290	$a=b=c=0.539\ 1$	0.57
Marcasite	260	$a=0.446\ 2, b=0.543\ 0, c=0.340\ 0$	0.95
	270	$a=0.445\ 6, b=0.541\ 5, c=0.339\ 4$	0.98
	280	$a=0.444\ 2, b=0.540\ 3, c=0.338\ 5$	1.00
	290	$a=0.443\ 5, b=0.539\ 8, c=0.338\ 4$	1.01
Pyrrhotite	260	$a=b=0.699\ 6, c=1.754\ 5$	—
	270	$a=b=0.688\ 8, c=1.720\ 9$	—
	280	$a=b=0.658\ 9, c=1.563\ 0$	—
	290	$a=b=0.660\ 8, c=1.576\ 4$	—

$a=b=0.686\ 5\ \text{nm}$, $c=1.704\ 6\ \text{nm}$ ^[16]较接近。综合考虑晶格常数和带隙宽度与实验值的误差以及能量的大小, 黄铁矿和白铁矿的交换关联函数采用 GGA-PW91, 磁黄铁矿的交换关联函数采用 GGA-RPBE。平面波截断能测试结果见表 2。由表 2 可知, 截断能取 270 eV 较为合理。另外, 采用超软赝势^[17-18]来描述离子实和价电子间的相互作用, 对电荷密度和体系总能量在 Brillouin 区的积分计算采用 Monkhorst-Pack (MP) 方案^[19]。在选择交换关联函数和进行截断能测试时, 3 种硫铁矿都采用单胞模型, 黄铁矿采用 $4\times 4\times 4$ 的 K 点网络, 白铁矿采用 $4\times 4\times 6$ 的 K 点网络, 磁黄铁矿采用 $4\times 4\times 2$ 的 K 点网络。几何优化采用 BFGS 算法, 优化参数如下: 原子最大位移的收敛标准设为 $0.000\ 2\ \text{nm}$; 原子间作用力的收敛标准设为 $0.8\ \text{eV/nm}$; 原子间内应力的收敛标准设为 $0.1\ \text{GPa}$; 体系总能量变化的收敛标准设为 $2.0\times 10^{-5}\ \text{eV/atom}$; 自洽场收敛精度设为 $2.0\times 10^{-6}\ \text{eV/atom}$; 参与计算的原子轨道为 Fe 原子 $3d^64s^2$, S 原子 $3s^23p^4$ 。所有性质的计算都采用与几何优化相同的参数, 计算态密度时采用的 smearing 值为 $0.1\ \text{eV}$ 。另外, 采用 Dmol³ 软件^[20]对已优化的晶胞再进行能量优化, K 点选择 Gamma 点, 计算矿物的前线轨道性质, 双黄药和氧气的分子结构优化及前线轨道性质的计算也采用 Dmol³ 软件来完成。所选取的参数如下: 交换关联函数采用 GGA-PW91, 使用有效核势及 DNP 基组, 精度设为 fine; 自洽场收敛标准设为 $1.0\times 10^{-6}\ \text{eV/atom}$ 。以上所有计算都采用自旋极化, 并且都在倒易空间中进行。

1.2 计算模型

选择具有代表性的硫铁矿晶体结构为研究对象。黄铁矿具有立方晶体结构, 空间对称结构为 $Pa\bar{3}(T_h^6)$, 分子式为 FeS_2 , 属于等轴晶系, 铁原子位于单胞的 6 个面心及 8 个顶角上, 每个铁原子与 6 个相邻的硫配位, 而每个硫原子与 3 个铁原子和 1 个硫原子配位, 2 个硫原子之间形成哑铃状结构, 以硫二聚体(S_2^{2-})形式存在, 且沿着(111)方向排列。白铁矿的空间对称结构为 $Pnmm$, 分子式为 FeS_2 , 属于斜方晶系, 铁原子位于单胞的体心及 8 个顶角, 每个铁原子与 6 个相邻的硫配位, 而每个硫原子与 3 个铁原子和 1 个硫原子配位, 哑铃状对硫离子之轴向与 c 轴相斜交, 而它的两端位于铁离子 2 个三角形的中点。磁黄铁矿的空间对称结构为 $P3(1)21$, 分子式为 $\text{Fe}_{21}\text{S}_{24}$, 属于高温六方晶系, 铁原子的配位情况有 3 种: 每个铁原子与 6 个相邻的硫原子形成六配位; 每个铁原子与 6 个相邻的硫原子和 1 个相邻的铁原子形成七配位; 每个铁原子与 6 个相邻的硫原子和 2 个相邻的铁原子形成八配位。硫原子的配位情况有 2 种: 每个硫原子与 5 个铁原子形成五配位; 每个硫原子与 6 个铁原子形成六配位。黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的单胞模型如图 1 所示。

2 计算结果与讨论

2.1 能带结构及态密度分析

黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的能带结构如图 2 所

示, 取费米能级(E_F)作为能量零点。计算结果表明, 黄铁矿为直接带隙型半导体, 计算所得的带隙值为 0.58 eV, 低于实验值(0.95 eV)^[13]; 白铁矿为间接带隙半导体, 间接带隙理论计算值为 0.98 eV, 高于实验值(0.40 eV)^[15](带隙值高于或低于实验值主要是 GGA 近似下的 DFT 对电子与电子之间的交换关联作用处理不足引起的^[21]); 磁黄铁矿的导带和价带相交, 属于导体。从能带结构计算结果可知, 黄铁矿和白铁矿属于窄能隙半导体, 而磁黄铁矿属于金属导体, 因此, 它们在浮选过程中与药剂的电化学反应具有很大的差异。

黄铁矿的态密度如图 3 所示。从图 3 可知: 黄铁

矿的能带在 -17~5 eV 范围内分为 5 部分, 在 -17~-10 eV 间的两组价带几乎全部由硫原子的 3s 轨道组成, 仅有少部分硫原子的 3p 轨道贡献; 价带顶以下 -7.5~-1.5 eV 范围内的价带由硫原子的 3p 轨道和铁原子的 3d 轨道共同组成, 贡献最大的是硫原子的 3p 轨道; 顶部价带主要由硫原子的 3p 轨道和铁原子的 3d 轨道组成, 且大部分贡献来自铁原子的 3d 轨道; 导带能级主要由硫原子的 3p 轨道和铁原子的 3d 轨道共同组成, 仅有少量硫原子的 3s 轨道和铁原子的 3p 轨道贡献; 此外, 铁原子的 4s 轨道对态密度的贡献非常小。费米能级附近的态密度主要由铁原子的 3d

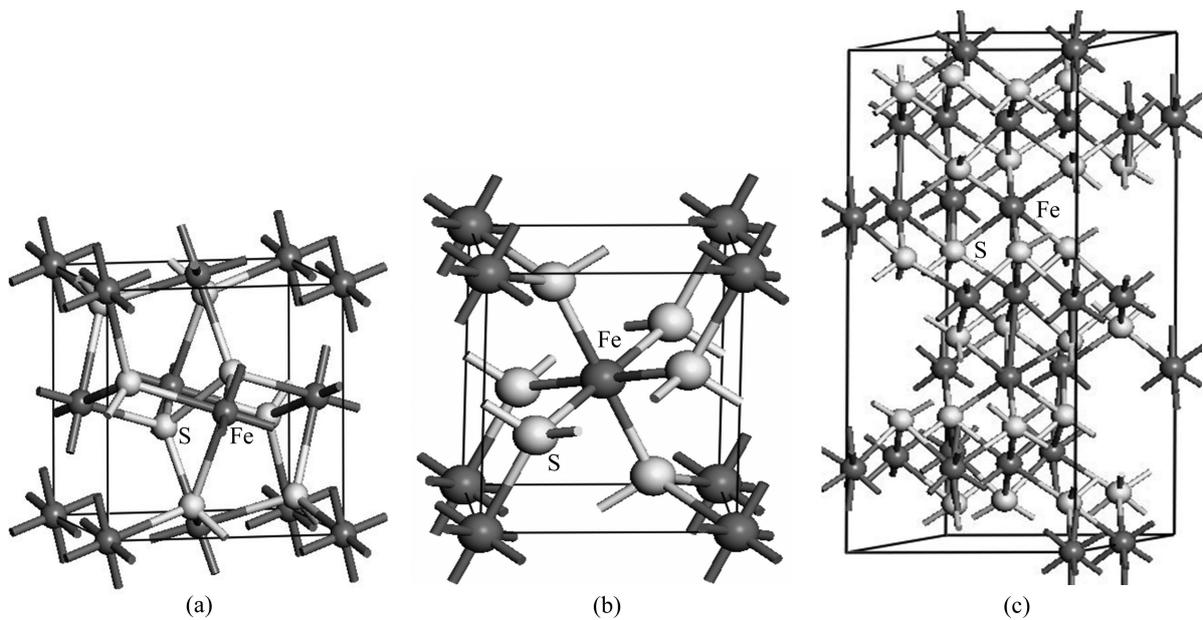


图 1 黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的单元模型

Fig.1 Unit cell models of pyrite (a), marcasite (b) and pyrrhotite (c)

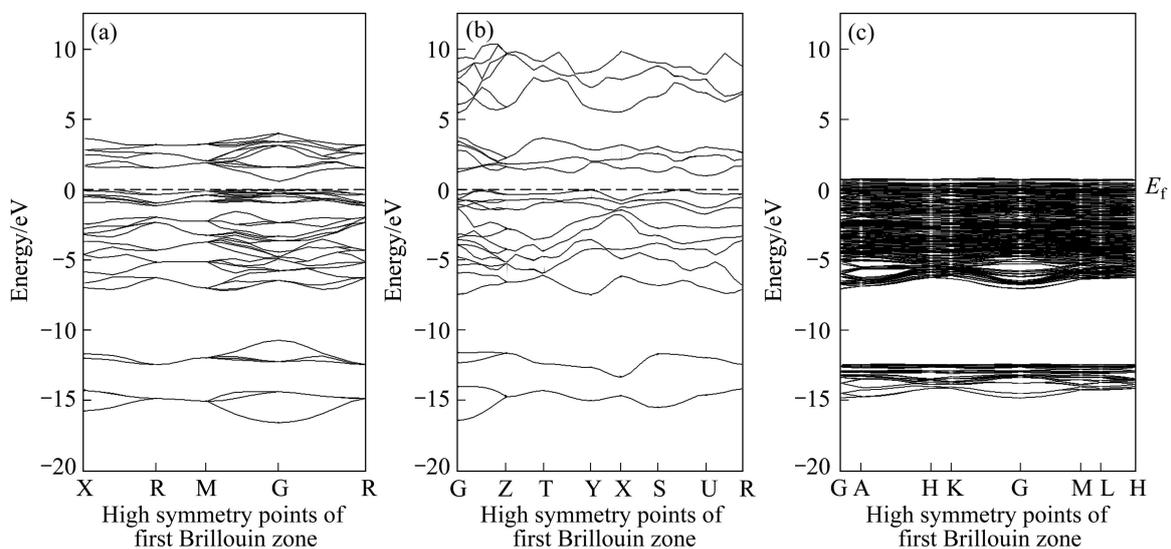


图 2 黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的能带结构

Fig.2 Band structures of pyrite (a), marcasite (b) and pyrrhotite (c)

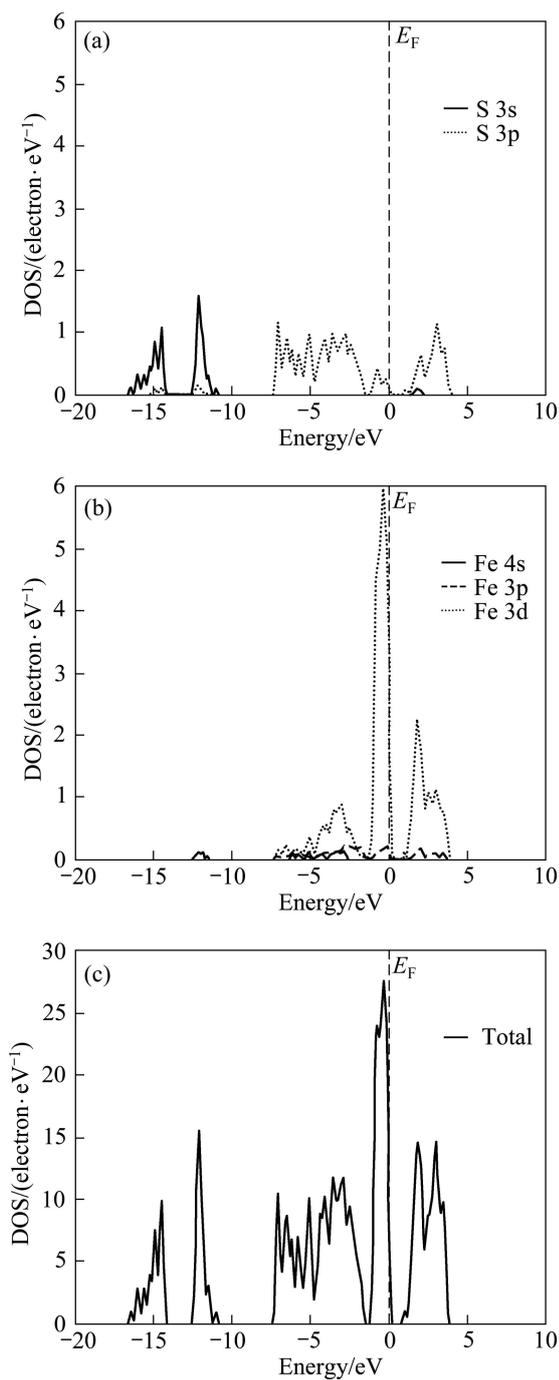


图 3 黄铁矿的态密度
Fig.3 Density of state (DOS) of pyrite

轨道构成。

白铁矿的态密度如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在-17~-11.5 eV 之间的两组价带几乎全部由硫原子的 3s 轨道贡献, 还有少量硫原子的 3p 轨道贡献; 价带顶即费米能级以下的态密度, 主要由硫原子的 3p 轨道和铁原子的 3d 轨道共同组成; 0.5~4 eV 范围内的导带主要由硫原子的 3p 轨道和铁原子的 3d 轨道共同组成; 5~11 eV 之间的导带由铁原子的 4s 轨道和铁原子的 3p 轨道共同组成, 还有少量来自铁原子 4s 轨道的贡献。

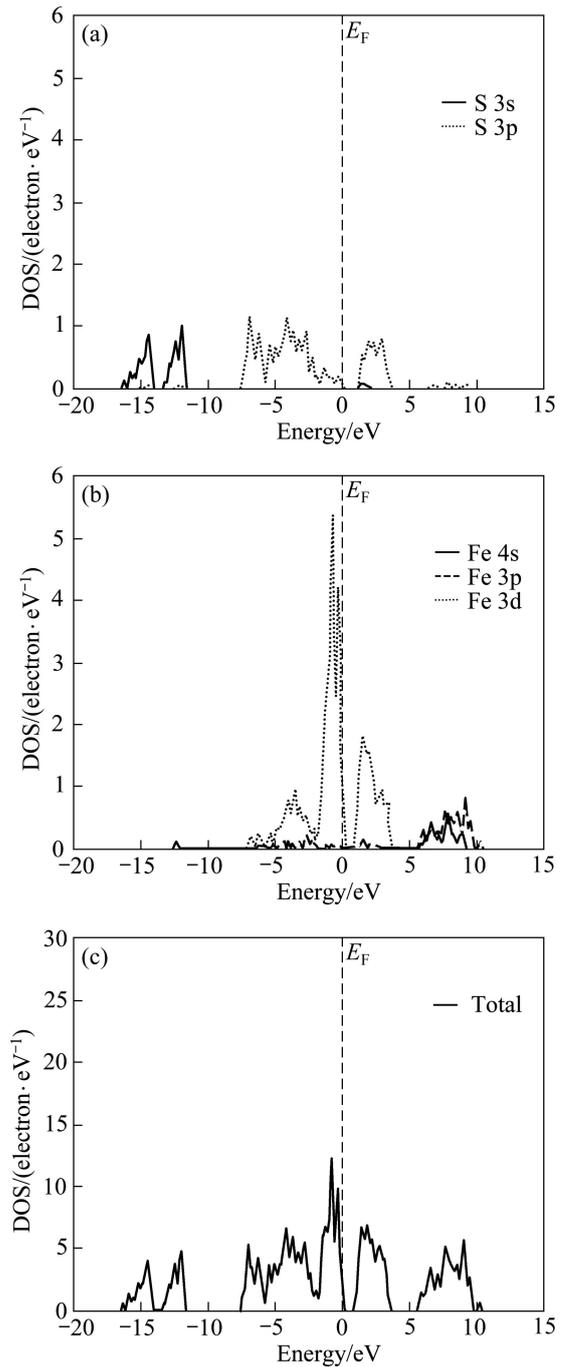


图 4 白铁矿的态密度
Fig.4 DOS of marcasite

轨道共同组成, 还有少量来自硫原子 3p 轨道的贡献。费米能级附近的态密度主要由铁原子的 3d 轨道构成。

图 5 所示为磁黄铁矿的态密度图。从图 5 可以看出, 磁黄铁矿的能带由两部分构成, 位于-15~-12 eV 范围内的价带几乎全部由硫原子的 3s 轨道贡献; 从-7.5~2.5 eV 之间的能带大部分由硫原子的 3p 轨道和铁原子的 3d 轨道贡献, 还有极少量来自铁原子 4s 轨道的贡献。

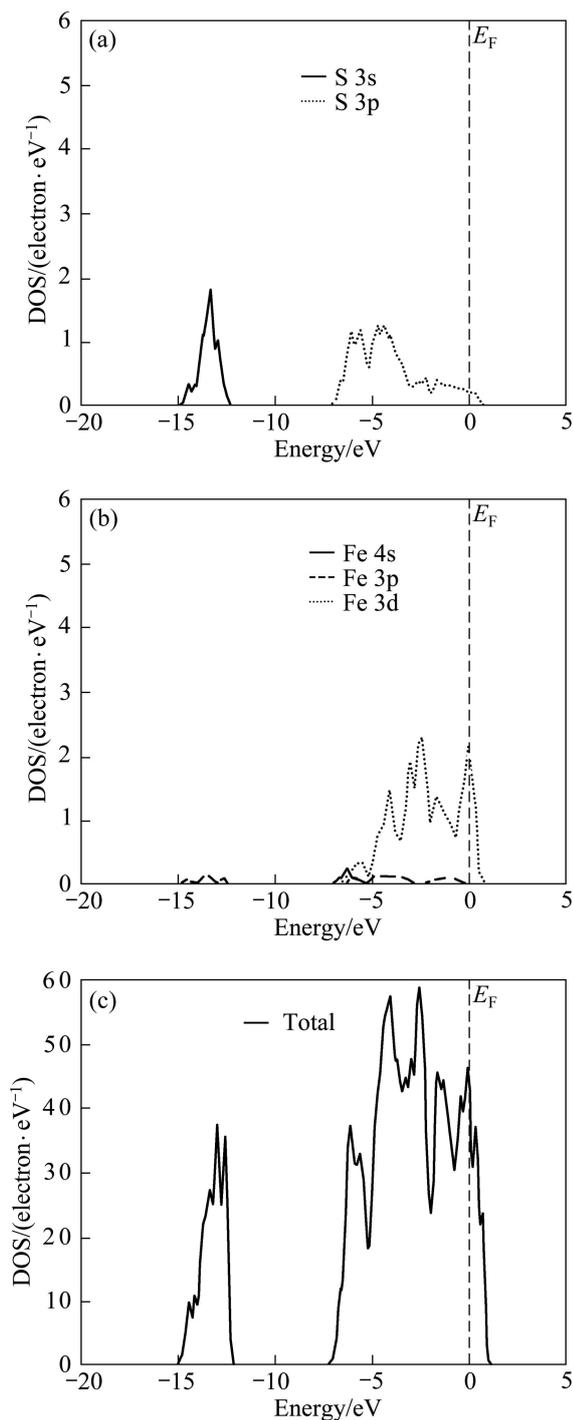


图5 磁黄铁矿的态密度

Fig.5 DOS of pyrrhotite

道和铁原子 3p 轨道的贡献。费米能级附近的态密度主要由铁原子的 3d 轨道构成，还有由少量硫原子的 3p 轨道构成。

黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的自旋态密度如图 6 所示。由图 6 可以看出，黄铁矿和白铁矿为低自旋态，而磁黄铁矿为自旋-极化态，费米能级附近的自旋态密度主要由铁原子的 3d 轨道贡献。与低自旋态的黄

铁矿和白铁矿相比，自旋-极化态的磁黄铁矿更容易与磁性类物质如氧气发生反应，因此，磁黄铁矿容易被氧化，这与自然界中磁黄铁矿容易被氧化的实际相符。

费米能级附近的电子活性最强，因此，通过分析费米能级附近的电子态密度组成可以知道原子的反应活性。由态密度分析可知，3 种硫铁矿中的铁原子的 3d 轨道主要对费米能级附近的态密度作贡献，但贡献的大小不同。其中，费米能级附近铁原子的 3d 轨道电子最活跃、贡献最大的是黄铁矿，其次是白铁矿，而磁黄铁矿中的铁原子的贡献最小。因此，黄铁矿的铁最活跃，磁黄铁矿中的铁活性最低，在浮选过程中，黄铁矿最容易与氢氧根和氰离子作用，而磁黄铁矿的作用较弱。

2.2 Mulliken 布居分析

2.2.1 原子的 Mulliken 布居分析

黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的硫原子和铁原子在优化前的价电子构型分别为 $S 3s^2 3p^4$ 和 $Fe 3d^6 4s^2$ ，优化后原子的 Mulliken 布居值如表 3 所列。从表 3 可知，黄铁矿优化后的价电子构型为 $S 3s^{1.80} 3p^{4.12}$ 、 $Fe 3p^{0.64} 3d^{7.17} 4s^{0.35}$ ，硫原子为电子供体，主要是硫原子的 3s 轨道失去电子，定域在硫原子的电子数为 5.92，失去 0.08 个电子，硫原子所带电荷为 +0.08 e；铁原子为电子受体，主要是铁原子的 3d 轨道得到电子，定域在铁原子的电子数为 8.16，得到 0.16 个电子，Fe 原子所带电荷为 -0.16 e。

白铁矿优化后的构型为 $S 3s^{1.81} 3p^{4.14}$ 和 $Fe 3p^{0.60} 3d^{7.14} 4s^{0.36}$ ，定域在硫原子的电子数为 5.95，失去 0.05 个电子，硫原子所带电荷为 +0.05 e，为电子供体，主要是硫原子的 3s 轨道失去电子；定域在铁原子的电子数为 8.10，得到 0.10 个电子，铁原子所带电荷为 -0.10 e，为电子受体，主要是铁原子的 3d 轨道得到电子。

磁黄铁矿优化后的构型为 $S 3s^{1.82} 3p^{4.39}$ 和 $Fe 3p^{0.65} 3d^{6.69} 4s^{0.42}$ ，硫原子为电子受体，主要是硫原子的 3p 轨道得到电子，定域在硫原子的电子数为 6.21，得到 0.21 个电子，硫原子所带电荷为 -0.21 e；Fe 原子为电子供体，主要是铁原子的 3s 轨道失去电子，定域在铁原子的电子数为 7.76，失去 0.24 个电子，铁原子所带电荷为 +0.24 e。黄铁矿和白铁矿中的铁原子带负电，硫原子带正电，而磁黄铁矿中铁原子带正电，硫原子带负电，说明黄铁矿和白铁矿中铁-硫的共价性较强，而由于硫-硫之间成键，导致电子云向铁偏移。磁黄铁矿中硫原子之间不成键，导致铁-硫之间离子性成分增加，从而使铁带正电。

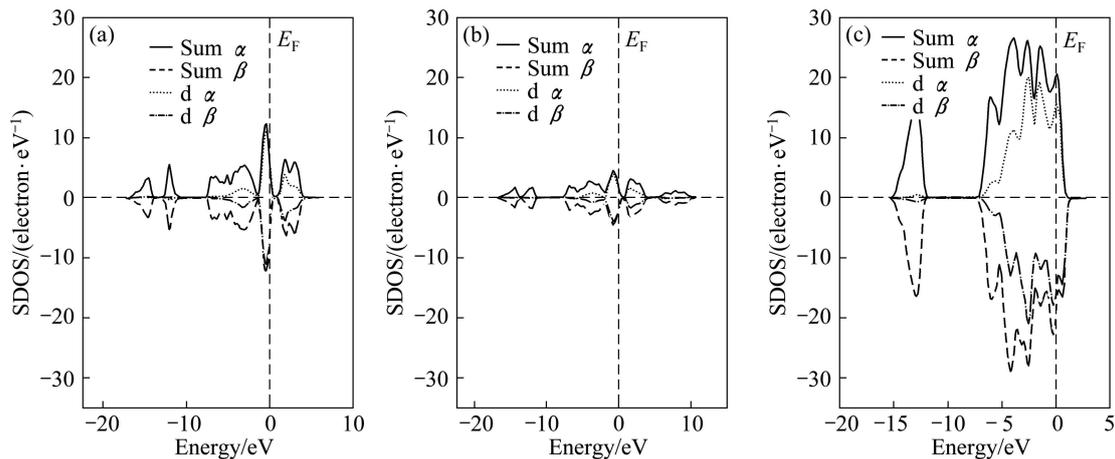


图 6 黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的自旋态密度

Fig.6 Spin density of state (SDOS) of pyrite (a), marcasite (b) and pyrrhotite (c)

表 3 黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿原子的 Mulliken 布居分析
Table 3 Mulliken atomic population analysis of pyrite, marcasite and pyrrhotite

Mineral	Atom	Population			Total number of electron	Charge/e
		s	p	d		
Pyrite	S	1.80	4.12	0.00	5.92	+0.08
	Fe	0.35	0.64	7.17	8.16	-0.16
Marcasite	S	1.81	4.14	0.00	5.95	+0.05
	Fe	0.36	0.60	7.14	8.10	-0.10
Pyrrhotite	S	1.82	4.39	0.00	6.21	-0.21
	Fe	0.42	0.65	6.69	7.76	+0.24

表 4 黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿中各键的 Mulliken 布居分析

Table 4 Mulliken bond population analysis of pyrite, marcasite and pyrrhotite

Mineral	Bond	Population	Length/nm
Pyrite	Fe—S	0.34	0.219 1
	S—S	0.22	0.225 8
Marcasite	Fe—S	0.28, 0.66	0.223 1, 0.224 7
	S—S	0.08	0.227 9
Pyrrhotite	Fe—Fe	-0.11~0.20	0.281 2~0.297 2
	Fe—S	0.11~0.44	0.227 1~0.290 5

2.2.2 3 种硫铁矿中键的 Mulliken 布居分析

键的 Mulliken 布居值体现键的离子性和共价性的强弱, 布居值大, 表明原子间的结合为共价键, 反之则为离子键。黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿中键的 Mulliken 布居值列于表 4。由表 4 数据分析可知, 黄铁矿中 Fe—S 的共价性大于 S—S 的, Fe—S 的键长比 S—S 的稍短。白铁矿 Fe—S 的布居值为 0.28 和 0.66, 大于 S—S 的(0.08), 说明 Fe—S 的共价性大于 S—S 的, Fe—S 和 S—S 的键长比较接近。而磁黄铁矿中键的布居比较复杂, Fe—S 键的布居值为 0.11~0.44, Fe—Fe 的布居值为-0.11~-0.20, Fe—S 的共价性大于 Fe—Fe 的, Fe—S 的键长为 0.227 1~0.290 5 nm, Fe—Fe 的键长为 0.281 2~0.297 2 nm。

由 Mulliken 布居分析可以看出, 黄铁矿与白铁矿晶体内部的 Fe—S 之间主要以共价性为主, 且共价性相近, 但白铁矿中 S—S 之间的共价性弱于黄铁矿的, 磁黄铁矿晶体内部键之间由于铁原子之间成键, 呈现

出较大的离子性。因此, 在浮选过程中, 共价性较强的黄铁矿和白铁矿具有较好的疏水性, 而离子性较强的磁黄铁矿的疏水性较弱。

2.3 前线轨道分析

福井谦一提出了前线轨道理论, 认为分子的许多性质主要由分子中的前线轨道决定, 即最高占据分子轨道(Highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低空轨道(Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)决定^[22]。根据前线轨道理论, 一个反应物的 HOMO 与另一个反应物的 LUMO 的能量值之差的绝对值(|ΔE|)越小, 两分子之间的相互作用就越强。对于硫铁矿, 参与反应的是黄药的 HOMO 轨道和硫铁矿的 LUMO 轨道, 以及氧气的 LUMO 轨道和硫铁矿的 HOMO 轨道。

3 种硫铁矿及药剂的前线轨道能量列于表 5。由表 5 可知, 磁黄铁矿与氧分子作用的前线轨道能量 |ΔE₁|最小(0.417 eV), 其次为白铁矿的(1.054 eV), 黄

铁矿与氧分子作用的 $|\Delta E_1|$ 最大(1.685 eV),说明磁黄铁矿与氧分子的作用最强,白铁矿次之,黄铁矿与氧分子的作用最弱。3种硫铁矿的被氧化由易到难的顺序为磁黄铁矿,白铁矿,黄铁矿,这与文献报道和实际结果一致^[2]。从氧气的分子轨道分析可知,氧气分子中有2个孤对电子分别排布在2个反键 π 轨道上,所以,氧气分子具有顺磁性;而由自旋态密度分析比较可知,黄铁矿和白铁矿为低自旋态,而磁黄铁矿则为自旋-极化态,因此,在这3种硫铁矿中,氧分子更容易与自旋-极化态的磁黄铁矿发生作用。当矿石存在磁黄铁矿时,由于氧气会优先与磁黄铁矿反应,消耗了矿浆中大量的氧,导致其他硫化矿物不被浮选,只有当充分搅拌充气后,矿浆中有剩余氧气时,才能浮选其他矿物^[23]。

表5 矿物及药剂的前线轨道能量

Table 5 Frontier orbital energy of minerals and reagents

Mineral	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$ \Delta E_1 /\text{eV}$	$ \Delta E_2 /\text{eV}$
Pyrite	-6.295	-5.923	1.685	0.708
Marcasite	-5.664	-4.795	1.054	0.420
Pyrrhotite	-5.027	-4.987	0.417	0.228
Oxygen	-6.908	-4.610	-	-
Xanthate	-5.215	-2.620	-	-

$$|\Delta E_1|=|E_{(\text{LUMO, oxygen})}-E_{(\text{HOMO, mineral})}|; |\Delta E_2|=|E_{(\text{HOMO, xanthate})}-E_{(\text{LUMO, mineral})}|.$$

黄药在白铁矿、黄铁矿和磁黄铁矿这3种矿物表面的产物都是双黄药^[3],浮选实验结果表明,黄药捕收这3种硫铁矿的可浮性由强到弱的顺序如下:白铁矿,黄铁矿,磁黄铁矿^[1]。从表5可见,黄铁矿与黄药作用的前线轨道能量 $|\Delta E_2|$ 最大(0.708 eV),其次为白铁矿的(0.420 eV),磁黄铁矿与黄药作用的 $|\Delta E_2|$ 最小(0.228 eV),说明黄药与白铁矿的作用大于黄铁矿的,因此,白铁矿的可浮性大于黄铁矿的;而对于磁黄铁矿,虽然它与黄药的作用最强,但在含有氧气的浮选体系中,由于磁黄铁矿极易与氧气发生作用,导致磁黄铁矿过度氧化,在其表面生成可溶性薄膜,不利于双黄药的吸附,因此,在含氧浮选体系中磁黄铁矿的可浮性比白铁矿和黄铁矿的差。

3 结论

1) 黄铁矿为直接带隙半导体,白铁矿为间接带隙半导体,而磁黄铁矿为导体。

2) 黄铁矿和白铁矿为低自旋态,而磁黄铁矿则为自旋-极化态。

3) 用前线轨道理论解释了3种硫铁矿被氧化由易到难的顺序为磁黄铁矿,白铁矿,黄铁矿。

4) 用前线轨道理论解释了3种硫铁矿用黄药捕收可浮性由强到弱的顺序为白铁矿,黄铁矿,磁黄铁矿。

REFERENCES

- [1] 胡为柏. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 273-274.
HU Wei-bo. Floatation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 273-274.
- [2] 原田种臣. 氧化对黄铁矿, 白铁矿和磁硫铁矿浮游性的影响[J]. 国外金属矿, 1965, 11: 16-20.
YUAN-TIAN Zhong-chen. The effects of oxidation on the floatability of pyrite, marcasite and pyrrhotite[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1965, 11: 16-20.
- [3] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 电化学调控浮选能带理论及应用(II)—黄药与硫化矿物作用的能带模型[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 426-430.
CHEN Jian-hua, FENG Qi-ming, LU Yi-ping. Energy band model of electrochemical flotation and its application(II)—Energy band model of xanthate interacting with sulphide minerals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 426-430.
- [4] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 电化学调控浮选能带理论及应用(I)—半导体-溶液界面能带理论及模型[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(2): 240-242.
CHEN Jian-hua, FENG Qi-ming, LU Yi-ping. Energy band model of electrochemical flotation and its application(I)—Theory and model of energy band of semiconductor-solution interface[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(2): 240-242.
- [5] CHEN Ye, CHEN Jian-hua. The first-principle study of the effect of lattice impurity on adsorption of CN on sphalerite surface[J]. Miner Eng, 2010, 23(9): 676-684.
- [6] CHEN Jian-hua, CHEN Ye, LI Yu-qiong. Effect of vacancy defects on electronic properties and activation of sphalerite(110) surface by first-principles[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: 502-506.
- [7] CHEN Jian-hua, CHEN Ye. A first-principle study of the effect of vacancy defects and impurity on adsorption of O₂ on sphalerite surface[J]. Colloids and Surface A: Physicochem Eng Aspects, 2010, 363(1/3): 56-63.
- [8] EDELBRO R, SANDSTR Ö M Å, PAUL J. Full potential calculations on the electron band structures of sphalerite, pyrite and chalcopyrite[J]. Appl Surf Sci, 2003, 206(1/4): 300-313.
- [9] von OERTZEN G U, JONES R T, GERSON A R. Electronic and

- optical properties of Fe, Zn and Pb sulfides[J]. *J Electron Spectrosc*, 2005, 144/147(6): 1245–1247.
- [10] 李玉琼, 陈建华, 陈 晔. 空位缺陷黄铁矿的电子结构及其浮选行为[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(5): 1435–1441.
- LI Yu-qiong, CHEN Jian-hua, CHEN Ye. Electronic structures and flotation behavior of pyrite containing vacancy defects[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, 26(5): 1435–1441.
- [11] MARZARI N, VANDERBILT D, PAYNE M C. Ensemble density-functional theory for ab-initio molecular dynamics of metals and finite-temperature insulators[J]. *Phy Rev Lett*, 1997, 79(7): 1337–1340.
- [12] PRINCE K C, MATTEUCCI M, KUEPPER K, CHIUZBAIAN S G, BARKOWSKI S, NEUMANN M. Core-level spectroscopic study of FeO and FeS₂[J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 085102.
- [13] SCHLEGEL A, WACHTER P. Optical properties, phonons and electronic structure of iron pyrite (FeS₂) [J]. *J Phys C: Solid State Phys*, 1976, 9: 3363–3369.
- [14] RIEDER M, CRELLING J C, SUSTAI O, DRABEK M, WEISS Z, KLEMENTOVA M. Arsenic in iron disulfides in a brown coal from the North Bohemian Basin, Czech Republic[J]. *Int J Coal Geology*, 2007, 71: 115–121.
- [15] UHLIG I, SZARGAN R, NESBITT H W, LAAJALEHT K. Surface states and reactivity of pyrite and marcasite[J]. *Appl Surf Sci*, 2001, 179: 222–229.
- [16] CHIVCHAGOV A V. Information-calculating system on crystal structure data of minerals(MINCRYST)[J]. *Mater Sci Forum*, 1994, 166/169: 193–198.
- [17] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phy Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865–6868.
- [18] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. *Phys Rev B*, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [19] PACK J D, MONKHORST H J. Special points for Brillouin-zone integrations—A reply[J]. *Phys Rev B*, 1977, 16(4): 1748–1749.
- [20] JONES R O, GUNNARSSON O. The density functional formalism, its application and prospects[J]. *Rev Mod Phys*, 1989, 61(3): 689–746.
- [21] ANISIMOV V I, ARYASETIWAN F, LICHTENSTEIN A I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: The LDA+ U method[J]. *J Phys: Condens Matter*, 1997, 9(4): 767–808.
- [22] MICHAEL J S, DEWAR S. A critique of frontier orbital theory[J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 1989, 20: 301–323.
- [23] 崔毅琦, 童 雄, 周庆华, 何 剑. 国内外磁黄铁矿浮选的研究概况[J]. *金属矿山*, 2005, 347: 24–26.
- CUI Yi-qi, TONG Xiong, ZHOU Qin-hua, HE Jian. Survey of research on pyrrhotite flotation both at home and abroad[J]. *Met Mine*, 2005, 347: 24–26.

(编辑 陈卫萍)