

含空位缺陷黄铁矿(100)表面吸附氢氧根和羟基钙的量子化学研究

陈建华^{1,2}, 李玉琼², 袁水平¹, 郭进³

(1. 紫金矿业集团股份有限公司, 龙岩 364200; 2. 广西大学 资源与冶金学院, 南宁 530004;
3. 广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘要: 采用密度泛函理论方法研究硫空位和铁空位缺陷对氢氧根和羟基钙在黄铁矿表面吸附的影响。计算结果表明, 铁空位能减弱氢氧根的吸附, 硫空位能促进氢氧根的吸附, 而铁空位和硫空位缺陷都能增强羟基钙在黄铁矿表面的吸附。氢氧根在硫空位缺陷形成的活性铁原子上的吸附能力比在铁空位缺陷形成的活性硫原子上的吸附能力强。对于羟基钙分子, 在硫空位缺陷存在的情况下氧原子与黄铁矿表面铁原子成键, 在铁空位缺陷存在的情况下钙原子与周围的硫原子发生作用, 从而促进了钙原子在黄铁矿表面空位缺陷处的吸附。

关键词: 黄铁矿表面; 空位缺陷; 吸附; 浮选

中图分类号: TD923

文献标志码: A

Quantum chemical study of adsorption of hydroxyl and hydroxyl calcium on pyrite (100) surface bearing vacancy defects

CHEN Jian-hua^{1,2}, LI Yu-qiong², ZHONG Shui-ping¹, GUO Jin³

(1. Zijin Mining Group Co., Ltd., Longyan 364200, China;

2. College of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning 530004, China;

3. College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The effects of S-vacancy and Fe-vacancy on the adsorption of hydroxyl and hydroxyl calcium on the pyrite surface were investigated, respectively, by density functional theory (DFT). The calculation results indicate that Fe-vacancy can weaken the adsorption of hydroxyl, and S-vacancy can enhance the adsorption of hydroxyl calcium. Both Fe-vacancy and S-vacancy can enhance the adsorption of hydroxyl calcium on the pyrite surface. The adsorption of hydroxyl on the iron site resulted from S-vacancy is stronger than that of the sulphur site resulted from Fe-vacancy. For the hydroxyl calcium molecule, the oxygen atom bonds with the iron atom on the pyrite surface containing S-vacancy, and the calcium atom bonds with the sulphur atom around the Fe-vacancy, which enhances the adsorption of calcium on the pyrite surface.

Key words: pyrite surface; vacancy defect; adsorption; flotation

黄铁矿广泛存在于各种矿床中, 尤其是铜、铅、锌等有色金属硫化矿床, 在硫化矿浮选分离中常常会涉及到黄铁矿的抑制问题。在碱性介质条件下抑制黄铁矿是复杂硫化矿浮选分离传统工艺的核心, 氢氧化

钠和石灰是浮选经常使用的两种 pH 调整剂, 其中石灰对黄铁矿的抑制效果比氢氧化钠的抑制效果好。为了阐明黄铁矿在碱性介质中的抑制机理, 国内外学者进行了大量研究, 提出了黄铁矿碱性抑制的化学作用

原理^[1-4]、电化学原理^[5]和量子化学原理^[6]。

实践中常发现不同矿床和同一矿床不同地段的黄铁矿在碱性介质中的可浮性有较大差异^[7-9],其主要原因是黄铁矿晶体中存在晶格缺陷,导致黄铁矿性质和表面吸附性能发生变化^[10-13]。黄铁矿晶格缺陷在宏观上表现为硫铁摩尔比偏离理想值 2:1,因此,国内外学者习惯于从硫铁摩尔比的变化来解释黄铁矿抑制性能的变化,并试图建立硫铁摩尔比与黄铁矿抑制性能的关系^[8,14]。而实际上黄铁矿晶体硫铁摩尔比偏离 2:1 的情况有两种:一是由杂质原子取代硫原子或铁原子造成的硫铁摩尔比偏离 2:1,如含钴杂质黄铁矿的硫铁摩尔比大于 2:1,含砷杂质黄铁矿的硫铁摩尔比小于 2:1;二是由硫空位和铁空位缺陷造成的硫铁摩尔比偏离 2:1。杂质原子造成的硫铁摩尔比偏离 2:1 并不能很好地说明硫铁摩尔比变化对黄铁矿抑制性能的影响,因为有时杂质原子的影响会超过硫铁摩尔比的影响^[14]。因此,研究硫空位和铁空位缺陷对黄铁矿抑制性能的影响,对于从理论上阐述黄铁矿硫铁摩尔比的影响和指导生产实践具有重要意义。

本文作者采用超晶胞模型,建立含硫空位和铁空位缺陷的黄铁矿(100)表面,考察氢氧根和羟基钙在含空位缺陷的黄铁矿(100)表面的吸附构型、成键和电子转移情况,从微观角度阐述硫铁摩尔比变化对黄铁矿抑制性能的影响。

1 计算方法和模型

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,应用 CASTEP^[15-16]软件进行计算。表面模型从优化过的体相切出,结构优化后再进行性质计算。采用 GGA 下的 PW91 交换关联泛函^[17]以及 270 eV 的平面波截断能、(2×2)表面超晶胞模型及 2×2×1 的 Monkhorst-Pack *k* 点取样密度^[18-19];采用超软赝势^[20]来描述价电子和核的相互作用。几何优化收敛标准如下:原子位移的收敛阈值为 0.002 Å,原子间作用力的收敛阈值为 0.08 eV·Å,原子间的内应力收敛阈值为 0.1 GPa,最大能量改变的收敛阈值为 2.0×10^{-5} eV/atom;自治迭代收敛精度为 2.0×10^{-6} eV/atom;硫原子和铁原子赝势计算选取的价电子分别为 S 3s²3p⁴ 和 Fe 3d⁶4s²。所有计算运用自旋极化,并在倒易空间中进行。将羟基分子和羟基钙分子置于一个 15 Å×15 Å×15 Å 的周期性晶胞中进行优化,对 Monkhorst-Pack *k* 点选取 Gamma 点。

稳定黄铁矿表面(100)模型的建立过程见文献

[21]。沿 Fe—S 键断裂的理想(100)表面,铁原子与 5 个硫原子配位,而最外层硫原子与 2 个铁原子及 1 个硫原子配位。(2×2)黄铁矿(100)表面层晶模型如图 1 所示(分子式为 Fe₄₀S₈₀)。建立缺陷表面时,删去一个表面铁原子则产生一个铁空位缺陷表面,其分子式为 Fe₃₉S₈₀;删去一个顶部硫原子(Top S),则产生一个硫空位缺陷表面,其分子式为 Fe₄₀S₇₉。空位产生后表面硫铁摩尔比将偏离理想的 2:1,对于铁空位,硫铁摩尔比大于 2:1,而对于硫空位,硫铁摩尔比小于 2:1,因此考察空位缺陷对吸附的影响,即考察表面硫铁摩尔比变化对吸附的影响。

氢氧根和羟基钙在理想黄铁矿表面的稳定吸附构型如下:氢氧根吸附在铁位,羟基钙则同时吸附在硫位和铁位^[6]。在考察缺陷对氢氧根和羟基钙分子吸附影响时,则将吸附分子初始位置设为缺陷处。

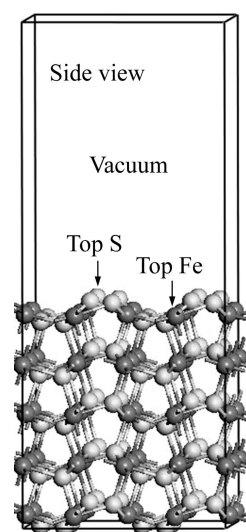


图 1 (2×2)黄铁矿(100)表面层晶模型

Fig. 1 (2×2) pyrite (100) slab model

氢氧根(OH⁻)和羟基钙分子((CaOH)⁺)在黄铁矿表面的吸附能见式(1):

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate/slab}} - (E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{slab}}) \quad (1)$$

式中: E_{ads} 为吸附能; $E_{\text{adsorbate}}$ 和 E_{slab} 分别为吸附前氢氧根(或羟基钙)和层晶表面的总能量; $E_{\text{adsorbate/slab}}$ 为氢氧根(或羟基钙)在表面吸附后体系的总能量。吸附能越低,吸附越稳定。

2 结果与讨论

2.1 吸附能

表 1 所列为氢氧根(OH⁻)和羟基钙((CaOH)⁺)在含

空位缺陷黄铁矿表面的吸附能, 同时列出了在理想黄铁矿表面的吸附能。由表 1 可知, 对于氢氧根, 在含铁空位缺陷表面的吸附能升高, 为-205.00 kJ/mol(理想表面吸附能为-264.99 kJ/mol), 而在硫空位缺陷表面的吸附能大大降低, 为-472.16 kJ/mol。这表明铁空位的存在减弱了氢氧根的吸附, 而硫空位的存在极大地增强了氢氧根在表面的吸附。因此, 氢氧根对硫铁摩尔比大于 2:1(铁空位)的黄铁矿的抑制将减弱, 而对硫铁摩尔比小于 2:1(硫空位)的黄铁矿的抑制作用大大增强。

与氢氧根吸附不同, 羟基钙在含铁空位和硫空位表面的吸附能都降低(分别为-352.29 和-302.91 kJ/mol), 并且在含铁空位表面的吸附能最低。这说明空位缺陷特别是铁空位缺陷的存在能增强羟基钙在黄铁矿表面的吸附。因此, 硫铁摩尔比偏离 2:1 的黄铁矿更容易受石灰抑制, 特别是硫铁摩尔比大于 2(含铁空位)的黄铁矿将更容易受到石灰的抑制。

表 1 氢氧根和羟基钙在含空位缺陷黄铁矿(100)表面的吸附能

Table 1 Adsorption energies of OH⁻ and (CaOH)⁺ on pyrite (100) surfaces with vacancies

Adsorption model	Adsorption energy/(kJ·mol ⁻¹)
OH ⁻ /Fe ₄₀ S ₈₀	-264.99
OH ⁻ /Fe ₃₉ S ₈₀	-205.00
OH ⁻ /Fe ₄₀ S ₇₉	-472.16
(CaOH) ⁺ /Fe ₄₀ S ₈₀	-276.62
(CaOH) ⁺ /Fe ₃₉ S ₈₀	-352.29
(CaOH) ⁺ /Fe ₄₀ S ₇₉	-302.91

2.2 吸附构型及成键分析

图 2 所示为氢氧根在含两种空位缺陷黄铁矿表面的吸附构型(图中的数字表示键长)。在铁空位表面, 氢氧根中的氧原子与周围的一个低配位硫原子成键, 如图 2(a)所示。在含铁空位表面, 由于黄铁矿表面硫密度增加, 作为氢氧根吸附的活性铁位减少, 因而吸附能升高, 吸附减弱。而硫空位产生后, 黄铁矿表面铁密度增加, 氢氧根吸附的活性铁位增加, 因而吸附增强, 氢氧根中氧原子分别与硫空位周围的两个铁原子成键(见图 2(b))。

表 2 所列为氢氧根在黄铁矿表面铁空位和硫空位处吸附后的 Mulliken 布居值。布居值越大, 键的共价性越强。从表 2 可知, 氢氧根吸附在黄铁矿表面的硫空位缺陷后形成的两个 O—Fe 键的 Mulliken 布居值分别为 0.38 和 0.32, 共价性强于在铁空位表面形成的

O—S 键(Mulliken 布居值为 0.21)。另外, 在表面铁空位处吸附的氢氧根中的氧、氢原子之间的共价性也弱于在硫空位表面吸附的氧、氢原子的共价性(前者的 Mulliken 布居值为 0.60, 后者的 Mulliken 布居值为 0.50)。根据以上分析可知, 氢氧根在含硫空位缺陷黄铁矿表面比在含铁空位缺陷黄铁矿表面的吸附更强、更稳定, 与吸附能分析结果一致。

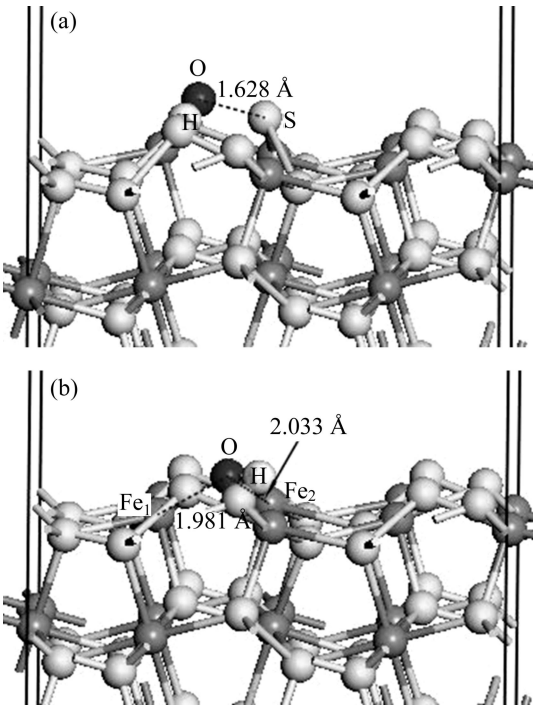


图 2 氢氧根在含铁空位和硫空位黄铁矿表面的吸附构型
Fig. 2 Configurations of OH⁻ adsorption on pyrite surfaces with Fe (a) and S vacancies (b)

表 2 氢氧根在含空位缺陷表面吸附后 Mulliken 键的布居值
Table 2 Mulliken bond population after OH⁻ adsorption on surface with vacancies

Adsorption model	Bond	Mulliken bond population
OH ⁻ /Fe ₃₉ S ₈₀	O—S	0.21
	O—H	0.50
OH ⁻ /Fe ₄₀ S ₇₉	O—Fe ₁	0.38
	O—Fe ₂	0.32
	O—H	0.60

图 3 所示为羟基钙在含两种空位缺陷黄铁矿表面的吸附构型。表面铁空位产生后, 作为钙吸附的活性硫位增多, 钙原子吸附在铁空位周围的 4 个硫原子上形成稳定吸附(见图 3(a))。铁空位产生后暴露出更多配位数更少、活性更高的硫原子, 造成钙在硫原子上的吸附更强, 因此, 增强了羟基钙在铁空位表面的吸

附。由图 3(b)可知,在含硫空位黄铁矿表面,钙原子吸附在穴位上,羟基中的氧吸附在低配位的铁原子上,形成稳定吸附。一方面,作为钙原子吸附的活性硫位因配位数减少而活性增加;另一方面,作为氧吸附的活性铁位的配位数也减少,使铁原子活性增加,这两方面的共同作用增强了羟基钙在黄铁矿表面硫空位的吸附。吸附后的 Fe—O 键长(1.942 Å)小于理想表面吸附后形成的 Fe—O 键长(2.092 Å),Mulliken 键的布居值也比理想表面的值大,键的共价性增强(见表 3)。

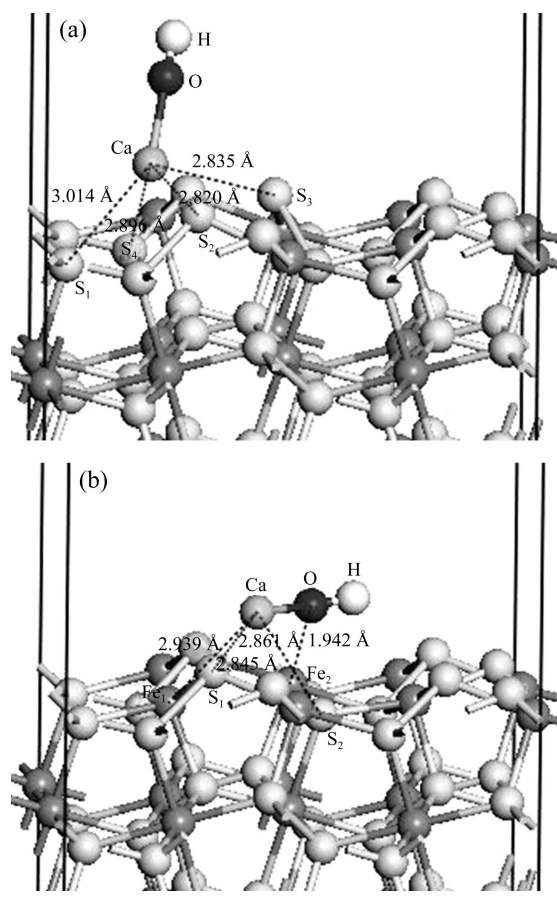


图 3 羟基钙在含铁空位和硫空位黄铁矿表面的吸附构型
Fig. 3 Configurations of (CaOH)⁺ adsorption on pyrite surfaces with Fe (a) and S (b) vacancies

表 3 羟基钙吸附在含空位缺陷黄铁矿表面后 Mulliken 键的布居值

Table 3 Mulliken bond population after (CaOH)⁺ adsorption on pyrite surface with vacancies

Adsorption model	Bond	Mulliken bond population
(CaOH) ⁺ /Fe ₃₉ S ₈₀	O—H	0.52
	O—Fe	0.37
(CaOH) ⁺ /Fe ₄₀ S ₇₉	O—H	0.59

2.3 电子转移和态密度分析

2.3.1 氢氧根吸附

图 4 所示为氢氧根在含铁空位黄铁矿表面吸附后成键原子的态密度变化(能量零点设在费米能级处(E_F))。氢氧根吸附后氧原子的 2s 态电子减少,2p 态电子非局域性增强,在-1.7 eV 能量处形成一个态密度峰,并在此处与硫原子的 3p 态电子有较强的杂化作用。由原子的 Mulliken 电荷布居分析(见表 4)可知,O 的 2s 态失去少量电子,而 2p 态获得大量电子;与氧原子成键的硫原子的 3s 态失去少量电子,而 3p 态失去大量电子,导致硫原子带正电荷(+0.47 e)。

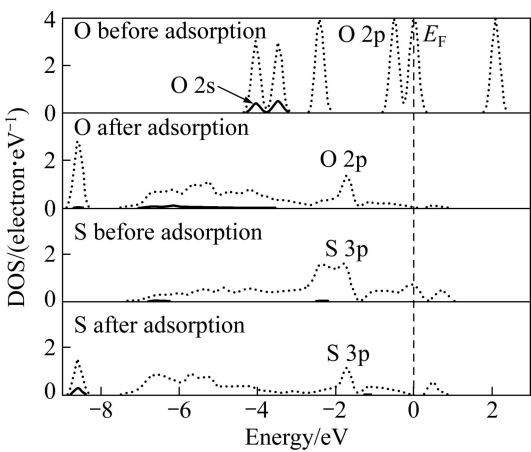


图 4 氢氧根在含铁空位黄铁矿表面吸附前后原子的态密度
Fig. 4 Density of states (DOS) of atoms before and after OH⁻ adsorption on pyrite surface with Fe vacancy

表 4 羟基钙在含铁空位黄铁矿表面吸附前后原子的 Mulliken 电荷布居值

Table 4 Mulliken charge populations of atoms before and after OH⁻ adsorption on pyrite surface with Fe vacancy

Atomic label	Adsorption status	Charge population/e			Charge/e
		s	p	d	
S	Before adsorption	1.89	4.28	0	-0.17
	After adsorption	1.83	3.70	0	+0.47
O	Before adsorption	1.95	4.62	0	-0.57
	After adsorption	1.86	4.92	0	-0.78

图 5 所示为氢氧根在含有硫空位的黄铁矿表面吸附后成键原子的态密度变化。由图 5 可知,氢氧根吸附后氧原子的 2p 态电子非局域性增强,2s 态减少;与氧原子成键的铁原子的 3d 态形成一个尖峰,电子局域性增强,而处于导带中的 3d 态减少;Fe—O 之间没

有出现杂化峰。由原子的 Mulliken 电荷布居分析结果(表 5)可知, 氧原子的 2s 态失去少量电子, 而 2p 态获得较多电子; 铁原子的 4s 和 4p 态电子几乎没有变化, 说明它们没有参与反应, 仅 3d 态失去数量不多的电子。

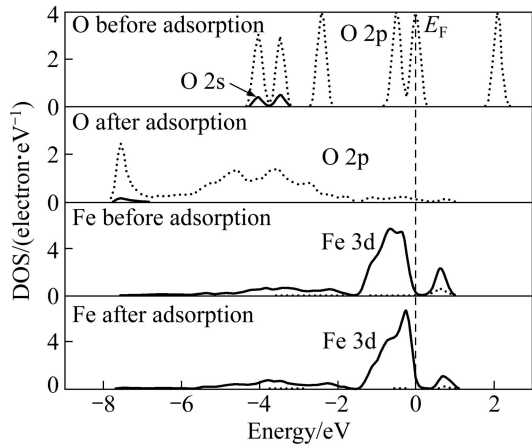


图 5 氢氧根在含硫空位黄铁矿表面吸附前后原子的态密度

Fig. 5 DOS of atoms before and after OH⁻ adsorption on pyrite surface with S vacancy

表 5 氢氧根在含硫空位黄铁矿表面吸附前后原子的 Mulliken 电荷布居值

Table 5 Mulliken charge populations of atoms before and after OH⁻ adsorption on pyrite surface with S vacancy

Atomic label	Adsorption status	Charge populations/e			Charge /e
		s	p	d	
Fe	Before adsorption	0.34	0.36	7.14	+0.14
	After adsorption	0.33	0.37	7.04	+0.27
O	Before adsorption	1.95	4.62	0	-0.57
	After adsorption	1.86	4.85	0	-0.71

2.3.2 羟基钙吸附

羟基钙在黄铁矿表面铁空位吸附时未与表面原子成键(因而未显示原子态密度图), 而是钙原子在空位处吸附, 并与空位周围的硫原子发生相互作用, 因此, 对钙原子与硫原子的 Mulliken 电荷布居进行分析, 以获得电子转移情况(见表 6)。由表 6 可见, 钙原子的 4s 态失去较多电子, 而 3d 态获得少量电子, 最终导致钙原子所带正电荷较高(+1.16 e); 硫原子(S₁、S₂、S₃ 和 S₄)3s 态失去少量电子, 而 3p 态获得较多电子, 从而使硫原子所带的负电荷增多。

羟基钙在黄铁矿表面硫空位处吸附后, 羟基钙中

氧原子与黄铁矿表面铁原子成键, 而羟基钙中的钙原子在空位吸附, 并与黄铁矿表面的硫原子和铁原子发生相互作用, 因此, 对成键的 Fe—O 的态密度进行分析, 对所有参与相互作用的原子的 Mulliken 电荷布居进行分析, 结果分别如图 6 和表 7 所示。由图 6 可见, 氧原子的态密度整体向低能方向移动, 能量较高处的 2p 态的电子非局域性增强; 与氧原子成键的 Fe₂ 原子价带部分的 3d 态由两个分裂的峰变为一个峰, 电子局域性增强。Mulliken 电荷布居分析表明, 钙原子的 4s 态失去大量电子, 而 3d 态获得少量电子;

表 6 羟基钙在含铁空位黄铁矿表面吸附前后原子的 Mulliken 电荷布居值

Table 6 Mulliken charge populations of atoms before and after (CaOH)⁺ adsorption on pyrite surface with Fe vacancy

Atomic label	Adsorption status	Charge population/e			Charge/e
		s	p	d	
Ca	Before adsorption	3.02	5.99	0.44	+0.55
	After adsorption	2.13	5.99	0.71	+1.16
S ₁	Before adsorption	1.85	4.21	0	-0.06
	After adsorption	1.84	4.30	0	-0.14
S ₂	Before adsorption	1.90	4.23	0	-0.13
	After adsorption	1.87	4.46	0	-0.33
S ₃	Before adsorption	1.89	4.28	0	-0.17
	After adsorption	1.83	4.30	0	-0.13
S ₄	Before adsorption	1.85	4.19	0	-0.04
	After adsorption	1.88	4.37	0	-0.25

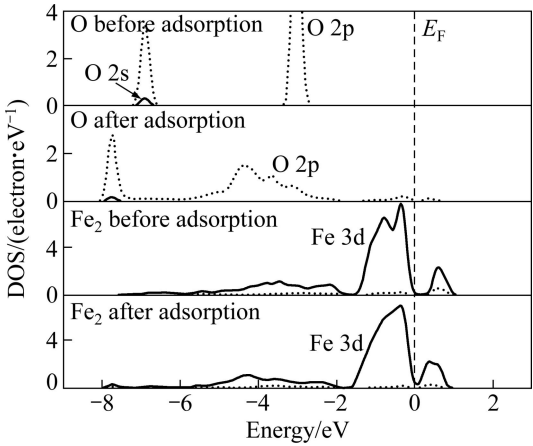


图 6 羟基钙在含硫空位黄铁矿表面吸附前后的原子态密度

Fig. 6 DOS of atoms before and after (CaOH)⁺ adsorption on pyrite surface with S vacancy

表 7 羟基钙在含硫空位黄铁矿表面吸附前后原子的 Mulliken 电荷布居值

Table 7 Mulliken charge populations of atoms before and after ((CaOH)⁺) adsorption on pyrite surface with S vacancy

Atomic label	Adsorption status	Charge population/e			Charge/e
		s	p	d	
Ca	Before adsorption	3.02	5.99	0.44	+0.55
	After adsorption	2.15	5.99	0.60	+1.26
Fe ₁	Before adsorption	0.35	0.36	7.14	+0.14
	After adsorption	0.38	0.66	7.15	-0.20
S ₁	Before adsorption	1.86	4.26	0	-0.12
	After adsorption	1.84	4.42	0	-0.26
S ₂	Before adsorption	1.84	4.40	0	-0.24
	After adsorption	1.82	4.45	0	-0.26
Fe ₂	Before adsorption	0.36	0.37	7.12	0.14
	After adsorption	0.33	0.51	7.04	0.12
O	Before adsorption	1.86	5.22	0	-1.08
	After adsorption	1.85	5.02	0	-0.87

与钙原子相互作用的 Fe₁ 原子主要由 4p 态获得电子, 3d 态电子未参与作用; 与 Ca 相互作用的 S₁ 和 S₂ 原子主要由 3p 态获得电子; 氧原子的 2p 态失去大量电子, 因而氧原子所带的负电荷减少; 与氧原子成键的 Fe₂ 原子主要由 4p 态得到电子, 而 4s 和 3d 态失去少量电子, 铁原子所带的电荷无明显变化。

3 结论

1) 黄铁矿表面铁空位的存在能减弱氢氧根的吸附, 硫空位的存在能促进氢氧根的吸附, 而这两类空位缺陷都能增强羟基钙在黄铁矿表面的吸附。

2) 氢氧根在黄铁矿表面铁空位吸附后以氧原子与表面硫原子成键为主, 而在硫空位处则以氧原子与铁原子成键。羟基钙在黄铁矿表面铁空位吸附时未与表面原子成键, 而钙原子在空位处吸附, 并与空位周围的硫原子发生相互作用; 羟基钙在黄铁矿表面硫空位处吸附后, 羟基钙中的氧原子与黄铁矿表面铁原子成键, 而钙原子在空位处吸附, 并与黄铁矿表面硫原子和铁原子发生相互作用。

3) 氢氧根在黄铁矿表面铁空位吸附后, 主要由氧原子 2p 态与表面硫原子的 3p 态发生作用, 并产生较强的杂化作用, 而在表面硫空位处吸附后成键的 Fe—

O 之间未发生杂化作用; 羟基钙在黄铁矿表面铁空位吸附时主要由钙原子的 4s 态与硫原子的 3p 态发生作用, 而羟基钙在黄铁矿表面硫空位处吸附后, 主要由钙原子的 4s 态与表面铁原子的 4p 态和硫原子的 3p 态, 以及氧原子的 2p 态和表面铁原子的 4p 态发生作用。

REFERENCES

[1] WANG X H, FORSSBERG K S E. The solution electrochemistry of sulfide-xanthate-cyanide systems in sulfide mineral flotation[J]. Minerals Engineering, 1996, 9(5): 527-546.

[2] SZARGAN R, KARTHE S, SUONIEN E. XPS studies of xanthate adsorption on pyrite[J]. Applied Surface Science, 1992, 55: 227-232.

[3] HU Y H, ZHANG S L, QIU G Z, MILLER J D. Surface chemistry of activation of lime-depressed pyrite flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10(6): 798-803.

[4] SUN T C. Action time effect of lime on its depressive ability for pyrite[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2004, 11(3): 193-196.

[5] 冯其明, 陈 蓁. 硫化矿物浮选电化学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992: 91-92.

FENG Qi-ming, CHEN Jin. Electrochemistry of sulfide mineral flotation[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1992: 91-92.

[6] LI Y Q, CHEN J H, KANG D, GUO J. Depression of pyrite in alkaline medium and its subsequent activation by copper[J]. Minerals Engineering, 2012, 26: 64-69.

[7] 凌竞宏, 胡熙庚, 吴亨魁. 三种不同类型矿床黄铁矿浮选行为的比较[J]. 中南矿冶学院学报, 1982(4): 62-69.

LIN Jin-hong, HU Xi-geng, WU Heng-kui. The comparison of flotation behavior of pyrites from three types of ore deposits[J]. Journal of Centre-South Institute of Mining and Metallurgy, 1982(4): 62-69.

[8] 陈述文, 胡熙庚. 黄铁矿化学组成不均匀性与可浮性关系[J]. 湖南有色金属, 1991, 7(5): 278-283.

CHEN Shu-wen, HU Xi-geng. Relationship of chemical inhomogeneity of pyrite and floatability[J]. Hunan Nonferrous Metals, 1991, 7(5): 278-283.

[9] 凌竞宏, 胡熙庚. 黄铁矿的半导体性质与可浮性的关系[J]. 中南矿冶学院学报, 1988, 19(1): 10-16.

LIN Jing-hong, HU Xi-geng. The effect of the semi-conductivity on the floatability of pyrite[J]. Journal of Centre-South Institute of Mining and Metallurgy, 1988, 19(1): 10-16.

[10] LI Y Q, CHEN J H, CHEN Y, GUO J. Density functional theory study of influence of impurity on electronic properties and reactivity of pyrite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society

- of China, 2011, 21(8): 1887–1895.
- [11] 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 Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(5): 1435–1441.
- [12] 李玉琼, 陈建华, 郭 进. 天然杂质对黄铁矿的电子结构及催化活性的影响[J]. 物理学报, 2011, 60(9): 097801-1–097801-8.
- LI Yu-qiong, CHEN Jian-hua, GUO Jin. Influence of natural impurity on electronic structure and catalytic activity of pyrite[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(9): 097801-1–097801-8.
- [13] LI Y Q, CHE J H, CHEN Y, GUO J. DFT study of influences of As, Co and Ni impurities on pyrite (100) surface oxidation by O₂ molecule[J]. Chemical Physics Letters, 2011, 511(4/6): 389–392.
- [14] CHANTURIYA V A, FEDOROV A A, MATVEEVA T N. The effect of auriferous pyrites non-stoichiometry on their flotation and sorption properties[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2000, 34: 163–170.
- [15] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, HASNIP P J, PROBERT M J, REFSON K, PAYNE M C. First principles methods using CASTEP[J]. Zeitschrift für Kristallographie, 2005, 220(5/6): 567–570.
- [16] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, PICKARD C J, HASNIP P J, CLARK S J, PAYNE M C. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [17] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, JACHSON K A, PEDERSON M R, SINGH D J, FIOLEHAIS C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [18] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [19] PACK J D, MONKHORST H J. Special points for Brillouin-zone integrations—A reply[J]. Physical Review B, 1977, 16(4): 1748–1749.
- [20] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [21] 李玉琼, 陈建华, 陈 晔, 郭 进. 黄铁矿(100)表面性质的密度泛函理论计算及其对浮选的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4): 919–926.
- LI Yu-qiong, CHEN Jian-hua, CHEN Ye, GUO Jin. Density functional theory calculation of surface properties of pyrite (100) with implications for flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(4): 919–926.

(编辑 陈卫萍)