

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2019.06.003

矿物学因素对黄铁矿浮选行为影响的研究进展

杨升旺, 李江丽, 李佳磊, 刘殿文

(昆明理工大学国土资源工程学院, 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

摘 要:黄铁矿是一种广泛存在的硫化金属矿,其浮选问题一直是矿业工程领域的研究热点。浮选实践表明不同成因黄铁矿间可浮性存在差异性,主要由其矿物学因素差异所致。黄铁矿矿物学因素的微小变化会对其浮选行为产生不同程度的影响,如晶格缺陷会通过改变黄铁矿矿物表面吸附特性来增强或降低其可浮性。主要分析了晶格缺陷、物理性质和化学组成三方面因素对黄铁矿可浮性的影响,论述了矿物学因素与黄铁矿浮游特性间的普遍规律性,以引起选矿工作者对矿物学因素的重视,为黄铁矿浮选实践提供理论参考。

关键词:黄铁矿;晶格缺陷;半导体性质;表面特性;化学组成

中图分类号:TD 913

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2019)06-0012-06

A Review of Influence of Mineralogical Factors on Flotation Behavior of Pyrite

YANG Shengwang, LI Jiangli, LI Jialei, LIU Dianwen

(Faculty of Land Resource Engineering, State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract:Pyrite is a widely-existing metal sulfide ore, and its flotation problem has always been a research hot spot in the field of mining engineering. Flotation practice shows that there are differences in floatability between pyrites of different genesis, mainly due to differences in mineralogical factors. Small changes in the mineralogical factors of pyrite may have different effects on their flotation behavior. For example, the pyrite lattice defects will enhance or reduce the floatability by changing the adsorption characteristics of the mineral surface. In this paper, the effects of lattice defects, physical properties and chemical composition on the floatability of pyrite are analyzed and the general regularity between mineralogical factors and the floating characteristics of pyrite is discussed. The purpose of this paper is to cause the mineral processing workers to pay attention to mineralogy factors and provide a theoretical reference for the practice of pyrite flotation.

Key words:pyrite; lattice defects; semiconductor properties; semiconductor properties; surface characteristics; chemical composition

黄铁矿是有色金属硫化矿中普遍存在的矿物,是硫酸的主要制作原料,且常与金等贵金属伴生,具有广泛的应用价值。工业生产中往往通过浮选法回收利用黄铁矿,其浮选行为研究对浮选工艺矿物学、浮选理论研究和浮选实践都具有一定的意义。

硫化矿浮选实践表明,不同矿床甚至同一矿床不同区段中同名矿物间的浮游性存在很大差异。石原透等^[1-3]曾研究了日本多个产地黄铁矿的浮选差异性,陈述文等^[4-5]也对此做了大量研究工作,他们

发现晶体性质、半导体性质及化学组成等是导致浮选差异性的主要因素。多年来,国内外很多相关的基础研究和实际应用研究取得了大量有意义的研究成果,已经发现不同成因黄铁矿间浮游性差异与黄铁矿本身矿物学因素有着直接的关系。

实质上,上述矿物学因素主要包括晶体结构、物理性质和化学组成等。因成矿条件和环境的差异等因素,矿物学性质会有一定的不同,从而导致黄铁矿浮选行为的差异性。本文就近些年来矿物学因素方

基金项目:国家自然科学基金(51264019);国家"十二五"科技支撑计划(2012BAB10B09);国家自然科学基金(50964007)

收稿日期:2019-03-26

修回日期:2019-10-11

作者简介:杨升旺(1995—),男,硕士研究生,矿物加工工程专业。

通信作者:刘殿文(1973—),男,教授,博士生导师,研究方向为资源综合利用与环保,浮选理论与工艺。

面与黄铁矿浮选行为关系的研究成果进行了综合评述,旨在引起选矿工作者对矿物本身性质深入研究的重视,为黄铁矿资源的高效回收利用提供理论参考。

1 晶体结构

常见黄铁矿为立方晶体结构,晶体最显著的结构特点是周期性,而晶胞是晶体中最小重复单元,其代表了矿物的基本结构和性质。不同成因黄铁矿晶胞结构会有所不同,矿物晶胞中任何形式的变化都会使矿物性质发生改变,致使矿物的可浮性表现出一定差异性,如原子缺失、晶格膨胀、晶格杂质等晶格缺陷都会显著改变晶胞结构,进而影响矿物可浮性。并且,矿物晶格缺陷越多,其性质就越活泼,越易对矿物的浮选行为产生影响^[6]。

理想的晶体是由有规律的格子构造组成的,且晶格中的原子、分子或离子都严格按照规律周期性排列。但在实际晶体上,其内部质点会在一定程度上偏离格子构造而使晶体结构产生缺陷,即晶格缺陷,晶格缺陷的存在会显著改变矿物晶体性质及矿物可浮性。晶格缺陷的产生与成矿条件有着密切关系,不同成矿环境下产生的晶格缺陷也不同。于宏东^[5]曾研究了热液叠加改造型、中高温热液型、块状硫化物型、硅卡岩型和煤系沉积型 5 种不同成因类型黄铁矿的浮游特性,结果表明在相同浮选条件下,5 种不同成因类型黄铁矿可浮性存在明显差异。

1.1 空位缺陷

在黄铁矿晶体生长过程中,其内部原子的热运动会造成晶格中阴、阳离子的缺失,即晶格中出现硫空位或铁空位,形成空位缺陷,它的存在会改变黄铁

矿的化学组成、半导体性质和晶胞常数等。较早研究黄铁矿晶格构造不均匀性与可浮性关系的有金泉常正^[3],结果表明在酸性条件下,晶格常数愈大的黄铁矿可浮性愈好;然而,日本另一研究者原田种臣也做了此方面的研究,得出与前者相反的结果^[2]。

空位缺陷的存在首先会导致黄铁矿的化学组成不均匀,主要表现在黄铁矿的硫铁比值偏离化学计量数 2 : 1,形成非化学计量的黄铁矿。石原透^[1]曾研究了不同矿床黄铁矿的浮选差异性,认为 S、Fe 比值越接近理论值 2 : 1 的黄铁矿,其可浮性越好。黄铁矿可浮性明显优于磁黄铁矿就是一个例证。

黄铁矿是典型的半导体矿物,半导体中的载流子是自由电子和空穴,其中 n 型半导体是自由电子载流子占多数,而 p 型半导体则是空穴载流子占多数。由于空位缺陷以及晶格杂质的存在,会导致自由电子和空穴浓度改变,从而改变半导体类型。Favorov 等^[7-8]认为硫空位的存在会使黄铁矿倾向于是一种 n 型半导体;Schieck 等^[9]对硫空位存在的黄铁矿(硫铁比为 1.94 和 1.92)的研究也表明了其具有 n 型半导体性质,而存在铁空位的黄铁矿则倾向于是一种 p 型半导体。

同时,硫空位缺陷会略微减小晶胞边长,缩小晶胞体积,而铁空位缺陷会略微增大晶胞边长,增大晶胞体积,空位对黄铁矿晶体参数的影响见表 1^[10]。空位缺陷以及晶格杂质缺陷的存在都会使黄铁矿发生晶胞膨胀,改变矿物晶胞常数,影响黄铁矿的浮游特性。金泉常正^[3]曾研究了不同成因黄铁矿晶胞常数与浮游特性的关系,指出在酸性条件下,黄铁矿晶胞常数越大,浮选速率常数就越大;反之在碱性条件下,黄铁矿的浮选速率常数与晶胞常数成负相关的关系。

表 1

空位对黄铁矿晶体参数的影响

Table 1

Effect of vacancy on pyrite crystal

空位类型	晶胞体积/nm ³	边长/nm			角度/(°)		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>β</i>	<i>γ</i>	
理想	0.634 3	1.082 5	1.082 5	0.541 2	90.00	90.00	90.00
硫空位	0.633 8	1.082 3	1.082 0	0.541 2	90.26	89.70	89.70
铁空位	0.642 5	1.086 5	1.088 4	0.543 3	89.90	89.90	90.13

1.2 晶格杂质

在矿物晶体生长过程中,一些杂质元素会以类质同象、晶格取代或者机械混入物的形式进入矿物晶格中,如晶格中的铁被铜、钴、镍、钼等取代,晶格中的硫被砷、硒、碲等取代,以及锌、铅、锑、金、银等进入晶格间隙中,Abraitis 等^[11]曾对自然黄铁矿中杂质种类和含量做过详细的综述。由于晶格杂质的存在,矿物半导体性质、晶体电子结构、晶格常数等

都会有所改变。

Ferrer 等^[12]采用 XRD 方法发现黄铁矿的晶格常数随着镍杂质浓度的增加而增大。李玉琼^[13]采用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了黄铁矿晶体结构,研究发现不同过渡系不同族的杂质元素会使黄铁矿发生不同程度的晶胞膨胀,图 1 显示了含不同杂质黄铁矿晶格常数的变化^[13](Per. 表示不含杂质黄铁矿晶格常数)。

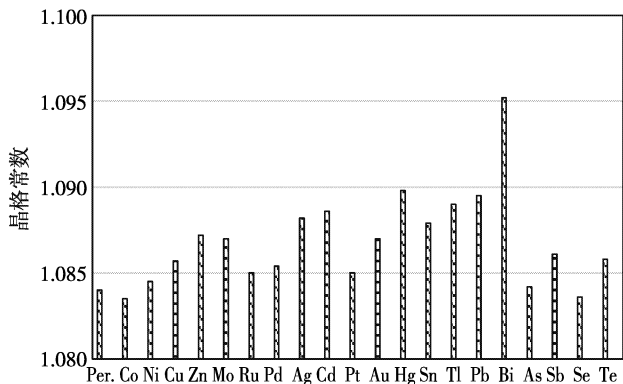


图1 含杂质黄铁矿的晶格常数

Fig. 1 Lattice constant of perfect and impurity-bearing pyrite

姜毛^[14]曾研究了多种杂质对黄铁矿可浮性的影响,Au、Co、Cu、Ni、Zn、Pb等杂质会使黄铁矿的整体态密度向低能方向移动,有利于黄铁矿的浮选;且Mulliken布居分析表明,Cu、Co、Zn、Au杂质有利于捕收剂(阴离子)在矿物表面的吸附,提高黄铁矿可浮性;他还指出除Pb外的Co、Ni、Cu、Au和Zn 5种杂质都会增强黄铁矿与黄药的相互作用,使黄铁矿可浮性提高;此外,杂质会改变黄铁矿的带隙,影响其半导体性质(图2,Per.表示不含杂质黄铁矿的带隙)。

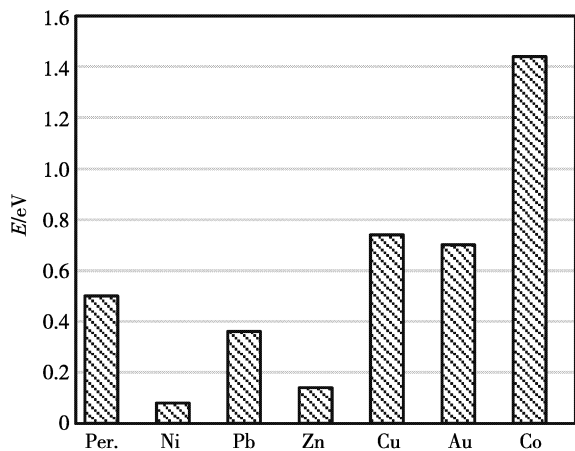


图2 含杂质黄铁矿的带隙

Fig. 2 Band-gap of perfect and impurity-bearing pyrite

晶格杂质缺陷的存在会通过改变黄铁矿的化学组成不均匀性、改变矿物的半导体性质等改变黄铁矿的可浮性。Chanturiya等^[15]发现当黄铁矿富含铜、砷和金杂质时,即使在强碱性条件下(pH=12)其可浮性也较好,而含铜较少和硫空位浓度较大时在pH=12条件下的回收率极低,可浮性较差。Doyle和Mirza^[16]曾对硫铁比在1.983至2.015范围之间12个黄铁矿样品的半导体性质做过研究,实

验中发现半导体类型不仅与硫铁比有关,而主要由晶格杂质的存在所致。

砷是存在于晶格缺陷黄铁矿中的一种重要的杂质,Pridmore和Shuey^[8]认为高含量砷杂质将引起P型性质,但尚未确定这种P型性质是由铁缺陷还是砷杂质引起的。Savage和Lehner等^[17-18]分析研究了自然合成的黄铁矿,表明砷杂质会导致P型半导体性质,而钴和镍则导致了n型黄铁矿半导体,但镍的作用较弱,他们认为这可能是由于钴和砷的存在所致。同时n型半导体比P型半导体的导电性更高,载流子迁移性更大,如存在钴杂质的黄铁矿的导电性比无钴杂质的高出5倍,镍杂质也高出一倍^[18]。

李玉琼等^[19]研究了晶格杂质对黄铁矿前线轨道的影响,研究表明钴和镍会对LUMO轨道组成产生重要影响,砷、硒和碲杂质则主要影响黄铁矿的HOMO轨道组成,进而影响轨道反应活性,通过纯化学理论,李玉琼等发现这些杂质的存在会影响双黄药的HOMO与含杂质黄铁矿LUMO的差值,即 $|\Delta E|$ 值,其中钴和镍杂质明显降低了 $|\Delta E|$ 值,会增强双黄药与黄铁矿的相互作用,提高黄铁矿可浮性。

Lehner和Savage的研究^[20-21]表明含掺杂钴、镍和砷杂质的黄铁矿的氧化速率比未掺杂的大,另外含有砷杂质的黄铁矿的反应活性要大于含钴或含镍黄铁矿,而不含杂质黄铁矿的反应活性是最低的。

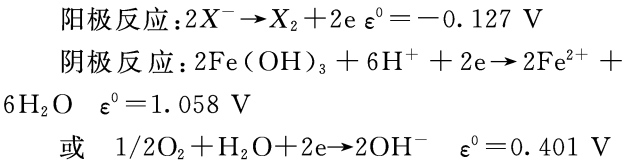
同时,不同成因黄铁矿的电子结构也会有很大的差异,这也是其可浮性的重要影响因素。李玉琼^[13]曾采用基于第一性原理的密度泛函理论方法研究了常见20种天然杂质对黄铁矿电子结构的影响,研究表明不同杂质元素会使黄铁矿电子能带结构以及态密度具有一定的差异,同时对黄铁矿的催化活性有不同程度的影响。此外,她还研究了空位缺陷对黄铁矿电子结构的影响,研究表明空位缺陷主要会对黄铁矿费米能级附近的电子能带结构产生影响;另外空位的存在会提高黄铁矿费米能级,这不利于黄药在矿物表面的吸附,会致使黄铁矿的可浮性降低^[10]。

1.3 晶格缺陷对黄铁矿表面特性的影响

矿物浮选本身就是药剂与矿物表面作用的过程,上述空位缺陷和晶格杂质对黄铁矿可浮性的影响,大都是通过改变黄铁矿表面性质来改变其可浮性。分子在矿物表面吸附时,表面吸附能越小则越易吸附,吸附越稳定。黄铁矿的浮选作用面主要是(100)解离面,下面主要论述了氧分子、黄药分子和铜在黄铁矿(100)面的吸附特性。

硫化矿浮选本质上是一个电化学过程,矿物表

面的氧化与其浮选行为有着密切的联系。捕收剂黄药在硫化矿物表面的吸附是电化学反应过程,黄药与氧分子在黄铁矿表面发生氧化还原反应生成双黄药,因而氧分子在黄铁矿表面的吸附对其浮选行为影响极大^[22]。黄药在黄铁矿表面生成双黄药的反应过程为^[23-24]:



此外,研究表明黄铁矿表面的氧化会影响矿物的疏水性。于进喜等^[25-26]曾研究了黄铁矿表面氧化程度与其疏水性的关系,表面初始氧化的黄铁矿疏水性有所提高,而新鲜未氧化或深度氧化的黄铁矿都是亲水的。李玉琼^[27]曾研究了氧分子在黄铁矿(100)表面的化学吸附形式,并且指出铁空位缺陷、钴、镍和铜杂质会减弱氧分子在黄铁矿(100)面的吸附,硫空位缺

表 2 氧分子、黄药分子和铜在含缺陷黄铁矿表面的吸附能

缺陷类型	氧分子在黄铁矿表面吸附能	黄药分子在黄铁矿表面吸附能	铜在黄铁矿表面吸附能
Fe ₄₀ S ₈₀	-243.34	-221.07	-119.61
Fe ₃₉ S ₈₀	-199.05	-45.65	-465.29
Fe ₄₀ S ₇₉	-371.08	-218.51	-303.26
Fe ₃₉ S ₈₀ Co	-71.50	-237.22	-194.18
Fe ₃₉ S ₈₀ Ni	-17.08	-180.07	-120.61
Fe ₃₉ S ₈₀ Cu	8.88	-157.95	-211.45
Fe ₄₀ S ₇₉ As	-248.26	-243.03	-209.30

2 物理性质

矿物的物理性质差异是由微观分子所决定的。对于闪锌矿,大量浮选实践表明,不同颜色闪锌矿其可浮性存在很大差异。这是因为其他杂质元素的存在导致了闪锌矿的颜色不同,同时通过改变闪锌矿微观性质改变其可浮性。近年来很多学者对闪锌矿颜色与杂质元素关系做过大量研究,发现铁、镉等元素会对闪锌矿颜色产生一定影响^[28-31]。对于黄铁矿,从其矿物成因和矿物浮选角度出发,该部分论述了矿物破碎后形貌、破裂面原子分布密度以及半导体性质等物理性质。

于宏东等^[32]曾研究了 5 种不同成因黄铁矿物性特征与其浮游特性的关系,发现不同成因黄铁矿破碎后形貌、破裂面铁原子分布密度以及半导体性质不尽相同,且 5 种成因类型黄铁矿浮游特性存在很大差异。研究表明:采用同种磨矿设备加工后的黄铁矿,其表面形貌具有一定的差异性,且中低温热液型黄铁矿破碎后碎片表面有较多悬挂键,较容易与黄药作

陷和砷杂质则会加强黄铁矿表面的氧化。

黄铁矿浮选过程中,黄药分子在黄铁矿表面的吸附能越低则吸附越稳定,黄药越易捕收黄铁矿,浮选效果越好。李玉琼^[27]研究表明,铁空位缺陷、镍和铜杂质不利于黄药在黄铁矿表面的吸附,硫空位缺陷对黄药捕收黄铁矿影响不大,而钴和砷杂质会增强黄药对黄铁矿的捕收。

黄铁矿是自然界常见的一种硫化矿,常与铜、铅和锌硫化矿物共生,目前较为有效工艺为优先浮选出铜、铅和锌金属,而黄铁矿常被作为抑制对象。当回收利用被抑制后的黄铁矿时,大都采用硫酸铜进行活化,因而铜离子在黄铁矿(100)面的吸附成为其浮选的重要影响因素。李玉琼^[27]指出,铁空位、硫空位缺陷和钴、铜及砷杂质都会降低铜离子在黄铁矿表面的吸附能,有利于铜离子的吸附和对黄铁矿的活化,而镍杂质对铜在黄铁矿表面的吸附基本没影响(表 2)。

用,浮游性好;于宏东采用 EBSD 分析技术和 Material Studio 科学软件^[33]联合测定出 5 种类型黄铁矿表面原子分布密度,浮选试验表明,黄铁矿表面铁原子分布密度越大其浮游性越好,其中中低温热液型浮选效果最好;通过测定热电系数确定 5 种类型黄铁矿的半导体类型,结果表明热电系数与浮游性联系不大,但 p 型黄铁矿浮游性明显优于 n 型黄铁矿。

硫化矿浮选本质上是一个电化学过程,其半导体性质与其浮选行为有着密切关系。对于黄铁矿,关于其半导体性质与黄铁矿可浮性关系的研究较多,较早研究黄铁矿半导体性质与其可浮性关系的是金泉常和原田种臣^[2-3]。何桂春^[34]曾研究了不同矿床伴生黄铁矿的硫铁比、晶格点阵常数及半导体类型与其浮游性的关系,结果表明半导体类型对浮游性影最为显著,且所得结论和于宏东一致,即 p 型黄铁矿浮游性明显优于 n 型黄铁矿。而温差电效应是半导体矿物的一种特性,国外学者通过一系列试验测定,在 pH=7.6 和黄药存在时,他们认为温差电动势率绝对值越小的黄铁矿可浮性越好,并且绝

对值小于某一特定值时, n 型黄铁矿可浮性优于 p 型黄铁矿, 若大于此特定值则相反^[35]。陈述文等^[36]研究了 8 种不同产地黄铁矿在弱酸性和碱性环境中的可浮性, 经数学回归得出了黄铁矿回收率与其温差电动势率的关系: 当 $\text{pH}=11.5$ 时, 黄铁矿浮选回收率 ϵ 与温差电动势率 α 之间呈线性正相关; 当 $\text{pH}=4.0$ 时, 黄铁矿浮选回收率 ϵ 与温差电动势率 α 之间呈二次函数关系, 即 n 型或 p 型黄铁矿的可浮性随温差电动势绝对值减小而增大。

关于黄铁矿半导体性质与浮游性的关系, 凌竞宏等也对此做了详细的研究, 并且探讨了各种调整剂对黄铁矿可浮性的影响, 当 pH 大于 8 时, 温差电动势率绝对值较大的 p 型黄铁矿的可浮性要比 n 型者好, 而 n 型者中温差电动势绝对值较小的黄铁矿可浮性较好; 当 pH 小于 8 时, 温差电动势率绝对值较小的 n 型黄铁矿可浮性最好, 温差电动势率绝对值较大的 p 型黄铁矿可浮性次之, 而温差电动势率绝对值较大的 n 型黄铁矿可浮性最差^[35,37]。此外, 凌竞宏等提出了一个半导性影响矿物表面形成双黄药的电化学过程动力学的模型, 对黄铁矿可浮性的差异做出了较好的解释, 认为不同半导体矿物表面状态不同, 双黄药形成的反应速度不同, 导致各种矿物可浮性存在一定差异性。

3 化学组成

铁硫空位以及晶格杂质的存在, 会导致矿物化学组成的不均匀性, 自然界中的黄铁矿化学性质往往差异甚大, 最直观的表现就是黄铁矿的硫铁比值偏离 2:1。不同硫铁比黄铁矿间可浮性存在一定差异, 而且国外学者研究发现不同成因导致的硫铁比值不同, 对黄铁矿可浮性的影响也有所差异^[38-42]。

郭永文^[43]曾详细讨论了黄铁矿 S/Fe 值与其性质间的关系, 当 S/Fe 值偏离, 理论值时, 其易氧化性、某些物理性质、浮游性、浮选速度指数、 ζ 电位等均有不同程度的偏差, 且 S/Fe 值愈偏离理论值, 这些偏差愈大。黄铁矿硫铁比值愈接近理论值 2, 其性质愈稳定, 浮游特性愈好。

陈述文等^[44]曾研究了国内八个不同产地黄铁矿的化学组成不均匀性与其可浮性关系, 分别对硫铁比高、硫铁比接近 2、硫铁比低三类黄铁矿矿物做了试验研究, 结果表明硫铁比高的黄铁矿可浮性较差, 硫铁比接近 2 的黄铁矿在酸性环境中可浮性较好, 硫铁比低的黄铁矿在碱性环境中可浮性较好, 且难被抑制。何桂春^[34]也曾研究了硫铁比为 2.09、2.02

和 1.92 三种黄铁矿的可浮性差异试验, 她认为硫铁比愈大的黄铁矿可浮性愈好。

4 结论

黄铁矿的浮选过程会受到半导体性质、晶体结构及化学性质等因素的影响。黄铁矿在成矿过程中, 因成矿条件、成矿环境的不同往往表现出不同的浮游性, 本文从矿物学因素出发, 主要论述了黄铁矿晶格缺陷、物理性质和化学性质对其浮选行为的影响, 表明矿物浮选行为与其矿物学因素之间内在联系具有普遍规律性。

随着现代科学技术的发展, 很多基础理论的研究以及现代表面分析测试技术已经逐渐地应用到矿物结晶化学和晶体构造的研究领域, 借助这些手段可以较为确切地研究矿物晶格参数、化学价态、吸附性、电性、磁性等各种晶体特征与其浮选性质之间的关系。加强对不同成因矿物性质的系统性对比, 深入探讨矿物成因与矿物性质的对应关系, 这对矿物的回收利用具有理论指导意义。

因此, 今后对于某种矿物学因素与可浮性关系的研究, 应以矿物晶体结构特征和物理化学性质为基础, 借助各种基础理论和现代表面测试技术, 探索矿物学因素与矿物表面性质及可浮性之间内在联系的普遍规律性, 特别要对矿物学因素类似的一些难分选矿物的浮选规律性进行详细的研究, 找出其差异性, 以寻求解决目前存在的难分选矿石分离问题的最佳方法。

参考文献

- [1] 石原透. 黄铁矿选矿的相关研究[J]. 日本矿业会志, 1967, 83(947): 532-534.
- [2] 原田种臣. 性状不同的黄铁矿可浮性差异比较[J]. 日本矿业会志, 1967, 83(949): 749-753.
- [3] 金泉常正. 晶格缺陷对黄铁矿浮选特性的影响[J]. 日本矿业会志, 1970, 86(992): 853-858.
- [4] 陈述文. 八种不同产地黄铁矿的晶体特性与可浮性的关系[D]. 长沙: 中南工业大学, 1982.
- [5] 于宏东, 孙传尧. 不同成因类型黄铁矿的浮游特性[J]. 有色金属, 2009, 61(3): 111-115.
- [6] 印万忠, 孙传尧. 矿物晶体结构与表面特性和可浮性关系的研究[J]. 国外金属矿选矿, 1998(4): 8-11.
- [7] FAVOROV V A, KRASNIKOV V I, SYCHUGOV V S. Variations in semiconductor properties of pyrite and arsenopyrite and their determinants [J]. International Geology Review, 1974, 16(4): 385-394.
- [8] PRIDMORE D F, SHUEY R T. The electrical resistivity of galena, pyrite, and chalcopyrite [J]. American Mineralogist, 1976, 61(3-4): 248-259.
- [9] SCHIECK R, HARTMANN A, FIECHTER S, et al.

- Electrical properties of natural and synthetic pyrite (FeS_2) crystals[J]. *Journal of Materials Research*, 1990, 5(7):1567-1572.
- [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.
- [11]ABRAITIS P K, PATTRICK R A D, VAUGHAN D J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite; a review[J]. *International Journal Mineral Processing*, 2004(1-4):41-59.
- [12]FERRER I J, HERAS C D L, SANCHEZ C. The effect of Ni impurities on some structural properties of pyrite thin films[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 1995, 7(10):2115-2121.
- [13]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):650-657.
- [14]姜毛,张覃,李龙江. 杂质对黄铁矿电子性质及可浮性影响的密度泛函理论研究[J]. *矿物学报*, 2014, 34(4):528-534.
- [15]CHANTURIYA V A, FEDOROV A A, MATVEEVA T N. The effect of auroferrous pyrites non-stoichiometry on their flotation and sorption properties [J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2000, 34:163-170.
- [16]DOYLE F M, MIRZA A H. Electrochemical oxidation of pyrite samples with known composition and electrical properties[J]. *Electrochemical Proceedings*, 1996, 96(6):203-214.
- [17]SAVAGE K S, STEFAN D, LEHNER S W. Impurities and heterogeneity in pyrite: Influences on electrical properties and oxidation products[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(2):110-120.
- [18]LEHNER S W, SAVAGE K S, AYERS J C. Vapor growth and characterization of pyrite (FeS_2) doped with Co, Ni, and As: Variations in semiconducting properties[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 286(2):306-317.
- [19]LI Yuqiong, CHEN Jianhua, CHEN Ye, et al. Density functional theory study of influence of impurity on electronic properties and reactivity of pyrite-TNMSC[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8):1887-1895.
- [20]LEHNER S, SAVAGE K, CIOBANU M, et al. The effect of As, Co, and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: An electrochemical study of synthetic pyrite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(10):2500-2509.
- [21]LEHNER S, SAVAGE K. The effect of As, Co, and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: Batch and flow-through reactor experiments with synthetic pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(7):1788-1800.
- [22]丁敦煌,龙翔云,王淀佐. 黄铁矿的氧化与浮选机理[J]. *有色金属*, 1993, 46(4):26-32.
- [23]张永光,陈同云. 黄药在黄铁矿表面吸附动力学[J]. *金属矿山*, 1995(5):45-47.
- [24]G&#;#;布鲁特. 双黄药在黄铁矿浮选中的作用:可溶性、吸附研究、Eh 和 FTIR 测定[J]. *国外金属矿选矿*, 2002, 39(12):17-21.
- [25]于进喜,刘文礼,姚嘉胤,等. 晶体缺陷对黄铁矿表面氧化以及浮选行为的影响[J]. *中国矿业*, 2013(5):88-91.
- [26]孙康. 影响黄铁矿可浮性因素的探讨[J]. *矿业世界*, 1998(2):21-24.
- [27]李玉琼. 晶格缺陷对黄铁矿晶体电子结构和浮选行为影响的第一性原理研究[D]. 南宁:广西大学, 2011:69-109.
- [28]刘铁庚,叶霖,沈能平,等. 闪锌矿的 Cd 含量与颜色关系[J]. *矿物学报*, 2015, 35(1):51-55.
- [29]刘铁庚,叶霖,周家喜,等. 闪锌矿的 Fe、Cd 关系随其颜色变化而变化[J]. *中国地质*, 2010, 37(5):1457-1468.
- [30]刘铁庚,裘愉卓,叶霖. 闪锌矿的颜色、成分和硫同位素之间的密切关系[J]. *矿物学报*, 1994(2):199-205.
- [31]李迪恩,彭明生. 闪锌矿的吸收光谱和颜色的本质[J]. *矿物学报*, 1990(1):29-34.
- [32]于宏东,孙传尧. 不同成因黄铁矿的物性差异及浮游性研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2010(5):758-764.
- [33]于宏东,孙传尧. 几种黄铁矿破碎后破裂面上的原子分布特征[J]. *有色金属*, 2010, 62(4):82-84.
- [34]何桂春. 不同矿床伴生黄铁矿的物性特征及可浮性研究[J]. *金属矿山*, 2012, 41(8):73-75.
- [35]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):66-73.
- [36]陈述文,胡熙庚. 黄铁矿的温差电动势率与可浮性关系[J]. *矿冶工程*, 1990, 10(3):17-21.
- [37]凌竞宏,胡熙庚. 黄铁矿的可浮性与半导性的关系[J]. *化工矿物与加工*, 1988(5):15-21.
- [38]SIRKECI A A. The flotation separation of pyrite from arsenopyrite using hexyl thioethylamine as collector[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 60(3):263-276.
- [39]ABRAITIS P K, PATTRICK R A D, VAUGHAN D J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite; a review[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, 3(74):41-59.
- [40]何威,赵开乐. 微生物浸出磁黄铁矿的试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019(3):23-27.
- [41]TAN H, FENG D, DEVENTER J S J V, et al. An electrochemical study of pyrite oxidation in the presence of carbon coatings in cyanide medium[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 80(2-4):153-168.
- [42]谭欣,王中明,肖巧斌,等. 含复杂磁黄铁矿铜钼矿石选矿工艺流程试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2018(6):16-22.
- [43]郭永文. 影响黄铁矿可浮性的若干问题[J]. *有色金属(选矿部分)*, 1982(6):37-44.
- [44]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(5):278-283.