

钙离子对脂肪酸类捕收剂浮选石英的影响机理

郭文达¹, 朱一民¹, 韩跃新¹, 魏以和²

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 武汉工程大学 资源与土木工程学院, 湖北 武汉 430073)

摘 要: 为了探究脂肪酸类捕收剂在浮选石英过程中, 钙离子活化石英的作用及机理, 进行了浮选试验、动电位检测、红外光谱分析. 结果显示石英被浮选需要钙离子的活化, 钙离子能增加石英的表面动电位, 以及改性脂肪酸捕收剂 DWD-3 能在被钙离子活化的石英表面发生吸附, 且存在化学吸附、氢键吸附; 量子力学模拟显示, Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$, OH^- 能在石英表面发生吸附, 且 Ca^{2+} 吸附作用最强, 钙离子活化石英的过程是 Ca^{2+} 优先在石英表面上的 O 处发生化学吸附, 形成被 Ca^{2+} 活化的表面, 捕收剂 DWD-3 以单键氧 O_I 与 2 个双键 O_{II} 吸附在被活化的石英表面.

关 键 词: 钙离子; 活化; 脂肪酸类捕收剂; 石英; 浮选

中图分类号: TD 923

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)03-0409-07

Effects and Activation Mechanism of Calcium Ion on the Flotation of Quartz with Fatty Acid Collector

GUO Wen-da¹, ZHU Yi-min¹, HAN Yue-xin¹, WEI Yi-he²

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. College of Resources & Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China. Corresponding author: GUO Wen-da, E-mail: gedaya123@163.com)

Abstract: To investigate the effects and activation mechanism of calcium ion on quartz in the flotation process with fatty acid collector, flotation tests, Zeta potential measurements and infrared spectroscopy analysis were applied. The results showed that flotation of quartz requires the activation of calcium ions, and calcium ions can increase the surface zeta potential of the quartz and the modified fatty acid collector DWD-3 can be adsorbed on the surface of the activated quartz through chemical and hydrogen bonding adsorption. The results of quantum mechanics simulation indicated that Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$ and OH^- ions can all adsorb on the quartz surface, and Ca^{2+} ion adsorption is the strongest. The process of Ca^{2+} ion activation is that Ca^{2+} preferentially adsorbs on the O position of the quartz surface by chemical adsorption, forming a surface activated by Ca^{2+} , then a single-bond oxygen (O_I) and two double-bond oxygen (O_{II}) of the collector DWD-3 adsorb on the activated quartz surface by chemical and hydrogen bond adsorption.

Key words: calcium ion; activation; fatty acid collector; quartz; flotation

石英是地球表面分布最广的矿物之一, 主要以水晶、石英岩、石英砂岩、脉石英等形式生长, 石英是大多数金属氧化矿、非金属氧化矿、硫化矿、硅酸盐矿物、磷酸盐矿物等常见的脉石矿物^[1-4]. 选矿分离石英的方法主要是浮选法, 浮选石英的方法有两种, 一是用阳离子胺类捕收剂直接浮选, 二是经多价金属离子活化后, 再用阴离子捕收剂

浮选^[5-6]. 受原料来源、生产成本等因素制约, 大多选厂选用脂肪酸及脂肪酸改性类阴离子捕收剂浮选脱硅^[7].

脂肪酸类捕收剂在浮选石英过程中, 钙、镁等多价金属离子影响很大. 石英表面能吸附这些金属而被活化, 钙离子活化剂是脂肪酸类捕收剂浮选石英的常用活化剂^[8-10]. 钙离子活化石英的作

收稿日期: 2016-10-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274056, 51474055).

作者简介: 郭文达(1991-), 男, 湖北武汉人, 东北大学博士研究生; 朱一民(1964-), 女, 辽宁沈阳人, 东北大学教授, 博士生导师; 韩跃新(1961-), 男, 内蒙古赤峰人, 东北大学教授, 博士生导师.

用机理已经研究了五十多年,然而迄今仍然众说纷纭.陈琳璋等^[11]研究了石英浮选行为以及一价羟基钙离子在溶液中浓度的变化,结果发现二者存在很好的对应关系,从而认为一价羟基金属离子 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 是活化石英的有效成分.王淀佐^[12]认为一价羟基钙离子在溶液中的浓度非常有限,常小于其有效作用浓度,不能有效活化石英的浮选,认为氢氧化钙在石英表面的吸附起活化作用.石云良等^[13]认为油酸根与石英表面的氢氧化钙发生交换反应,是石英上浮的主要原因.因此钙离子在石英表面的活化机理有待考究,本研究以东北大学自主研发的新型改性脂肪酸类捕收剂 DWD-3 为捕收剂,研究钙离子对浮选石英的影响机理.

1 试验矿样与药剂

1.1 试验矿物

石英矿石经颚式破碎机破碎,手选较为纯净的石英小块矿,经湿式陶瓷球磨机磨碎后,用盐酸溶液浸泡 3 次,每次浸泡时间 24 h;然后用去离子水泡洗 3 次,每次泡洗 24 h.过 0.074 mm 孔径标准筛,取筛下产品烘干后置于磨口试样瓶备用.

石英矿样的 XRD 分析如图 1 所示,结果表明石英矿样的 XRD 图谱中没有发现任何明显杂质峰;化学成分分析结果显示石英矿样的纯度为 SiO_2 质量分数大于 99%.因此,所用石英纯矿物杂质含量极少,能达到试验所要求.

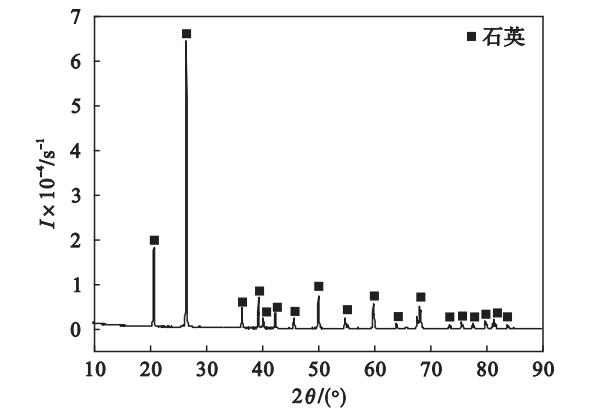


图 1 石英纯矿物的 XRD 分析
Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of the pure quartz

1.2 试验药剂

捕收剂:东北大学研制的新型酰胺基羧酸捕收剂 DWD-3;活化剂:氯化钙(分析纯);pH 调整剂:盐酸和氢氧化钠(分析纯);试验用水为实验室自制超纯水(UP 级, $c(\text{Ca}^{2+}) < 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$).

2 试验方法

2.1 纯矿物浮选试验

纯矿物浮选试验采用 XFG-76 型挂槽式浮选机,搅拌转速为 1 992 r/min,每次取 3.00 g 矿样,加 30 mL 蒸馏水后搅拌 3 min,依次加入 pH 值调整剂(HCl 或 NaOH)、活化剂 CaCl_2 、捕收剂,每加入一种药剂后搅拌 3 min,并手动刮泡 3 min.泡沫产品经烘干、称重后,计算其回收率,纯矿物试验流程如图 2 所示.

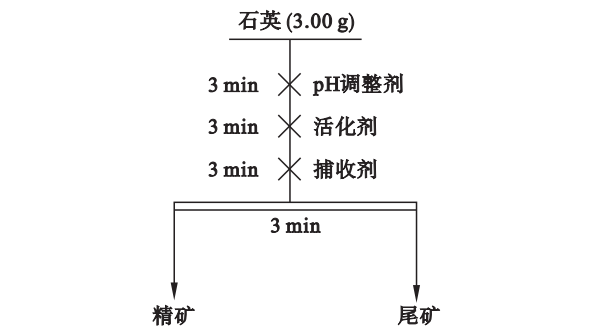


图 2 纯矿物浮选流程图
Fig. 2 Flotation flow sheet of pure mineral

2.2 Zeta 电位检测

试样在玛瑙研钵中进一步研细至小于 $5 \mu\text{m}$ 粒度,称取 20 mg 矿样粉末,置于 100 mL 烧杯中,加入 50 mL 去离子水,用 HCl 和 NaOH 调节矿浆中的 pH,用磁力搅拌器搅拌 10 min;试样均静置 10 min,然后取上层含微细粒悬浮液供测量用.每个试样测定三次,最终取其平均值,依据需要做出关系曲线.

2.3 红外光谱检测

将石英纯矿物研磨至 $20 \mu\text{m}$ 以下,在适量药剂浓度的水溶液中充分搅拌、过滤、洗涤、烘干;测量时称取 1 mg 矿物与光谱纯的 KBr 100 mg 混合均匀,用玛瑙研钵研磨,然后加到压片专用的模具上加压、制片测定.

2.4 量子化学模拟

使用 Material studio 7.0 (MS) 中基于量子力学、密度泛函理论的从头算量子化学模块——CASTEP,对矿物与药剂作用体系的能量及性质进行计算,从而解释药剂与矿物的作用机理.

从 MS 软件自带晶体库中导入石英晶胞,利用 CASTEP 模块进行几何优化.对几何优化后的石英晶胞沿 (1 0 1) 晶面切割,切割厚度为 3 层,并调整 TOP 原子,使表面露出 Si, O 原子比例为 1:1,建一个 2.5 nm 厚的真空层,在此基础上扩建

成一个 $2 \times 3 \times 1$ 倍的含表面的超晶胞。

利用 CASTEP 模块对石英单胞及超晶胞进行结构优化及能量计算, 选用广义梯度近似 (GGA) 及其下的 PBESOL 梯度修正函数作为交换相关泛函进行几何优化和能量性质的计算。赝势采用超软赝势 (ultra-soft pseudopotential), 其他参数设置如下: 平面波截断能 (cutoff energy) 取 340 eV, K 点取样密度取 $3 \times 3 \times 4$, 自洽迭代精度取 1×10^{-6} eV/atom; 原子间作用力收敛阈值 0.3 eV/nm, 原子位移收敛阈值为 0.000 1 nm, 体系总能量的变化收敛阈值 1×10^{-5} eV/atom, 原子间的内应力收敛阈值 0.05 GPa。

3 试验结果与讨论

3.1 矿浆 pH 值对石英可浮性的影响

试验条件为 3.00 g 石英, 加入 20 mL 去离子水, 浮选温度 25 ℃, 搅拌转速 1 992 r/min, 捕收剂 DWD-3 用量 100 mg/L, 活化剂 CaCl_2 用量 100 mg/L (未被活化时 0), 研究矿浆 pH 值对石英可浮性影响, 试验结果如图 3 所示。

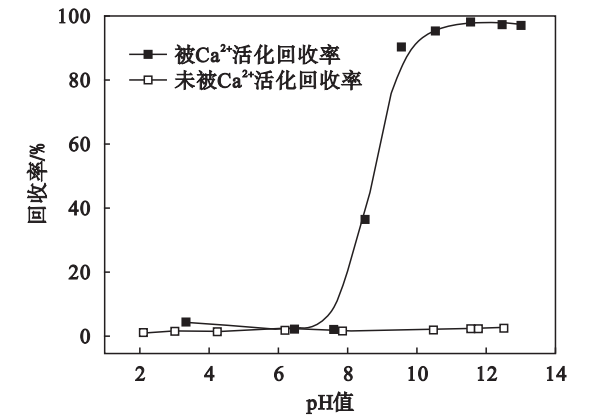


图 3 矿浆 pH 值对石英可浮性的影响
Fig. 3 Effect of pulp pH on flotation of quartz

由图 3 可知, 当不加活化剂 CaCl_2 活化石英 (纯净石英) 时, 在矿浆 pH 值从 2 到 13 范围内, 石英均不会上浮。被活化的石英在 pH 值小于 8 的中性、酸性环境中也不上浮。当矿浆 pH 值从 7.6 上升到 9.5 时, 浮选回收率从 2.99% 迅速增加到 90.55%; 矿浆 pH 值从 9.5 上升到 11.5, 浮选回收率有一个缓慢的上升, 从 90.55% 增加到 98.35%; 矿浆 pH 值大于 11.5 后, 浮选回收率略微下降 (降至 97.19%) 并不再变化。因此, 捕收剂 DWD-3 没有两性捕收剂的性质, 更多体现的是脂肪酸类捕收剂的性质, 其浮选被活化的石英最佳 pH 值为 11.5。

3.2 矿浆钙离子浓度对石英可浮性的影响

试验条件为 3.00 g 石英, 加入 20 mL 去离子水, 浮选温度 25 ℃, 搅拌转速 1 992 r/min, 矿浆 pH 值 11.5, 捕收剂 DWD-3 用量 100 mg/L, 改变活化剂 CaCl_2 用量试验结果如图 4 所示。

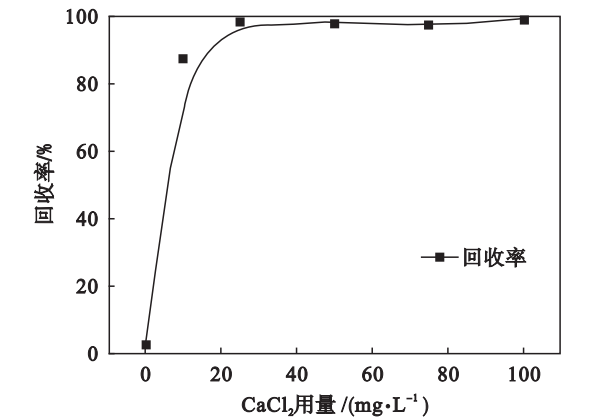


图 4 活化剂 CaCl_2 用量对石英可浮性的影响
Fig. 4 Effect of dosage of activator CaCl_2 on flotation of quartz

从图 4 可知, 当活化剂 CaCl_2 用量从 0 增加到 25 mg/L 时, 石英浮选回收率迅速从 3.00% 升高到 98.12%; 石英浮选过程对活化剂非常敏感, 且浮选石英所需活化剂用量极少 (实测沈阳自来水中 Ca^{2+} 质量浓度为 45 mg/L)。当活化剂用量大于 25 mg/L 后, 浮选回收率几乎不再变化。因此, 以捕收剂 DWD-3 浮选石英最低活化剂用量为 25 mg/L (钙离子浓度 2.3×10^{-4} mol/L)。

3.3 钙离子活化石英的机理研究

3.3.1 石英表面动电位分析

石英是架状硅酸盐结构, 每个 Si 原子分别与 4 个 O 原子相连构成硅氧四面体, 每个 O 原子又被 2 个硅氧四面体所共用, 如图 5a 所示。破碎时硅氧键断裂, 石英表面既有带正电的硅原子, 也有带负电的氧原子^[14-15], 如图 5b 所示。在水溶液中, 硅氧离子吸附定位离子 H^+ 和 OH^- 形成羟基化表面, 因此在不同 pH 条件下, 石英表面电负性

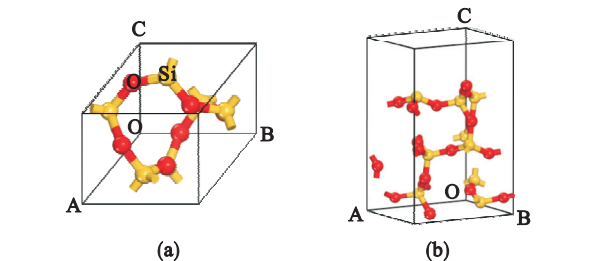


图 5 石英微观晶体结构
Fig. 5 Crystal structure of quartz
(a) —石英晶胞; (b) —石英 (1 0 1) 断面。

及荷电情况是不一样的;纯净石英在不同 pH 条件下的表面动电位如图 6 所示。

纯矿物浮选试验结果表明,脂肪酸类阴离子捕收剂浮选石英必须加入钙离子活化,最低钙离子浓度 2.3×10^{-4} mol/L. 溶液中钙离子浓度为 2.3×10^{-4} mol/L 时,钙离子水解的各组分 $\lg c - \text{pH}$ 曲线见图 7;被钙离子活化的石英(活化石英)表面的动电位如图 6 所示。

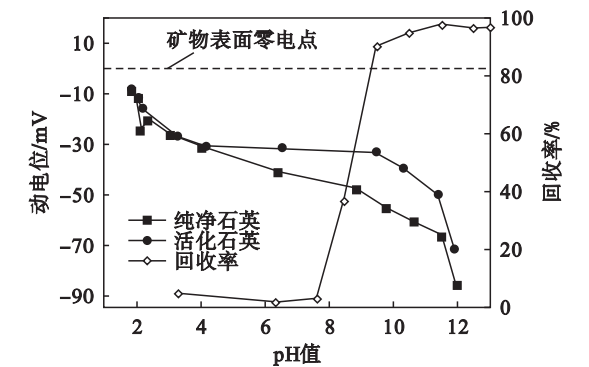


图 6 纯净石英与活化石英动电位检测分析结果
Fig. 6 Zeta potential of quartz and activated quartz

由图 6 可知,随着溶液 pH 值升高,石英表面动电位不断降低. 当溶液 pH 值不断增加,溶液中 OH^- 的浓度增大,石英表面的 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 结构不断电离生成 $\text{Si}-\text{O}^-$,使得石英表面电负性更强. 因此,随着溶液 pH 值的升高,石英表面动电位越小.

相比纯净石英(未加钙离子活化),当溶液 pH 值小于 4 时,活化石英(加钙离子活化的石英)与纯净石英表面动电位差别很小,因为此时溶液中存在大量 H^+ , H^+ 与钙离子在石英表面形

成竞争吸附,pH 越小, H^+ 离子浓度越高,钙离子越不易在石英表面吸附. 当溶液 pH 值大于 4 后,随着 pH 增大,溶液中 H^+ 的浓度越来越小,钙离子大量吸附在带负电的石英表面,此时相比纯净石英,表面动电位有所增大. 当 pH 值超过 11.5 后,活化石英与纯净石英的表面电位相差变小,这是因为随着 pH 值增大溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ 浓度越来越大,当 pH 大于 12.9 时, Ca^{2+} 主要以 $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ 的形式存在。

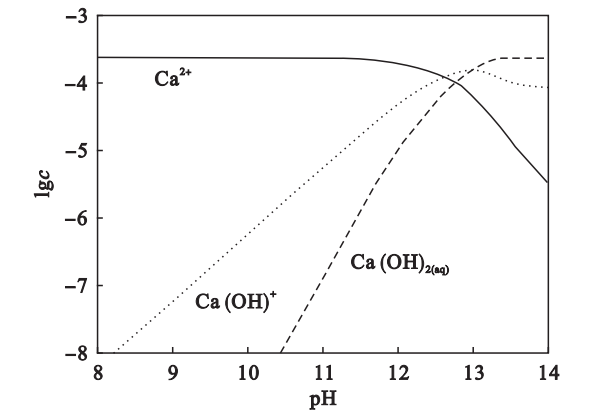


图 7 钙离子水解各组分浓度对数曲线
Fig. 7 Concentration logarithm curves of calcium ion hydrolysis component

3.3.2 石英红外光谱分析

在 pH 为 11.5 的溶液中 2.3×10^{-3} mol/L 的钙离子活化的石英和纯净石英,分别与 2.9×10^{-3} mol/L 捕收剂 DWD-3 作用,洗涤并在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温烘干,其红外光谱检测及分析结果如图 8 所示。

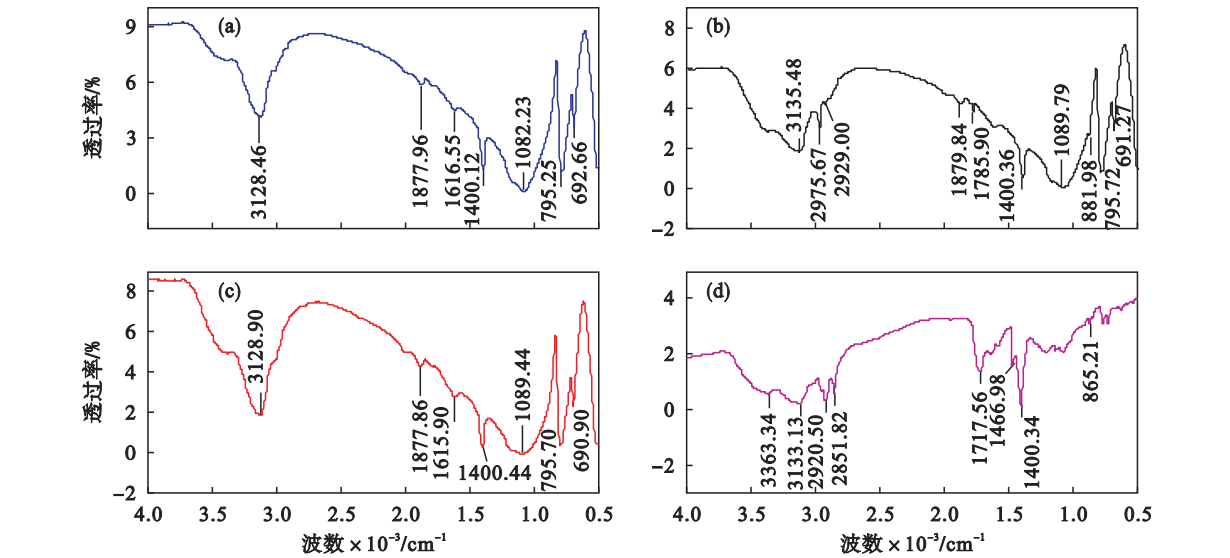


图 8 纯净石英及活化石英与捕收剂 DWD-3 作用前后红外光谱

Fig. 8 Infrared spectra of pure quartz and activated quartz before and after effect with collector DWD-3
(a)—活化石英; (b)—活化石英与捕收剂 DWD-3; (c)—纯净石英与捕收剂 DWD-3; (d)—捕收剂 DWD-3.

在纯净石英与捕收剂 DWD-3 作用的红外光谱中,3 128.90 cm⁻¹处较强吸收峰是吸附水间的氢键振动吸收峰,1 615.90 cm⁻¹处弱峰为吸附水中—OH 弯曲振动吸收峰,1 400.44 cm⁻¹处为吸附水中—OH 伸缩振动吸收峰.波数 1 089.44 cm⁻¹处为石英 Si—O 非对称伸缩振动吸收峰,此处为石英第一特征吸收峰带;795.70 cm⁻¹和 690.90 cm⁻¹为石英 Si—O—Si 对称伸缩振动吸收峰.并没有发现任何捕收剂 DWD-3 的特征吸收峰,说明捕收剂 DWD-3 并不在纯净石英表面发生吸附.

活化石英与捕收剂 DWD-3 作用后的红外光谱中,出现了波数 2 975.67 cm⁻¹处—CH₃ 中 C—H(或—CH₂ 中 C—H 反对称)伸缩振动吸收峰,2 929.00 cm⁻¹处—CH₂ 中 C—H 对称伸缩振动吸收峰,1 785.90 cm⁻¹处羧基、酰胺基中 C=O 伸缩振动吸收峰,881.98 cm⁻¹处 N—H 弯曲振动吸收峰.相比纯捕收剂 DWD-3 各峰均发生了偏移,偏移量分别为 55.17 cm⁻¹(蓝移),77.18 cm⁻¹(蓝移),68.34 cm⁻¹(蓝移),16.77 cm⁻¹(蓝移),且 1 089.79 cm⁻¹处石英第一特征吸收峰(Si—O 非对称伸缩振动吸收峰)相比未加捕收剂 DWD-3 此峰(1 082.23 cm⁻¹)位置

偏移了 7.56 cm⁻¹(蓝移),说明加入捕收剂 DWD-3 后,Si—O 键能量增加了.这些现象表明捕收剂 DWD-3 在石英表面发生了吸附,且存在化学吸附.氢键振动吸收峰由 3 128.46 cm⁻¹漂移至 3 135.48 cm⁻¹,说明 OH⁻ 与石英间的氢键加强,有可能存在氢键吸附.因此,捕收剂 DWD-3 在活化石英表面发生了吸附且存在化学吸附、氢键吸附.

3.3.3 吸附能的计算

计算药剂或离子、分子在矿物表面的吸附能,可以判别各吸附物质与矿物作用的难易程度.当吸附能为负值时,表示能发生吸附,吸附能越小,说明与矿物的相互作用越强;当吸附能为正值时,表示不容易或不可能吸附.药剂在石英表面的吸附能公式为

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

其中: E_{complex} 为药剂与矿物作用后的能量; $E_{\text{adsorbate}}$ 和 E_{mineral} 分别是药剂和矿物的能量.

利用 MS 软件中基于量子力学运算的 CASTEP 模块,计算各吸附质在纯净石英表面的吸附能及捕收剂 DWD-3 在活化石英表面的吸附能,分别如表 1、表 2 所示.

Table 1 Adsorption energy of different adsorbates on quartz surface					eV
吸附质	E_{complex}	$E_{\text{adsorbate}}$	E_{mineral}	吸附能 ΔE_{ads}	
H ₂ O	-34 909.556 5	-466.909 7	-34 442.602 6	-0.044 2	
OH ⁻	-34 895.180 0	-453.502 2	-34 442.602 6	-2.075 3	
Ca ²⁺	-35 440.867 4	-982.678 9	-34 442.602 6	-17.585 9	
Ca(OH) ⁺	-35 894.894 6	-1 445.771 9	-34 442.602 6	-6.520 1	
捕收剂 DWD-3	-37 575.749 7	-3 137.414 6	-34 442.602 6	4.267 5	

Table 2 Adsorption energy of collector DWD-3 molecule on activated quartz surface					eV
捕 DWD-3 吸附位点	E_{complex}	$E_{\text{adsorbate}}$	E_{mineral}	吸附能 ΔE_{ads}	
捕 DWD-3 _(OⅠ)	-38 578.651 0	-3 137.414 6	-35 440.867 4	-0.369	
捕 DWD-3 _(OⅡ)	-38 578.943 0	-3 137.414 6	-35 440.867 4	-0.661	

由表 1 可知,捕收剂 DWD-3 不在纯净石英表面发生吸附,Ca(OH)⁺,Ca²⁺ 均比 OH⁻ 以及 H₂O 更易在石英表面吸附,且 Ca²⁺ 在石英表面的吸附最强.由钙离子的各组分 lgc-pH 曲线(见图 7)可知,当反浮选 pH 值为 11.5 时,溶液中 Ca²⁺ 含量远大于 Ca(OH)⁺,因此活化剂 Ca²⁺ 最先在石英表面吸附,然后捕收剂 DWD-3 在石英表面上的 Ca²⁺ 上发生吸附.

由表 2 可知,捕收剂 DWD-3 的单键氧 O_I、2 个双键氧 O_Ⅱ 在 Ca²⁺ 处发生吸附的吸附能分别为 -0.369,-0.661 eV,因此捕收剂的单键 O_I、2 个双键 O_Ⅱ 均能在活化石英表面 Ca²⁺ 上发生吸附.

3.3.4 捕收剂 DWD-3 在活化石英表面 Ca²⁺ 上吸附的差分电荷密度

由吸附能的计算可知,捕收剂 DWD-3 在石

英表面的吸附,是由 Ca^{2+} 来“桥接”的; Ca^{2+} 首先在石英表面上的 O 处发生吸附,形成被 Ca^{2+} 活化的表面,捕收剂 DWD-3 的单键氧 O_I 、2 个双键氧 O_II 在 Ca^{2+} 上发生吸附. 单键氧 O_I 在 Ca^{2+} 上发生吸附见图 9a,2 个双键氧 O_II 在 Ca^{2+} 上发生吸附如图 9b 所示.

在差分电荷密度图中红色代表电荷的积累,蓝色代表电荷的消耗. 从图 9a 单键氧 O_I 在石英

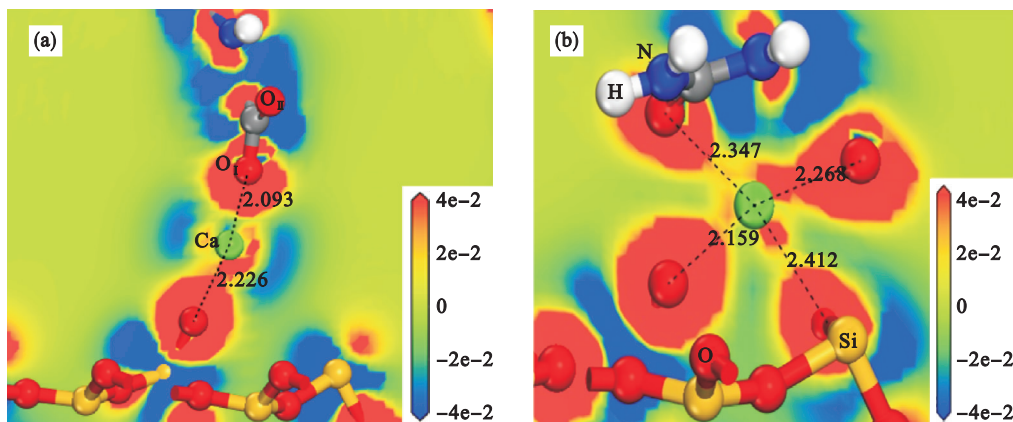


图 9 捕收剂 DWD-3 在石英表面 Ca^{2+} 上的吸附差分电荷密度

Fig. 9 Adsorption differential charge density of collector DWD-3 adsorbing on Ca^{2+} on quartz surface

(a) —单键氧 O_I 在 Ca^{2+} 上吸附; (b) —双键氧 O_II 在 Ca^{2+} 上吸附.

由此可见,捕收剂 DWD-3 的 3 个 O 原子均能在被 Ca^{2+} 活化的石英表面吸附,这种吸附类似于螯合吸附,且吸附类型存在强烈的化学吸附,吸附牢固.

4 结 论

1) 脂肪酸类捕收剂 DWD-3 浮选石英需要钙离子活化,浮选石英的矿浆最佳 pH 值为 11.5;浮选石英最低活化剂用量为 25 mg/L (钙离子浓度 2.3×10^{-4} mol/L).

2) 动电位检测显示当溶液 pH 值大于 4 后,钙离子的加入能显著增加石英的表面动电位. 红外光谱分析可知捕收剂 DWD-3 并不在纯净石英表面发生吸附;捕收剂 DWD-3 能在活化石英表面发生吸附,且存在化学吸附、氢键吸附.

3) MS 软件的量子力学模拟结果显示,捕收剂 DWD-3 不在纯净石英表面发生吸附, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 Ca^{2+} 均比 OH^- 以及 H_2O 更易在石英表面吸附,且 Ca^{2+} 在石英表面的吸附最强;捕收剂的单键氧 O_I 、2 个双键氧 O_II 均能在活化石英表面 Ca^{2+} 上发生吸附;钙离子活化石英的过程是 Ca^{2+} 优先在石英表面上的 O 处发生吸附,形成被 Ca^{2+} 活化的表面,捕收剂 DWD-3 的单键与 2 个

表面 Ca^{2+} 上吸附的差分电荷密度图可以看出, Ca^{2+} 周围有电子的积累(红色),捕收剂 DWD-3 的单键氧 O_I 周围有电荷的消耗(蓝色),且石英表面的 O 和捕收剂 DWD-3 的单键氧 O_I 的电子偏向 Ca^{2+} 端累积(红色). 说明 Ca^{2+} 周围出现了明显的电荷累积, Ca^{2+} 与石英表面 O 及捕收剂 DWD-3 单键氧 O_I 之间有明显的电子得失,它们之间形成了化学键.

双键 O_II 以化学吸附、氢键吸附方式吸附在活化石英表面.

参考文献:

- [1] Sahoo H, Rath S S, Das B, et al. Flotation of quartz using ionic liquid collectors with different functional groups and varying chain lengths [J]. *Minerals Engineering*, 2016, 95: 107–112.
- [2] Wang L, Liu R Q, Hu Y H, et al. Adsorption behavior of mixed cationic/anionic surfactants and their depression mechanism on the flotation of quartz [J]. *Powder Technology*, 2016, 302: 15–20.
- [3] Tohry A, Dehghani A. Effect of sodium silicate on the reverse anionic flotation of a siliceous-phosphorus iron ore [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 164: 28–33.
- [4] Zhu H L, Deng H B, Chen C. Flotation separation of andalusite from quartz using sodium petroleum sulfonate as collector [J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(4): 1279–1285.
- [5] Zhu Y M, Luo B B, Sun C Y, et al. Density functional theory study of a-Bromolauric acid adsorption on the a-quartz (101) surface [J]. *Minerals Engineering*, 2016, 92: 72–77.
- [6] Wang L, Sun W, Hu Y H, et al. Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in muscovite-quartz flotation system [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 64: 44–50.
- [7] 郭文达, 朱一民, 王鹏, 等. 新型酰胺基羧酸捕收剂 DWD-1 用于铁矿反浮选试验研究 [J]. *矿产保护与利用*, 2016 (3): 22–39.

(Guo Wen-da, Zhu Yi-min, Wang Peng, et al. Experimental

study on a new amide -carboxylic acid collector DWD-1 used in reverse flotation of iron [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2016 (3) : 22 – 39 .)

[8] Luo X M, Wang Y F, Wen S M, et al. Effect of carbonate minerals on quartz flotation behavior under conditions of reverse anionic flotation of iron ores [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 152: 1 – 6.

[9] Liu J, Wen S M, Wu D D, et al. Determination of the concentrations of calcium and magnesium released from fluid inclusions of sphalerite and quartz [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 45: 41 – 43.

[10] Ye H, Matsuoka I. Reverse flotation of fine quartz from dickite with oleate [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1993, 40 (1/2) : 123 – 136.

[11] 陈琳璋, 侯清麟, 银锐明, 等. 钙离子影响十二烷基磺酸钠捕收石英的机理研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2012, 26 (6) : 8 – 12.

(Chen Lin-zhang, Hou Qing-lin, Yin Rui-ming, et al. The mechanism of calcium ions effects on quartz collection in the system of dodecyl sulphonate [J]. *Journal of Hunan University of Technology*, 2012, 26 (6) : 8 – 12.)

[12] 王淀佐. 浮选溶液化学 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988: 138.

(Wang Dian-zuo. Chemistry of flotation solutions [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988: 138.)

[13] 石云良, 邱冠周, 胡岳华, 等. 石英浮选中的表面化学反应 [J]. 矿冶工程, 2001, 21 (3) : 43 – 48.

(Shi Yun-liang, Qiu Guan-zhou, Hu Yue-hua, et al. Surface chemical reactions in oleate flotation of quartz [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2001, 21 (3) : 43 – 48.)

[14] Luo B B, Zhu Y M, Sun C Y, et al. Flotation and adsorption of a new collector a-Bromodecanoic acid on quartz surface [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 77: 86 – 92.

[15] Liu A, Fan J C, Fan M Q. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (0 0 1) surface in the aqueous solution [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 134: 1 – 10.

(上接第 397 页)

示大康堡层沉积期季节性气候明显, 存在一个相对干旱的气候环境, 其厚度变化受控于温度和降水。

3) 沉积期纹泥厚度总体呈下降的趋势, 指示大康堡层沉积期年降水量整体呈下降趋势, 也代表了沉积速率的逐渐减小。

4) 识别大康堡层中的洪水沉积, 利用洪水沉积间隔中出现的纹泥, 估算洪水事件的时间间隔在 1 000, 146, 140, 680, 920 a, 为灾难性洪水在湖泊沉积中记录。

5) 据近现代纹泥形成和保存的环境, 及大康堡层纹泥特征, 认为沉积期湖泊水体较深, 湖水分层, 存在一个缺氧环境, 具有较小的表面积/深度比, 湖盆形态适合, 未受到风的侵扰。

参考文献:

[1] Brauer A, Haug G H, Dulski P, et al. An abrupt wind shift in western Europe at the onset of the Younger Dryas cold period [J]. *Nature Geoscience*, 2008, 1: 520 – 523.

[2] Martin P C, Matthes K, Brauer A, et al. Regional atmospheric circulation shifts induced by a grand solar minimum [J]. *Nature Geoscience*, 2012, 5: 397 – 401.

[3] Cui Y, Gong E P, Wang T H, et al. Palynomorph assemblages and paleoclimate records from the Zhuanchengzi bed of the Yixian formation, western Liaoning Province, China [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2015, 58 (9) : 1538 – 1552.

[4] Ding Q H, Tian N, Wang Y D, et al. Fossil coniferous wood from the Early Cretaceous Jehol Biota in western Liaoning, NE China: new material and palaeoclimate implications [J]. *Cretaceous Research*, 2016, 61: 57 – 70.

[5] 陈登辉, 巩恩普, 梁俊红, 等. 辽西上白垩统义县组湖相碳酸盐岩碳氧稳定同位素组成及其沉积环境 [J]. 地质学报, 2011, 85 (6) : 987 – 992.

(Chen Deng-hui, Gong En-pu, Liang Jun-hong, et al. The carbon and oxygen stable isotopic compositions and sedimentary environment of the lacustrine carbonate from the upper cretaceous Yixian formation, Western Liaoning, NE China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85 (6) : 987 – 992.)

[6] Zolitschka B, Francus P, Ojala A E K, et al. Varves in lake sediments — a review [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2015, 117: 1 – 14.

[7] Pierre F, Raymond S B, Ted L, et al. Limnological and sedimentary processes at Sawtooth Lake, Canadian High Arctic, and their influence on varve formation [J]. *Journal of Paleolimnology*, 2008, 40 (3) : 963 – 985.

[8] Stockhecke M, Anselmetti F S, Meydan A F, et al. The annual particle cycle in Lake Van (Turkey) [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2012, 333/334: 148 – 159.

[9] Stockhecke M, Sturm M, Brunner I, et al. Sedimentary evolution and environmental history of Lake Van (Turkey) over the past 600000 years [J]. *Sedimentology*, 2014, 61 (6) : 1830 – 1861.

[10] Jean Y G, Abdullah D, Bertrand F, et al. Geochemical behaviour of silica and magnesium during the evaporation of waters in Chad [J]. *Chemical Geology*, 1997, 19 (1/2/3/4) : 215 – 228.

[11] Zhou A F, Chen F H, Qing M R, et al. The discovery of annually laminated sediments (varves) from shallow Sugan Lake in inland arid China and their paleoclimatic significance [J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2007, 50 (8) : 1218 – 1224.

[12] Francus P, Suchodoletz H V, Dietze M, et al. Varved sediments of Lake Yoa (Ounianga Kebir, Chad) reveal progressive drying of the Sahara during the last 6100 years [J]. *Sedimentology*, 2013, 60 (4) : 911 – 934.

[13] 李万春, 李世杰, 濮培民. 高分辨率古环境指示器——湖泊纹泥研究综述 [J]. 地球科学进展, 1999, 14 (2) : 172 – 176.

(Li Wan-chun, Li Shi-jie, Pu Pei-min. Review on the high-resolution varved lake sediments as a proxy of palaeoenvironment [J]. *Advance in Earth Science*, 1999, 14 (2) : 172 – 176.)

[14] Schillereff D N, Chiverrell R C, Macdonald N, et al. Flood stratigraphies in lake sediments: a review [J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 135: 17 – 37.