

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2021.09.013

基于密度泛函理论计算对捕收剂在烧绿石表面的 吸附行为差异研究

时 晗^{1,2,3,4}, 何晓娟^{2,3,4}, 胡 真^{2,3,4}

- (1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410012;
2. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广州 510650;
3. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510650;
4. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510650)

摘 要:通过密度泛函理论计算和浮选实验研究了烧绿石晶体性质以及三种捕收剂在其表面的吸附行为差异。计算和XPS分析结果显示:烧绿石晶体中Nb和Ca的强反应活性和解离面的不稳定性使得捕收剂与其结合而产生浮选作用,苯甲羟肟酸(BHA)和十二胺(DDA)主要通过脱质子化和非脱质子化官能团在烧绿石表面吸附,吸附活性位点为Nb,因而其具有较强的捕收性和选择性,而油酸钠(NaOL)主要通过RCOO-和烧绿石表面的Ca相互作用而产生化学吸附,吸附能较小,故其捕收性和选择性最差。验证实验表明,在适宜的浮选条件下,DDA的浮选效果最好,回收率可达89%,受pH影响较大,BHA和NaOL捕收性能略差,但作用稳定,浮选指标能够保持在较高水平。

关键词:烧绿石;密度泛函理论;吸附机理;捕收剂

中图分类号:TD923

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2021)09-0087-08

Study on the Difference of Adsorption Behavior of Collectors on the Surface of Pyrochlore Based on DFT Calculation

SHI Han^{1,2,3,4}, HE Xiaojuan^{2,3,4}, HU Zhen^{2,3,4}

- (1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410012, China;
2. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
3. State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;
4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Development & Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China)

Abstract: In this work, the difference of adsorption behavior of three collectors on pyrochlore surface were studied by DFT and flotation experiment to provide theoretical support for selecting more efficient collectors. The results of calculation and XPS analysis show that the strong reactivity of Nb and Ca in the pyrochlore crystals and the instability of the dissociation surface enable collector to combine with it to produce flotation effect. BHA and DDA adsorbed on pyrochlore surface mainly through deprotonated and non deprotonated functional groups, the

收稿日期:2021-01-19

基金项目:广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项资金项目(2017GDASCX-0301, 2019GDASYL-0302010)

Fund: Supported by Guangdong Academy of Sciences Implements the Special Fund Project of Innovation Driven Development Capacity Building (2017GDASCX-0301, 2019GDASYL-0302010)

作者简介:时 晗(1992—),男,硕士研究生,主要从事稀贵金属矿资源综合利用。

通信作者:何晓娟(1980—),女,教授级高级工程师,主要从事选矿专业的科研、产品研制、生产及推广应用工作。

引用格式:时 晗,何晓娟,胡 真. 基于密度泛函理论计算对捕收剂在烧绿石表面的吸附行为差异研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(9): 87-94.

SHI Han, HE Xiaojuan, HU Zhen. Study on the Difference of Adsorption Behavior of Collectors on the Surface of Pyrochlore Based on DFT Calculation[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(9): 87-94.

adsorption active site was Nb, so they have strong collection and selectivity, while NaOL was chemisorption mainly through the interaction of RCOO⁻ and Ca on pyrochlore surface, so its collection and selectivity are the worst. The verification experiment shows that under the suitable flotation conditions, DDA has the best flotation effect and the recovery rate can reach 89%, and BHA and NaOL is slightly worse.

Key words: pyrochlore; DFT; adsorption mechanism; collectors

随着近些年中国基础建设的大量开展, 铌消耗量在不断增加, 铌矿的开发利用与需求趋势的不适应现状亟待解决^[1-3]。当前具有工业开采价值的含铌矿物主要包括易解石、铌铁矿、铌铁金红石、铌钽矿、褐钇铌矿和烧绿石, 除烧绿石外, 其他几种矿物均呈现出一定的弱磁性, 一般通过重选和磁选即可得到较为理想的技术指标, 而烧绿石显非磁性, 故常采用浮选法进行选别^[4-6]。

烧绿石常存在于基性岩、伟晶岩以及碳酸岩中, 往往与锆石、磷灰石、钙钛矿等共生, 且其类质同像现象极为复杂, 种类繁多, 故相关领域的研究较少, 多数以生产实践为导向并辅以相关选矿实验说明问题^[7-9]。随着对烧绿石研究的不断深入, 可以发现对烧绿石矿物学特征和表面物理化学性质的研究仍需加强, 尤其是捕收剂与其作用的机理探索非常重要。

本文通过对烧绿石晶体结构和苯甲羟肟酸(BHA)、十二胺(DDA)、油酸钠(NaOL)分子结构的模拟计算, 分析了烧绿石体相和表面性质以及其与三种捕收剂的作用机理, 阐述了捕收剂与烧绿石表面的结合位点和作用强度差异, 并以此为根本出发点进行单矿物验证实验, 研究了捕收剂种类和用量以及 pH 对其浮选行为的影响。

1 实验方法

本研究中对矿物晶体、药剂分子结构及其之间作用的模拟计算分析均是在 Material Studio 2018 (MS) 中进行的, 其中烧绿石矿物晶体原始晶胞通过无机晶体数据库(ICSD)查询而得。

1.1 烧绿石晶体结构的构建、优化和体相性质计算

根据“能量越低, 结构越稳定”定律, 调用 Castep 模块, 寻找最优的参数组合, 使得晶体结构更加紧密合理, 且应使优化后的晶胞参数与实验值[键长 1.944 Å (1 Å = 0.1 nm, 以下同), 晶胞参数 $A=B=C=10.43$ Å]之间的误差满足要求。在各参数选择计算过程中采取 BFGS 算法, SCF 设置为 250, 选用超软赝势 Ultrasoft, 对优化后的烧绿石晶体结构进行体相性质分析, 包括能带结构、态密度、Muliken 布居分析。

1.2 烧绿石解离面模型的构建、优化和性质计算

烧绿石解离面常见于{111}面, 首先对优化后的晶体进行切割表面处理, 固定内部原子后调用 Castep 模块进行优化, 优化参数与晶体结构计算参数保持一致, 选用超软赝势 Ultrasoft, 真空层取 30 Å 以便吸附模型的构建, 对优化后的体系进行分析, 包括表面原子的弛豫现象、电子结构性质的剖析, 以确定活性原子, 推测出在浮选过程中可能与药剂发生反应的位置。

表面能的大小可以表征物质表面热力学稳定性的高低, 表面能越小, 表面结构越稳定, 表面能 E_{surface} 的计算表达式^[10]为:

$$E_{\text{surface}} = (E_{\text{slab}} - E_{\text{bulk}}) / 2A \quad (1)$$

式中: E_{slab} 表示相同原子种类和数目下表面结构的总能量, kJ/mol; E_{bulk} 指相同原子种类和数目下体相原胞的总能量, kJ/mol; $2A$ 指解离面总面积, 10^{-20} m^2 。

1.3 捕收剂结构构建、优化

通过 Dmol3 模块建立药剂结构模型并选取 GGA-PBEsol 交换泛函对其进行优化计算, 优化后再对其进行 Muliken 布居分析和前线分子轨道的计算。

1.4 矿物与捕收剂分子吸附模型计算

应用 Forcite 模块中的 Quench 方法, 模拟过程中采用 UFF 和 NVT, 通过 Smart 对捕收剂与矿物作用系统进行几何优化, 以 Andersen 法控制温度为 298 K、时间步长设置为 1 fs、动力模拟时间为 100 ps, 选择 Ewald 法和 atom-based 法分别计算静电作用和范德华力, 收敛精度为 fine, 对于优化后得到的最稳定吸附模型, 其相互作用能由式(2)计算。

$$\Delta E = E_{\text{complex}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{agent}} \quad (2)$$

式中: E_{complex} 、 E_{surface} 、 E_{agent} 分别表示优化后吸附模型、被吸附表面模型和吸附质的能量, 所得 ΔE 的值越小, 吸附体系越稳定, 即药剂在矿物表面越易吸附。

1.5 单矿物制备

实验中所用矿样取自巴西某烧绿石矿, 经过手选、碎磨、多次磁选和重选后对所得矿样进行分析, 结果显示样品 Nb_2O_5 品位大于 63%, 纯度满足单矿物实验要求, XRD 结果见图 1。

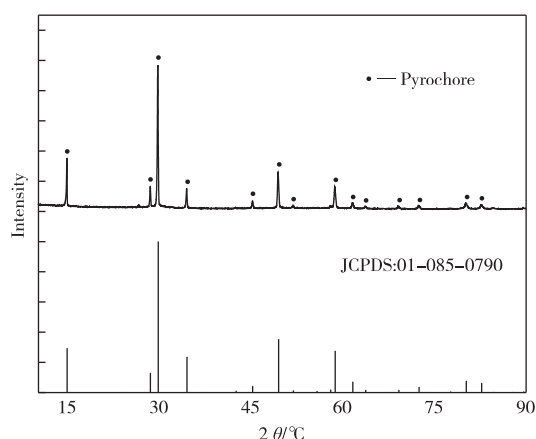


图1 绿石单矿物 XRD 图

Fig. 1 XRD of pyrochlore single minera

1.6 单矿物浮选验证实验

单矿物浮选实验选用 XFG 型挂槽式浮选机,设置转速为 1 760 r/min,按照图 2 所示进行实验,实验过程中应保持槽内矿浆体积为 40 mL,刮泡结束后对精矿和槽内尾矿进行过滤、烘干和称重,并记录实验数据。

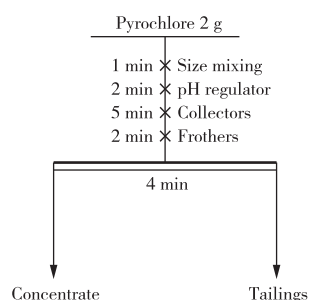


图2 单矿物浮选流程图

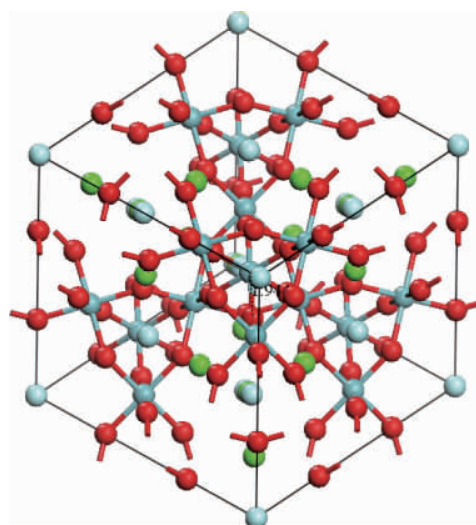
Fig. 2 Single mineral flotation process

2 实验结果与讨论

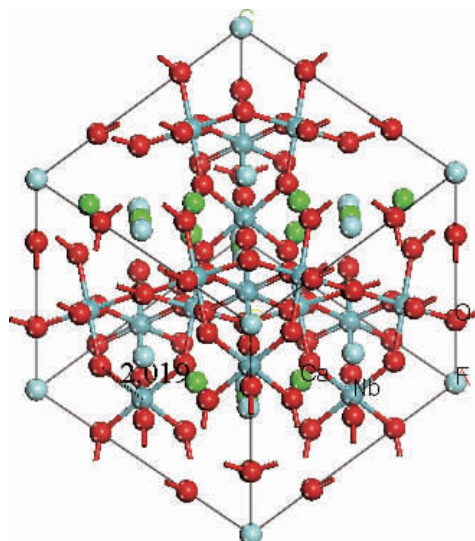
2.1 烧绿石晶体体相和表面性质计算

为了能够精确且合理地计算烧绿石晶体结构,在截断能为 300、350、400 eV 条件下进行了一系列的交换泛函测试。测试结果显示,在 GGA-PW91 为交换泛函下,截断能取 400 eV、K 点取 $3 \times 3 \times 3$ 时晶胞能量值达到最低,为 -16 826.83 eV,且结构趋于稳定,此时键长为 2.019 Å,晶胞参数 $A=B=C=10.4823$ Å (误差 0.5%),优化前后的烧绿石晶体模型见图 3。

对优化后的烧绿石矿物晶体模型进行能带和态密度分析,结果见图 4。由图 4 可见,烧绿石能隙宽度极小,约等于 0,且价带区域与导带区域未交叉,



(a) Before optimization



(b) After optimization

图3 烧绿石晶胞结构优化前后对比(红色代表氧原子,绿色代表钙原子,白色代表氟原子,灰色代表铌原子)

Fig. 3 Comparison of crystal cell structure of pyrochlore before and after optimization (Red represents O, green represents Ca, white represents F and gray represents Nb)

故烧绿石为金属材料,属于导体,且其态密度分布较为复杂,在 -60~15 eV 之间存在六个较为明显的价带峰,分析可知费米能级附近的态密度主要由铌原子的 4d 轨道和钙原子的 4d 轨道贡献,而费米能级附近存在的原子轨道的态密度贡献可反应出原子反应活性的大小^[11],即铌原子和钙原子的反应活性最强,其次为氧原子,氟原子的活性最低,因此在烧绿石浮选过程中,需着重考虑含有能与铌或钙原子结合的官能团的捕收剂,如羟肟酸类捕收剂、胺类捕收剂和油酸类捕收剂等。

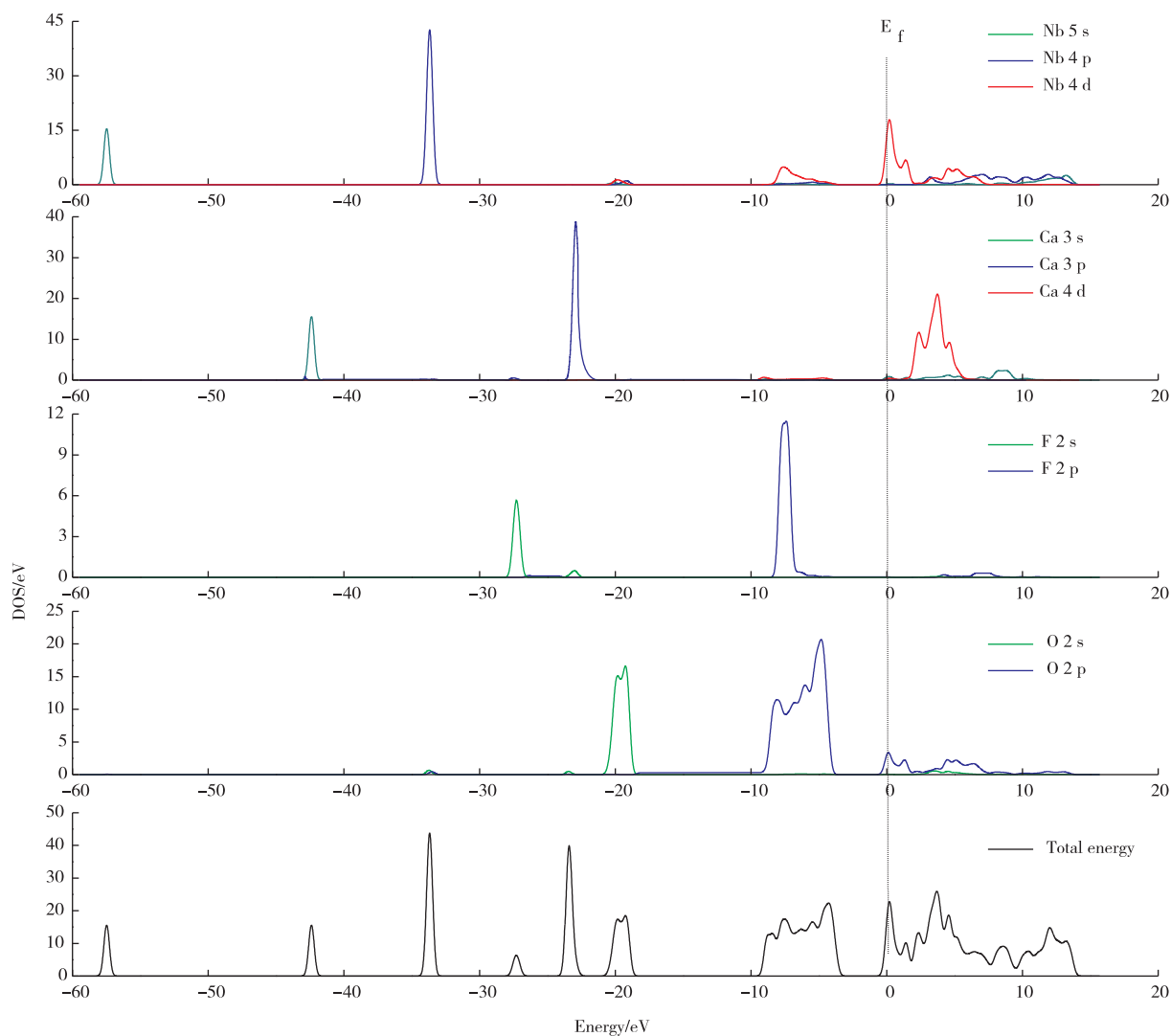


图 4 烧绿石的态密度

Fig. 4 Density of states of pyrochlore

通过布居分析可知, O—Nb 的布居值为 0.48, 表现出较强的共价性, 为烧绿石晶体结构中主要的共价键; O—Ca 和 F—Ca 的布居值均较小, 为 0.08 和 0.06, 均趋向于 0, 说明其原子间电子云重叠较少, 共价性极弱, 甚至将处于反键状态, 而 O—O 键呈反键, 数据表明, O—Ca 和 F—Ca 共价性较弱, 在矿物破碎的过程中可能会优先断裂。

为了体现一致性, 在对烧绿石晶体结构 {111} 面进行构建和优化时参数设置与 2.1 相同。优化前后的解离面模型如图 5 所示, 烧绿石 {111} 面经优化后, 表面层原子排列发生较为明显的弛豫, 其中由于 O—Nb 键的断裂, 表面层中 Nb 原子由之前配位数为 6 减少至 3 或 4, O—Nb 键键长由 2.019 Å 变为 2.119 Å, 表面原子层与内部原子层之间的距离也发生变化, 呈现出“脱离”趋势, 整体呈现表面原子层逐

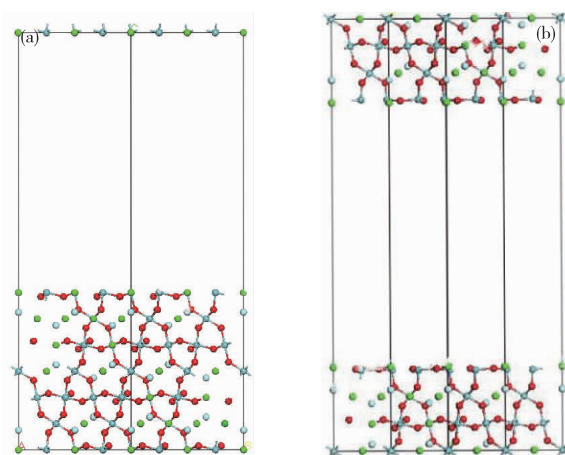


图 5 烧绿石 {111} 解离面优化模型

(a) 优化前; (b) 优化后

Fig. 5 Pyrochlore {111} dissociation surface optimization model: (a) before optimization; (b) after optimization

渐平齐的变化,这可能导致表面物理化学性质的不稳定,进而促进药剂与其作用。经计算,在本模型中, $E_{\text{slab}} = -57\,792.6\text{ eV}$, $E_{\text{bulk}} = -53\,539.91\text{ eV}$, $A = 107.9\text{ Å}^2$,代入式中可得 $E_{\text{surface}} = -315.594\text{ J/m}^2$ 。

由对烧绿石{111}解离面中键 Mulliken 的布居分析可知,O—Nb、O—Ca 和 F—Ca 键发生了较为明显的改变,O—Ca 键键长 2.537 Å ,低于体相中 2.597 Å ,表明解离面中 O—Ca 之间作用力增强,布居值提高,离子键键性减弱,F—Ca 键键长 2.534 Å ,高于体相中 2.270 Å ,表明解离面中 F—Ca 之间作用力减

弱,布居值降低,共价键键性减弱,而 O—Nb 键同时出现了不同于体相中键长的 1.905 Å 和 2.119 Å ,说明解离面的产生对其影响较大,且存在不定向性,原子间作用力的改变也会使矿物表面原子排列发生改变,在O—Nb、O—Ca和F—Ca之间作用力的“收紧”和“疏松”共同影响下,烧绿石{111}解离面的原子层向内“收缩”并趋于“平面化”,如图6所示。

2.2 捕收剂分子性质分析及其与烧绿石表面吸附计算

利用 MS 中的 Dmol3 模块对药剂结构进行优化计算,优化结果如图6所示。

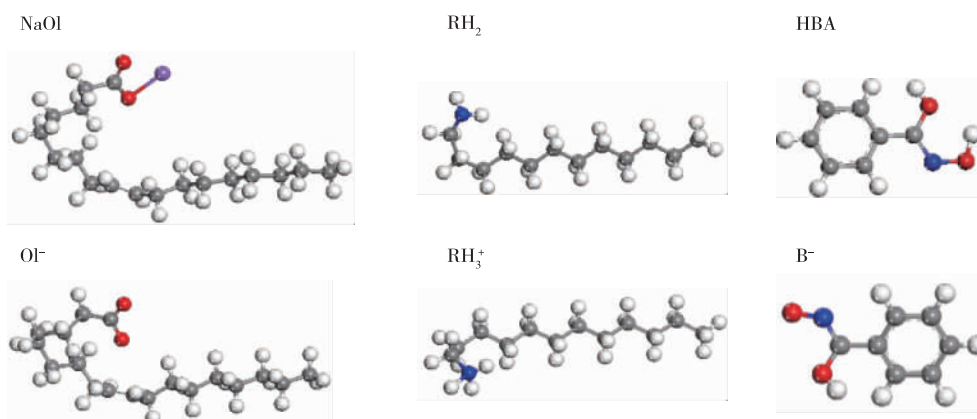


图6 捕收剂分子及其离子优化后模型结构(灰色代表碳原子,白色代表氢原子,红色代表氧原子,蓝色代表氮原子)

Fig. 6 The optimized model structure of collector molecules and their ions(gray represents C,white represents H,red represents O and blue represents N)

对优化后的捕收剂分子及其离子中官能团所含原子进行 Mulliken 布局分析、体系总能量计算和前线分子轨道分析,结果表明三类捕收剂分子和离子的负电荷均聚集在官能团的 O 和 N 上,故在矿物浮选过程中,捕收剂通过 O 或者 N 与烧绿石表面金属离子发生结合反应。

将捕收剂分子置于解离面附近进行吸附模型的优化计算,结果如图7~9所示。由图7~9可知,药剂在烧绿石表面上吸附的过程中,其形态发生了一定的改变,捕收剂官能团中电负性较强的原子与矿物表面暴露的原子间距因为作用力影响也发生了变化,具体分析如下。

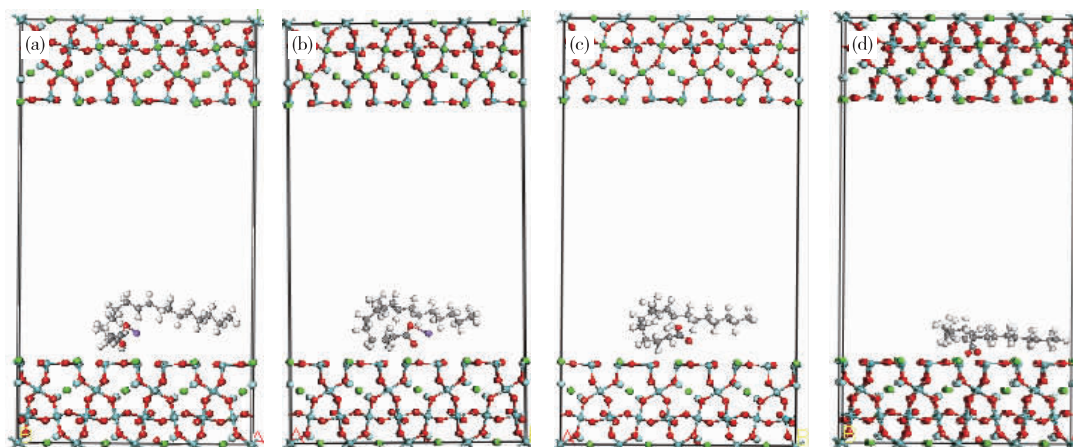


图7 NaOl 和 Ol^- 的吸附模型:(a)、(b)为 NaOl 吸附前后状态,(c)、(d)为 Ol^- 吸附前后状态

Fig. 7 Adsorption model of NaOl and Ol^- :(a) and (b)are the state before and after NaOl adsorption,(c) and (d)are the state before and after Ol^- adsorption

NaOL 吸附模型中 O_1 -Ca 距离由 4.287 Å 变为 2.940 Å, 减小趋势明显, 而 O_1 -Nb 距离则略有增加, 说明 NaOL 与表面 Ca 原子的结合作用更强, 而

OL⁻ 吸附模型中恰好相反, 其主要通过与烧绿石表面 Nb 原子结合产生作用。综合分析可知, 油酸钠对烧绿石具有一定的捕收作用, 但选择性欠佳。

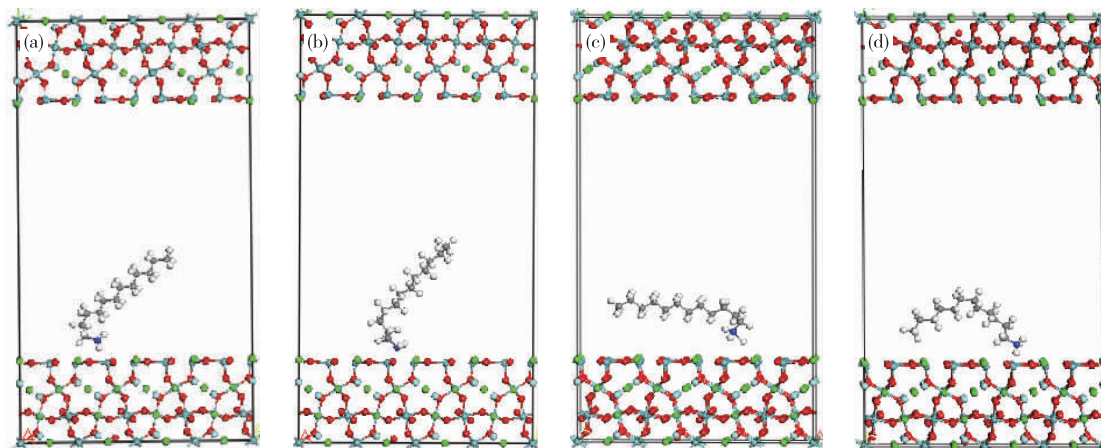


图8 DDA 和 DDA 离子的吸附模型:(a)、(b)为 RH_2 吸附前后状态,(c)、(d)为 RH_3^+ 吸附前后状态)

Fig. 8 Adsorption model of DDA and DDA ions:(a) and (b)are the state before and after RH_2 adsorption,(c) and (d)are the state before and after RH_3^+ adsorption)

RH_2 吸附模型中 N-Nb 距离由 2.890 Å 变为 2.518 Å, 减小趋势明显, 故 RH_2 是通过与烧绿石表面 Nb 原子结合而产生浮选效果的, RH_3^+ 吸附模型结果显示 N-Nb、N-Ca 距离均发生了

显著的减小, 说明 RH_3^+ 中 N 原子和 Nb、Ca 原子之间均存在作用力, 加强了其与烧绿石表面的反应强度, 即 DDA 对烧绿石有较强的捕收作用, 且选择性较优。

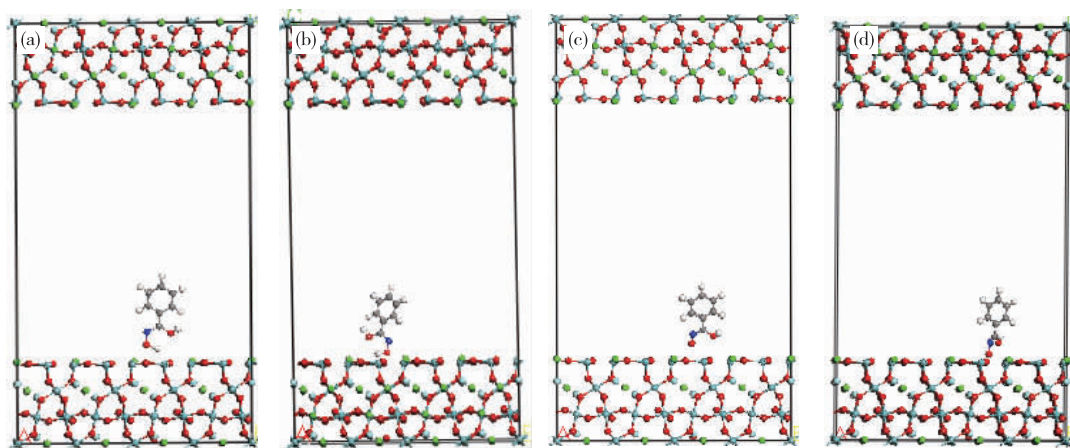


图9 苯甲羟肟酸和苯甲羟肟酸离子的吸附模型(a)、(b)为苯甲羟肟酸吸附前后状态,(c)、(d)为苯甲羟肟酸离子吸附前后状态

Fig. 9 Adsorption model of HBA and B⁻ (a) and (b)are the state before and after adsorption of HBA,(c) and (d)are the state before and after adsorption of B⁻

BHA 吸附模型中 O_1 -Nb 和 O_2 -Nb 距离均发生了不同程度的减小, 表明其主要与烧绿石表面的 Nb 原子发生作用, 根据羟肟酸的螯合性能, 推测 BHA 与表面 Nb 原子可通过螯合作用形成五元环, 而 B⁻

吸附模型中 O_1 -Nb、 O_2 -Nb、 O_2 -Ca、N-Nb 的距离均发生了显著的减小, 其与矿物表面的作用明显提高, 这有利于捕收剂在烧绿石表面发生结合。综上, BHA 对烧绿石捕收性和选择性均处于较优水平。

由吸附能计算结果(图 10)可知,吸附能均为负值,表示吸附过程是自发进行的,且捕收剂离子状态下的吸附作用较分子状态下更强。其中,DDA 的吸附性能最强,其次为 BHA,NaOL 相对较弱,与对捕收剂的前线分子轨道分析结果一致。综上分析,按照捕收性能的大小, $DDA > BHA > NaOL$,同时 DDA 和 BHA 均具有较优的选择性,因此二者应是烧绿石的良好捕收剂。

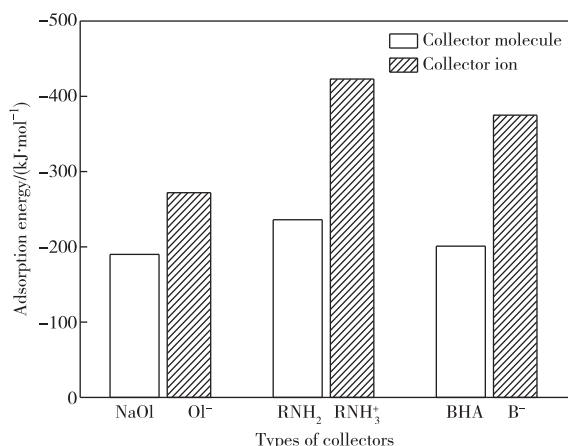


图 10 吸附能计算结果

Fig. 10 Calculation results of adsorption energy

2.3 单矿物浮选验证实验结果分析

2.3.1 捕收剂的种类和用量对回收率的影响

由图 11 可知,随着三种捕收剂用量的不断增加,回收率呈现出逐渐提高的趋势,均能稳定在 80% 以上。其中,在 DDA、NaOL 和 BHA 的用量为 1.35×10^{-3} 、 9.6×10^{-4} 和 1.8×10^{-3} mol/L 时,回收率均达到最高水平,分别为 88.5%、82.58% 和 85.48%。考虑到捕收剂分子量的不同,在回收率达

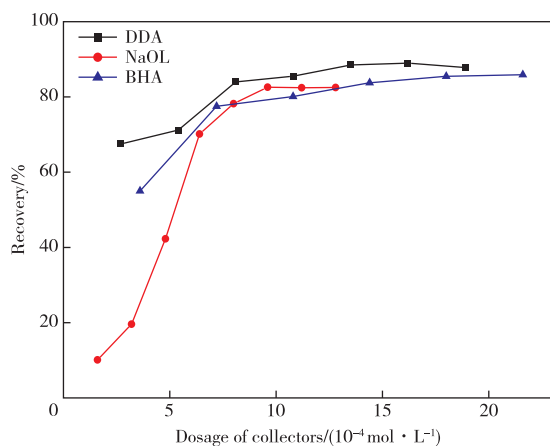


图 11 药剂用量对烧绿石回收率的影响

Fig. 11 Influence of the type and dosage of collectors on the recovery

到最大时,NaOL 的用量最大为 300 mg/L,而 DDA 和 BHA 的用量均为 250 mg/L。由此可知,DDA 对烧绿石的捕收性是三者中最强的,BHA 次之,NaOL 最差,这与模拟计算结果一致。

2.3.2 pH 对回收率的影响

由图 12 可知,DDA 在 pH 值为 4~6 时具有较好的捕收性能,回收率可稳定在 85% 以上,但在中性及偏碱性环境下,其作用急剧下降,结合模拟计算分析认为,在酸性条件下 RH_3^+ 含量的增加是导致其浮选指标良好的主要原因之一;当 pH 值为 4~8 时,BHA 的浮选效果波动较小,基本处于 82%~85% 之间,但在 pH 较小或较大时,其回收率跌至 40% 以下,其原因主要是随着 pH 的增加,BHA 不断解离出 B^- , B^- 含量的提高大大增加了其与烧绿石表面金属离子作用的概率,但碱性太强又会抑制二者的反应;而由于 NaOL 在矿浆中存在 $HOL(aq)$ 、 OL^- 、 $(OL^-)^{2-2}$ 、 $H(OL)^{-2}$ 等多种成分,导致其受 pH 的影响较小,即 NaOL 浮选烧绿石的适宜 pH 范围较广,在 pH 值为 6~10 时均具有良好的捕收能力。

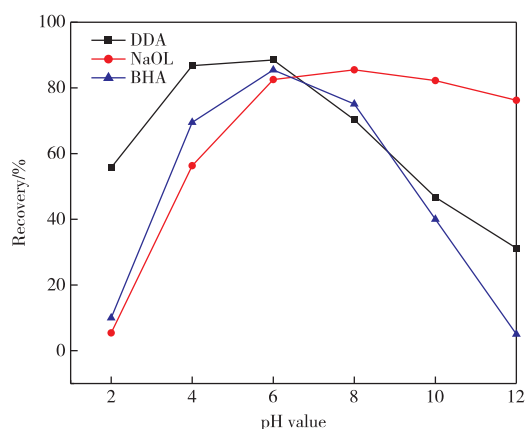


图 12 pH 对烧绿石回收率的影响

Fig. 12 Influence of pH on the recovery

3 结论

1) 烧绿石属于导体材料,Nb 和 Ca 的反应活性最强,浮选时需着重考虑含有能与 Nb 和 Ca 结合的官能团的捕收剂,并且由 Mulliken 布居分析可知,O—Ca 和 F—Ca 共价性较弱,在矿物破碎的过程中可能会优先断裂。

2) 烧绿石在解离过程中其表面原子层呈平齐和剥离的趋势,导致表面物理化学性质的不稳定,进而使捕收剂官能团中电负性较强的 N 和 O 与其表面的 Nb 或 Ca 发生不同强度的反应,其中 DDA 和

BHA 与 Nb 的结合作用更明显,且 DDA 的吸附能更低,而 NaOL 主要与 Ca 反应。因此,DDA 的捕收性能最优,其次为 BHA,NaOL 最差。

3)在适宜的浮选条件下,DDA 的浮选效果最好,回收率高达 89%,但其受 pH 的影响较大,需严格控制浮选条件;BHA 和 NaOL 捕收性能略差,但作用稳定,浮选指标能够保持在较高水平。

参考文献:

- [1] 高玉德,邹霓,董天颂. 钽铌矿资源概况及选矿技术现状和进展[J]. 广东有色金属学报,2004,14(2):87-92.
GAO Yude, ZOU Ni, DONG Tiansong. Survey of tantalum niobium ore resources and present situation and progress of beneficiation technology [J]. Guangdong Journal of Nonferrous Metals,2004,14(2):87-92.
- [2] 王海花. 铌矿资源及其选矿工艺[J]. 有色矿冶,2011,27(6):21-23.
WANG Haihua. Niobium resources and beneficiation process[J]. Nonferrous Mining and Metallurgy,2011,27(6):21-23.
- [3] 刘霏. 全球铌矿资源的勘探开发与投资研究[J]. 中国矿业,2013,22(7):135-137.
LIU Fei. Study on the exploration and development of the niobium in the world[J]. China Mining Magazine,2013,22(7):135-137.
- [4] 吕子虎,卫敏,吴东印,等. 钽铌矿选矿技术研究现状[J]. 矿产保护与利用,2010(5):44-47.
LYU Zihu, WEI Min, WU Dongyin, et al. Research status of tantalum niobium ore dressing technology[J]. Mineral Protection and Utilization,2010(5):44-47.
- [5] 王其宏,章晓林,景满,等. 钽铌矿浮选技术研究进展[J]. 硅酸盐通报,2017,36(12):4060-4067.
WANG Qihong, ZHANG Xiaolin, JING Man, et al. Research progress of tantalum niobium flotation technology[J]. Silicate Bulletin,2017,36(12):4060-4067.
- [6] 周少珍,孙传尧. 钽铌矿选矿的研究进展[J]. 矿冶,2002,11(11),175-180.
ZHOU Shaozhen, SUN Chuanyao. Research progress of tantalum niobium ore dressing [J]. Mining and Metallurgy,2002,11(11),175-180.
- [7] 邓攀,陈玉明,叶锦华,等. 全球钽铌资源分布概况及产业发展形势分析[J]. 中国矿业,2019,28(4):63-68.
DENG Pan, CHENG Yuming, YE Jinhua, et al. Study on the resource distribution and industry development of global niobium and tantalum[J]. China Mining Magazine,2019,28(4):63-68.
- [8] 王绍华,杨占峰,王振江. 白云鄂博尾矿中铌、稀土的赋存状态研究[J]. 有色金属工程,2019,9(11),60-66.
WANG Shaohua, YANG Zhanfeng, WANG Zhenjian. Study on niobium and rare earth occurrence state in Bayan Obo tailings [J]. Nonferrous Metals Engineering,2019,9(11),60-66.
- [9] GIBSON C E, KELEBEK S, AGHAMIRIAN M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations[J]. International Journal of Mineral Processing,2015,137,82-97.
- [10] ARYA A, CARTER E A. Structure, bonding, and adhesion at the ZrC interface from first principle[J]. Surface Science,2004,560(1),103-120.
- [11] TAN X, ZHANG H, WANG J F, et al. Molecular design of anewhydroxamic acid collector for scheelite flotation separation [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2019,29(6),1331-1340.