doi: 10.20239/j.issn.1671-9492.2026.08.001

基于金属离子识别的氧化矿浮选静电配位理论

陈建华,潘以朗
(广西大学 资源环境与材料学院,南宁 530004)

摘　要: 矿物表面金属离子是浮选药剂作用的活性位点,金属离子与药剂作用的理论关系,对于浮选药剂分子设计具有重要的意义。本文根据自由金属离子-偶极子配位理论,提出金属氧化矿浮选捕收剂的作用模型和配位能计算公式。以锡石、氟碳铈矿、钛铁矿、黑钨矿和锂辉石等典型氧化矿为对象,计算了羟肟酸、膦酸、砷酸、羧酸等捕收剂与表面金属离子的静电配位能,结果表明,静电配位理论能够较好解释不同结构的捕收剂对氧化矿的捕收行为及差异。基于自由金属离子识别的氧化矿浮选静电配位理论,纳入了药剂分子和矿物活性位点参数,如药剂分子永久偶极矩、分子极化率、分子半径以及金属离子电荷和电场强度等,为氧化矿浮选捕收剂的分子设计和开发提供了理论参考。

关键词: 氧化矿;自由金属离子;捕收剂;静电配位
中图分类号: TD952;TD923　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1671-9492(2026)08-0001-11

Electrostatic Coordination Theory for Oxide Ore Flotation Based on Metal Ion Recognition

Chen Jianhua, Pan Yilang
(School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Metal ions on mineral surfaces serve as active sites for the interaction of flotation reagents, understanding the theoretical relationship governing the interaction between metal ions and reagents is of great significance for the molecular design of flotation reagents. Based on the coordination theory of free metal ion-dipole interactions, this study proposes an interaction model and a coordination energy calculation formula for collectors used in the flotation of metal oxide minerals. Typical oxide minerals, including cassiterite, bastnäsite, ilmenite, wolframite, and spodumene, were selected as model minerals. The electrostatic coordination energies between collectors such as hydroxamic acids, phosphonic acids, arsenic acids, and carboxylic acids and surface metal ions were calculated. The results indicate that electrostatic coordination theory can effectively explain the collecting behavior and differences of collectors with different molecular structures toward oxide minerals. The electrostatic coordination theory for oxide mineral flotation, based on free metal ion recognition, incorporates key parameters of both reagent molecules and mineral active sites, including the permanent dipole moment, molecular polarizability, and molecular radius of reagent molecules, as well as the charge and electric field intensity of metal ions. This theory provides a valuable theoretical reference for the molecular design and development of collectors for oxide mineral flotation.

Key words: oxidized ore; free metal ion; collector; electrostatic coordination

0　引言

浮选药剂与矿物的作用不仅仅是一个简单的化学反应,而是一个涉及到矿物晶体结构及表面性质的复杂过程[1]。最简单的模型是将矿物表面活性位点简化为自由金属离子,浮选药剂与矿物的作用简化为药剂与金属离子的相互作用。浮选理论中的溶度积假说就是将矿物金属离子简化为自由金属离子模型,认为捕收剂与金属离子形成化合物的溶度积越小,其与矿物表面的作用越强[2-3]。虽然该理论忽略了矿物表面相邻原子对金属离子的影响,但优点在于模型简

收稿日期: 2026-06-07
作者简介: 陈建华(1971—),男,四川西昌人,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为浮选配位化学、浮选界面化学、浮选药剂分子设计及应用。

单,可以利用经典化学理论进行研究,因此这是目前溶度积假说仍然获得广泛应用的一个重要原因。另外氧化矿浮选理论除了溶度积假说外,另一个理论是20世纪60年代Fuerstenau提出的静电作用模型,该模型用矿物表面带电来解释阳/阴离子捕收剂的作用机理[4]。静电模型优点是能够明确捕收剂物理吸附与矿物表面带电的关系,缺点是模型过于简单,不能解释具有化学键作用的阴离子捕收剂在带负电矿物表面的吸附,更无法解释不带电荷的非离子捕收剂在矿物表面的吸附作用。

浮选药剂与矿物的作用并不能看作简单的与金属离子反应,而是与表面结构约束下的金属离子发生作用,其作用原理为配位化学[5-6]。对于以共价键作用为主的硫化矿物,特别是过渡金属矿物,金属离子电子结构及其与药剂的作用与矿物晶体结构密切相关[7-8]。对于以离子键作用为主的氧化矿物,表面金属离子性质与自由金属离子相似,表面结构虽然会改变金属离子的电荷数值,但不会改变金属离子的电子性质,因此可以简单将氧化矿物表面金属离子近似看作自由金属离子。为了从理论上建立药剂分子与氧化矿物作用的关系,本文采用自由金属离子和捕收剂分子作为模型,采用经典的金属离子-偶极子静电配位理论,研究金属氧化矿与捕收剂分子作用的静电配位作用,建立基于自由金属离子识别的氧化矿浮选静电配位理论,为浮选新药剂的开发与设计提供理论依据。

1 静电配位模型

金属离子与极性分子之间可通过离子-偶极子相互作用形成稳定配合物,如$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$和$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$。从静电角度看,其作用能主要来源于金属离子与配体偶极矩之间的相互作用,如式(1)所示:

$$U=-\frac{Ze\mu\cos\theta}{r^2} \tag{1}$$

式中,Z为金属离子的价态;e为单位电荷;μ为极性分子总偶极矩(Debye);θ为偶极相对于离子与偶极中心连线r的夹角,r为金属离子至极性分子中心的距离(Å,1 Å=0.1 nm)。

极性分子的总偶极矩不仅含有永久偶极矩,还包括在金属离子电场作用下产生的诱导偶极矩,如式(2)所示:

$$\mu=\mu_0+\mu_i=\mu_0+\alpha E \tag{2}$$

式中,μ为总偶极矩;μ_0为永久偶极矩;μ_i为诱导偶极矩;α为分子极化率;E为金属离子产生的电场强度。金属离子的电场强度可表示为:

$$E=\frac{q}{r^2}=\frac{Ze}{r^2} \tag{3}$$

在实际配合物中,除了离子-偶极子吸引作用外,还存在配体之间的偶极-偶极排斥作用,金属离子与配体之间的诱导偶极作用和范德华排斥作用。基于此,价态为Z的金属离子M^{Z+}与n个配体L形成的配合物$[M(L)_n]^{Z+}$的形成能[9]可表示为:

$$U=-\frac{Zen\left(\mu_0+\mu_i\right)}{r^2}+\sum_{i=1}^{n(n-1)/2}\frac{(\mu_0+\mu_i)^2}{r_i^3}\left(1+\cos^2\theta_i\right)+\frac{n\mu_i^2}{2a}+\frac{nB}{r^9} \tag{4}$$

对于六配体八面体配合物,式(4)可进一步简化($n=6$):

$$U=-\frac{6Ze\left(\mu_0+\mu_i\right)}{r^2}+\frac{6\times1.19\left(\mu_0+\mu_i\right)^2}{r^3}+\frac{6\mu_i^2}{2a}+\frac{6B}{r^9} \tag{5}$$

六配体体系中诱导偶极矩为:

$$\mu_i=\frac{\alpha\left(Ze/r^2-2.37\mu_0/r^3\right)}{1+2.37\alpha/r^3} \tag{6}$$

将式(6)代入式(5)中,进一步得到仅含永久偶极矩、分子极化率及作用距离等参数的形成能,如式(7)所示:

$$U=6\left[\frac{-\frac{\mu_0eZ}{r^2}-\left(Ze\right)^2\alpha/2r^2+2.37\mu_0^2/2r^3)}{1+2.37\alpha/r^3}\right]+\frac{6B}{r^9} \tag{7}$$

进一步消除范德华排斥项的经验参数B,从而得到六配体配合物形成能的表达式,如式(8)所示:

$$U=\frac{6\left[\frac{-7\mu_0Ze}{9r^2}-\frac{5\left(Ze\right)^2\alpha}{18r^4}+\frac{2.37\mu_0^2}{3r^3}-\frac{10\times2.37\mu_0\left(Ze\right)\alpha}{9r^5}-\frac{4\times2.37\left(Ze\right)^2\alpha^2}{9r^7}+\frac{\left(2.37\right)^2\alpha\mu_0^2}{2r^6}\right]}{1+2.37\alpha/r^3} \tag{8}$$

式中，μ_0的单位为Debye(D)，其中1.0 D=0.208 e Å；α的单位为Å^3；r的单位为Å，$r=r_M+r_L$，r_M为金属离子的半径，r_L为配体的半径；2.37为六配体结构下的几何因子。对于其他配位数和几何构型，只需要把式(8)中的配位数6和几何因子2.37替换为相应数值即可。由式(8)可知，只要已知配体分子的永久偶极矩μ_0，分子极化率α，金属离子与配体分子的作用距离r，就能方便地计算六配体金属配合物的形成能。

由于不同配合物具有不同的配位数和配位键长，例如Jahn-Teller拉伸八面体结构中出现不同键长的情况。因此采用平均配位键能，即总配位能量除以配位数，来表征配位键强弱。相比单一键长或总配位能量，平均配位键能更能合理反映配位体系整体的成键强度。以H_2O和NH_3为配体分子，计算了六配体金属离子配合物的平均配位键能，结果如表1、2所示。

金属离子-偶极子静电配位模型计算结果与试验值较为接近。此外，Fe^{2+}、Mn^{2+}和Zn^{2+}与NH_3的平均配位键能普遍高于其与H_2O的配位能。因此，在水溶液中，过渡金属离子容易由水合离子转变为更稳定的氨络合物。金属离子-偶极子静电配位理论对于描述碱金属、碱土金属以及部分过渡金属离子配合物的配位能具有良好的实用性。该理论能够从配体的永久偶极矩、分子极化率以及金属离子的电场强度等角度解释不同配体的竞争配位行为，为后续研究药剂与矿物表面金属离子的相互作用提供了理论基础。

$$U=\frac{\left[-\frac{7\mu_0(Ze)}{9r^2}-\frac{5(Ze)^2a}{18r^4}-\frac{10\mu_0(Ze)a}{9r^5}-\frac{4(Ze)^2a^2}{9r^7}\right]}{\left(1+\alpha/r^3\right)^2} \tag{9}$$

2　矿物浮选静电配位模型

浮选药剂与矿物表面金属离子的作用不同于自由金属离子配位，由于矿物表面金属离子已处于配位状态，并受到表面结构限制，捕收剂通常只与一个表面金属离子发生配位吸附，如图1所示。

因此，在利用静电配位模型研究浮选药剂与矿物表面金属离子的相互作用时，对多配位数的静电配位模型进行了修正，模型假设如下：

1）不考虑矿物相邻原子对金属离子性质的影响，矿物表面金属离子简化为自由金属离子，如锡石表面锡离子简化为Sn^{4+}，黑钨表面铁离子简化为Fe^{2+}，氟碳铈矿简化Ce^{3+}。

2）矿物表面金属离子已处于配位状态，一个捕收剂分子与一个金属离子作用，静电配位模型简化为单配体吸附模型。

3）离子-偶极子作用是离子与极性分子之间的最强作用[21]，因此仅考虑捕收剂分子与金属离子之间的离子-偶极子相互作用，忽略配体间排斥作用，且作用距离取金属离子半径与捕收剂分子半径之和。

基于以上三条假设，捕收剂分子与矿物表面金属离子作用的静电配位作用能如公式(9)所示：

表1　六水合金属离子配合物$[M(H_2O)_6]^{Z+}$的平均配位键能

Table 1　Average water-metal coordination bond energies of hexaaqua complexes $[M(H_2O)_6]^{Z+}$ /(kJ·mol^{-1})

离子	计算值	参考值	离子	计算值	参考值	离子	计算值	参考值
Li^+	−82.8	−85.3[10]	Mg^{2+}	−234.3	−240.4[11]	Fe^{2+}	−220.2	−222.5[16]
Na^+	−66.9	−66.1[10]	Ca^{2+}	−177.6	−168.0[12]	Mn^{2+}	−209.4	−205.2[17]
K^+	−51.2	−54.9[10]	Sr^{2+}	−157.7	−141.5[13]	Zn^{2+}	−229.5	−229.5[18]
Rb^+	−47.8	−51.0[10]	Ba^{2+}	−130.7	−120.0[14]	Fe^{3+}	−471.1	−487.2[15]
Cs^+	−41.7	−46.8[10]	Cu^+	−81.9	−86.8[15]	Cr^{3+}	−485.4	−512.4[15]

注：$6H_2O(g)+M^{Z+}(g)\rightarrow[M(H_2O)_6]^{Z+}(g)$；$\mu_0$=1.85 Debye；$\alpha$=1.50 Å^3；$r_L$=1.40 Å，$r_M$取值见文献[19-20]。

表2　六氨合过渡金属离子配合物$[M(NH_3)_6]^{Z+}$的平均配位键能

Table 2　Average transition-metal coordination bond energies of hexaammine complexes $[M(NH_3)_6]^{Z+}$ /(kJ·mol^{-1})

取值类型	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
计算值	−254.9	−227.9	−240.9	−279.4	−266.8	−254.9	−252.0
参考值[15]	−240.8	−237.3	−252.7	−277.2	−287.0	−287.0	−275.8

注：$6NH_3(g)+M^{2+}(g)\rightarrow[M(NH_3)_6]^{2+}(g)$；$\mu_0$=1.47 Debye；$\alpha$=2.10 Å^3；$r_L$=1.30 Å；$r_M$取值见文献[19-20]。

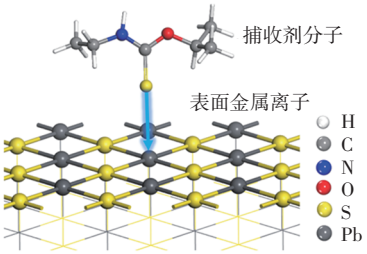


图 1 捕收剂分子与矿物表面金属离子作用模型

Fig. 1 Interaction model between collector molecules and metal ions on mineral surface

式中，Z为金属离子价态；μ_0为捕收剂分子的永久偶极矩，单位为德拜(缩写D)，其中1.0 D=0.208 e Å；α为捕收剂分子的极化率，单位为Å^3；r为捕收剂分子与金属离子的作用距离，单位为Å，其中$r=r_M+r_L$，r_M为金属离子的半径，r_L为捕收剂分子的半径；形成能计算结果单位为e^2/Å，1.0 e^2/Å=332 kcal/mol=1 394.4 kJ/mol。

为获得捕收剂的永久偶极矩、分子极化率以及分子半径，采用Gaussian 16和Multiwfn软件进行计算，计算水平为B3LYP/def2-svp，并引入IEFPCM水溶剂化模型和DFT-D3色散校正。其中，永久偶极矩和分子极化率为Gaussian计算结果，分子半径采用Multiwfn软件计算可得，常见的氧化矿捕收剂的相关参数如表3所示。

表 3 常见氧化矿捕收剂分子计算参数

Table 3 Calculated molecular parameters of typical oxide mineral collectors

药剂类型	药剂名称	永久偶极矩/D	分子极化率/Å^3	分子半径/Å
羟肟酸类	水杨羟肟酸	5.186	17.021	5.152
	苯甲羟肟酸	4.936	16.342	5.110
膦酸类	苯乙烯膦酸	5.266	22.859	6.037
砷酸类	对位甲苯砷酸	3.816	20.381	5.415
硫氧酸类	十二烷基磺酸	5.670	29.886	10.177
	十二烷基硫酸	5.860	30.257	10.612
不饱和脂肪酸	亚油酸	2.295	39.157	8.027
	油酸	1.984	39.221	8.093
饱和脂肪酸	棕榈酸	1.913	34.540	12.188
	硬脂酸	1.913	38.815	13.470

3 结果与讨论

3.1 锡石浮选

锡石(SnO_2)性脆，易在磨矿过程中产生微细粒，浮选是回收微细颗粒锡石的最有效方法，常用的捕收剂类型有砷酸、羟肟酸、膦酸以及羧酸类结构。锡石表面的活性位点为Sn^{4+}，其与常见捕收剂的静电配位能结果如表4所示。

Sn^{4+}具有较高价态和较强电场，容易与偶极矩较大的捕收剂形成较强的静电配位作用。因此具有较大的偶极矩的羟肟酸、砷酸和膦酸类捕收剂与Sn^{4+}形成的配位能较大；脂肪酸中亚油酸的偶极矩强于油酸，静电配位能更强；而十二烷基磺酸和十二烷基硫酸虽具有较大的偶极矩，但是分子半径过大，降低了其与锡石的静电配位能。

不同类型捕收剂对南克罗夫蒂矿(South Crofoty)和蒙特帕里森特矿(Mount pleasant)锡石的浮选如表5所示，对甲苯砷酸对两种矿的锡石均具有良好的捕收性能，其次为对乙苯膦酸，而油酸和十六烷基磺酸钠的效果较差。此外南非金矿有限公司联合锡矿在浮选回收重选尾矿锡石中发现对甲苯砷酸的浮选效果优于乙基苯膦酸。南丹大厂长坡选厂试验结果也发现砷酸类捕收剂最合适长坡的锡石浮选。朱建光等[22]综合这4个矿山的锡石浮选结果，发现不同结构的捕收剂对锡石的捕收性能排序为：砷酸＞膦酸＞油酸＞烷基硫酸钠，这与静电配位理论计算结果一致。

此外，部分锡石浮选结果表明，苯乙烯膦酸对锡石具有优异的捕收性，其浮选效果不仅优于油酸和烷基磺化琥珀酰胺，同时比砷酸类捕收剂效果更好[23]。该结果与理论计算所得捕收剂作用排序存在一定差异，总体而言，除了苯乙烯膦酸和砷酸的顺序不同外，其他捕收剂的效果与静电配位理论结果较为一致。

造成苯乙烯膦酸浮选效果优于其他捕收剂的原因，可能与不同矿山锡石表面的组成及性质有关。杨敖等[24]研究发现，不同产地锡石纯矿物对苯乙烯膦酸的吸附量存在差异，吸附量从大到小的顺序为：云龙锡石＞个旧锡石＞大厂锡石＞西盟锡石＞都龙锡石。

表 4 常见捕收剂与锡石表面Sn^{4+}的静电配位能

Table 4 Electrostatic coordination energies of common collectors with Sn^{4+} on the surface of cassiterite

捕收剂	水杨羟肟酸	苯甲羟肟酸	对甲苯砷酸	苯乙烯膦酸	油酸
配位能/(kJ·mol^{-1})	−217.96	−212.62	−175.35	−167.64	−62.33
捕收剂	亚油酸	硬脂酸	棕榈酸	十二烷基磺酸	十二烷基硫酸
配位能/(kJ·mol^{-1})	−67.36	−14.49	−18.04	−55.91	−52.30

注：Sn^{4+}的离子半径为0.69 Å。

表 5　南克罗夫蒂矿和蒙特帕里森特矿锡石浮选结果

Table 5　Cassiterite flotation results of South Crofty Mine and Mount Pleasant Mine　/%

捕收剂	南克罗夫蒂矿		蒙特帕里森特矿	
	精矿 Sn 品位	Sn 回收率	精矿 Sn 品位	Sn 回收率
对甲苯砷酸	38.3	80.5	45.0	45.5
对乙苯膦酸	47	65.9	—	—
油酸	12	80.7	24.2	35.6
十六烷基硫酸钠	—	—	10.2	56.3

此外，锡石中含有的金属杂质会改变矿物表面的电性质和活性位点，进而影响锡石的浮选行为[25]，如图 2 所示。

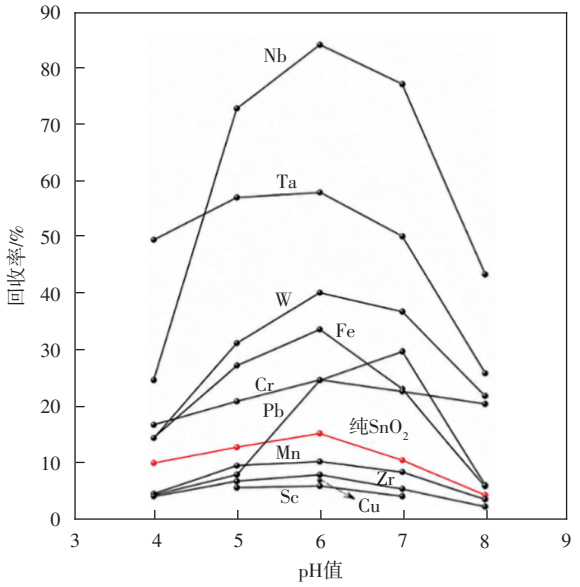


图 2　不同 pH 值下人工合成金属离子掺杂锡石的浮选行为[25]

Fig. 2　Flotation behavior of artificially synthesized metal ion-doped cassiterite at different pH value[25]

掺杂金属离子会在锡石表面形成新的活性位点，此时金属离子的价态决定了与捕收剂静电作用的强弱。从图 2 结果可见，具有稳定高价态的元素，如 Nb(5+)、Ta(5+)、W(6+)、Cr(6+) 等能够提高锡石浮选回收率，而低价态元素，如 Cu(2+)、Sc(3+)、Mn(2+/3+) 则会降低锡石浮选回收率。从静电配位计算公式来看，金属离子价态 Z 越大，与药剂分子的静电配位作用就越强。锡石中锡离子为 +4 价，因此具有比锡更高价态的金属离子能够与捕收剂分子产生较大的静电作用。一般来讲铜离子对矿物具有活化效果，因为铜离子具有较强的配位能力，但在锡石浮选中铜离子没有活化效果，这是因为铜离子的最高价态为 +2，低于锡的 +4 价。因此对于不同矿山锡石的浮选，需要有针对性地进行药剂筛选，找到与锡石性质相匹配的捕收剂分子结构，静电配位公式仅能提供一般性的指导。

3.2　氟碳铈矿浮选

氟碳铈矿是最主要的轻稀土矿物，其分子式为 $Ce(CO_3)F$，浮选常用捕收剂主要有膦酸类、羧酸类和羟肟酸类。氟碳铈矿表面活性位点为 Ce^{3+}，其与常见捕收剂的静电配位能结果如表 6 所示。由表 6 可知，水杨羟肟酸和苯甲羟肟酸与氟碳铈矿表面 Ce^{3+} 作用最强，其次为对甲苯砷酸和苯乙烯膦酸，羧酸类和磺酸类最弱。这一规律与浮选试验结果基本一致。何晓娟等[26]研究发现，在 pH 值为 7 时，油酸钠和十二烷基磺酸钠虽能较好地浮选氟碳铈矿，但效果低于辛基羟肟酸。另外，羧酸类捕收剂中，除油酸外，苯甲酸和邻苯二甲酸也是氟碳铈矿的良好捕收剂，其中邻苯二甲酸效果最好。兰玉成等[27]研究发现，在不脱泥的条件下邻苯二甲酸可获得比油酸更好的稀土浮选回收率。

从静电配位能来看，辛基羟肟酸与 Ce^{3+} 的作用能为 −74.09 kJ/mol，均明显高于油酸和十二烷基磺酸。苯甲酸、邻苯二甲酸与 Ce^{3+} 的静电配位能分别为 −102.21、−145.12 kJ/mol，均强于油酸的 −36.91 kJ/mol。静电配位理论认为，Ce^{3+} 与捕收剂的静电配位能主要取决于与捕收剂永久偶极矩的作用。从分子性质来看，虽然十二烷基磺酸的永久偶极矩和极化率高于辛基羟肟酸，但分子半径更大，降低了与 Ce^{3+} 的作用能。三种羧酸类捕收剂的永久偶极矩排序为：邻苯二甲酸(4.048 Debye)＞苯甲酸(2.427 Debye)＞油酸(1.984 Debye)，因此邻苯二甲酸与 Ce^{3+} 的静电配位作用最强。

表 6　常见捕收剂与氟碳铈矿表面 Ce^{3+} 的静电配位能

Table 6　Electrostatic coordination energies of common collectors with Ce^{3+} on the surface of bastnaesite

捕收剂名称	水杨羟肟酸	苯甲羟肟酸	甲苯砷酸	苯乙烯膦酸	十二烷基磺酸
作用能/(kJ·mol^{-1})	−136.23	−132.57	−106.38	−105.81	−37.98
捕收剂名称	亚油酸	油酸	棕榈酸	硬脂酸	十二烷基硫酸
作用能/(kJ·mol^{-1})	−40.30	−36.91	−11.64	−9.43	−35.76

注：Ce^{3+} 的离子半径为 0.87 Å。

膦酸类捕收剂也是氟碳铈矿浮选的良好捕收剂，对于以氟碳铈矿为主的山东微山湖稀土矿，五种膦酸捕收剂对氟碳铈矿的捕收顺序[28]为：

α-羟基苄基膦酸＞(1-羟基-1，3-二甲基)丁基膦酸＞苯乙烯膦酸＞甲苯膦酸＞苄基膦酸。

五种膦酸的参数及与氟碳铈矿表面Ce^{3+}离子的配位静电能如表7所示，从表7中数据可见，五种结构的膦酸捕收剂除苯乙烯膦酸外，其余四种膦酸捕收剂与Ce^{3+}的静电配位能大小与永久偶极矩大小顺序一致，即α-羟基苄基膦酸永久偶极矩最大，它与Ce^{3+}的静电配位最强，其次是(1-羟基-1，3-二甲基)丁基膦酸，然后是甲苯膦酸，苄基膦酸永久偶极矩最小，与Ce^{3+}的静电配位最弱。对于苯乙烯膦酸，虽然它具有最大的永久偶极矩和极化率，但是它的分子半径最大，导致它与Ce^{3+}的静电配位作用减弱。

3.3 钛铁矿浮选

钛铁矿是重要的钛资源矿物，化学式为$FeTiO_3$，理想条件下钛铁矿稳定的(0001)面主要暴露的是Fe^{2+}位点，Ti^{4+}在次表面层，但是考虑到实际矿物的破碎磨矿的复杂性和非理想条件，实际的钛铁矿表面也有可能会暴露出Ti^{4+}。一般来说，在酸性条件下，钛铁矿表面活性位点为Fe^{2+}，而在弱碱性条件下，Fe^{2+}和Ti^{4+}都有可能作为活性位点，由于二者计算得到的配位能大小排序相同，只是数值存在差异，因此表8同时列出Fe^{2+}、Ti^{4+}分别与捕收剂之间的静电配位能，供大家参考。

从表8计算结果可见，羟肟酸类捕收剂与Fe^{2+}和Ti^{4+}的静电配位作用最强，膦酸和砷酸次之，脂肪酸类较弱。贺智明等[29]试验结果表明水杨羟肟酸是钛铁矿的良好捕收剂，其性能优于苄基砷酸和苯乙烯膦酸；董宏军等[30]发现在相同浓度下水杨羟肟酸对钛铁矿的捕收能力比苯乙烯膦酸强，这些结果与静电配位能预测结果一致。对于含氧酸捕收剂，席振伟[31]研究发现烃基不饱和度影响羧酸类捕收剂对钛铁矿的捕收能力，三种不同饱和度的十八羧酸对钛铁矿的捕收顺序为：亚油酸＞油酸＞硬脂酸，这一顺序完全符合静电配位能大小顺序。

羟肟酸是钛铁矿的良好捕收剂，非极性基的结构对羟肟酸捕收性能有较大影响，张宝元[32]研究了四种不同非极性基结构的羟肟酸对钛铁矿的捕收性能，结果如图3所示。

从图3结构可以看出，对叔丁基苯甲羟肟酸和辛基羟肟酸对钛铁矿的捕收性能强于苯甲羟肟酸和水杨羟肟酸，其中对叔丁基苯甲羟肟酸捕收钛铁矿能力强于辛基羟肟酸，另外苯甲羟肟酸和水杨羟肟酸对钛铁矿的捕收性能相近，二者回收率差不多，这一结果符合静电配位能计算结果。表9给出了这四种结构的羟肟酸的永久偶极矩、分子极化率和分子半径。从表9

表7 五种膦酸捕收剂的计算参数及与Ce^{3+}的静电配位能

Table 7 Calculated parameters of five phosphonic acid collectors and their electrostatic coordination energies with Ce^{3+}

捕收剂	分子结构	永久偶极距/D	分子极化率/Å^3	分子半径/Å	配位能/(kJ·mol^{-1})
α-羟基苄基膦酸		4.675	19.192	5.398	−118.98
(1-羟基-1.3-二甲基)丁基膦酸		4.074	17.996	5.344	−109.18
苯乙烯膦酸		5.266	22.859	6.037	−105.81
对甲苯膦酸		2.784	18.976	5.294	−91.64
苄基膦酸		1.965	18.496	5.418	−72.22

注：Ce^{3+}的离子半径为0.87 Å。

表8 常见捕收剂与钛铁矿表面Fe^{2+}和Ti^{4+}的静电配位能

Table 8 Electrostatic coordination energies of common collectors with $Fe^{2+}$and Ti^{4+} on the surface of ilmenite

捕收剂	水杨羟肟酸	苯甲羟肟酸	苯乙烯膦酸	对甲苯砷酸	亚油酸
Fe^{2+}/(kJ·mol^{-1})	−90.03	−87.55	−69.90	−68.01	−24.04
Ti^{4+}/(kJ·mol^{-1})	−226.15	−220.71	−173.12	−182.11	−69.33
捕收剂	油酸	棕榈酸	硬脂酸	十二烷基磺酸	十二烷基硫酸
Fe^{2+}/(kJ·mol^{-1})	−21.76	−7.20	−5.84	−25.07	−23.67
Ti^{4+}/(kJ·mol^{-1})	−64.18	−18.37	−14.72	−56.92	−53.20

注：Fe^{2+}和Ti^{4+}的离子半径均为0.61 Å。

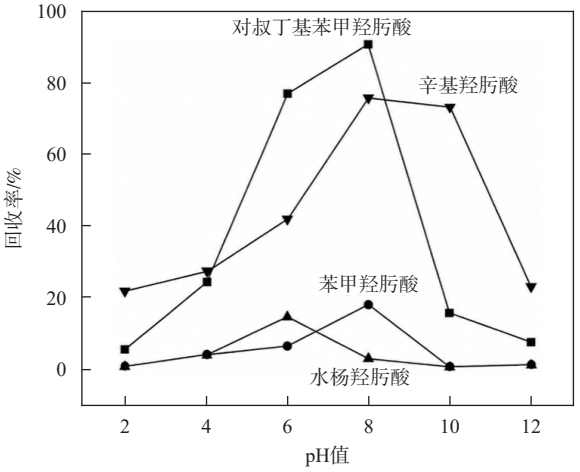
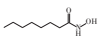


图 3　四种不同非极性基结构的羟肟酸对钛铁矿的捕收性能[32]

Fig. 3　Collector performance of hydroxamic acids with four different nonpolar group structures for ilmenite[32]

表 9　不同结构羟肟酸类捕收剂的分子参数

Table 9　Molecular parameters of hydroxamic acid collectors with different structures

药剂名称	分子结构	永久偶极矩/D	分子极化率/Å^3	分子半径/Å
水杨羟肟酸		5.186	17.021	5.152
苯甲羟肟酸		4.936	16.342	5.110
对叔丁基苯甲羟肟酸		7.121	26.188	6.345
辛基羟肟酸		4.787	18.989	6.375

可以看出，对叔丁基苯甲羟肟酸具有最大的永久偶极矩和分子极化率，因此该捕收剂与钛铁矿表面金属离子活性位点(铁或者钛)的静电配位能力最强。辛基羟肟酸虽然永久偶极矩较小，但具有较大的分子极化率，再加之较长的疏水基，导致辛基羟肟酸具有较强的静电配位能力和疏水能，对钛铁矿表现出较强的捕收作用。水杨羟肟酸和苯甲羟肟酸具有相近的参数和半径，因此二者与钛铁矿作用的静电配位能相近，但水杨羟肟酸的永久偶极矩、分子极化率都稍大于苯甲羟肟酸，因此水杨羟肟酸与钛铁矿表面活性位点的静电配位作用稍强于苯甲羟肟酸。

3.4　黑钨矿浮选

在实践中发现苯乙烯膦酸是黑钨矿的良好捕收剂，图 4 表明在相同用量条件下苯乙烯膦酸对黑钨矿的回收率高于混合甲苯砷酸[33]。瑶岗仙宝塔溪原生黑钨细泥的浮选试验结果发现砷酸类捕收剂可获得较好

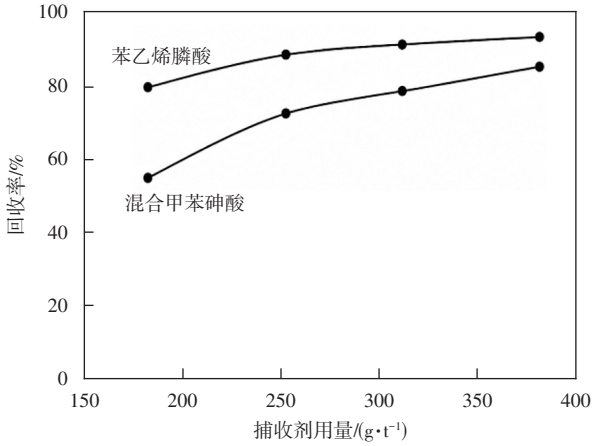


图 4　苯乙烯膦酸和混合甲苯砷酸对黑钨矿浮选的影响[33]

Fig. 4　Effects of styrylphosphonic acid and mixed phenylarsonic acid on the flotation of wolframite[33]

的钨回收率，且混合甲苯砷酸优于苄基砷酸[34]。用油酸做捕收剂浮选微细粒黑钨矿的效果不如苯丙烯基羟肟酸[35]。黑钨矿化学式为(Fe，Mn)WO_4，Fe^{2+}和Mn^{2+}为黑钨矿表面主要作用位点，Fe^{2+}和Mn^{2+}的电场强度和极化能力较弱，捕收剂永久偶极矩对配位能贡献更大。苯乙烯膦酸、苯丙烯羟肟酸、对甲苯砷酸、苄基砷酸和油酸的永久偶极矩分别为5.266、5.024、3.816、2.208、1.984 D。因此苯乙烯膦酸对Fe^{2+}和Mn^{2+}的静电配位作用强于砷酸类，苯丙烯基羟肟酸对Fe^{2+}和Mn^{2+}的静电配位作用强于油酸。

此外，黑钨矿浮选过程中，Mn/Fe比值对矿物可浮性影响较大[36]，通常表现为钨锰矿易浮、黑钨矿中等、钨铁矿难浮。捕收剂在矿物表面的吸附是一个取代表面水化层的过程，水化作用更大，捕收剂更难发生吸附。Fe^{2+}与H_2O的平均配位键能为-222.5 kJ/mol，而Mn^{2+}与H_2O的平均配位键能为-205.5 kJ/mol，说明Fe^{2+}与水分子的作用更强，矿物表面水化程度更高。相比之下，Mn^{2+}水化作用较弱，更有利于捕收剂吸附，因此捕收剂与钨锰矿的作用更强。

3.5　锂辉石浮选

锂辉石是重要的含锂硅酸盐矿物，化学组成可表示为$Al_2O_3·Li_2O·4SiO_2$，捕收剂浮选锂辉石主要取决于表面的Al^{3+}活性位点[37]。锂辉石正浮选过程中，常用的捕收剂多为羧酸类、十二烷基硫酸和十二烷基磺酸。Zhang等[38]研究了油酸钠、亚油酸钠和亚麻酸钠三种羧酸类捕收剂对锂辉石浮选的影响，研究结果发现三种捕收剂对锂辉石的回收率依次为：6.25%、28.40%和42.25%。从表10可见，三种捕收剂分

表10 不饱和羧酸类捕收剂与锂辉石表面Al^{3+}的静电配位能

Table 10 Electrostatic coordination energies of unsaturated carboxylic acid collectors with Al^{3+} on the surface of spodumene

捕收剂	双键个数	永久偶极矩/D	分子极化率/Å^3	分子半径/Å	配位能/(kJ·mol^{-1})
亚麻酸	3	1.968	39.514	6.713	−71.51
亚油酸	2	2.295	39.157	8.027	−45.12
油酸	1	1.984	39.221	8.093	−41.40

注:Al^{3+}的离子半径均为0.54 Å。

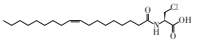
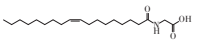
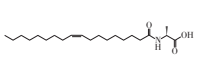
子与Al^{3+}的静电配位能依次为:−41.40、−45.12、−71.51 kJ/mol,计算结果与浮选试验结果一致。锂辉石表面Al^{3+}为高价态,具有较强的静电作用,从表10数据可见,亚油酸和油酸的分子半径和分子极化率相近,但是前者的永久偶极矩更大,导致亚油酸具有比油酸更强的静电配位作用。而对于亚麻酸,由于分子中三个双键的存在,导致亚麻酸的分子半径为6.713 Å,远小于油酸和亚油酸,使得亚麻酸与Al^{3+}的静电配位最强。

无活化条件下,锂辉石的回收率往往较低,需要加入活化剂。向国源[39]研究发现,钙离子作为活化剂时,改性油酸对锂辉石捕收效果为:N-油酰基-3-氯-L-丙氨酸钠>N-油酰基肌氨酸钠>N-油酰基-L-丙氨酸钠。在活化体系下,锂辉石表面的活性位点由Al^{3+}转变为Ca^{2+},因此计算了改性油酸对Ca^{2+}的静电配位能,如表11所示,结果依次为−14.58、−12.13、−9.23 kJ/mol。可以看出,三种捕收剂与Ca^{2+}的静电配位能计算结果与其浮选回收率顺序一致。

锂辉石表面活化离子Ca^{2+}为低价态,其电场强度和极化能力较弱,捕收剂永久偶极矩对配位能的贡献占主要成分。从表11可知,N-油酰基-3-氯-L-丙氨酸钠的永久偶极矩最大,此外分子极化率最大且分子半径最小,因此,N-油酰基-3-氯-L-丙氨酸钠与Ca^{2+}的静电配位能最强。而N-油酰基肌氨酸钠和N-油酰基-L-丙氨酸钠在分子极化率和分子半径相近的情况下,前者的永久偶极矩更大,导致前者具有更强的静电配位作用。

表11 改性油酸捕收剂与锂辉石表面活化离子Ca^{2+}的静电配位能

Table 11 Electrostatic coordination energies of modified oleic acid collector with activated Ca^{2+} on the surface of spodumene

捕收剂	分子结构	永久偶极矩/D	分子极化率/Å^3	分子半径/Å	配位能/(kJ·mol^{-1})
N-油酰基-3-氯-L-丙氨酸		5.194	48.380	12.651	−14.58
N-油酰基肌氨酸		4.801	46.693	13.343	−12.13
N-油酰基-L-丙氨酸		3.488	46.788	13.377	−9.23

注:Ca^{2+}的离子半径均为1.00 Å。

4 结论与展望

1)本文基于经典的静电配位理论,提出了氧化矿浮选捕收剂分子与金属离子的静电配位公式,首次揭示了捕收剂分子的永久偶极矩、分子极化率及金属离子电荷和电场强度等参数对捕收剂与金属离子配位的影响。公式计算结果与大部分金属氧化矿浮选实践一致,表明静电配位理论对于氧化矿捕收剂分子结构的设计及优化具有指导作用。

2)根据静电配位理论,在捕收剂分子半径相近的情况下,永久偶极矩越大的捕收剂,与金属离子静电配位能越强;在分子性质接近的情况下,分子半径越小的捕收剂,静电配位能越强;对于强电场金属离子,分子极化率越大,诱导偶极矩越大,捕收剂与金属离子的配位作用也就越强。需要指出的是,由于模型将矿物表面金属离子简化成自由离子,没有考虑矿物表面结构对金属离子性质的影响,对于实际矿物表面金属离子电荷和电场需要修正。另外,由于仅考虑了捕收剂分子与金属离子的作用,忽略了捕收剂键合原子与金属离子直接作用项,导致静电配位能计算结果偏低,特别是对于半径较大的捕收剂分子会出现较大偏差,但是不影响对药剂分子结构和性质的分析。

3）在后续的研究中，将从以下几个方面来改进自由金属离子静电配位理论：用表面约束条件下的电荷Z'代替自由金属离子电荷Z，金属离子电场强度考虑价电子屏蔽效应，而静电配位总能为捕收剂键合原子配位能与金属离子-偶极子配位能之和。

参考文献

[1] Leja J. Structure of solids[M]//Surface Chemistry of Froth Flotation. Boston, MA: Springer, 1982: 133-166.

[2] Taggart A F, Taylor T C, Knoll A F. Chemical reactions in flotation[J]. AIME Technical Publication, 1930, 312: 3-33.

[3] Zhang Yunhui, Wu Liuming, Huang Peipei, et al. Determination and application of the solubility product of metal xanthate in mineral flotation and heavy metal removal in wastewater treatment[J]. Minerals Engineering, 2018, 127: 67-73.

[4] Fuerstenau D W, Pradip. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2005, 114/115: 9-26.

[5] Chen Jianhua. Coordination Principle of Minerals Flotation[M]. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022.

[6] Chen Jianhua. The interaction of flotation reagents with metal ions in mineral surfaces: a perspective from coordination chemistry[J]. Minerals Engineering, 2021, 171: 107067. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107067.

[7] 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 Jianhua, Zhu Yangge. 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.

[8] 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.

[9] 邱新发. 配位键的静电理论中位能公式的推导和应用[J]. 大学化学，1988，3(1)：17-19.
Qiu Xinfa. Derivation and application of potential energy formula in electrostatic theory of coordination bond[J]. University Chemistry, 1988, 3(1): 17-19.

[10] Dzidic I, Kebarle P. Hydration of the alkali ions in the gas phase. Enthalpies and entropies of reactions $M+(H_2O)_{n-1}+H_2O=M+(H_2O)_n$[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(7): 1466-1474.

[11] Delgado A A A, Sethio D, Kraka E. Assessing the intrinsic strengths of ion-solvent and solvent-solvent interactions for hydrated Mg^{2+} clusters[J]. Inorganics, 2021, 9(5): 31. DOI: 10.3390/inorganics9050031.

[12] Delgado A A A, Sethio D, Munar I, et al. Local vibrational mode analysis of ion-solvent and solvent-solvent interactions for hydrated Ca^{2+} clusters[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 153(22): 224303. DOI: 10.1063/5.0034765.

[13] Carl D R, Chatterjee B K, Armentrout P B. Threshold collision-induced dissociation of $Sr^{2+}(H_2O)_x$ complexes ($x=1-6$): an experimental and theoretical investigation of the complete inner shell hydration energies of Sr^{2+}[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(4): 044303. DOI: 10.1063/1.3292646.

[14] Yang Fan, Armentrout P B. Periodic trends in the hydration energies and critical sizes of alkaline earth and transition metal dication water complexes[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2025, 44(2): 135-153.

[15] Lee H M, Min S K, Lee E C, et al. Hydrated copper and gold monovalent cations: Ab initio study[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(6): 064314. DOI: 10.1063/1.1849134.

[16] Basolo F, Pearson R G. Mechanisms of inorganic reactions: a study of metal complexes in solution[M]. New York: John Wiley and Sons, 1967.

[17] Neto J G O, Viana J R, Lopes J B O, et al. Crystal growth, crystal structure determination, and computational studies of a new mixed $(NH_4)_2Mn_{1-x}Zn_x(SO_4)_2(H_2O)_6$ Tutton salt[J]. Journal of Molecular Modeling, 2022, 28(11): 341. DOI: 10.1007/s00894-022-05323-4.

[18] Pavlov M, Siegbahn P E M, Sandström M. Hydration of beryllium, magnesium, calcium, and zinc ions using density functional theory[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(1): 219-228.

[19] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallographica Section A, 1976, 32(5): 751-767.

[20] Jia Y Q. Crystal radii and effective ionic radii of the rare

earth ions[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1991, 95(1): 184-187.

[21] Flowers P, Theopold K, Langley R, et al. Chemistry[M]. 2nd ed. Houston: OpenStax, 2019.

[22] 朱建光,朱玉霜. 锡石捕收剂述评[J]. 湖南冶金, 1982, 10(3): 27-35.
Zhu Jianguang, Zhu Yushuang. Review of cassiterite collectors[J]. Hunan Metallurgy, 1982, 10(3): 27-35.

[23] 杨敖. 细粒锡石捕收剂性能的研究[J]. 云南冶金, 1985, 14(3): 29-32.
Yang Ao. Study on the performance of fine cassiterite collector[J]. Yunnan Metallurgy, 1985, 14(3): 29-32.

[24] 杨敖,石道民. 五种锡石的可浮性特点[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 1989, 14(5): 23-30.
Yang Ao, Shi Daomin. Flotability characteristic of five kinds of cassiterites[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology(Natural Science), 1989, 14(5): 23-30.

[25] Polkin S I, Laptev S F, Matsueb L P, 等. 细粒锡石浮选理论和实践[J]. 国外金属矿选矿, 1973(12): 1-11.
Polkin S I, Laptev S F, Matsueb L P, et al. Theory and practice of fine cassiterite flotation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1973(12): 1-11.

[26] 何晓娟,饶金山,邱显扬, 等. 油酸钠和十二烷基磺酸钠浮选氟碳铈矿的机理研究[J]. 材料研究与应用, 2013, 7(1): 42-45.
He Xiaojuan, Rao Jinshan, Qiu Xianyang, et al. Mechanism study of sodium oleic and sodium dodecyl sulphonate on bastnasite flotation[J]. Materials Research and Application, 2013, 7(1): 42-45.

[27] 兰玉成,徐雪芳,黄风兰, 等. 用邻苯二甲酸从山东微山矿浮选高纯氟碳酸盐稀土精矿的研究[J]. 稀土, 1983, 4(4): 27-32.
Lan Yucheng, Xu Xuefang, Huang Fenglan, et al. Study on flotation of high-purity fluorocarbon rare earth concentrate from Weishan Mine, Shandong Province with phthalic acid[J]. Chinese Rare Earths, 1983, 4(4): 27-32.

[28] 张泾生,阙煊兰,见百熙. 有机磷酸类药剂对微山稀土矿的捕收作用[J]. 有色金属, 1982, 34(2): 29-32.
Zhang Jingsheng, Que Xuanlan, Jian Baixi. Collecting role of organic phosphoric acids on rare-earths of Weishan[J]. Nonferrous Metals, 1982, 34(2): 29-32.

[29] 贺智明,董雍赓,孙籍. 金红石和钛铁矿的浮选性能研究[J]. 稀有金属, 1993, 17(4): 250-254.
He Zhiming, Dong Yonggeng, Sun Ji. Study on flotation performance of rutile and ilmenite[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1993, 17(4): 250-254.

[30] 董宏军,陈正学. 水杨羟肟酸浮选细粒钛铁矿的研究[J]. 矿冶工程, 1991, 11(1): 19-22.
Dong Hongjun, Chen Zhengxue. A study on flotation of fine ilmenite with salicylaldoximic acid[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1991, 11(1): 19-22.

[31] 席振伟. 钛铁矿浮选捕收剂研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
Xi Zhenwei. Study on flotation collectors of ilmenite[D]. Changsha: Central South University, 2009.

[32] 张宝元. 羟肟酸类捕收剂的合成及其对钛铁矿的浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
Zhang Baoyuan. Synthesis of hydroxamic acid collectors and their flotation properties for ilmenite[D]. Changsha: Central South University, 2011.

[33] 中南矿冶学院钨细泥浮选小组. 黑钨细泥浮选研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1979(2): 62.
Tungsten Slime Flotation Group of Central South Institute of Mining and Metallurgy. Study on flotation of fine wolframite slime[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1979(2): 62.

[34] 江西有色冶金研究所钨细泥选矿组. 苯乙烯膦酸浮选钨细泥黑钨矿的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 1976(2): 45-55.
Tungsten Slime Mineral Processing Group of Jiangxi Nonferrous Metallurgy Research Institute. Study on flotation of fine wolframite slime using styrylphosphonic acid[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 1976(2): 45-55.

[35] 吴锋,毛灵瀚,余新阳. 苯丙烯基羟肟酸捕收剂对微细粒钨浮选特性及机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2025(5): 105-114.
Wu Feng, Mao Linghan, Yu Xinyang. Study on flotation characteristics and mechanism of phenylpropyl hydroxamic acid collector on micro-grained tungsten[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2025(5): 105-114.

[36] 胡为柏. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
Hu Weibai. Flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.

[37] Moon K S, Fuerstenau D W. Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene ($LiAl[SiO_3]_2$) from other aluminosilicates[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(1/2/3/4): 11-24.

[38] Zhang Ying, Sun Ning, Wang Yuhua, et al. Effect of

oleic acid iodine value on the flotation performance of oleic acid-based collectors for spodumene[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(5): 118137. DOI: 10.1016/j.jece.2025.118137.

[39] 向国源. 锂辉石低温高效浮选捕收剂设计、合成及应用研究[D]. 长沙：中南大学，2025.

Xiang Guoyuan. Study on design, synthesis and application of collector for low temperature and high efficiency flotation of spodumene[D]. Changsha: Central South University, 2025.

（本文编辑 刘水红）

【缅怀寄语】

孙传尧院士生前长期致力于浮选基础理论研究，并始终心系选矿科学的发展。笔者曾有幸多次与孙院士就选矿科学问题进行深入交流。每一次聆听他的教诲，都深切感受到他扎实深厚的专业功底、广博精深的学识、严谨求实的治学态度以及对选矿事业的热爱。印象最为深刻的是，每当孙院士谈起选矿生产实践与科研往事时，总是娓娓道来，言语之间饱含着对选矿专业的深情与对事业的执着，使笔者深受感染、难以忘怀。

浮选配位化学理论的提出，正是源于笔者与孙院士的一次深入交流。当时，孙院士希望对硅酸盐矿物浮选晶体化学作进一步深入研究。在孙院士的启迪与鼓励下，笔者开始尝试将配位化学理论引入矿物浮选研究之中。然而，令人遗憾的是，受限于笔者当时的水平，仅完成了硫化矿浮选配位化学理论的构建，未能进一步涉及金属氧化矿浮选领域。本文尝试采用经典静电配位理论，对氧化矿浮选进行初步探索，并获得了一些有益认识。谨以此文告慰孙院士，亦寄托笔者对孙院士的深切怀念与崇高敬意。

——陈建华