

# 闪锌矿晶体结构性质及其铜活化作用<sup>\*</sup>

黄凌云<sup>1,2</sup>

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

**摘要:**介绍了闪锌矿晶体结构性质及铜活化作用对浮选性能的影响,从闪锌矿表面性质、空位缺陷、杂质缺陷、铜活化等几个方面对闪锌矿浮选性能的影响及机理进行了归纳和总结,旨在为闪锌矿浮选回收和分离的应用基础研究提供参考。

**关键词:**闪锌矿; 晶体结构; 铜活化; 浮选

中图分类号:TD912; TD923<sup>+</sup>.14 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2018)03-0026-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.03.005

## Crystal Structure Properties of Sphalerite and Copper Activation Effect

HUANG Lingyun<sup>1,2</sup>

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China)

**Abstract:** The influence of crystal structure and copper activation on the flotation performance of sphalerite is introduced. The influence mechanism is further analyzed and concluded in terms of sphalerite surface properties, vacancy defects, impurity defects, and copper activation. Finally, these results could provide reference for basic research on flotation recovery and separation of sphalerite ore.

**Key words:** sphalerite; crystal structure; copper activator; flotation

## 引言

锌是重要的有色金属,主要应用于机械、冶金、军工、化学医药和轻工业等行业。闪锌矿是提炼锌的主要矿物原料<sup>[1]</sup>,其常共伴生有银、铟、镉、锗等稀贵、稀散元素等也可以综合利用<sup>[2]</sup>。浮选是回收锌矿物及其共伴生资源的主要方法。实践表明,不同矿床的同一矿物表现出不同的浮选性能,即使同

一矿床的不同部分也可能引起浮选性能的不同<sup>[3]</sup>,主要原因在于含锌矿物自身的晶体结构特性。闪锌矿浮选的一个关键因素就是增强闪锌矿表面的疏水性,因此针对闪锌矿表面微观性质及其对浮选的影响研究具有重要意义。

本文梳理了闪锌矿晶体结构、表面性质、空位缺陷、杂质种类和铜活化机理的研究进展及存在的问题,旨在为闪锌矿浮选高效回收提供参考。

\* 收稿日期:2018-04-21

基金项目:国家自然科学基金项目(51764022, 51404119);省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室开放课题;昆明理工大学分析测试基金项目(2016T20150055, 2016P2013101003, 2017T20090159)

作者简介:黄凌云(1978-),女,湖北钟祥人,博士,助理研究员,主要从事矿物综合利用研究,E-mail:hly0510@126.com。

## 1 闪锌矿资源特点及其矿物特征

全球锌矿产资源丰富,分布广泛,但相对集中在澳大利亚、中国、美国、秘鲁和墨西哥等国,中国锌矿产资源储量居世界前列<sup>[4]</sup>。闪锌矿主要产于接触矽卡岩型矿床和中低温热液成因矿床中,是分布最广的锌矿物,常与方铅矿共生,主要资源特点是矿石类型复杂、共伴生组分较多,据统计<sup>[5-6]</sup>,我国铅锌矿床中的共伴生有用组分高达50余种,主要有金、银、铜、锡、镉、铟、锗、硫、萤石及稀有分散元素,这些共伴生有用组分的综合利用,大大提升了我国铅锌矿床的利用价值。

闪锌矿的化学式为ZnS,理论上含Zn 67.01%、S 32.99%,属立方晶系,为面心立方点阵<sup>[7]</sup>。闪锌矿的颜色可分为黑色、棕色、红色、褐色、淡黄色、绿色、无色透明等,通常较纯的闪锌矿呈浅黄色。闪锌矿的颜色主要与其晶格内的杂质元素的种类有关。闪锌矿中微量杂质元素的种类、含量与分布受成矿地质环境、物理化学条件等因素的影响。一些不能形成独立矿物的稀散元素常以类质同象的形式存在于闪锌矿中<sup>[8-9]</sup>,如Ga、Ge、In等。天然闪锌矿中还含有Fe、Mn、Cu、Pb、Cd等微量杂质元素,含铁较高的闪锌矿颜色较深且具有微弱的磁性,当闪锌矿中铁含量大于6%时称之为铁闪锌矿( $Zn_xFe_{1-x}S$ ),当铁含量大于20%时称之为超高铁闪锌矿<sup>[10]</sup>。

## 2 闪锌矿晶体结构和表面性质

闪锌矿是一种离子晶体结构,其中阴离子具有扩展的面心立方排列,阳离子占据一种类型的四面体,每种离子的配位数为4。Robertson等<sup>[11]</sup>通过对白云石中的闪锌矿晶粒基十二面体解理面的测量,认为闪锌矿晶轴是定向的,一个轴平行于S面,另外两个轴与S面两侧呈45°倾斜。纯的硫化锌是一个具有很高带隙( $E_g = 3.7 \text{ eV}$ )的II-VI型半导体,随着铁的掺杂导致带隙呈下降趋势<sup>[9]</sup>。

刘建<sup>[12]</sup>研究了闪锌矿表面原子的驰豫和重构,发现闪锌矿中Zn-S键主要由共价键组成,但也有约17%的离子键成分。新生的闪锌矿表面会自发的发生表面原子弛豫,在垂直于闪锌矿(110)表面的法向上,其表面第一层S原子向晶体外位移了0.12 Å的距离,而Zn原子则向晶体内位移了0.44 Å的距离,表面锌硫原子的总位移为0.56 Å,驰豫结果是形成了相对富S表面。闪锌矿表面的组成和

结构之前已通过RBS、XPS、二次飞行时间离子质谱议、LEED等多种现代分析测试手段表征,证明了闪锌矿表面多硫化物的形成增加了表层的疏水性。Hamer等<sup>[13]</sup>发现闪锌矿在空气条件下裂解,第一层的S原子向外驰豫0.08 Å,Zn(Fe)原子向内驰豫0.51 Å,导致上层S原子在相应的Zn原子层上面形成所谓“褶皱”,从而产生横向的表面重构。但在真空中,S原子在表面横向位移0.5 Å,通过XPS测量发现S-S键在近表面区域内具有很高的结合能。Maksimov<sup>[14]</sup>在研究中发现闪锌矿的可浮性和易被氧化与疏水表面的生成有密切的联系,推测疏水表面可能是元素硫或者富硫的疏水表面或富硫金属缺陷表面。因此硫富集表面和多硫化物表层对闪锌矿的浮选性能有非常重要的影响。

陈晔等<sup>[15]</sup>研究中发现表面化学键的断裂后闪锌矿(110)表面发生了电子富集,其中三配位锌原子4s轨道电子数明显增加,降低了三配位锌原子的亲电性,不利于黄药类捕收剂的作用。

矿物表面的物理化学性质对可浮性起主导作用<sup>[16]</sup>。矿物表面原子构型及组成、表面化学键的断裂、表面原子驰豫和重构、缺陷等都会引起闪锌矿表面疏水性能的变化。表面缺陷、电子结构中晶胞参数和带隙的变化等引起闪锌矿半导性的变化,从而导致闪锌矿表面不均匀。闪锌矿表面性质对铜活化和捕收剂吸附时的浮游性能也有较大的影响。

## 3 晶体缺陷和杂质对闪锌矿浮选性能的影响

晶体的缺陷常使一些晶体位能增加,稳定性下降,因此矿物晶格缺陷越多其化学性质就越活泼,越易对矿物晶体的浮游性产生影响<sup>[17]</sup>。闪锌矿缺陷主要有两大类<sup>[18]</sup>:一是化学计量系数的偏离,主要由空位缺陷造成的锌硫比偏离1:1;二是晶格中的杂质缺陷。闪锌矿中杂质主要是同晶型置换闪锌矿晶格上的锌。闪锌矿类质同象替代锌的金属离子,包括Ge、Co、Ni、In、Ga、Ge等<sup>[19]</sup>,其中最常见的是Fe。

### 3.1 空位缺陷对闪锌矿浮选性能的影响

在天然闪锌矿常见金属或非金属的化学计量过量,其中金属化学计量过量主要有两种类型:带阴离子空位,带间隙阳离子;非金属化学计量过量一般有两种类型:带间隙阴离子、带阳离子空位<sup>[16]</sup>。在闪锌矿中存在的阴离子空位和阳离子空位即是S空位

和 Zn 空位。

陈建华等<sup>[20~21]</sup>系统研究了 S 空位、Zn 空位对闪锌矿电子结构的影响,通过分析空位对闪锌矿的价键结构、能带、态密度、差分电荷密度等的影响,发现 S 空位、Zn 空位均使闪锌矿的晶胞参数变小;S 空位使闪锌矿的带隙变窄,与 S 空位相邻的 4 个 Zn 原子的电荷明显低于其他 Zn 锌原子的电荷;Zn 空位使闪锌矿的带隙变宽,费米能级向低能方向偏移,与 Zn 空位相邻的 4 个 S 原子的电荷明显低于其他 S 原子的电荷。

### 3.2 铁杂质对闪锌矿浮选性能的影响

闪锌矿中铁杂质对闪锌矿浮选的影响,一直是研究的热点和难点。早在 1979 年,Solecke 等<sup>[22]</sup>研究发现在铜活化条件下,不同铁含量的闪锌矿随着铁含量的增加,导致闪锌矿表面铜离子的吸附减少。不含铁的闪锌矿表面氧化会引起铜离子吸附的减少,而含铁闪锌矿表面氧化对铜吸附无影响。1990 年 Gigowski 等<sup>[23]</sup>报道,不同含铁量的闪锌矿表现出的浮选行为有很明显的差异。富铁闪锌矿吸附更多的铜,优先和黄药结合,导致负电位增加,闪锌矿表面的活化铜离子受铁含量的影响程度大于氧化程度,而黄药占位依赖于铜的活化而非铁的含量。Harmer 等<sup>[24]</sup>发现随着样品中铁含量的增加,表面缺陷的数量和表面氧化产物增加。随着铁含量的增加,Cu<sup>2+</sup> 吸附在闪锌矿表面的量也增加。

前人对含铁量与铁闪锌矿可浮性的关系进行了系统研究。Boulton 等<sup>[25]</sup>学者发现碱性条件下闪锌矿晶格中 Fe 的存在对铜活化浮选是不利的。张正阶等<sup>[26]</sup>研究了闪锌矿晶格中 Fe 可能存在的形式,结果表明闪锌矿中的杂质 Fe 主要以六配位形式存在,其中大部分处于尺度在纳米至亚微米的 FeS 出溶过度微区中,小部分处于尺度在亚微米以上的已出溶 FeS 微区中,余下的部分在闪锌矿中以填隙及替位形式存在。影响闪锌矿吸收 Fe 的其他因素包括温度和硫逸度,高硫逸度与增加的锌空位的 Fe<sup>3+</sup> 电荷补偿有关。Wright<sup>[21]</sup>认为其原理是闪锌矿晶格上的 Zn 原子被 Fe<sup>3+</sup> 取代,使其化合价和电荷状态失去平衡,并导致 2 个 Zn<sup>2+</sup> 变为 Zn<sup>+</sup>,从而降低了空穴浓度、增加了电子密度,闪锌矿成为 n 型半导体矿物,从而影响其可浮性、吸附性、氧化还原状态和界面电化学反应。陈建华等<sup>[13~14]</sup>也发现铁杂质使闪锌矿变成 n 型半导体,使费米能级向高能方向偏移,并在带隙中形成了一个主要由铁的 3d 轨道贡

献的杂质能级。与铁原子相邻的 4 个硫原子的电荷低于其他硫原子的电荷,Fe-S 键比 Zn-S 键的键长更短,共价性增强。

Q. Zhang<sup>[27]</sup>研究了 pH 值为 8~11 条件下含铁闪锌矿浮选,闪锌矿在 Fe<sup>2+</sup> 存在的情况下浮选效果较好,而在 Fe<sup>3+</sup> 存在的情况下不能稳定浮选。当 Fe<sup>2+</sup> 浓度较低(低于 2 mg/L)时,闪锌矿表面电荷随着 Fe<sup>2+</sup> 浓度增加而增加;在缺氧条件下,当 Fe<sup>2+</sup> 浓度较高时,闪锌矿表面电荷却随着 Fe<sup>2+</sup> 浓度增加而减少。闪锌矿的浮选机理总结为:首先 Fe(OH)<sup>+</sup> 吸附在闪锌矿表面,接着氧化为 Fe(OH)<sup>2+</sup>,最后和黄原酸(X<sup>-</sup>)反应生成 Fe(OH)<sub>2</sub>X。

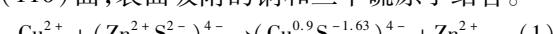
因此,铁杂质及其含量影响了闪锌矿铜离子的活化和浮选行为,铁闪锌矿的可浮性比闪锌矿的可浮性低。

### 3.3 其他杂质对闪锌矿浮选性能的影响

杂质的存在对闪锌矿的浮选过程起着重要的作用,通常铁离子的存在使闪锌矿可浮选变差,相反镉的存在使闪锌矿可浮性增加<sup>[28]</sup>。Cd 杂质对闪锌矿表面电子结构影响不大,Cd 原子很容易被 Cu 原子取代,这就是含镉闪锌矿容易浮选的原因。陈建华<sup>[13~14]</sup>发现 Fe 杂质缺陷导致硫化锌晶胞参数变小,Cd 杂质导致晶胞参数变大,Mn 杂质都能使闪锌矿表面带隙变窄,在带隙中出现的由 Mn 3d 轨道组成的杂质能级有利于电子从价带向导带的转移,从而提高了表面电导率和电化学活性。陈晔等<sup>[29]</sup>研究了天然杂质对闪锌矿电子结构和半导性的影响,Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Cd、Hg、Ag、Sb、Pb 和 Ti 杂质的存在使闪锌矿的带隙变窄,铜杂质使闪锌矿由直接带隙半导体变为间接带隙半导体。Mn、Co、Ni、Cu、Cd、Hg、Ag、Pb 杂质对闪锌矿的半导体类型没有影响;而 Fe、Ga、Ge、In、Sb、Ti 杂质使闪锌矿的半导体类型由 p 型变为 n 型,增加了电子密度从而有利于电子的转移。

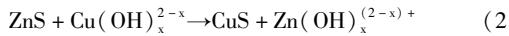
## 4 铜离子对闪锌矿的活化及机理

由于黄药捕收剂对锌离子的亲和力相对较低,因此一般需要铜离子活化来浮选闪锌矿<sup>[30]</sup>。铜对闪锌矿的活化作用已有广泛的研究。Gerson<sup>[31]</sup>等研究了锌被铜取代的机理,Zn<sup>2+</sup> 被 Cu<sup>2+</sup> 取代,在闪锌矿(110)面,表面吸附的铜和三个硫原子结合。



在 pH 值较高时,氢氧化铜和闪锌矿反应生成

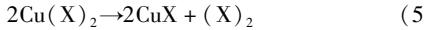
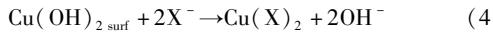
硫化铜，并还原出黄原酸亚铜，反应如下：



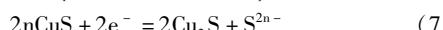
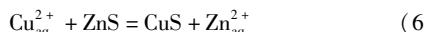
$\text{Cu}^{2+}$  还原成  $\text{Cu}^+$ ，其反应表达式如下：



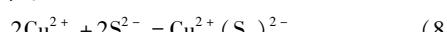
尽管在碱性条件下  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^+$  可同时存在于闪锌矿表面<sup>[32~33]</sup>，但闪锌矿铜活化主要取决于表面的不均匀性， $\text{Cu(OH)}_2$  和黄药反应在表面结合生成黄原酸铜，然后还成黄原酸亚铜，其反应式如下：



Ralston<sup>[34]</sup> 研究了酸性介质条件下，铜活化闪锌矿的过程中  $\text{Cu}_2$  和  $\text{Zn}^{2+}$  置换反应如下：



$\text{Cu}^{2+}$  还原成  $\text{Cu}^+$ ，同时硫化物氧化成二硫化物，方程式如下：



因  $\text{Cu}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$  是疏水性的，它的存在对闪锌矿的活化提供了一个解释，说明铜活化闪锌矿可在无捕收剂的情况下进行浮选。

顾帼华等<sup>[35]</sup> 认为，硫酸铜活化闪锌矿的活化作用，一是生成一系列不同含铜量的铜的硫化物活化组分如  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.74\sim1.82}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.40}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.12}\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ，二是生成的活化组分可以防止闪锌矿表面过度氧化。Harris<sup>[36]</sup> 研究时发现  $\text{Cu}^{2+}$  活化闪锌矿时，用  $\gamma$  射线照射纯 Zn 硫化物可以增加表面缺陷的浓度，并提高  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附速率，闪锌矿的活化行为和天然可浮性可能与其表面晶格缺陷性质有关。Fornasiero 等<sup>[37~38]</sup> 认为在低铜浓度下闪锌矿浮选的增加归因于在铜吸附后（如  $\text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Cu(OH)}_2$ ）形成富含硫的表面，其在表面和闪锌矿晶格中的锌交换，并将硫化铜还原成硫化亚铜，将硫化物氧化为多硫化物。在中性至弱碱性条件下除去表面的氢氧化锌，有助于提高表面疏水性。在较高的铜浓度下，氢氧化铜开始沉沉在多硫化物表面并抑制闪锌矿浮选，硫化物/多硫化物为硫氧基也有助于降低表面疏水性。因此疏水性多硫化物和亲水性氢氧化铜是影响闪锌矿浮选的主要因素。

## 5 结语

(1) 表面原子构型及组成、表面化学键的断裂、表面原子弛豫和重构、缺陷等都会引起闪锌矿表面疏水性能的变化；表面空位缺陷、杂质缺陷会引起电

子结构中晶胞参数和带隙的变化，导致闪锌矿表面不均匀。

(2) 晶格缺陷越多其化学性质就越活泼，越易对矿物晶体的浮游性产生影响。杂质的存在对闪锌矿的浮选过程起着重要的作用，其中铁杂质及其含量对闪锌矿铜离子的活化和浮选行为影响最大。

(3) 铜活化过程中，疏水性多硫化物和亲水性氢氧化铜的生成是影响闪锌矿浮选的主要因素。

## 参考文献：

- [1] 戴自希. 世界铅锌资源的分布、类型和勘查准则[J]. 世界有色金属, 2005(3): 15~23.
- [2] 刘红召, 杨卉芳, 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.
- [3] 袁莹, 祝新友, 王艳丽. 我国铅锌矿床伴生稀散元素分布与赋存状态研究综述[J]. 矿物学报, 2011(S1): 316~317.
- [4] 陈喜峰, 彭润民. 中国铅锌矿资源形势及可持续发展对策[J]. 有色金属工程, 2008(3): 129~132.
- [5] 文金磊, 朱一民, 周菁, 等. 铅锌矿产资源特征及浮选工艺研究现状[J]. 矿产综合利用, 2015(6): 1~6.
- [6] 叶志文, 文书明, 王伊杰, 等. 都龙铁闪锌矿工艺矿物学研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 107~111.
- [7] 薛晨, 魏志聪. 闪锌矿抑制剂的作用机理及研究进展[J]. 矿产综合利用, 2017(3): 38~43.
- [8] 童雄, 周庆华, 何剑, 等. 铁闪锌矿的选矿研究概况[J]. 金属矿山, 2006(6): 8~12.
- [9] 陈建华, 吴伯增, 陈波. 脆硫铅锑矿与铁闪锌矿的浮选行为及其抑制[J]. 矿产保护与利用, 2005(4): 27~30.
- [10] 谢贤. 难选铁闪锌矿多金属矿石的浮选试验与机理探讨[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- [11] Robertson, F. Sphalerite – dolomite orientation relations at the renfrew Zinc prospect, ontario [J]. American Mineralogist, 1951(1): 116~122.
- [12] Harmer S L, Goncharova L V, Kolarova R, et al. Surface structure of sphalerite studied by medium energy ion scattering and XPS[J]. Surface Science, 2007(2): 352~361.
- [13] 刘建. 闪锌矿表面原子构型及铜吸附活化浮选理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [14] Maksimov V I, Dubinin S F, Parkhomenko V D. Neutron diffraction study of the nano – inhomogeneities of the sphalerite crystal structure induced by magnetoactive 3 d, ions in II – VI solid solutions[J]. Journal of Surface Investigation: X – ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2013(1): 105~112.
- [15] 陈晔, 陈建华, 李玉琼, 等. 空间结构对硫化矿物表面能带结构和电子性质的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016(11): 2403~2411.
- [16] 胡为柏. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- [17] 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.
- [18] Tong X, Song S, He J, et al. Activation of high – iron marmatite in froth flotation by ammoniacal copper(II) solution[J]. Minerals Engineering, 2007(3): 259~263.

- [19] Wright K, Watson G W, Parker S C, et al. Simulation of the structure and stability of sphalerite (ZnS) surfaces [J]. American Mineralogist, 2015(1):141–146.
- [20] CHEN Jianhua, CHEN Ye, LI Yuqiong, et al. Effect of vacancy defects on electronic properties and activation of sphalerite (110) surface by first – principles [J]. Journal of China nonferrous metals, 2010(3):502–506.
- [21] 陈建华,曾小钦,陈晔,等.含空位和杂质缺陷的闪锌矿电子结构的第一性原理计算[J].中国有色金属学报,2010(4):765–771.
- [22] Solecki J, Komosa A, Szczypa J. Copper ion activation of synthetic sphalerites with various iron contents [J]. International Journal of Mineral Processing, 1979(3): 221–228.
- [23] B. Gigowski, A. Vogg, K. Wierer, et al. Effect of Fe – lattice ions on adsorption, electrokinetic, calorimetric and flotation properties of sphalerite [J]. International Journal of Mineral Processing, 1991, 33:103–120.
- [24] Harmer S L, Mierczynska – Vasilev A, Beattie D A, et al. The effect of bulk iron concentration and heterogeneities on the copper activation of sphalerite [J]. Minerals Engineering, 2008(12–14):1005–1012.
- [25] Boulton A, Fornasiero D, Ralston J. Effect of iron content in sphalerite on flotation [J]. Minerals Engineering, 2005(11): 1120–1122.
- [26] 张正阶,胡天斗.闪锌矿中杂质 Fe 存在形式的重新认识 [J].矿物学报,1997(1):1–10.
- [27] Zhang Q, Rao S R, Finch J A. Flotation of sphalerite in the presence of iron ions [J]. Colloids & Surfaces, 1992(2): 81–89.
- [28] Li J, Song K, Liu D, et al. Hydrolyzation and adsorption behaviors of SPH and SCT used as combined depressants in the selective flotation of galena from sphalerite [J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 231:485–490.
- [29] 陈晔,陈建华,郭进.天然杂质对闪锌矿电子结构和半导体性质的影响 [J].物理化学学报,2010(10):2851–2856.
- [30] Laskowski J S, Liu Q, Zhan Y. Sphalerite activation: flotation and electrokinetic studies [J]. Minerals Engineering, 1997(8):787–802.
- [31] Andrea R Gerson, Angela G Lange, Kathryn E Prince, et al. The mechanism of copper activation of sphalerite [J]. Applied Surface Science, 1999(1–4):207–223.
- [32] Siva Reddy G, Konda Reddy C. The chemistry of activation of sphalerite—a review [J]. Mineral Procesing and Extractive Metallurgy Review, 1988(1–2): 1–38.
- [33] Ejtemaei M, Nguyen A V. A comparative study of the attachment of air bubbles onto sphalerite and pyrite surfaces activated by copper sulphate [J]. Minerals Engineering, 2017, 109:14–20.
- [34] Ralston J, Healy T W. Activation of zinc sulphide with Cu (II), Cd (II) and Pb (II): I. activation in weakly acidic media [J]. International Journal of Mineral Processing, 1980(3): 175–201.
- [35] 顾帼华,王淀佐,刘如意.硫酸铜活化闪锌矿的电化学机理 [J].中南工业大学学报(自然科学版),1999(4):374–377.
- [36] Harris P., K. Richter. The influence of surface defect properties on the activation and natural floatability of sphalerite [J]. Flotation of Sulphide Minerals, 1984(6): 141–57.
- [37] Fornasiero D, Ralston J. Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper – activated sphalerite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2006(4):231–237.
- [38] Wang J, Liu Q, Zeng H. Understanding copper activation and xanthate adsorption on sphalerite by time – of – flight secondary ion mass spectrometry, X – ray photoelectron spectroscopy, and in situ scanning electrochemical microscopy [J]. Journal of Physical Chemistry, 2013, 39:20089–20097.

**引用格式:**黄凌云.闪锌矿晶体结构性质及其铜活化作用[J].矿产保护与利用,2018(3):26–30.

HUANG Lingyun. Crystal structure properties of sphalerite and copper activation effect [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3):26–30.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 25 页)

[12] Guiye Wu, Longli Liu, Mingan Wei, et al. Computer – based study on QSAR of small molecule depressors for chalcopyrite

[C]. Santiago: International Mineral Processing Congress, 2014.

**引用格式:**吴桂叶,刘慧南,刘崇峻,等.片段组装技术研发铜钼分离高效抑制剂[J].矿产保护与利用,2018(3):22–25,30.

WU Guiye, LIU Huinan, LIU Chongjun, et al. Using fragment – assembly to research high efficiency copper – molybdenum separation inhibitor [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3):22–25, 30.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn