

# 从配位场原理探讨矿物结构与可浮性的关系

陈建华, 李玉琼

广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)03-0001-12

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.03.001

**摘要** 从配位场原理角度研究了矿物晶体结构与可浮性的关系, 解释了晶体结构对矿物可浮性的影响。赤铁矿和黄铁矿中的铁离子分别具有  $d^6$  和  $d^8$  构型, 且分别拥有 0 对和 3 对  $\pi$  电子, 致使黄药捕收剂无法与赤铁矿形成反馈  $\pi$  键, 而可以与黄铁矿形成较强的反馈  $\pi$  键, 因而黄药对黄铁矿有较强的捕收作用而对赤铁矿无捕收作用。姜泰勒效应解释了黄药捕收剂对氧化铜和硫化铜矿物的捕收差异, 即氧化铜中占据在  $dz^2$  轨道上的电子会排斥黄药, 因而不利于  $Cu^{2+}$  离子与黄药类捕收剂的作用。对于含有  $d^{10}$  锌离子的闪锌矿,  $d$  轨道活性较大的金属离子如铜、金、银离子都有较大的极化率, 能增强了离子和捕收剂分子的共价作用, 因而对闪锌矿具有活化作用。在具有单 S 配位的磁黄铁矿晶体中, 磁黄铁矿  $Fe^{2+}$  只有 1 对  $\pi$  电子, 与黄药捕收剂的反馈  $\pi$  键作用弱, 并且没有空的  $d$  轨道, 不利于与黄药形成作用较强的内轨型配位, 造成黄药对磁黄铁矿的捕收作用弱于黄铁矿。对于含有四配位  $Fe^{2+}$  离子的含铁闪锌矿, 铁离子的  $\pi$  电子对为 1 对, 与黄药的反馈  $\pi$  键作用弱, 因而含铁闪锌矿的可浮性与黄铁矿不同。黄铜矿中铜的  $3d\pi$  电子对多于铁, 因而铜与黄药类捕收剂的共价配位作用更强, 使铜成为反应活性中心, 此外铁离子的自旋耦合效应增强了铜离子的活性。

**关键词** 配位场原理; 配体性质; 矿物晶体; 浮选药剂

## 引言

传统浮选机理研究中采用金属离子模型, 然而这一模型与浮选实际情况相差甚远, 因为该模型没有反映矿物晶体结构对浮选的影响。毫无疑问, 矿物的可浮性由晶体结构决定, 不同晶体结构的矿物表现出不同的可浮性, 所采用的浮选药剂也不同。如黄铁矿和磁黄铁矿, 首先他们的硫铁比不同, 其次他们的晶系不同, 黄铁矿属于立方晶系, 磁黄铁矿属单斜晶系或六方晶系, 黄铁矿可浮性要好于磁黄铁矿。另外, 单斜磁黄铁矿和六方磁黄铁矿之间也存在显著的差异, 虽然它们都是磁黄铁矿, 但是结晶结构不同, 矿物性质差异也较大: 单斜磁黄铁矿的磁性较强, 比磁化系数是六方磁黄铁矿的几十倍<sup>[1-3]</sup>; 单斜磁黄铁矿的无捕收剂可浮性好于六方磁黄铁矿, 但六方磁黄铁矿更容易被铜活化。又如黄铁矿和黄铜矿, 两者的铁配位数不一样, 前者的铁

为六配位, 具有顺磁性, 而后者的铁为四配位, 具有反铁磁性<sup>[4-5]</sup>; 在浮选实践中表现为黄铁矿比黄铜矿更容易被石灰抑制。另外, 同一种矿物, 化学组成发生变化也可使其可浮性发生变化, 如含镉、铜杂质的闪锌矿可浮性较高, 而含有锰、铁的闪锌矿可浮性较低。

综上所述, 在矿物晶体中金属离子的性质与其结构相关, 因此浮选药剂与金属离子的作用及矿物的晶体结构相关。如何将矿物晶体结构有机融入浮选理论体系, 把矿物晶体结构与可浮性联系起来, 这是浮选理论长期未能解决的难题。配位场理论是描述配合物中金属离子与配体作用的理论, 虽然配位场理论起源于化学, 但同样适用于描述基于固体物理的矿物晶体中金属离子与配体的作用<sup>[6]</sup>。

晶体场理论是配位作用的三大理论之一, 由物理学家 Hans Bethe 于 1929 年首先提出, 随后 1935 年 Van Vleck 对晶体场理论进行改进以适用于共价

收稿日期: 2025-02-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52374264); 广西科技发展专项资金项目(桂科 AD25069078)

作者简介: 陈建华(1971—), 男, 四川西昌人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为矿物分离、界面化学、半导体光催化、流体力学、电化学等领域。

作用。晶体场理论把配位场简化为静电场,认为中心离子处于配体构成的静电场中,中心离子与配体之间的作用类似于离子晶体中的离子键或离子-偶极子作用。但实际上中心金属原子或离子与配体之间极少纯静电作用,也会包含有轨道重叠的共价作用,即配体对中心原子或离子电子结构的影响也需要考虑,因而又对晶体场理论进行了改进,改进的晶体场理论称之为配位场理论,是晶体场理论的发展。本文从矿物晶体中金属离子所处的配位场结构(包括配体类别、配体数目、配体场等方面)出发,重点研究了它们对过渡金属离子 d 轨道特性的影响,探讨了矿物浮选行为差异的配位场原理。

## 1 晶体场理论

晶体场理论是关于过渡金属的配位理论,它是在静电场理论的基础上,结合量子力学和群论的观点,重点研究配体对中心离子 d 轨道的影响。晶体场理论把配位场简化为静电场,认为中心离子处于配体构成的静电场中,中心离子 d 轨道的对称性下降,导致 d 轨道发生分裂,电子在分裂的 d 轨道上重新排布,产生额外的能量,提高了配合物的稳定性。主要内容包括:(1)把配体看作点电荷,金属离子与配体之间的作用为纯静电作用,包括离子-离子静电作用以及离子-偶极子作用等;(2)配体产生的静电场使金属离子原来 5 个能级相同的 d 轨道分裂成不同能级的轨道;(3)金属离子电子在分裂的 d 轨道上重新排布,产生额外的能量,提高了配

合物的稳定性,该能量称为晶体场稳定化能。不同晶体场结构下 d 轨道能级分裂情况如图 1 所示。

配合物中,中心离子在周围配体非球形对称场作用下,简并的 d 轨道分裂为不同的能级。分裂后 d 轨道的最高能级与最低能级之间的能量差称为分裂能,用符号  $\Delta$  表示。分裂能的影响因素主要有配合物的几何构型、中心离子价态、d 轨道所在周期以及配体的性质等。但晶体场理论模型过于简单,把配体简化为点电荷或者偶极子,完全忽略了配体与中心离子间的电子云重叠作用,因此不能合理地解释强共价结合,特别是含  $\pi$  键配合物。

实际上,根据核磁共振和顺磁共振的研究结果,在配体的原子核周围存在一定量的中心离子电子密度。例如典型的离子型配合物  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,配体 F 周围仍然有 2%~5% 的铁离子电子密度;对于  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  配合物,  $\text{Ir}^{4+}$  离子的 d 电子云有 30% 是离域的。这些研究表明,配体与中心离子之间的作用或多或少都包含了部分共价键成分。共价作用结果导致轨道重叠增大,d 电子离域性增强,d 电子运动范围的扩大会使 d 电子间排斥减小。因此后来提出了改进的晶体场理论,即考虑轨道重叠和共价作用的晶体场理论,也称之为配位场理论,它更接近配位键的本质,同时又保留了晶体场简单直观的模型和计算方法,已经成为配位化学的重要组成部分,在解释配合物吸收光谱方面取得了成功。

在化学键理论中我们通常会讨论两种结构的键:即  $\sigma$  键和  $\pi$  键,这两种键对分子性质和结构具

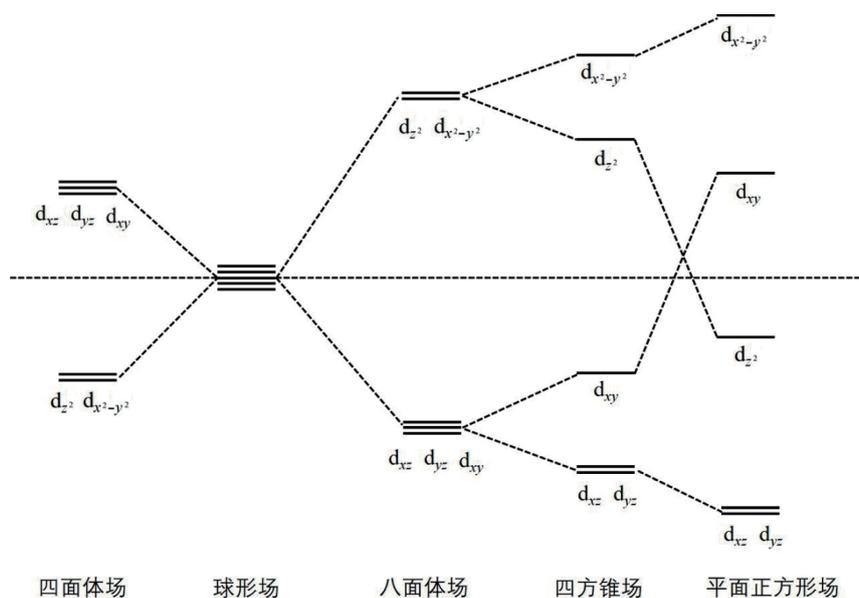


图1 不同晶体场结构下中心离子 d 轨道的能级分裂情况

Fig. 1 Energy level splitting situation of the d-orbitals of the central ion under different crystal field structures

有完全不同的影响,其中 $\sigma$ 键为头碰头的结构, $\pi$ 键为肩并肩结构。不同配位结构下金属离子d轨道分裂结构不同,与配体的空间关系也不同,从而导致d轨道与配体轨道之间“头碰头”“肩并肩”的关系发生变化。我们把形成 $\sigma$ 键的轨道称为 $\sigma$ 轨道,填充在 $\sigma$ 轨道上的电子称为 $\sigma$ 电子;同样我们把形成 $\pi$ 键的轨道称为 $\pi$ 轨道,填充在 $\pi$ 轨道上的电子称为 $\pi$ 电子。八面体场中 $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$ 轨道与配体轨道是“头碰头”关系,属于 $\sigma$ 轨道;而 $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 轨道与配体轨道是“肩并肩”关系,属于 $\pi$ 轨道。然而在四面体场下, $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$ 轨道与配体轨道是“肩并肩”关系,属于 $\pi$ 轨道。不同配位结构下的 $\sigma$ 和 $\pi$ 轨道如表1所示。

表1 不同配位结构下的 $\sigma$ 和 $\pi$ 轨道<sup>[7]</sup>Table 1 The  $\sigma$  and  $\pi$  orbitals under different coordination structures

配位数	结构	$\sigma$ 轨道	$\pi$ 轨道	备注
2	直线	$s, p_x$	$p_y, p_z, d_{xz}, d_{yz}$	沿x轴成键
3	平面等边三角形	$s, p_x, p_y, d_{xy}$	$p_z, d_{xz}, d_{yz}$	xy平面成键
4	平面正方形	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xz}, d_{yz}$	xy平面成键
	正四面体	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	
	三角双锥	$d_{z^2}$	$d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	
5	四方锥	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	
6	正八面体	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	
8	立方体	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	

从表1中结果可见,原子的s轨道之间只能形成 $\sigma$ 分子轨道,因为s轨道是球形对称,p轨道和d轨道则需要根据具体的结构来确定。浮选药剂的键合原子大多属于直线结构, $p_x$ 为 $\sigma$ 轨道, $p_z$ 、 $p_y$ 为 $\pi$ 轨道。对于矿物,更常见的是三配位、四配位、五配位和六配位结构,其中平面三角形结构可以看成是四面体矿物的表面,如闪锌矿、黄铜矿晶体为四面体结构,表面为平面三角形结构, $d_{xy}$ 为 $\sigma$ 轨道, $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 为 $\pi$ 轨道;三角双锥或四方锥可以看成八面体矿物的表面,如黄铁矿、毒砂、方铅矿等晶体为八面体结构,表面为四方锥结构, $d_{x^2-y^2}$ 、 $d_{z^2}$ 为 $\sigma$ 轨道, $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 为 $\pi$ 轨道。根据表1,我们就可以确定药剂和矿物的 $\sigma$ 轨道和 $\pi$ 轨道,进而讨论它们之间的电子和轨道相互作用。

根据浮选配位化学理论<sup>[8]</sup>,浮选药剂与矿物表面作用包括两部分:一是正向配位作用,即药剂分子提供电子对给矿物表面的金属离子空轨道;二是

反馈 $\pi$ 键作用,即矿物表面金属离子提供 $\pi$ 电子对给药剂的空 $\pi$ 轨道。浮选药剂与矿物之间的作用本质上是电子与轨道之间的相互作用。在正向配位作用中,药剂分子提供的电子对可以是 $\sigma$ 电子对也可以是 $\pi$ 电子对;但在反馈 $\pi$ 键作用中,金属离子提供的电子对只能是 $\pi$ 电子对,因为 $\sigma$ 电子局域性较强,没有足够的伸展性扩展到配体轨道,因此反馈 $\pi$ 键作用具有选择性,需要轨道匹配才能作用。矿物具有特定的晶体结构,这种配位结构必然影响金属离子的性质,特别是d轨道结构,从而影响药剂的作用,因此通过晶体场理论能够将矿物结构与浮选药剂作用的难易程度联系起来,进而揭示对矿物可浮性的调节。

## 2 配位结构对轨道性质的影响

### 2.1 配位原子对矿物可浮性的影响——以黄铁矿和赤铁矿为例

金属氧化矿和硫化矿是最重要的两类矿物,如赤铜矿、赤铁矿、磁铁矿、锡石、氧化铝等氧化矿物配体为氧原子,而铜、铁、铅、锌、镍等的硫化矿物配体为硫原子。配位原子的差异对晶体场中金属离子的d轨道产生重要影响,从而影响其可浮性。下面以黄铁矿和赤铁矿为例进行说明。

黄铁矿和赤铁矿都是含铁矿物,只是配位原子不同,其中黄铁矿化学式为 $FeS_2$ ,配体为 $[S_2]^{2-}$ ,铁为+2价,用黄药可以较好地浮选黄铁矿;赤铁矿的化学式为 $Fe_2O_3$ ,配体为 $O^{2-}$ ,铁为+3价,不能用黄药浮选。黄药对二者的浮选结果如图2所示<sup>[9]</sup>。

由图3可见,黄铁矿和赤铁矿晶体中的铁都是

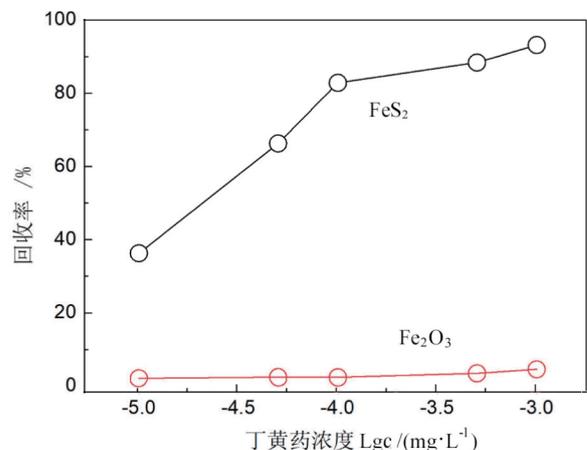


图2 丁基黄药浓度与赤铁矿和黄铁矿浮选回收率的关系<sup>[9]</sup>  
Fig. 2 Relationship between the concentration of butyl xanthate and the flotation recovery rate of hematite and pyrite

六配位结构,但是二者的配体性质有很大的区别。根据轨道分裂能和电子配对能的关系,配体可以分为强场配体和弱场配体。配体与中心金属离子作用后,金属离子的 d 轨道会产生分裂,不同的配体对轨道分裂能影响不同,其次强场配体使金属离子的 d 轨道分裂能大于弱场配体。强场配体对金属离子的 d 轨道电子排布影响更大,并且常呈低自旋排布,而弱场配体常使 d 轨道呈高自旋排布。赤铁矿的配体  $O^{2-}$  属于弱场配体,因而+3 价的铁为高自旋态,呈强磁性,而黄铁矿的配体  $[S_2]^{2-}$  属于强场配体,+2 价铁为低自旋态,呈顺磁性。

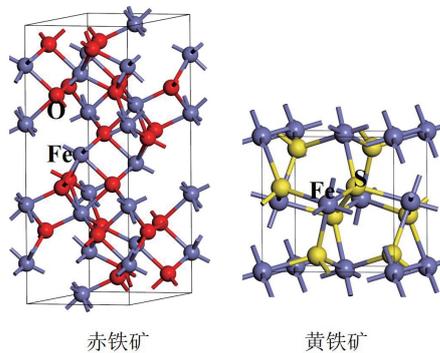


图3 赤铁矿和黄铁矿晶体结构  
Fig. 3 Crystal structure of hematite and pyrite

黄铁矿和赤铁矿晶体中的铁离子 d 轨道和电子排布如图 4 所示。从图可见黄铁矿中的铁离子和赤铁矿中的铁离子不仅仅是二价和三价铁的区别,它们的 d 电子排布完全不同。在晶体场的作用下,黄铁矿和赤铁矿 d 轨道都分裂成  $t_{2g}$  和  $e_g$ ,但是由于黄铁矿是强场配位,因此黄铁矿中的铁为低自旋态,6 个 d 电子成对排列在  $t_{2g}$  上,而赤铁矿晶体中铁的 5 个 d 电子呈单电子排布在 5 个 d 轨道上。

从黄铁矿和赤铁矿的 d 轨道结构和电子排布来看,黄铁矿的  $\sigma$  轨道  $e_g$  为空轨道,可以接受配体的电子对,形成内轨配位,同时  $\pi$  轨道  $t_{2g}$  上有 3 对

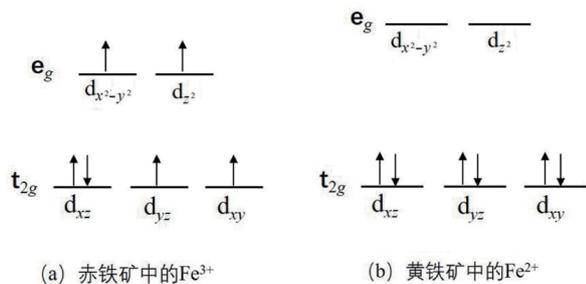


图4 赤铁矿晶体中  $Fe^{3+}$  和黄铁矿晶体中  $Fe^{2+}$  的 d 电子结构  
Fig. 4 D-electron structures of  $Fe^{3+}$  in hematite crystal and  $Fe^{2+}$  in pyrite crystal

$\pi$  电子对能够和配体硫原子的空  $\pi$  轨道形成反馈  $\pi$  键,因而具有很强的配位能力。对于赤铁矿,d 轨道上没有空轨道,不能形成内轨配位,同时  $\pi$  轨道  $t_{2g}$  上也没有电子对,不能给配体提供  $\pi$  电子对给氧原子形成反馈  $\pi$  键,因而配位作用很弱。

根据黄铁矿和赤铁矿晶体中铁的 d 电子排布,可以预测赤铁矿和黄铁矿的铁离子具有完全不同的性质,即赤铁矿以外轨和  $\sigma$  键作用为主,黄铁矿以内轨和反馈  $\pi$  键为主。先来看捕收剂工艺黄药分子的轨道能级和组成,形状如图 5 所示。由图可见,电子最高占据轨道 HOMO 主要在双键硫原子上,黄药可以提供孤对电子;黄药分子的最低空轨道 LUMO 主要在双键硫、单键硫上,为  $\pi$  轨道,即黄药分子具有空  $\pi$  轨道。

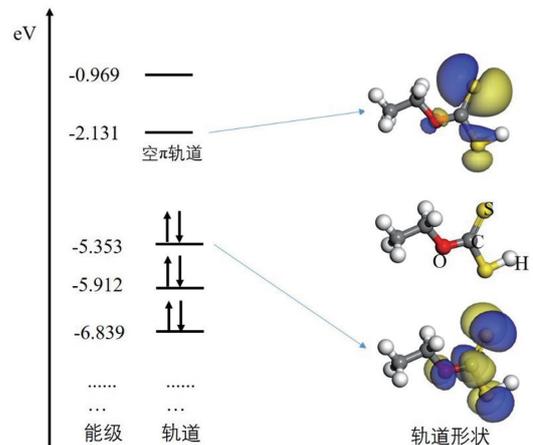


图5 乙基黄药分子轨道能级及轨道形状  
Fig. 5 Molecular orbital energy levels and orbital shapes of ethyl xanthate

根据浮选药剂与矿物作用的配位场模型,赤铁矿没有  $\pi$  电子对,不能与黄药的空  $\pi$  轨道形成反馈  $\pi$  键作用,黄铁矿则可以提供 3 对  $\pi$  电子,能够与黄药形成较强的反馈  $\pi$  键作用,因而黄铁矿与黄药的作用较强。此外,黄药是弱碱,给电子能力较弱,赤铁矿 3d 轨道上没有空轨道,无法进行内轨配位作用,由此可以判断黄药不能与赤铁矿作用,对赤铁矿的捕收极弱。

根据赤铁矿晶体中  $Fe^{3+}$  的 d 电子排布,结合配位场模型分析可以得到以下结论:含巯基和双键硫的强场配体捕收剂都不能浮选赤铁矿,即硫化矿捕收剂不能浮选赤铁矿。这与王福良等人的研究结果一致:采用巯基类捕收剂,如黄药、黑药、乙硫氮等,不管捕收剂的浓度多高,在任何 pH 值下都不能浮选赤铁矿,而这些捕收剂都可以浮选黄铁矿<sup>[10]</sup>。实际上对于赤铁矿这类氧化矿,与捕收剂(如含氧酸

等)之间主要靠静电作用,当然如果金属离子 d 轨道中有成对电子,也可能与硫化矿捕收剂发生一定的相互作用从而具有一定可浮性,这部分内容在我们之前的研究中已经详述<sup>[11]</sup>。

## 2.2 具有姜泰勒效应的 d 轨道——以 Cu<sup>+</sup>和 Cu<sup>2+</sup>离子为例

1937年姜(Jahn)和泰勒(Teller)提出一个定理:d电子云分布不对称的非线性分子体系中,如果基态时有几个简并状态,则分子的几何构型必然会发生某种畸变以降低简并度而稳定于其中某一状态。这对过渡金属离子的空间结构具有重要影响,简并态的d电子分裂后就会使金属离子的几何结构畸变。如d电子结构为 $t_{2g}^0 e_g^0 (d^0)$ 、 $t_{2g}^3 e_g^0 (d^3)$ 、 $t_{2g}^5 e_g^0 (d^5)$ 、 $t_{2g}^6 e_g^0 (d^6)$ 、 $t_{2g}^6 e_g^2 (d^8)$ 、 $t_{2g}^6 e_g^4 (d^{10})$ 的八面体化合物为正八面体,而 $d^4$ 、 $d^7$ 、 $d^9$ 结构的八面体会产生姜泰勒畸变;同样地, $d^3$ 、 $d^4$ 、 $d^8$ 、 $d^9$ 的四面体也会产生姜泰勒畸变。下面以具有 $d^9$ 和 $d^{10}$ 结构的Cu<sup>+</sup>和Cu<sup>2+</sup>离子的氧化铜和硫化铜为例进行阐述。

最常见的硫化铜矿物如黄铜矿(CuFeS<sub>2</sub>),以及氧化铜矿物如黑铜矿(CuO)晶体结构如图6所示。黄铜矿中的铜离子为四配位结构,呈+1价态,即具有 $d^{10}$ 构型的正四面体。由于d轨道填满电子,不参与轨道杂化,因而由s、p轨道杂化形成了4条sp<sup>3</sup>杂化轨道后与4个硫形成Cu-S键。氧化铜矿中的铜离子呈+2价态,Cu-O看似是平面四边形结构,平面四边形的铜离子杂化轨道应该为dsp<sup>2</sup>,但d轨道呈 $d^9$ 电子态,没有空的d轨道参与杂化,所以排除dsp<sup>2</sup>杂化类型。仔细观察晶体结构可以发现,在几近垂直这个平面四边形的方向上还有两个距离铜离子稍远的O原子,所以实际上氧化铜中的铜是松散的六配位结构,形成的是拉伸八面体结构,即姜泰勒畸变的结构。

$d^9$ 的构型应该为 $t_{2g}^6 e_g^3$ ,此时 $e_g$ 轨道中的电子结构对是否为拉伸还是压缩八面体至关重要。对于氧化铜, $e_g$ 轨道的结构应该为 $(d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^2$ ,即1个电

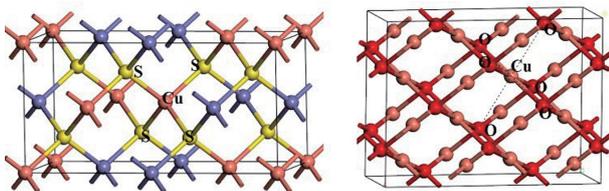


图6 黄铜矿(左)和氧化铜矿晶体结构(右)  
Fig. 6 Chalcopyrite crystal structure (left) and copper oxide mineral crystal structure (right)

子占据在 $d_{x^2-y^2}$ 上,2个电子占据在 $d_{z^2}$ 上, $z$ 方向上的电子密度更大,受到的排斥作用更强,所以在 $z$ 轴上被拉伸,形成拉伸八面体。

根据以上结果可知,黄铜矿和氧化铜矿中的铜离子有以下特点:(1)黄铜矿的铜处于正四面体场中,Cu<sup>+</sup>离子d轨道有5对 $\pi$ 电子,而氧化铜矿中的铜处于拉伸八面体场中,Cu<sup>2+</sup>离子只有3对 $\pi$ 电子,因此黄铜矿的共价性强于氧化铜矿。对于黄铜矿,捕收剂靠共价作用吸附,因而含有较高极化率的硫原子的捕收剂可以产生有效捕收作用;而对于氧化铜矿,捕收剂靠电价作用产生吸附和捕收,此时含O或N这类极化率较低的捕收剂可以产生有效捕收作用。(2)黄铜矿中Cu<sup>+</sup>虽然为 $d^{10}$ 充满态,但也具有较大的活性(活性来源在下文解释),可以与捕收剂的空 $\pi$ 轨道作用,形成反馈 $\pi$ 键,因此含有空 $\pi$ 轨道的黄药、硫氨酯、羰基硫氨酯等都可以较好地浮选黄铜矿。氧化铜矿中的Cu<sup>2+</sup>为 $d^9$ 态,也有3对 $\pi$ 电子,轨道未填满,活性也较大,因此也能与含硫的捕收剂形成反馈 $\pi$ 键,但是由于姜泰勒效应产生的排斥作用,导致捕收剂的作用较弱。这与Rao等人采用长碳链辛基黄药浮选氧化铜(CuO)时,在较高的用量下氧化铜的回收率也能达到80%的结果相符<sup>[12]</sup>。

## 2.3 $d^{10}$ 轨道的活性——以 $d^{10}$ 离子对闪锌矿的活化为例

众所周知,闪锌矿浮选需要活化,活化剂的研究是闪锌矿浮选的重要内容。以硫酸铜作为活化剂,闪锌矿浮选回收率可以从11%提高到90%。铜离子活化闪锌矿虽然已经有许多研究,然而仍然有一个问题难以解释。研究已经确定铜离子在闪锌矿表面为一价态,我们知道一价铜的价电子为 $3d^{10}4s^14p^0$ ,这与Zn<sup>2+</sup>的价电子层是完全一样的,那么同样为 $3d^{10}$ 结构,为何一价铜离子反应活性很强,而二价锌离子则为惰性?同样情况下,其他金属离子的 $d^{10}$ 轨道是否也有活性?如价电子同为 $4d^{10}$ 的一价银和二价镉, $5d^{10}$ 的一价金和二价汞。

浮选实验结果发现银、镉、金和汞等 $d^{10}$ 结构的金属离子都能够活化闪锌矿,但这些具有 $d^{10}$ 结构的离子活性是不一样的,如何解释这些 $d^{10}$ 轨道的反应活性就至关重要。我们计算了这些金属离子在闪锌矿晶体中存在时的 $d^{10}$ 轨道的态密度,如图7所示。从图可见,铜、金、银的d轨道态密度都具有较强的离域性并且处于浅能级处,表明这些 $d^{10}$ 轨道具

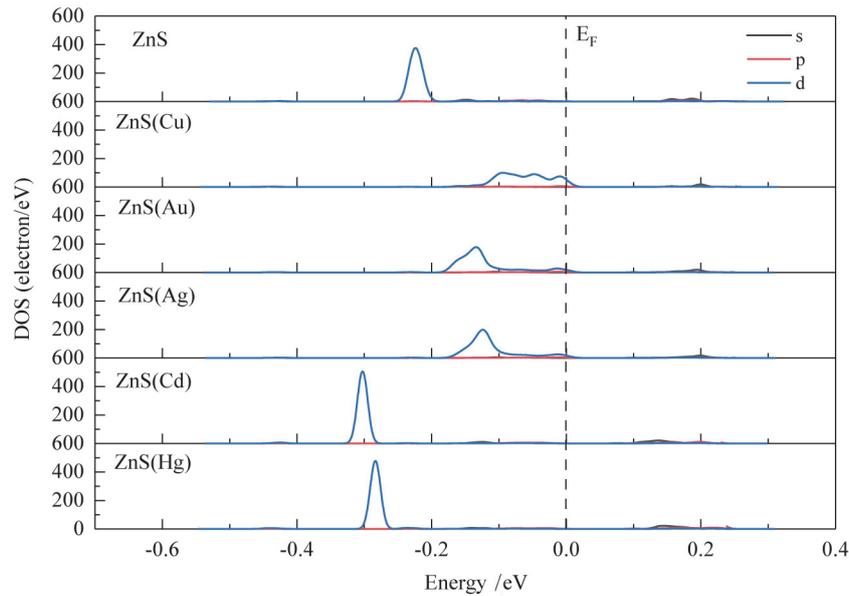


图7 闪锌矿晶体中具有  $d^{10}$  结构的金属离子的 d 轨道态密度  
Fig. 7 d-orbital density of states of metal ions with a  $d^{10}$  configuration in sphalerite crystal

有较强的反应活性,在四面体场中它们的 5 对  $\pi$  电子可以与捕收剂的空  $\pi$  轨道作用形成反馈  $\pi$  键,因而容易参与捕收剂的成键作用,对闪锌矿具有较好的活化作用。而镉和汞的 d 轨道仍然与锌的 3d 轨道一样,处于深能级,且局域性很强,说明这些金属离子的 d 轨道具有惰性,反应活性较弱。但是这与镉和汞对闪锌矿具有活化浮选效果的结果不一致,下面从极化率角度来进行解释。

锌离子极化率非常小,只有  $0.288 \text{ \AA}^3$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ),而镉离子和汞离子则非常大,分别达到  $1.09 \text{ \AA}^3$  和  $1.24 \text{ \AA}^3$ 。极化率大的离子具有较大的诱导偶极矩,能产生较大的诱导力,从而增强了离子和捕收剂分子的共价作用。极化率对不同离子活化闪锌矿存在差异的原因在文献<sup>[13]</sup>中有详细数据及解释,在此不再赘述。

### 3 配体结构对硫铁矿可浮性的影响

黄铁矿和磁黄铁矿是常见的两种硫铁矿,在浮选实践中发现,用黄药捕收时可浮性顺序为:黄铁矿>磁黄铁矿。这两种硫铁矿都由铁元素和硫元素组成,但晶体结构不同。

首先,黄铁矿与磁黄铁矿最大的差异包含两方面:(1)化学组成不同。黄铁矿的化学式为  $\text{FeS}_2$ ,而磁黄铁矿的化学式为  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ,铁硫比偏离 1。(2)配体结构不同。黄铁矿晶体中的 S 以  $\text{S}_2$  结构出现,也即 S-S 成键,而磁黄铁矿晶体中的 S 为单硫结构,所以前者的配体为  $\text{S}_2$ ,而后者的配体为 S。

黄铁矿与磁黄铁矿的重要区别在于硫铁比,前者硫铁比高 ( $\text{FeS}_2$ ),后者硫铁比低 ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), $x$  值一般小于 0.125。黄铁矿是顺磁性矿物,没有磁性。4C 型单斜磁黄铁矿是最重要的一类磁黄铁矿,化学组成为  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ,与之对应的是对称性更高且铁含量更高的 5C、6C 和 11C 型磁黄铁矿,虽然已经证实为斜方晶系,但仍然习惯称为六方磁黄铁矿<sup>[14-16]</sup>。在磁性方面,单斜系磁性远远强于六方系,比磁化系数可相差几十倍。下面重点比较磁黄铁矿和黄铁矿的配位场差异。

先来看一下两种矿物晶体和离子的配位结构差异。如图 8 所示,黄铁矿属于等轴晶系,6 个 Fe-S 键长是相等的,即铁离子为正八面体结构;而单斜磁黄铁矿中 Fe-S 键长短不一,即属于不规则八面体结构。黄铁矿中铁离子的正八面体结构,由 6 个  $\text{S}_2^{2-}$  阴离子配位,即 S-S 成键;而磁黄铁矿中铁离子的不规则八面体结构,由 6 个  $\text{S}^{2-}$  阴离子配位,即单硫配位,S 与 S 之间不成键。除了配体结构差

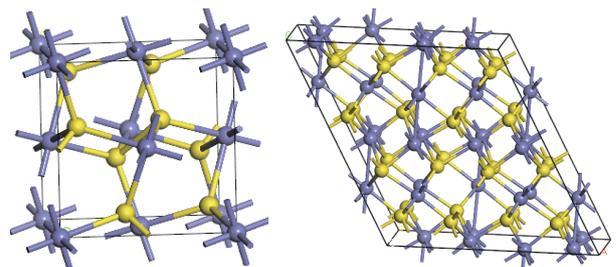


图8 黄铁矿(左)和单斜磁黄铁矿(右)的晶体结构  
Fig. 8 Crystal structures of pyrite (left) and pyrrhotite (right)

异, 还有配体场的强弱不一样。黄铁矿中,  $\text{Fe}^{2+}$  是低自旋态, 为顺磁性结构, 因此黄铁矿属于强场配体, 而磁黄铁矿的  $\text{Fe}^{2+}$  为高自旋态, 磁性较强, 属于弱场配体。

另外从它们的铁硫键长也可以判断出配体的强弱, 黄铁矿中  $\text{Fe-S}$  键长较小, 约为 2.25 Å 左右, 说明铁硫之间形成的反馈  $\pi$  键作用较强, 成键作用强, 配体场为强场; 而磁黄铁矿中  $\text{Fe-S}$  键长较大, 范围在 2.34~2.61 Å 之间, 成键作用弱, 说明铁硫之间的反馈  $\pi$  键作用较弱, 配体场为弱场。二价铁离子的 d 电子在黄铁矿和单斜磁黄铁矿晶体场中的排布如图 9 所示。

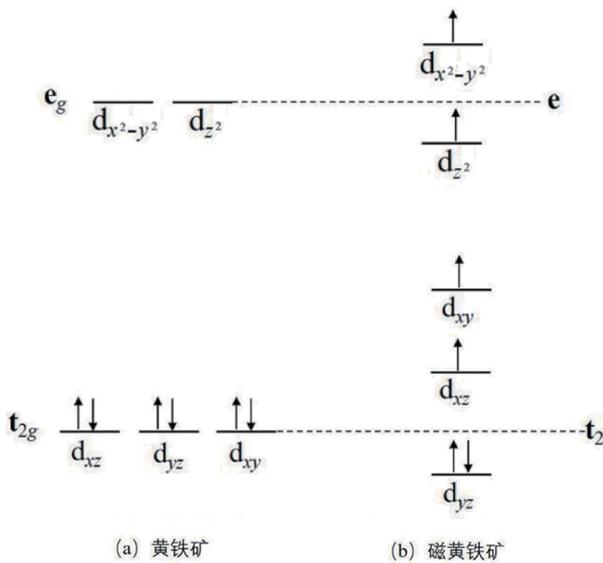


图 9 黄铁矿和磁黄铁矿晶体中  $\text{Fe}^{2+}$  的 d 电子结构  
Fig. 9 D-electron structures of  $\text{Fe}^{2+}$  in pyrite (left) and pyrrhotite (right) crystals

从图 9 可见, 黄铁矿晶体中  $\text{Fe}^{2+}$  的 d 电子在  $t_{2g}$  轨道上有 3 对  $\pi$  电子, 而磁黄铁矿的 3 个 t 轨道是非简并态。根据配位场作用的反馈  $\pi$  键作用模型, 黄铁矿有 3 对  $\pi$  电子可以与黄药形成反馈  $\pi$  键。磁黄铁矿的 d 电子分布完全不同于黄铁矿, 是高自旋排布, 只有 1 对  $\pi$  电子分布在 t 最低轨道  $d_{yz}$  上。因此磁黄铁矿提供  $\pi$  电子能力最弱, 与黄药的反馈  $\pi$  键的作用明显弱于黄铁矿。另外, 黄铁矿  $e_g$  上有 2 个空轨道, 能够与黄药的孤对电子作用, 形成内轨型配位; 而磁黄铁矿 2 个 e 轨道各占 1 个单电子, 没有空轨道, 不能与黄药进行内轨型配位, 只能形成外轨型配位, 并且 e 轨道上的电子与配体电子之间会产生较强的排斥作用, 这两项共同作用将减弱黄药对磁黄铁矿的捕收。因此磁黄铁矿与黄药的  $\sigma$  键作用和反馈  $\pi$  键都弱于黄铁矿, 可浮性弱于黄铁矿。

#### 4 配位数对矿物可浮性的影响

闪锌矿经常含有铁杂质, 当铁含量高于 7% 的时候称之为铁闪锌矿。闪锌矿中部分锌原子被铁原子替换, 而后闪锌矿表面铁含量增多, 假定闪锌矿表面锌都变成铁, 那么闪锌矿表面就变成硫化铁或者黄铁矿, 而硫化铁和黄铁矿应该容易与黄药作用, 具有较好的可浮性。然而实验结果和工业生产发现, 铁含量越高, 闪锌矿可浮性越差, 当铁含量超过 15% 以后, 闪锌矿基本不浮选。这是因为闪锌矿的晶体结构与黄铁矿不同。

如图 10 所示, 黄铁矿晶体中的  $\text{Fe}^{2+}$  为六配位结构, 形成八面体场, 而闪锌矿中的锌离子被铁离子取代后,  $\text{Fe}^{2+}$  为四配位结构, 形成四面体场, 不同配体场中的金属离子 d 轨道电子构型不同。如前所述, 黄铁矿晶体的铁离子为八面体强场结构, 属低自旋构型, 铁离子的自旋磁矩为 0  $\mu\text{B}$ 。而含铁闪锌矿中铁离子为高自旋构型, 自旋磁矩为 3.1  $\mu\text{B}$ <sup>[17]</sup>, 说明单电子数至少在 3 个以上, 因此铁离子在闪锌矿晶体中为四面体弱场结构, 它的 d 电子结构如图 10 所示。

黄铁矿晶体中的 3 个  $t_{2g}$  轨道为  $\pi$  轨道,  $e_g$  轨道为  $\sigma$  轨道, 而闪锌矿晶体中的 5 个 d 轨道都具有  $\pi$  轨道特征。根据黄铁矿晶体和闪锌矿晶体中  $\text{Fe}^{2+}$  的 d 轨道电子结构和配位场原理, 我们可以清楚发现它们与捕收剂作用的差异。首先闪锌矿中的二价铁离子没有空的 d 轨道, 不能接收来自于黄药中硫原子上的孤对电子, 因此无法与黄药的电子对形成正向配位作用; 而黄铁矿的二价铁离子有两个空轨道, 能够接受黄药的电子对, 从而形正向成配位作用。另一方面, 闪锌矿中的铁只有 1 对  $\pi$  电子, 与黄药的空  $\pi$  轨道形成的反馈  $\pi$  键作用较弱, 而黄铁矿中的铁有 3 对  $\pi$  电子, 与黄药的空  $\pi$  轨道形成的反馈  $\pi$  键非常强。因此, 不管是正向配位, 还是反馈  $\pi$  键的配位作用, 黄药与黄铁矿中铁的作用都远大于闪锌矿中的铁。需要注意的是, 如前所述, 闪锌矿中的锌为  $d^{10}$  结构, 虽然有 5 对 d 电子, 但是由于处于深部能级且局域性较强, 电子活性较低, 不能形成反馈  $\pi$  键, 因而在黄药与闪锌矿作用时, 主要靠外轨中的 sp 电子参与反应, 作用较弱, 即黄药对闪锌矿的捕收作用不强。

此外, 发现高铁闪锌矿中还含有六配位的铁, 形成铁团簇, 类似磁黄铁矿中的铁, 具有高自旋构型, 此时的配体场为弱场。假如是正八面体结构,

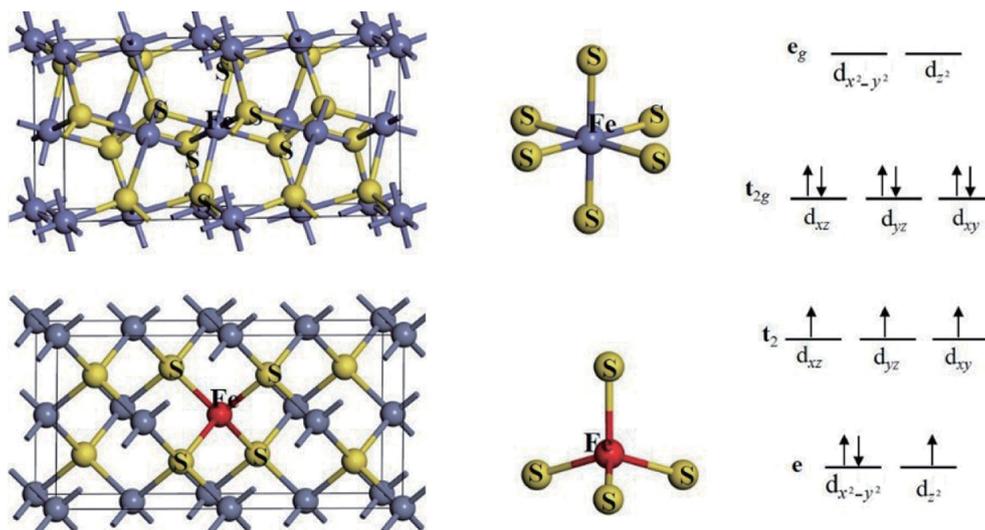


图10 黄铁矿(上)与铁闪锌矿(下)晶体中 Fe<sup>2+</sup> 的配位及 d 电子结构差异  
 Fig. 10 Differences in the coordination and d-electron structure of Fe<sup>2+</sup> in pyrite (top) and arsenopyrite (bottom) crystals

则其 d 电子结构如图 11 所示。根据配位场原理, 铁离子只有 1 对 π 电子, 与黄药形成的反馈 π 键比较弱; 没有空的 d 轨道, 不能接收来自于黄药的电子对, 因此无法与黄药的电子对形成正向配位作用。因此, 形成铁团簇也是不利于其浮选的, 可浮性也不如黄铁矿。

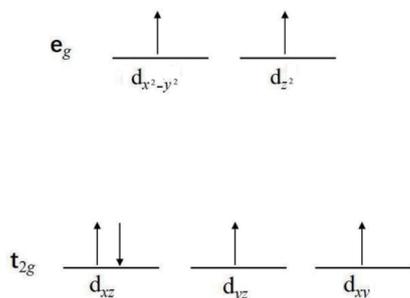


图11 八面体弱场中 Fe<sup>2+</sup> 的 d 电子结构  
 Fig. 11 D-electron structure of Fe<sup>2+</sup> in an octahedral weak field

### 5 黄铜矿配位结构与可浮性的关系

黄铜矿(CuFeS<sub>2</sub>)是自然界最常见的含铜矿物, 以四方晶系居多<sup>[18]</sup>, Cu、Fe 都是四配位结构, Cu 和 Fe 分别与 4 个 S 配位, 属于非常规整的正四面体构型。它含有两个金属核中心, 即铜和铁, 这两种金属都是典型的 3d 过渡态金属, d 电子结构对其性质具有重要的影响。

首先来看一下铜和铁的价态问题。一般认为黄铜矿的价态组成为 Cu<sup>+</sup>Fe<sup>3+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup>; 但是最近也有人对此提出质疑, 认为黄铜矿价态组成应该为 Cu<sup>2+</sup>Fe<sup>2+</sup>S<sub>2</sub><sup>2-</sup><sup>[19]</sup>; 也有研究者认为, 在共价或金属/半金属材料中, 比如金属硫化矿中, 很有可能铜的 d 电

子数不是整数, 因而不能简单地认为铜的化合价为单价还是二价, 但他们也证实了高自旋的 Fe<sup>3+</sup> 价态的存在并且认为铜为单价<sup>[20-21]</sup>。本研究团队倾向于认为铁为+3 价态, 可能一些检测手段的精度不足造成了+2 价态的结果, 基于第一性原理计算发现铁的自旋磁矩为 3.5 μB 左右<sup>[22]</sup>, 即单电子数大于 3, 这说明铁属于高自旋构型, 即处于弱场配体中, 此时电子的成对能大于分裂能, 即电子不容易成对, 优先分占 5 个 d 轨道。由于电子成对能比较大, 不容易配对, 则 d 轨道很容易失去一个电子形成 d<sup>5</sup> 构型, 从而生成更稳定的+3 价态。铜和铁的电子结构如图 12 所示。

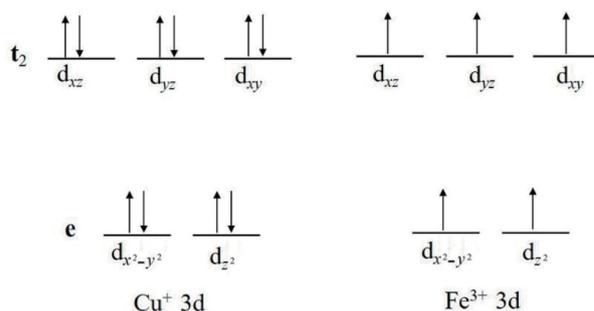


图12 四面体弱场中 Cu<sup>+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>离子的 d 电子结构  
 Fig. 12 D-electron structures of Cu<sup>+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in a tetrahedral weak field

如前所述, 黄铜矿拥有铁和铜两个核中心, 那么它的反应活性中心处于铜位还是铁位值得探讨。许多研究者认为三价铁比一价铜化学反应活性更强, 态密度图上也显示三价铁 3d 轨道比一价铜更加离域(图 13), 活性更强, 但是这会导致一个问题, 即如果黄铜矿表面活性原子是铁原子的话, 就会使

铜矿物和铁矿物无法分离,事实上许多捕收剂对铜矿物表现出很好的选择性,而不与铁矿物作用。从图 12 可以看出,在四面体场弱场下,三价铁 d 电子为高自旋排布,π 电子对数为 0,而一价铜则有 5 对 π 电子。如果我们把 d 轨道上的 π 电子对看作金属离子的共价性,很明显三价铁离子共价性非常弱,而铜离子共价性较强。从软硬酸碱理论的角度来说,黄铜矿表面三价铁属于硬酸,离子性强,而一价铜属于软酸,共价性强。

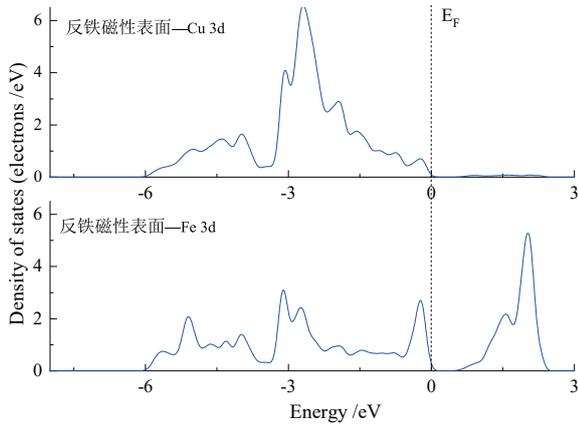


图 13 铜和铁的 3d 态密度  
Fig. 13 3d state density of copper and iron

H<sub>2</sub>O 属于硬碱, Z-200 属于软碱, 下面来看一下两种不同性质的碱与黄铜矿表面铜位和铁位的作用。水分子在铁位上的吸附能达到 -52.8 kJ/mol, 而在铜位的吸附能为 -31.9 kJ/mol, 表明水分子与铁位的作用强于铜位, 铁位是水分子的吸附活性位点; 对于 Z-200 结果则完全反过来, 它在铜位的吸附能为 -111.8 kJ/mol, 在铁位的吸附能为 -80.8 kJ/mol, 说明铜位是 Z-200 的吸附活性位点。所以硬碱 H<sub>2</sub>O 与三价铁离子(硬酸)作用强于与一价铜离子(软酸)作用, 而软碱 Z-200 与一价铜离子(软酸)作用强于与三价铁离子(硬酸)作用。

值得注意的是, 我们通过第一性原理计算, 发现铁的自旋耦合能够改变黄铜矿的性质和表面吸附活性。先对晶体中铁原子进行磁性设置, 包括铁磁性和反铁磁性, 铁磁性即晶体中所有铁的自旋方向相同, 反铁磁性即晶体中自旋向上和自旋向下的铁原子数量相等, 如图 14 所示。当表面铁为铁磁性时, Fe1 和 Fe2 的自旋方向相同, 都是自旋向上, 磁矩都是 +3.60 μB; 当铁为反铁磁性时, Fe1 和 Fe2 的自旋方向相反, 磁矩一个为 -3.39 μB, 另一个为 +3.39 μB。这时候 Fe1 和 Fe2 产生自旋耦合作用,

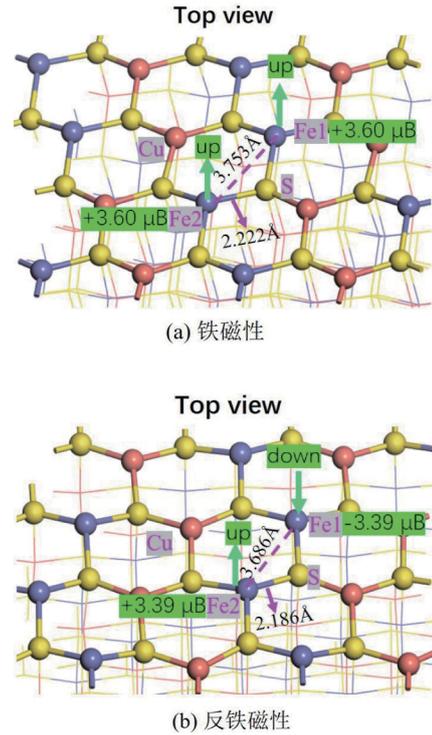


图 14 铁磁性和反铁磁性对黄铜矿表面铁原子结构的影响  
Fig. 14 Influence of ferromagnetism and antiferromagnetism on the iron atom structure on the surface of chalcopyrite

导致 Fe-S 键长缩短, 从无自旋耦合作用的 2.222 Å 缩短到有自旋耦合的 2.186 Å, Fe1-Fe2 的距离也从无自旋耦合的 3.753 Å 缩短到有自旋耦合的 3.686 Å。

从图 15 可以看到, 反铁磁性表面 Cu 3d 在费米能级附近的电子态密度比铁磁性表面更大, 说明反铁磁性表面铜电子反应活性更强, 这意味着含硫捕收剂如硫氨酯在反铁磁性表面的作用更强。为了证实这一猜测, 计算了 Z-200 在反铁磁性和铁磁性表面铜位的吸附能, 发现吸附能分别为 -111.8 kJ/mol

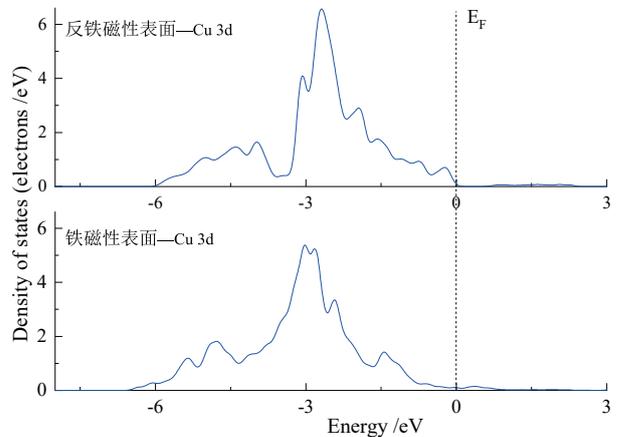


图 15 铁磁性和反铁磁性对黄铜矿表面 Cu 3d 态密度的影响  
Fig. 15 Effects of ferromagnetism and antiferromagnetism on the Cu 3d state density of pyrrhotite surface

和-95.8 kJ/mol, 吸附能差异为 16 kJ/mol, 证明反铁磁性表面铁-铁之间的自旋耦合作用增强了铜的活性和捕收剂的吸附作用。

## 6 结论

浮选药剂与矿物的作用是浮选理论研究的核心, 配位场理论考虑了相邻配位原子的性质和配位结构, 是研究矿物晶体结构和浮选行为的桥梁。本文采用配位场理论讨论了矿物晶体结构与其可浮性的关系, 为浮选药剂分子靶向设计提供了理论依据。

(1)研究了配位结构对 d 轨道性质的影响。以具有  $d^5$  和  $d^6$  结构的赤铁矿和黄铁矿作为例子, 表明配体不同, 形成的配位场可分为弱场和强场, 导致铁离子的 d 电子结构不同, 从而造成了黄药捕收体系下赤铁矿和黄铁矿完全不同的浮选行为。赤铁矿中具有  $d^5$  构型的  $Fe^{3+}$  处于弱场中, 没有  $\pi$  电子对, 无法与黄药形成反馈  $\pi$  键, 而黄铁矿中具有  $d^6$  构型的  $Fe^{2+}$  处于强场中, 有 3 对  $\pi$  电子, 可以与黄药形成反馈  $\pi$  键, 使得黄药具有较强的捕收作用。以 +1 和 +2 价态的铜离子为例, 解释了姜泰勒效应下黄药对氧化铜和硫化铜矿物的捕收差异, 即 d 电子排斥效应不利于氧化铜矿中的  $Cu^{2+}$  离子与黄药类捕收剂的作用。以具有  $d^{10}$  结构的锌离子为例, 分析了闪锌矿的活化问题。结果表明, d 轨道活性较大的金属离子如铜、金、银都可以活化闪锌矿。

(2)以具有双硫  $S_2$  配位和单 S 配位的黄铁矿和磁黄铁矿为例, 阐述了配体结构对硫铁矿可浮性的影响。结果表明, 同样是六配位结构的铁离子, 黄铁矿的  $Fe^{2+}$  是低自旋态, 属于强场配体, d  $t_{2g}$  轨道有 3 对  $\pi$  电子, 可以与黄药形成强反馈  $\pi$  键; 而磁黄铁矿的  $Fe^{2+}$  为高自旋态, 属于弱场配体, d  $t_2$  轨道只有 1 对  $\pi$  电子, 与黄药捕收剂的反馈  $\pi$  键作用弱。另外, 磁黄铁矿两个 e 轨道各占 1 个单电子, 与配体电子之间会产生较强的排斥作用。因此磁黄铁矿与黄药的  $\sigma$  键作用和反馈  $\pi$  键都弱于黄铁矿, 可浮性弱于黄铁矿。

(3)以含有四配位和六配位的  $Fe^{2+}$  离子的黄铁矿和含铁闪锌矿为例, 说明了配位数对矿物可浮性的影响。闪锌矿中的二价铁离子没有空的 d 轨道, 不能接收来自于黄药中硫原子上的孤对电子, 因此无法与黄药的电子对形成正向配位作用; 而黄铁矿的二价铁离子有 2 个空轨道, 能够接受黄药的电子

对, 从而形成正向配位作用。另一方面, 闪锌矿中的铁只有 1 对  $\pi$  电子, 与黄药的空  $\pi$  轨道形成的反馈  $\pi$  键作用较弱, 而黄铁矿中的铁有 3 对  $\pi$  电子, 与黄药的空  $\pi$  轨道形成的反馈  $\pi$  键非常强。因此, 黄药与黄铁矿中铁的作用都远大于闪锌矿中的铁。需要注意的是, 闪锌矿中的锌为  $d^{10}$  结构, 虽然有 5 对 d 电子, 但是由于处于深部能级且局域性较强, 电子活性较低, 不能形成反馈  $\pi$  键, 因而在黄药与闪锌矿作用时, 主要靠外轨中的 sp 电子参与反应, 作用较弱。此外, 闪锌矿在高铁含量时形成铁团簇也不利于其浮选。

(4)黄铜矿具有铜和铁多活性位点, 其中三价铁离子属于硬酸, 离子极性较强, 而一价铜离子属于软酸, 离子极性较弱, 因而三价铁容易与极性强的水分子和氢氧根发生静电作用形成离子性强的键, 而一价铜离子易与非极性的酯类捕收剂发生共价作用形成共价性强的键。这造成了表面铜位是硫氨酯捕收剂的吸附活性位点。此外, 黄铜矿晶体中铁离子之间会产生自旋耦合效应, 使得铜离子的电子反应活性增加, 从而促进了铜离子与捕收剂的作用。

## 参考文献:

- [1] 梁学谦. 单斜磁黄铁矿与六方磁黄铁矿的分离[J]. 地质与勘探, 1984(7): 25-26.  
LIANG X Q. Separation of monoclinic pyrrhotite from hexagonal pyrrhotite[J]. Geology and Exploration, 1984(7): 25-26.
- [2] HORNG C S, ROBERTS A P. The low-temperature besnus magnetic transition: Signals due to monoclinic and hexagonal pyrrhotite[J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2018, 19(9): 3364-3375.
- [3] CLARK D A. Hysteresis properties of sized dispersed monoclinic pyrrhotite grains[J]. *Geophysical Research Letters*, 2013, 11(3): 173-176.
- [4] CONEJEROS S, ALEMANY P, LLUNELL M. Electronic structure and magnetic properties of  $CuFeS_2$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(10): 4840-4849.
- [5] RAIS A, GISMELSEED A M, ALRAWAS A D. Magnetic properties of natural chalcopyrite at low temperature[J]. *Materials Letters*, 2000, 46(6): 349-353.
- [6] 陈建华. 浮选配位化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 2021.  
CHEN J H. Coordination chemistry of flotation[M]. Beijing: Science Press, 2021.
- [7] CHEN J H. Coordination principle of minerals flotation [M]. Beijing: Science Press, 2022.
- [8] CHEN J H. The interaction of flotation reagents with metal

- ions in mineral surfaces: A perspective from coordination chemistry[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 171: 107067.
- [9] 陈建华, 朱阳戈. 浮选体系矿物表面金属离子的半约束性质研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2021, 50(6): 1181-1188.
- CHEN J H, ZHU Y G. Study of semi-constrained properties of metal ions on mineral surface of flotation system[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2021, 50(6): 1181-1188.
- [10] 王福良. 铜铅锌铁主要硫化氧化矿物浮选的基础理论研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- WANG F L. Fundamental research of flotation on sulphides/carbonates/oxides of Cu, Pb, Zn and Fe[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [11] 陈建华, 李玉琼. 浮选药剂分子设计的配位化学原理[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2025(2): 33-48.
- CHEN J H, LI Y Q. Coordination chemistry principle of flotation reagent molecular design[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2025(2): 33-48.
- [12] RAO S R, FINCH J A. Base metal oxide flotation using long chain xanthates[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 69(1/2/3/4): 251-258.
- [13] 陈建华, 朱阳戈, 李玉琼, 等. 有色金属硫化矿浮选配位化学[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2024(8): 1-17.
- CHEN J H, ZHU Y G, LI Y Q, et al. Flotation coordination chemistry of nonferrous metal sulfide ores[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2024(8): 1-17.
- [14] 沈洪涛, 罗立群, 陈镜文. 磁黄铁矿多型矿物学特征与分选行为差异[J]. *金属矿山*, 2022(6): 107-114.
- SHEN H T, LUO L Q, CHEN J W. Mineralogical characteristics and separating behavior of different polytypes of pyrrhotite[J]. *Metal Mine*, 2022(6): 107-114.
- [15] BECKER M, VILLIERS J D, BRADSHAW D. The flotation of magnetic and non-magnetic pyrrhotite from selected nickel ore deposits[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(11-13): 1045-1052.
- [16] VILLIERS J D, LILES D C, BECKER M. The crystal structure of a naturally occurring 5C pyrrhotite from Sudbury, its chemistry, and vacancy distribution[J]. *American Mineralogist*, 2009, 94(10): 1405-1410.
- [17] YANG X, LI Y Q, CHEN J H. DFT study of the occurrence state of In and the correlation of In and Fe in sphalerite[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 183: 107596.
- [18] KNIGHT K S, MARSHALL W G, ZOCHOWSKI S W. The low-temperature and high-pressure thermoelastic and structural properties of chalcopyrite,  $\text{CuFeS}_2$ [J]. *Canadian Mineralogist*, 2011, 49(4): 1015-1034.
- [19] TODD E C, SHERMAN D M, PURTON J A. Surface oxidation of chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(12): 2137-2146.
- [20] PEARCE C I, PATTRICK R A D, VAUGHAN D J, et al. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed  $\text{Cu d}^9$  and  $\text{d}^{10}$  characteristics[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(18): 4635-4642.
- [21] KLEKOVKINA V V, GAINOV R R, VAGIZOV F G, et al. Oxidation and magnetic states of chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ : A first principles calculation[J]. *Optics and Spectroscopy*, 2014, 116(6): 885-888.
- [22] LI Y Q, LIU Y C, CHEN J H, et al. Comparison study of crystal and electronic structures for chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) and pyrite ( $\text{FeS}_2$ )[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2021, 57(1): 100-111.

# The Relationship between Mineral Structure and Floatability Discussed from the Principle of Coordination Field

CHEN Jianhua, LI Yuqiong

*School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China*

**Abstract:** This study investigated the relationship between mineral crystal structure and floatability from the perspective of ligand field theory, explaining the influence of crystal structure on mineral floatability. The iron ions in hematite and pyrite possess  $d^5$  and  $d^6$  electronic configurations respectively, with 0 and 3 pairs of  $\pi$  electrons correspondingly. This difference prevents xanthate collectors from forming feedback  $\pi$ -bonds with hematite while enabling strong feedback  $\pi$ -bond formation with pyrite, resulting in strong collecting power of xanthate for pyrite but none for hematite. The Jahn–Teller effect explains the differential collecting behavior of xanthate towards copper oxide and copper sulfide minerals. In oxidized copper minerals, electrons occupying the  $dz^2$  orbital repel xanthate molecules, thereby hindering the interaction between  $Cu^{2+}$  ions and xanthate-type collectors. For sphalerite containing  $d^{10}$  zinc ions, ions such as copper, gold, and silver exhibit high polarizability, which enhances the covalent interaction between these ions and collector molecules, thereby activating sphalerite. In pyrrhotite crystals with single S coordination,  $Fe^{2+}$  possesses only one pair of  $\pi$  electrons, leading to weak  $\pi$  back-bonding interaction with xanthate. The absence of vacant d-orbitals further hinders the formation of strong inner-sphere coordination complexes, making pyrrhotite less floatable than pyrite. For iron-bearing sphalerite containing tetrahedrally coordinated  $Fe^{2+}$  ions, the single  $\pi$ -electron pair results in weak  $\pi$  back-bonding with xanthate, creating distinct floatability characteristics compared to pyrite. In chalcopyrite, copper possesses more 3d  $\pi$  electron pairs than iron, leading to stronger covalent coordination with xanthate-type collectors, establishing copper as the reactive site. Additionally, spin-coupling effects of iron ions enhance the activity of copper ions.

**Keywords:** principle of coordination field; ligand properties; mineral crystals; flotation reagents

引用格式: 陈建华, 李玉琼. 从配位场原理探讨矿物结构与可浮性的关系[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(3): 1–12.

CHEN Jianhua, LI Yuqiong. The relationship between mineral structure and floatability discussed from the principle of coordination field[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(3): 1–12.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)