

# 钙(镁)离子在菱锌矿表面吸附的量子化学研究

吴志强,陈晔,李宇浩,施显赵

广西大学 资源环境与材料学院,广西 南宁 530004

中图分类号:TD91;TD952.3 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)01-0021-07  
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.004

**摘要** 与菱锌矿伴生的高可溶性碳酸盐类矿物方解石、白云石会导致矿浆中含有大量钙(镁)离子,从而影响菱锌矿的浮选。采用密度泛函理论对钙(镁)离子在菱锌矿(101)表面吸附进行模拟。计算结果表明,钙离子和镁离子会与清洁菱锌矿(101)表面发生较强的化学吸附,并且钙离子的吸附比镁离子更强。水化后的菱锌矿(101)表面也会与钙离子和镁离子发生吸附,但是吸附强度明显减弱。另外,钙离子在水化菱锌矿(101)表面的吸附会削弱菱锌矿(101)表面的水化作用。研究结果可为消除菱锌矿浮选过程中难免离子的影响提供理论指导。

**关键词** 密度泛函理论;浮选;菱锌矿;钙(镁)离子;吸附;量子化学

## 引言

锌作为国家的战略金属,被广泛用于镀锌工业、机械行业和电池制造行业等。我国的锌矿产资源丰富,主要分为硫化锌矿和氧化锌矿两大类<sup>[1-4]</sup>。易选别的硫化锌矿资源经长期开采导致其日益枯竭,因此对氧化锌矿的开发与利用已迫在眉睫。菱锌矿是氧化锌矿中储量最大且最重要的矿物之一<sup>[5]</sup>。目前,对于菱锌矿主要的浮选方法是硫化一胺浮选法、硫化一黄药浮选法、脂肪酸浮选法和螯合剂浮选法<sup>[6-7]</sup>。前两种方法在工业上应用较为普遍且成熟,但大多数菱锌矿通过硫化浮选后也难以取得良好的浮选指标<sup>[8]</sup>。这是因为菱锌矿的脉石矿物主要为方解石和白云石等碳酸盐类矿石<sup>[9]</sup>,它们的结构、表面构型以及可浮性相似,并且在浮选过程中矿物表面会部分溶解。溶液中存在大量的难免离子时,溶解的难免离子可能会在矿物表面吸附发生重构<sup>[13]</sup>。韩玉光<sup>[14]</sup>通过对菱锌矿与方解石的浮选研究发现:在菱锌矿的浮选过程中,溶液中会有部分钙离子和镁离子产生,并且这些难免离子会对菱锌矿和方解石的分离产生影响。Qing Shi等<sup>[15]</sup>发现方解石和菱锌矿在水溶液中都会发生相应阳离子的溶解,并且方解石的溶解速率更快。何晓太等<sup>[16]</sup>通过对

白云石体系溶液化学的研究,也证实了在pH < 13时溶液中会存在大量的钙离子。

菱锌矿的浮选过程中,矿浆溶液中的难免离子会对其浮选有较大的影响。刘忠义<sup>[17]</sup>考察了不同金属离子对菱锌矿和主要脉石矿物分散行为的影响,发现强碱性条件下,方解石在矿浆中溶解的钙离子会水解形成络合物吸附在菱锌矿表面。崔萌萌<sup>[18]</sup>考察了钙离子在不同药剂作用体系下对菱锌矿和石英的影响发现,钙离子会在菱锌矿表面生成沉淀从而影响菱锌矿与脉石矿物的分离。杨少燕<sup>[19]</sup>研究发现,钙离子和镁离子在浮选过程中会不同程度地活化菱锌矿,使菱锌矿的回收率明显提高。刘长青<sup>[20]</sup>通过XPS的测试发现菱锌矿表面含有钙离子和镁离子的特征峰,说明钙(镁)离子会在菱锌矿表面发生化学吸附。邓荣冬<sup>[21]</sup>通过研究发现,菱锌矿浮选过程中,矿浆里含有大量的钙离子和镁离子,并且钙(镁)离子会与菱锌矿吸附,导致菱锌矿的浮选受到抑制。离子与矿物表面的作用是非常复杂的过程,在现有的吸附理论中还难以得到统一的结论<sup>[22]</sup>。Andrew Hung等人<sup>[23]</sup>通过密度泛函理论计算了黄铁矿(100)面、(110)面的表面性质。Cuihua Zhao等人<sup>[24]</sup>采用密度泛函理论计算了羟基钙与黄铁矿和磁黄铁矿表面的相互作用。Ye Chen等

收稿日期:2022-1-20

基金项目:国家自然科学基金(NSFC51864003)

作者简介:吴志强(1998-),男,江西上饶人,硕士研究生,主要从事矿产资源综合利用研究,E-mail:674994471@qq.com。

通信作者:陈晔(1981-),女,湖南湘潭人,教授,博士生导师,主要从事浮选理论与工艺、矿物浮选量子化学、矿产资源综合利用等研究,E-mail:yechen@gxu.edu.cn。

人<sup>[25]</sup>通过密度泛函理论研究了  $\text{CN}^-$  在闪锌矿(110)表面的吸附以及晶格杂质对表面吸附的影响。因此,密度泛函理论是研究原子间的电子转移以及矿物表面吸附机理的有效方法<sup>[26-28]</sup>。

本文采用密度泛函理论,考察钙离子和镁离子在清洁菱锌矿(101)表面的吸附情况,以获得钙(镁)离子在清洁菱锌矿表面的吸附微观信息。另外,方解石( $\text{CaCO}_3$ )和白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 是菱锌矿常见的脉石矿物,它们的天然润湿性极为相似都属于亲水性矿物,在矿浆中水化程度较高<sup>[29]</sup>。同时,方解石和白云石的可溶性较好,矿物晶格内的钙(镁)离子易在浮选过程中溶解,使矿浆中存在大量的难免离子<sup>[30]</sup>。因此,钙(镁)离子与菱锌矿表面的作用需要考虑菱锌矿表面的水化和钙(镁)离子在水化菱锌矿表面的吸附,这将导致作用体系比较复杂,从而很大程度增加计算量。而基于密度泛函理论的紧束缚法(DFTB+)结合了密度泛函理论(DFT)的准确性和紧束缚法(TB)的效率<sup>[31]</sup>,可以在保证计算准确性的同时,极大降低计算成本。因此,本文采用基于密度泛函理论的紧束缚法,开展钙(镁)离子在水化的菱锌矿(101)表面吸附模拟,研究水化效应对钙(镁)离子在菱锌矿表面吸附的影响。

## 1 计算方法与模型

清洁菱锌矿(101)表面及其与钙(镁)离子吸附模型的构建与计算采用 Material studio 软件中基于密度泛函理论的 DMol<sup>3</sup> 模块<sup>[32-33]</sup>。计算的基本参数为:交换相关泛函选用广义梯度近似 GGA 下的 PW91<sup>[34-35]</sup>,  $3 \times 3 \times 2$  的 Monkhorst - Pack k 点取样密度,核的处理方式采用全电子(All Electron),数值基组设置为 DNP3.5。几何优化的收敛标准如下:能量的收敛阈值为  $2.63 \times 10^{-2}$  kJ/mol,原子间最大作用力的收敛阈值为  $5.25$  kJ/(mol  $\times$  Å)(1 Å = 0.1 nm),最大原子位移的收敛阈值  $0.005$  Å,自洽迭代收敛精度为  $2.63 \times 10^{-3}$  kJ/mol。计算得到的菱锌矿晶格常数为  $a = b = 4.73$  Å,  $c = 15.39$  Å,与试验测定的菱锌矿晶格常数<sup>[36]</sup>  $a = b = 4.65$  Å,  $c = 15.03$  Å 十分接近,误差分别为 1.545% 和 2.406%。

根据文献可知,菱锌矿(101)面是最稳定的解理面<sup>[37]</sup>。在测试了表面层厚度后,构建了四个原子层的( $3 \times 2 \times 1$ )的菱锌矿(101)表面(分子式为  $\text{C}_{24}\text{O}_{72}\text{Zn}_{24}$ ),真空层厚度为  $20$  Å,几何优化后的清洁菱锌矿(101)表面如图 1 所示。在菱锌矿体相中,锌原子( $\text{Zn}_{6f}$ )是六配位,氧原子( $\text{O}_{4f}$ )是四配位,碳原子( $\text{C}_{4f}$ )是四配位;在菱锌矿表面,锌原子( $\text{Zn}_{4f}$ )是四配位,与锌原子相连的氧原子( $\text{O}_{2f}$ )是二配位,与碳原子相连的氧原子( $\text{O}_{3f}$ )是三配位。

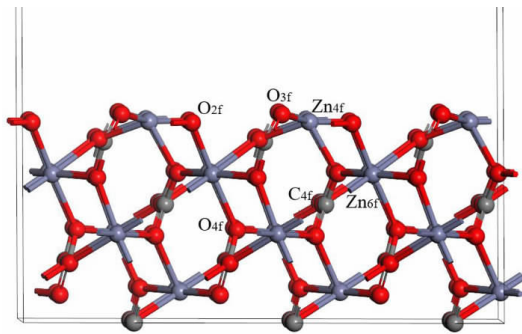


图 1 清洁菱锌矿(101)表面层晶模型  
Fig. 1 Slab model of clean smithsonite (101) surface

采用基于密度泛函的紧束缚法(DFTB+)对菱锌矿(101)表面的水化和钙(镁)离子在水化菱锌矿(101)表面的吸附进行了模拟。采用 Slater - Koster<sup>[38]</sup>的 3ob 集和色散校正进行计算, $2 \times 3 \times 1$  的 Monkhorst - Pack 网格对菱锌矿(101)表面优化<sup>[39]</sup>进行了布里渊区采样。结构优化和能量收敛的准则为:能量收敛阈值为  $8.36 \times 10^{-2}$  kJ/mol,原子间最大作用力的收敛阈值为  $0.42$  kJ/(mol  $\times$  Å),最大原子位移的收敛阈值  $0.001$  Å。计算得到的菱锌矿晶格常数为  $a = b = 4.80$  Å,  $c = 15.00$  Å,与试验测定的菱锌矿晶格常数  $a = b = 4.65$  Å,  $c = 15.03$  Å 十分接近。在测试了表面层厚度后,构建了六个原子层的( $3 \times 2 \times 1$ )的菱锌矿(101)表面(分子式为  $\text{C}_{36}\text{O}_{108}\text{Zn}_{36}$ ),真空层厚度为  $20$  Å。

在  $10 \times 10 \times 10$  Å<sup>3</sup> 立方格子中对水分子( $\text{H}_2\text{O}$ )、钙离子( $\text{Ca}^{2+}$ )和镁离子( $\text{Mg}^{2+}$ )进行了优化。钙离子和镁离子在菱锌矿表面的吸附能见表(1):

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{surf} + \text{adsorbate}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

式中: $\Delta E_{\text{ads}}$ 为吸附能, $E_{\text{surf} + \text{adsorbate}}$ 为钙(或镁)离子在菱锌矿表面吸附后体系的总能量, $E_{\text{surf}}$ 为吸附前菱锌矿表面的总能量, $E_{\text{adsorbate}}$ 为吸附前钙(或镁)离子的能量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钙(镁)离子在清洁菱锌矿(101)表面的吸附

考察了钙离子与镁离子在清洁菱锌矿(101)表面上的吸附,计算得到钙离子与镁离子在清洁菱锌矿(101)表面的吸附能分别为  $-681.41$  kJ/mol 和  $-534.78$  kJ/mol,说明钙(镁)离子都会在清洁菱锌矿(101)表面发生化学吸附,并且钙离子在清洁菱锌矿(101)表面的吸附比镁离子更强。

图 2 所示为钙离子在清洁菱锌矿(101)表面的吸附构型。钙离子与菱锌矿表面的  $\text{O}_{21f}$ 、 $\text{O}_{22f}$  和  $\text{O}_{23f}$  作用,作用距离分别为  $2.28$  Å、 $2.15$  Å 和  $2.30$  Å,均小于钙氧原子的原子半径之和( $2.40$  Å),说明钙离子与菱锌矿表面发生了强烈的化学吸附。由于钙离子与清洁菱锌矿表面的氧原子作用,氧原子受到钙离子的吸附从而使 Zn - O 键键长从  $2.14$  Å 增加到了  $2.71$  Å,大于锌

氧原子的原子半径之和(2.14 Å),说明菱锌矿表面的 Zn-O 键断裂,使得表面锌原子配位数减少为 3,这可能会导致表面锌原子反应活性增强。

镁离子在清洁菱锌矿(101)表面的吸附构型如图 3 所示。镁离子与清洁菱锌矿(101)表面的三个氧原子 O<sub>2f1</sub>、O<sub>2f2</sub> 和 O<sub>A 3f1</sub> 作用,作用距离分别为 1.85 Å、1.93 Å 和 1.99 Å,均小于镁氧原子的原子半径之和(2.10 Å),说明镁离子与菱锌矿表面的三个氧原子发生了化学吸附。

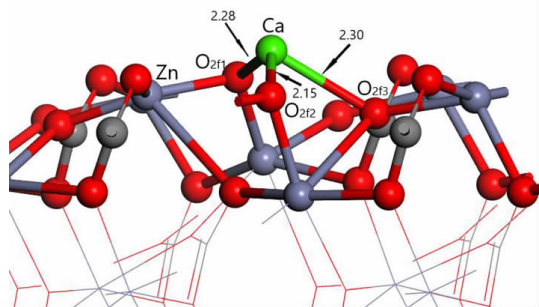


图 2 钙离子在清洁菱锌矿(101) 表面的吸附构型  
**Fig. 2** Configuration of Ca<sup>2+</sup> adsorption on clean smithsonite (101) surface

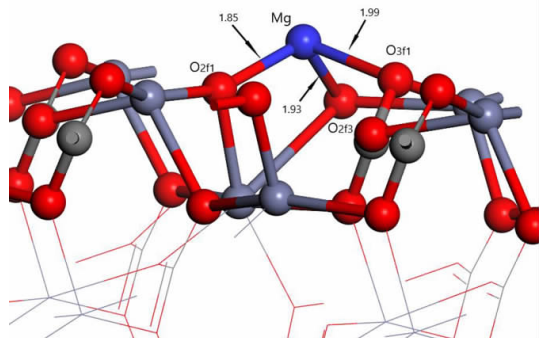


图 3 镁离子在清洁菱锌矿(101) 表面的吸附构型  
**Fig. 3** Configuration of Mg<sup>2+</sup> adsorption on clean smithsonite (101) surface

图 4 所示为钙离子在清洁菱锌矿(101)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<sub>F</sub>))。菱锌矿表面的氧原子与钙离子吸附后在 -16.4 ~ -15.3 eV 能量处形成一个态密度峰,并且在此处 Ca 3p 电子与 O 2p 电子有明显的杂化作用。同时,在费米能级处 O 2p 电子整体向低能方向移动,并在 -0.5 eV 能量处形成一个态密度峰。表 1 所列为钙离子在清洁菱锌矿表面吸附前后的 Mulliken 电荷。吸附后,与钙离子成键的氧原子的 2p 轨道得到大量电子,同时,钙离子 4s 轨道失去大量电子,p 轨道得到少量电子。由表 1 可知,钙离子与菱锌矿表面的吸附主要是通过钙离子的 4s 轨道和氧原子的 2p 轨道作用。

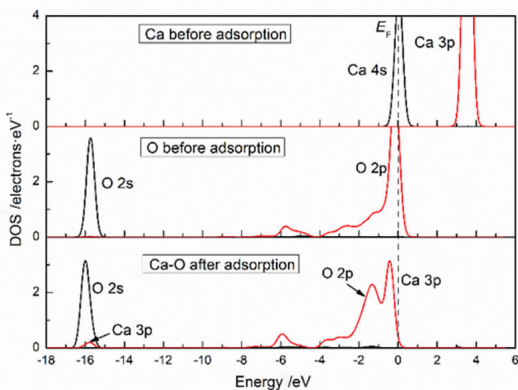


图 4 钙离子在清洁菱锌矿(101) 表面吸附前后原子的态密度

**Fig. 4** Density of states(DOS) of atoms before and after Ca<sup>2+</sup> adsorption on clean smithsonite (101) surface

表 1 钙离子在清洁菱锌矿(101) 表面吸附前后的电荷  
**Table 1** Mulliken charge of atoms before and after Ca<sup>2+</sup> adsorption on clean smithsonite (101) surface

原子序号	吸附状态	电子数		电荷/e
		s	p	
Ca	吸附前	7.56	12.00	0.44
	吸附后	6.08	12.10	1.56
O <sub>2f1</sub>	吸附前	3.91	4.68	-0.59
	吸附后	3.89	5.00	-0.89
O <sub>2f2</sub>	吸附前	3.91	4.68	-0.59
	吸附后	3.88	5.06	-0.96
O <sub>2f3</sub>	吸附前	3.83	4.72	-0.58
	吸附后	3.85	4.86	-0.75

镁离子在菱锌矿(101)表面吸附后成键原子的态密度如图 5 所示。菱锌矿表面的氧原子与镁离子吸附后在 2.2 ~ 3.6 eV 能量处形成一个态密度峰,并且在此处 Mg 3s 电子与 O 2p 电子有明显的杂化作用。同时,在费米能级处 O 2p 电子整体向低能方向移动,能量较高处的 O 2p 电子非局域性增强,并在 -0.8 eV 能量处形成一个态密度峰。表 2 所列为镁离子在清洁菱

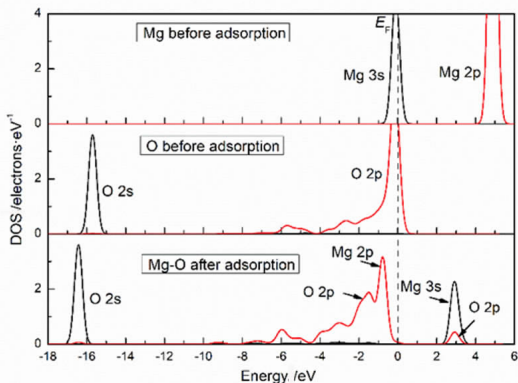


图 5 镁离子在清洁菱锌矿(101) 表面吸附前后原子的态密度

**Fig. 5** Density of states (DOS) of atoms before and after Mg<sup>2+</sup> adsorption on clean smithsonite (101) surface



锌矿表面吸附前后的 Mulliken 电荷。对于镁离子的吸附,氧原子的  $2p$  轨道从镁离子的  $3s$  轨道获得电子,导致氧原子的负电荷增加,镁离子的正电荷增加。

表 2 镁离子在清洁菱锌矿(101)表面吸附的电荷

Table 2 Mulliken charge of atoms before and after  $Mg^{2+}$  adsorption on clean smithsonite(101) surface

原子序号	吸附状态	电子数		电荷/e
		s	p	
Mg	吸附前	5.69	6.00	0.31
	吸附后	4.25	6.39	1.13
O2f1	吸附前	3.91	4.68	-0.59
	吸附后	3.85	5.02	-0.89
O2f2	吸附前	3.91	4.68	-0.59
	吸附后	3.82	4.84	-0.68
O3f1	吸附前	3.83	4.72	-0.49
	吸附后	3.84	4.83	-0.70

## 2.2 水化作用对菱锌矿(101)表面的影响

菱锌矿的晶体结构和价键性质决定了自身强亲水的表面性质,且其极性和溶度积要远大于一般矿物,故菱锌矿在水溶液中易与水分子产生静电吸引并在自身表面形成定向排列的水化层<sup>[40]</sup>。Meng Liu 等<sup>[41]</sup>通过 DFTB + 计算模拟发现,水分子的存在会减弱锌原子的亲水性,从而影响药剂与菱锌矿表面的吸附。Ye Chen 等<sup>[42]</sup>采用 DFTB + 研究发现,菱锌矿水化过程中水分子在菱锌矿表面会解离为  $OH^-$  和  $H^+$ , 并且  $OH^-$  会与菱锌矿表面锌原子相互作用形成羟基化的水化层结构。

为了研究水化作用对钙(镁)离子在菱锌矿表面吸附的影响,首先在清洁菱锌矿(101)表面放置 6 个  $OH^-$  来构建水化菱锌矿表面,优化后的几何构型如图 6 所示, $OH^-$  的氧原子  $O_3$  与菱锌矿(101)表面的锌原子  $Zn_{41}$  的作用距离为  $2.03 \text{ \AA}$ , 接近锌原子与氧原子的原子半径之和( $2.14 \text{ \AA}$ ), 计算得到单个  $OH^-$  与菱锌矿表面的吸附能为  $-50.91 \text{ kJ/mol}$ , 说明  $OH^-$  与菱锌矿(101)表面锌原子发生了化学吸附。 $OH^-$  与菱锌矿表面锌原子吸附后,表面四配位的锌原子在  $z$  轴方向向上移动了  $2.71\%$ 。说明水化作用会改变菱锌矿的表面结构,从而影响矿浆中的离子在表面的吸附。

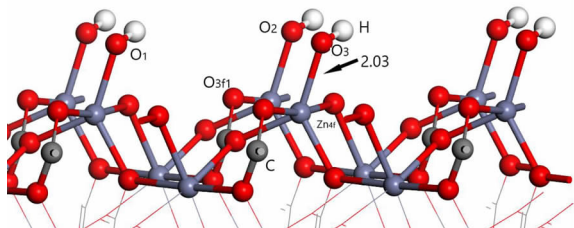


图 6 水化菱锌矿(101)表面  
Fig. 6 Hydrated surface of smithsonite(101)

## 2.3 钙(镁)离子在水化菱锌矿(101)表面的吸附

为了研究钙离子和镁离子对水环境下菱锌矿浮选的影响,考察了钙离子和镁离子在水化菱锌矿(101)表面的吸附,优化后的几何构型如图 7(a) 和(b)所示。钙离子与水化菱锌矿表面的两个羟基氧原子( $O_1$  和  $O_3$ ) 以及一个表面氧原子  $O_{3f1}$  作用,作用距离分别为  $2.37 \text{ \AA}$ 、 $2.44 \text{ \AA}$  和  $2.22 \text{ \AA}$ , 均小于钙氧原子的原子半径之和( $2.40 \text{ \AA}$ ), 计算得到吸附能为  $-340.32 \text{ kJ/mol}$ , 说明钙离子在水化菱锌矿(101)表面也会发生化学吸附。由于钙离子的吸附,导致水化菱锌矿(101)表面羟基的位置发生了改变,表面羟基中的  $O_1$ 、 $O_2$ 、 $O_3$  原子在  $z$  轴方向分别移动了  $-0.33 \text{ \AA}$ 、 $-0.25 \text{ \AA}$ 、 $+0.17 \text{ \AA}$ , 同时在  $x$  轴方向移动了  $+1.00 \text{ \AA}$ 、 $-0.50 \text{ \AA}$ 、 $-0.78 \text{ \AA}$ , 从而使  $Zn-O$  键键长从  $2.03 \text{ \AA}$  增加到  $2.08 \text{ \AA}$ , 但仍然小于锌氧原子的原子半径之和( $2.14 \text{ \AA}$ ), 说明羟基没有从菱锌矿(101)表面断键解吸。

镁离子与水化菱锌矿表面的两个羟基氧原子( $O_2$  和  $O_3$ ) 以及一个表面氧原子  $O_{3f1}$  作用,作用距离分别为  $1.99 \text{ \AA}$ 、 $2.01 \text{ \AA}$  和  $2.02 \text{ \AA}$ , 均小于镁氧原子的原子距离之和( $2.10 \text{ \AA}$ ), 计算得到的吸附能为  $-246.77 \text{ kJ/mol}$ , 说明镁离子与水化菱锌矿(101)表面会发生化学吸附。与钙离子在水化菱锌矿(101)表面的吸附构型不同的是,镁离子与水化菱锌矿(101)表面的吸附没有使表面的羟基移动,说明镁离子与水化菱锌矿(101)表面的吸附作用强度较弱。

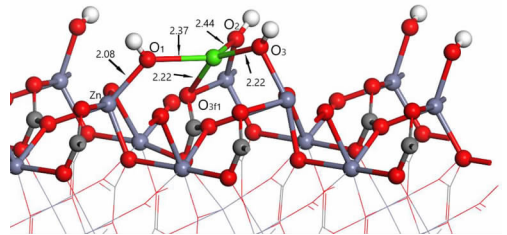


图 7(a) 钙离子与水化菱锌矿(101)表面吸附构型  
Fig. 7(a) Configuration of  $Ca^{2+}$  adsorption on hydrated smithsonite(101) surface

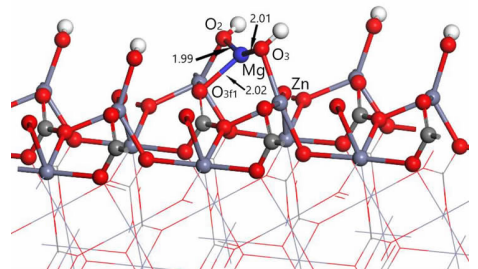


图 7(b) 镁离子与水化菱锌矿(101)表面吸附构型  
Fig. 7(b) Configuration of  $Mg^{2+}$  adsorption on hydrated smithsonite(101) surface

图 8 所示为钙离子在水化菱锌矿(101)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(EF))。水化菱锌矿表面的羟基与钙离子吸附后在  $-3.1$  eV 能量处形成一个态密度峰,并且在  $-4.9 \sim -0.1$  eV 能量处 Ca 4s 电子与 O 2p 电子有较弱的杂化作用。镁离子在水化菱锌矿(101)表面吸附后成键原子的态密度变化如图 9 所示。水化菱锌矿表面的羟基与镁离子吸附后在  $-5.3 \sim -0.1$  eV 能量处 Mg 3s 态电子与 O 2p 态电子有较弱的杂化作用。说明钙离子和镁离子与水化菱锌矿表面发生了化学吸附。对比钙(镁)离子与清洁菱锌矿(101)表面的吸附的态密度图,水化菱锌矿表面的氧原子与钙(镁)离子只有微弱的杂化作用,而清洁菱锌矿表面的氧原子在费米能级处的电子十分活跃,O 2p 态电子都生成了新的态密度峰,非局域性增强。

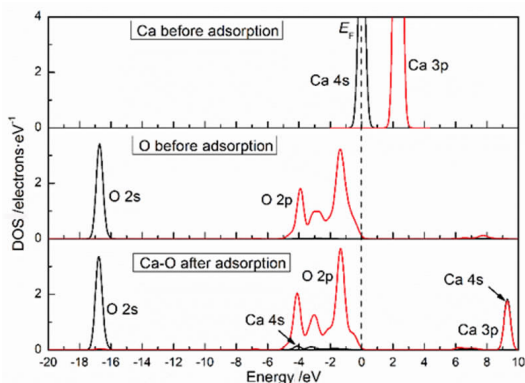


图 8 钙离子在水化菱锌矿(101)表面吸附前后原子的态密度

Fig. 8 Density of state of atoms before and after  $\text{Ca}^{2+}$  adsorption on hydrated smithsonite(101) surface

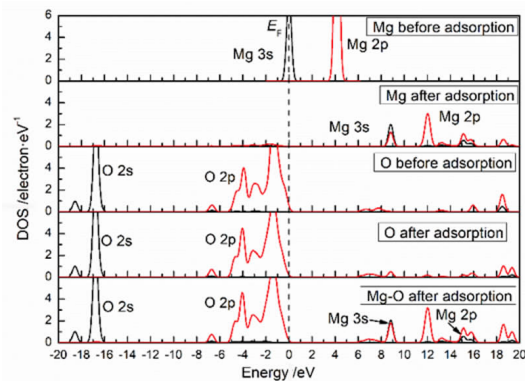


图 9 镁离子在水化菱锌矿(101)表面吸附前后原子的态密度

Fig. 9 Density of states of atoms before and after  $\text{Mg}^{2+}$  adsorption on hydrated smithsonite(101) surface

### 3 结论

(1) 钙(镁)离子在清洁菱锌矿表面的吸附,以钙

(镁)离子与表面的三个氧原子成键为主。与镁离子相比,钙离子的成键作用更强。同时,钙(镁)离子在表面的吸附会使菱锌矿表面锌原子的 Zn-O 键断裂,导致表面锌原子的配位数减少,从而使菱锌矿表面锌原子的活性增强。

(2) 钙离子和镁离子与清洁菱锌矿(101)表面吸附的态密度和电荷转移分析表明:钙离子和镁离子均与表面的氧原子发生了电子的转移,主要参与反应的是氧原子的 2p 电子和钙离子的 4s 电子和镁离子的 3s 电子。

(3) 钙离子和镁离子均会与水化菱锌矿(101)表面发生稳定吸附。与镁离子相比,钙离子在水化表面的作用强度更强。同时,钙离子的吸附会削弱羟基离子对菱锌矿表面的水化作用。

(4) 与清洁菱锌矿表面相比,钙(镁)离子在水化菱锌矿表面的吸附较弱。水化菱锌矿表面的氧原子与钙(镁)离子只有微弱的杂化作用,说明菱锌矿表面的水化效应不利于钙离子和镁离子在菱锌矿表面的吸附。

### 参考文献:

- [1] 尚衍波,陈经华,何发钰.中国铅锌选矿技术新进展[J].世界有色金属,2016(6):11-18.  
SHANG Y B, CHEN J H, HE F Y. The new progress of China's lead-zinc mineral processing technology[J]. World Nonferrous Metal, 2016(6): 11-18.
- [2] 田尤,刘廷,曾祥婷,等.我国锌资源产业形势及对策建议[J].现代矿业,2015,31(4):5-9.  
TIAN Y, LIU T, ZENG X T, et al. Situation and suggestion of China's zinc resources industry[J]. Express Information of Mining Industry, 2015, 31(4): 5-9.
- [3] 刘红召,杨卉芹,冯安生.全球锌矿资源分布及开发利用[J].矿产保护与利用,2017(1):113-118.  
LIU H Z, YANG H P, FENG A S. The distribution and utilization of global zinc resource[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(1): 113-118.
- [4] 杜五星,戴惠新,何东祥,等.氧化铅锌矿的选矿研究现状及进展[J].矿产综合利用,2016(4):11-15.  
DU W X, DAI H X, HE D X, et al. Research status and progress of beneficiation for a lead-zinc oxide ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(4): 11-15.
- [5] LIU C, ZHANG W, SONG S, et al. Flotation separation of smithsonite from calcite using 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid as a depressant[J]. Powder Technology, 2019, 352: 11-15.
- [6] 罗利萍,徐龙华,巫侯琴,等.氧化锌矿物的表面性质与浮选关系研究综述[J].金属矿山,2020(6):24-30.  
LUO L P, XU L H, WU H Q, et al. A review on the relationship between surface properties and flotation of zinc oxide ore[J]. Metal Mine, 2020(6): 24-30.
- [7] 李想,林诗鸿,陈佳,等.氧化锌矿石浮选研究进展[J].金属矿山,2018(10):98-103.  
LI X, LIN S H, CHEN J, et al. Research status of zinc oxide ore flotation[J]. Metal Mine, 2018(10): 98-103.
- [8] 沈智豪,张谦,方健,等.菱锌矿表面硫化研究进展[J].有色金属(选

- 矿部分), 2021(1): 37-46+59.
- SHEN Z H, ZHANG Q, FANG J, et al. Research progress in surface sulfidization of smithsonite [J]. *Nonferrous Metals (Mineral processing section)*, 2021(1): 37-46+59.
- [9] 刘小奇, 张鑫. 菱锌矿浮选基础理论研究[J]. *金属材料与冶金工程*, 2013, 41(6): 30-35.
- LIU X Q, ZHANG X. Flotation basic theory research of smithsonite [J]. *Metal Materials and Metallurgy Engineering*, 2013, 41(6): 30-35.
- [10] 冯程, 祁忠旭, 孙大勇, 等. 氧化锌矿选矿技术现状与进展[J]. *矿业研究与开发*, 2019, 39(9): 105-109.
- FENG C, QI Z X, SUN D Y, et al. Current status and overview of zinc oxide ore beneficiation technology [J]. *Mining Research and Development*, 2019, 39(9): 105-109.
- [11] 杨柳毅, 黄光耀, 曹玉川, 等. 菱锌矿和异极矿的晶体结构差异对其分选性的影响[J]. *矿冶*, 2018, 27(6): 22-25.
- YANG L Y, HUANG G Y, CAO Y C, et al. Influence of crystal structure of hemimorphite and smithsonite on their floatability [J]. *Mining and Metallurgy*, 2018, 27(6): 22-25.
- [12] 蒋世鹏, 张国范, 常永强, 等. 金属离子对菱锌矿硫化浮选影响研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2016(2): 23-28.
- JIANG S P, ZHANG G F, CHANG Y Q, et al. Effect of metal ions on sulfiding flotation of smithsonite [J]. *Nonferrous Metals (Mineral processing section)*, 2016(2): 23-28.
- [13] ANA CAROLINA ARANTES ARAÚJO, ROSA MALENA FERNANDES LIMA. Influence of cations  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  on the flotation and surface charge of smithsonite and dolomite with sodium oleate and sodium silicate [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2017: 35-41.
- [14] 韩玉光. 菱锌矿与方解石浮选分离试验研究及机理探讨[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- HAN Y G. Experimental study and mechanism of flotation separation of calcite from zinc ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [15] SHI Q, ZHANG G, FENG Q, et al. Effect of solution chemistry on the flotation system of smithsonite and calcite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 119: 34-39.
- [16] 何晓天, 王杰, 崔伟勇, 等. 胶磷矿-白云石体系中离子的溶液化学行为研究[J]. *矿冶工程*, 2015, 35(3): 55-57+62.
- HE X T, WANG J, CUI W Y, et al. Solution chemistry of dissolved ions in colophonite-dolomite system [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2015, 35(3): 55-57+62.
- [17] 刘忠义. 金属离子对菱锌矿和方解石分散行为的影响研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- LIU Z Y. Study on the influence of metal ions on dispersion of smithsonite and calcite [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [18] 崔萌萌. 菱锌矿与石英浮选分离中难免离子的影响及消除[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- CUI M M. Effect and elimination of inevitable ions in selective flotation between smithsonite and quartz [D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [19] 杨少燕. 菱锌矿浮选的理论研究与工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- YANG S Y. Study on theory and process of flotation of calamine [D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [20] 刘长青. 氧化锌矿浮选体系金属离子对矿物浮选行为影响[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017.
- LIU C Q. Effect of ions on mineral flotation behavior in zinc oxide mineral flotation system [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017.
- [21] 邓荣东. 氧化锌矿矿浆中离子存在行为及吸附机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- DENG R D. Study on the existence behavior and adsorption mechanism of ions in zinc oxide ore pulp [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [22] POPOV SR, VUINI DR, KAAKIK JV. Floatability and adsorption of ethyl xanthate on sphalerite in an alkaline medium in the presence of dissolved lead ions [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1989, 27(3/4): 205-219.
- [23] A. HUNG, J. MUSCAT, I. YAROVSKY, et al. Density functional theory studies of pyrite  $FeS_2(100)$  and  $(110)$  surfaces [J]. *Surf. Sci.*, 2002, 520: 111-119.
- [24] C. H. ZHAO, J. H. CHEN, Y. Q. LI, et al. DFT study of interactions between calcium hydroxyl ions and pyrite, marcasite, pyrrhotite surfaces, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 355: 577-581.
- [25] Y. CHEN, J. H. CHEN. The first-principle study of the effect of lattice impurity on adsorption of CN on sphalerite surface [J]. *Miner. Eng.*, 2010: 23 676-684.
- [26] REICH M, Becker U. First-principles calculations of the thermodynamic mixing properties of arsenic incorporation into pyrite and marcasite [J]. *Chemical Geology*, 2006, 225(3/4): 278-290.
- [27] 周泳. 量子化学方法在矿物表面研究中的应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2006.
- ZHOU Y. Application of mineral surface studying by quantum chemistry method [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006.
- [28] DANIEL JOUBERT. Density functionals: theory and applications [M]. Springer Berlin Heidelberg; Springer, Berlin, Heidelberg: 2007-05-01.
- [29] HOSSEINI S H, FORSSBERG E. Smithsonite flotation using potassium amyl xanthate and hexylmercaptan [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2006, 115(2): 107-112.
- [30] NUNES A P L, PERES A E C, DE ARAUJO A C, et al. Electrokinetic properties of wavellite and its floatability with cationic and anionic collectors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 361(2): 632-638.
- [31] L. ROTTMANNOVÁ, J. RIMÁŘIK, T. VESELY, et al. Applicability of DFTB+ method for the calculations of O-H bond dissociation enthalpies of phenols [J]. *Acta Chimica Slovaca*, 2010, 3: 12-19.
- [32] SUN F, ZHANG J X, TIAN Y. Calculation of alloying effect of ruthenium in Ni-based single-crystal super alloys [J]. *Computational Materials Science*, 2012, 60(10): 163-167.
- [33] XU SHUN, WANG GANG, LIU HONGMIN, et al. A DMol3 study on the reaction between trans-resveratrol and hydroperoxyl radical: dissimilarity of antioxidant activity among O-H groups of trans-resveratrol [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2007, 809(1): 79-85.
- [34] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [35] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for brillouin-zone integrations [J]. *Physical Review B*, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [36] Z. WANG, L. H. XU, J. M. WANG, et al. A comparison study of adsorption of benzohydroxamic acid and amyl xanthate on smithsonite with dodecylamine as co-collector [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 426: 1141-1147.
- [37] HAN C, LI T, ZHANG W, et al. Density functional theory study on the

surface properties and floatability of hemimorphite and smithsonite[J]. Minerals, 2018, 8(12): 56–60.

- [38] N. H. MOREIRA, G. DOLGONOS, B. ARADI, A. L. DA ROSA. Frauenheim Th. Toward an accurate density – functional tight – binding description of zinc – containing compounds, J. Chem. Theory Comput. , 2009(5): 605 – 614.
- [39] H. J. MONKHORST, J. D. PACK. Special points for Brillouin – zone integrations[J]. Phys. Rev. B, 1976, 13: 5188 – 5192.
- [40] 沈智豪,张谦,方健,等. 菱锌矿表面硫化研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2021(1): 37 – 46 + 59.
- SHEN Z H, ZHANG Q, FANG J, et al. Research progress in surface

sulfidization of smithsonite[J]. Nonferrous Metals (Mineral processing section), 2021(1): 37 – 46 + 59.

- [41] LIU M, CHEN J H, CHEN Y, et al. Interaction between smithsonite and carboxyl collectors with different molecular structure in the presence of water; a theoretical and experimental study[J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145410. 1 – 145410. 10.
- [42] CHEN Y, LIU M, CHEN J H, et al. A density functional based tight binding(DFTB +) study on the sulfidization – amine flotation mechanism of smithsonite[J]. Applied Surface Science, 2018, 458: 454 – 463.

## Quantum Chemical Study of Adsorption of Calcium ( Magnesium ) Ions on Smithsonite Surface

WU Zhiqiang<sup>1</sup>, CHEN Ye<sup>1</sup>, LI Yuhao<sup>1</sup>, SHI Xianzhao<sup>1</sup>

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

**Abstract:** The high soluble carbonate minerals calcite and dolomite associated with the smithsonite will lead to amounts of calcium (magnesium) ions in the pulp, which will affect the flotation of smithsonite. In this work, Density Functional Theory calculations are conducted to investigate the adsorption of calcium (magnesium) ions on smithsonite (101) surface. The calculation results indicate that calcium ions and magnesium ions have strong chemisorption with the surface of clean smithsonite (101), and the adsorption of calcium ions is stronger than magnesium ions. The hydrated smithsonite (101) surface also adsorbed calcium and magnesium ions, but the adsorption intensity was obviously weakened. In addition, the adsorption of calcium ions on hydrated smithsonite surface (101) weakens the hydration of smithsonite (101). The results can provide theoretical guidance for eliminating the influence of unavoidable ions in the flotation process of smithsonite.

**Keywords:** DFT; flotation; smithsonite; calcium(magnesium) ions; adsorption; hydrated surface

引用格式: 吴志强, 陈晔, 李宇浩, 施显赵. 钙(镁)离子在菱锌矿表面吸附的量子化学研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(1): 21 – 27.

WU Zhiqiang, CHEN Ye, LI Yuhao, SHI Xianzhao. Quantum chemical study of adsorption of calcium (magnesium) ions on smithsonite surface[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 21 – 27.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

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