

超声预处理对腐殖酸钠体系中受抑制萤石、方解石的浮选分离的影响

杨哲辉¹, 李茂林^{1,2}, 崔瑞¹, 林颖欣¹, 姚伟¹, 吴月¹

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081; 2. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。我国萤石主要以共伴生型矿床形式存在, 在浮选过程中, 通常将其他有用矿物优先浮选, 大量萤石存在于尾矿中。本文以浮钨尾矿中受抑制的萤石、方解石为对象, 加入超声波改变两者可浮性, 探究一种优化浮钨尾矿中萤石综合利用水平的方法。通过超声预处理受腐殖酸钠抑制矿浆 39 min, 萤石浮选回收率达到 84.74%, 此时方解石浮选回收率仅为 11.47%, 两者浮选回收率相差 73.27%。探究超声预处理机理发现, 在红外光谱检测中, 萤石表面腐殖酸钠吸附强度低于方解石, 超声预处理可以使萤石表面腐殖酸钠脱附, 提高表面油酸钠吸附量, 使 zeta 电位向正向移动, 并且超声预处理主要影响矿物表面腐殖酸钠的含量, 不影响矿物表面油酸钠的含量。若超声预处理时矿浆体系仅存在腐殖酸钠, 则腐殖酸钠脱附速度更快, 更有利于吸附后续添加的油酸钠。

关键词: 矿物加工工程; 超声预处理; 腐殖酸钠; 油酸钠; 萤石; 方解石

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.007

中图分类号: TD97 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)06-0041-07

萤石是自然界含氟最高的矿物之一, 由于其不可再生的稀缺属性, 萤石又被称为“第二稀土”^[1]。我国萤石主要以共伴生型矿床的形式存在, 赋存于钨锡多金属等矿床中^[2-3]。在白钨矿及其脉石矿物的浮选分离中, 可采用无机抑制剂或有机抑制剂对脉石矿物进行有效抑制, 采用脂肪酸类捕收剂对白钨矿进行优先浮选富集^[4-5], 尾矿中的萤石、方解石表面均吸附大量抑制剂。由于两者表面物理化学性质相似, 均含有 Ca^{2+} 活性位点, 阴离子会导致两者表面相互转化, 可浮性相似, 受抑制后浮选分离难度较大。

超声波作为一种外场具有声能集中、传播距离远等优点, 具有空化效应、热效应、机械效应以及化学效应等原理, 相较微波、磁化等外场具有更多优势^[6]。近年来, 国内外许多学者将超声波运用于浮选领域, 发现超声作为一种外场调控方式可以达到溶蚀矿物^[7]、乳化药剂^[8]、促进矿浆药

剂吸附^[9]以及脱附^[10]等效果。

本文以受抑制的萤石和方解石为研究对象, 通过超声预处理腐殖酸钠与油酸钠混合矿浆, 探究超声预处理对两种矿物浮选分离的影响, 并通过油酸钠吸附量测定、腐殖酸钠吸附量测定、zeta 电位测定以及红外光谱检测研究超声预处理的分离机理。为综合回收以钨为代表的多金属伴生型萤石矿物中的萤石、方解石找到一种有效分离的技术。

1 实验样品及研究方法

1.1 实验样品

实验所用萤石、方解石购自广州市叶氏矿石标本店。实验矿样经人工破碎以及陶瓷球磨机完成碎磨工作, 通过振动筛分机得到三个粒级矿样, 其中+74 μm 矿样返回陶瓷球磨机循环再磨, -74+38 μm 用于单矿物浮选, -38 μm 矿样为分析

收稿日期: 2022-11-04

基金项目: 2021 年湖北省省级大学生创新创业训练计划项目 (S202110488011)

作者简介: 杨哲辉 (2000-), 男, 硕士研究生, 主要从事矿物浮选分离研究。

检测样品，图 1 为萤石、方解石 XRD 分析结果，表 1 为萤石、方解石化学成分分析结果。根据两

种检测分析结果，实验样品符合浮选实验以及检测样品要求。

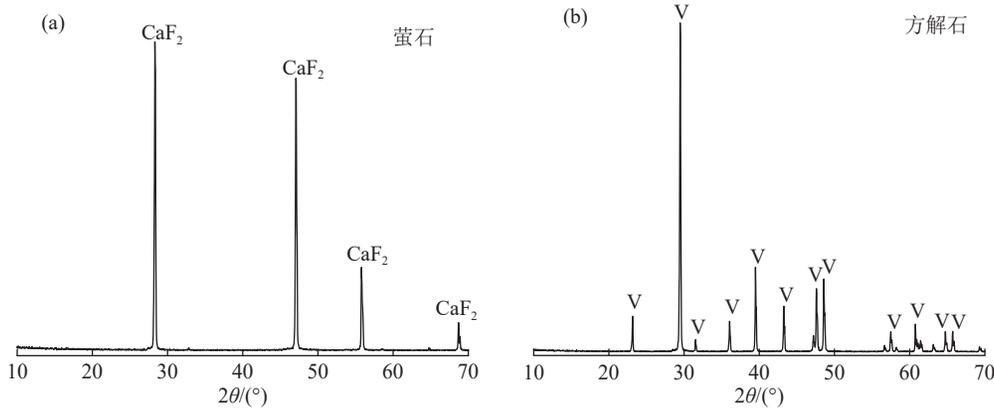


图 1 萤石、方解石 XRD
Fig.1 Fluorite and calcite XRD

表 1 萤石、方解石单矿物化学成分分析结果/%
Table 1 Analysis of single mineral chemical composition of fluorite and calcite

样品名称	CaF ₂	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	纯度
萤石	99.15	-	0.38	0.13	0.18	99.15
方解石	-	55.03	0.88	0.37	0.15	98.30

1.2 实验药剂

实验用水均为去离子水，实验所用药剂见表 2。

表 2 实验药剂
Table 2 Test reagent

药剂名称	分子式	品级
盐酸	HCl	分析纯
氢氧化钠	NaOH	分析纯
腐殖酸钠	C ₉ H ₈ O ₄ Na ₂	分析纯
油酸钠	C ₁₇ H ₃₃ COONa	分析纯
氯化钾	KCl	分析纯

1.3 单矿物浮选实验

浮选实验在 XFGC 挂槽式浮选机上进行，主轴转速为 1680 r/min。称取 -74+38 μm 粒级的实验矿样 2.0 g 置于浮选槽内，加入 35 mL 去离子水开始搅拌 2 min，再加入腐殖酸钠搅拌 4 min，接下来采用两种方案：方案一，先加捕收剂油酸钠搅拌 3 min，再超声波预处理抑制剂+捕收剂矿浆，然后浮选刮泡 4 min；方案二，先用超声波预处理抑制剂矿浆，再添加捕收剂油酸钠搅拌 3 min，然后浮选刮泡 4 min。浮选完成后将精矿和尾矿分别过滤、烘干、称重，并计算回收率。

通过上述两种方案设想超声预处理机理 (1)

超声预处理可以使吸附在矿物表面的捕收剂与抑制剂均脱落，暴露出新的活性位点药剂会马上吸附，而由于竞争吸附捕收剂最终吸附于矿物表面，此设想成立则方案一流程可以成功而方案二流程无法改变矿物的可浮性；(2) 超声预处理可以使矿物表面的抑制剂脱附，且不会马上重新吸附在矿物表面，此时矿物表面活性位点暴露，再加入捕收剂吸附于矿物表面改变矿物可浮性。

1.4 矿物表面药剂吸附量测定

配制不同浓度的腐殖酸钠和油酸钠溶液，借助紫外分光光度计分别在 420 nm^[11] 以及 225 nm^[12] 较佳波长条件下测定其吸光度，绘制标准曲线，见图 2。取实验浮选槽内溶液，放入离心机进行离心，离心转速 2000 r/min，离心 15 min，取上清液进行吸光度测量，由药剂标准曲线计算矿物表面吸附药剂含量。

1.5 zeta 电位测定

将 -38 μm 检测样品细磨至 -5 μm 作为矿物 zeta 电位测试样品，每次称取 50 mg 样品，首先加入 KCl 溶液进行调浆，KCl 用量为 1.0×10⁻³ mol/L，随后按照单矿物浮选实验流程添加药剂，然后取样品进行表面 zeta 电位测定。实验所用仪器为 Zetasizer Nano ZS90zeta 电位仪，每个样品重复测定 3 次，求均值作为最终结果。

1.6 傅里叶红外光谱 (FITR) 检测

检测采用 Thermo Scientific Nicolet iS20 傅里叶变换红外光谱仪进行检测。称取 2 g 矿样置于浮选槽中，搅拌调浆并加入腐殖酸钠抑制剂，充分

搅拌后，静置、固液分离并用去离子水冲洗三次，将样品放入真空干燥箱内 50 °C 烘干，进行红

外光谱检测。

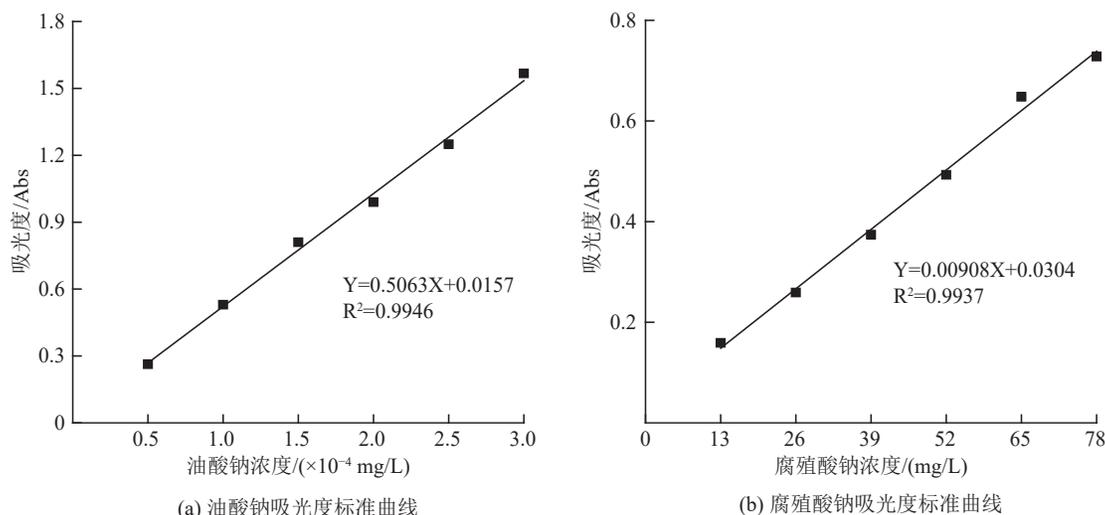


图2 药剂浓度与吸光度标准曲线

Fig.2 Standard curve of reagent concentration and absorbance

2 实验结果及机理分析

2.1 药剂制度确定

pH 值、油酸钠用量及腐殖酸钠用量对萤石、方解石浮选的影响实验见图3。

在 pH 值=7、油酸钠用量为 1.5×10^{-4} mol/L 时两种矿物可浮性好、回收率高；而腐殖酸钠用量

为 65 mg/L 时两种矿物均受到明显的抑制。最终确定药剂制度为 pH 值=7、油酸钠用量为 1.5×10^{-4} mol/L、腐殖酸钠用量为 65 mg/L。此条件下，萤石、方解石浮选回收率分别为 17.84%、4.06%，选择在此药剂条件下开展超声预处理对萤石、方解石可浮性的影响研究。

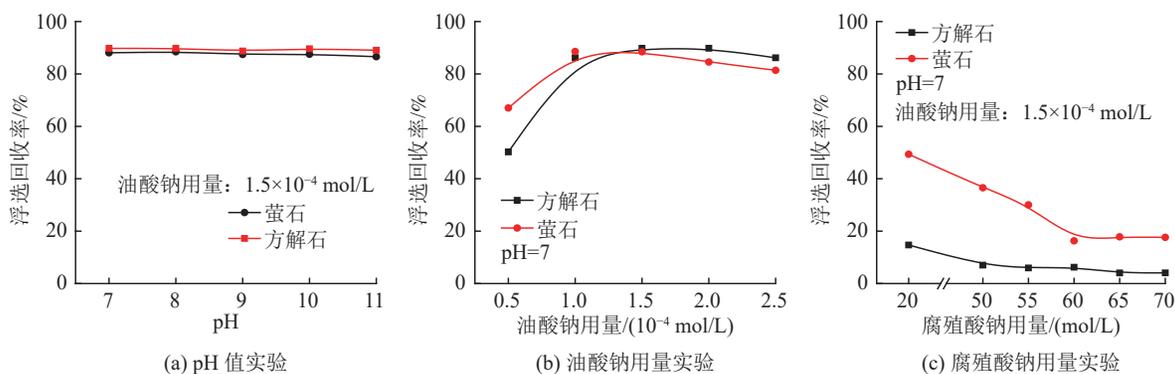


图3 浮选药剂制度

Fig.3 Flotation agent system

2.2 单矿物超声预处理实验

按 1.3 单矿浮选实验两种方案分别进行超声预处理实验，萤石、方解石浮选回收率的变化见图4。

由图4可知，无论是超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆还是超声预处理抑制剂矿浆，随着超声预处理时间的增加，萤石的浮选回收率均呈现先快速上升再趋于平缓的趋势；超声预处理抑制剂矿

浆的萤石浮选回收率略高于超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆的萤石浮选回收率。可证明超声预处理仅可以使矿物表面的抑制剂脱附，且不会马上重新吸附在矿物表面，此时矿物表面活性位点暴露，再加入捕收剂吸附于矿物表面改变矿物可浮性。

超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆 39 min 后，萤石浮选回收率达到 84.74%，此时方解石浮选回收

率仅为 11.47%，两者浮选回收率相差 73.27%。

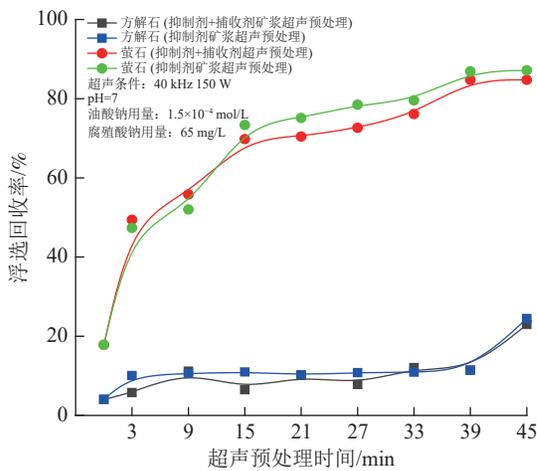


图 4 超声预处理时间对浮选回收率的影响
Fig.4 Effect of ultrasonic pretreatment time on flotation recovery

2.3 药剂吸附量测定

超声预处理对矿物表面药剂吸附量的影响见图 5、6。

图 5、6。

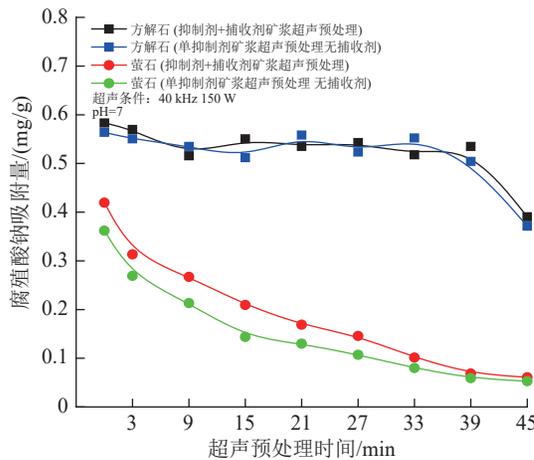


图 5 萤石、方解石表面腐殖酸钠吸附量
Fig.5 Adsorption of sodium humate on fluorite and calcite surface

由图 5 可知，在超声预处理 39 min 的时间范围内，萤石表面腐殖酸钠吸附量随着超声预处理时间的增加明显下降，而方解石表面腐殖酸钠吸附量则变化不大，且超声预处理单抑制剂矿浆的萤石表面腐殖酸钠相较于超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆的萤石表面腐殖酸钠下降更快。超声预处理 39 min 后萤石表面腐殖酸钠吸附量趋于稳定，方解石表面腐殖酸钠吸附量开始下降。

由图 6 可以看出，按方案一流程超声预处理后萤石表面油酸钠吸附量随着超声预处理时间的

增加而上升并最终趋于稳定，由未超声预处理的 0.19 mg/g 提高到超声预处理 39 min 后的 0.67 mg/g；而方解石表面腐殖酸钠吸附量在超声预处理 39 min 内变化不大。

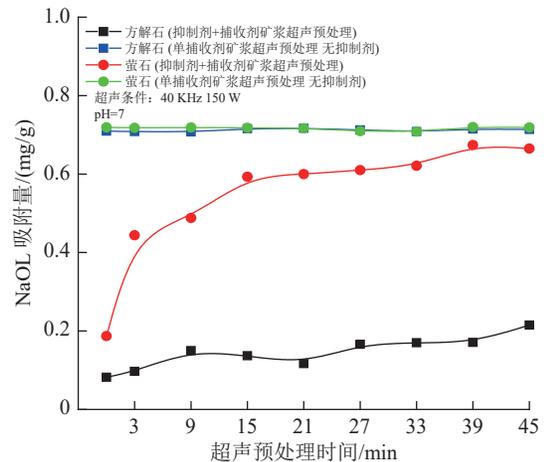


图 6 萤石、方解石表面油酸钠吸附量
Fig.6 Adsorption of sodium oleate on fluorite and calcite surface

超声预处理单捕收剂矿浆条件下，油酸钠在萤石、方解石表面的吸附量基本没有变化。

以上吸附量测定结果表明，本研究中施加的超声外场会持续解吸原本吸附在萤石表面的腐殖酸钠，而对方解石表面腐殖酸钠的解吸只有在超声时间足够长后才会明显出现；超声外场对吸附在萤石、方解石表面的油酸钠基本没有解吸效果。因此，超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆可使萤石表面的腐殖酸钠被解吸，而油酸钠吸附到萤石表面，改变萤石的浮选行为。

2.4 zeta 电位测定

通过 zeta 电位仪测定了单药剂矿浆、抑制剂+捕收剂矿浆以及超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆中两种矿物的 zeta 电位，结果见图 7、8。

由图 7 可以看出，在 pH 值=7，未超声预处理时，添加抑制剂+捕收剂矿浆中萤石的 zeta 电位与仅添加抑制剂矿浆中的萤石 zeta 电位相近；超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆后，萤石表面 zeta 电位发生正向移动，与仅添加捕收剂矿浆中的萤石 zeta 电位相近。由于单捕收剂矿浆中萤石 zeta 电位比单抑制剂矿浆中萤石 zeta 电位高，故可以推断，超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆可以使萤石表面的抑制剂脱附，提供新的活性位点供油酸钠吸附，导致超声预处理后矿浆 zeta 电位正移。

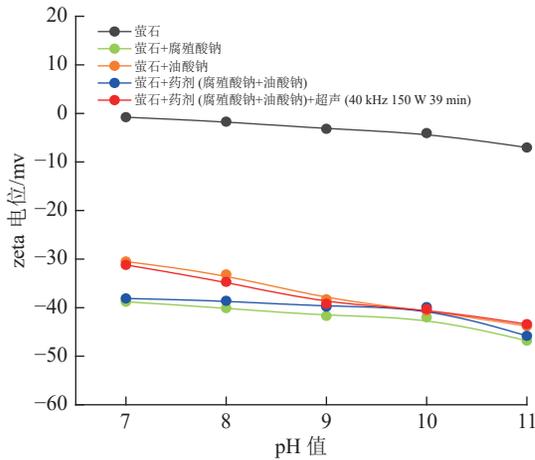


图7 萤石的 zeta 电位
Fig.7 Zeta potential of fluorite

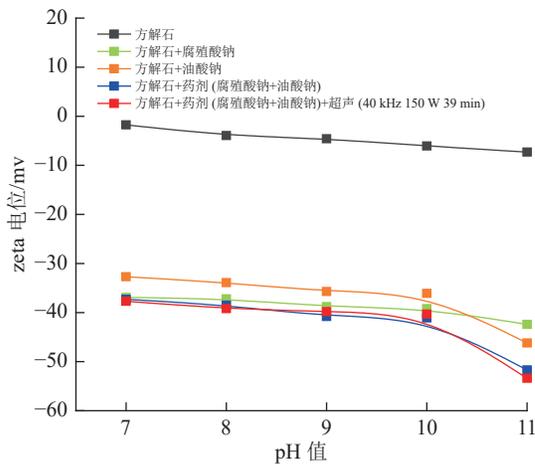


图8 方解石 zeta 电位
Fig.8 Calcite zeta potential

由图8可以看出，超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆的方解石表面 zeta 电位相较于未进行超声预处理矿浆中的方解石的 zeta 电位并没有太大变化，并且两者与单抑制剂矿浆的 zeta 电位相似，故可以推断，仅超声预处理 39 min 无法使方解石表面的腐殖酸钠脱附。

2.5 红外光谱检测

腐殖酸钠分别有 2939 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_2$ 的不对称伸缩振动吸收峰、 2868 cm^{-1} 的 $-\text{CH}_2$ 的对称伸缩振动吸收峰， 1575 cm^{-1} 的羧基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动峰、 1381 cm^{-1} 的羧基 ($\text{C}-\text{O}$) 的振动以及 1030 cm^{-1} 的苯环 $\text{C}-\text{H}$ 键面内弯曲振动^[13]。

由图9可以看出， 1416 cm^{-1} 、 1087 cm^{-1} 分别为萤石的特征峰^[14]。在加入腐殖酸钠后，萤石红外光谱出现 1569 cm^{-1} 的羧基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动峰、 1368 cm^{-1} 的羧基 ($\text{C}-\text{O}$) 的振动以及烷烃的

伸缩振动吸收峰，与腐殖酸钠的红外光谱相比，羧基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动峰位置偏移了 -6 cm^{-1} ，羧基 ($\text{C}-\text{O}$) 伸缩振动峰位置偏移了 -13 cm^{-1} ，说明腐殖酸钠以化学吸附的方式吸附在萤石表面。

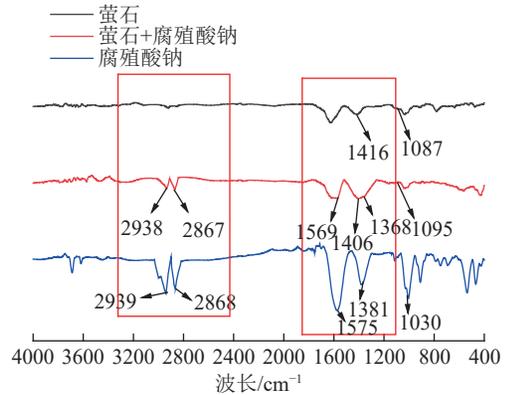


图9 萤石与腐殖酸钠的红外光谱
Fig.9 Infrared spectra of fluorite and sodium humate

由图10可以看出， 2517 、 1799 、 1429 、 874 、 706 cm^{-1} 分别为方解石的特征峰^[15]。在加入腐殖酸钠后，方解石红外光谱出现 1601 cm^{-1} 的羧基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动峰以及烷烃的伸缩振动吸收峰，与腐殖酸钠的红外光谱相比，羧基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动峰位置偏移了 26 cm^{-1} ，说明腐殖酸钠以化学吸附的方式吸附在方解石表面，且作用强度强于萤石与腐殖酸钠之间的作用^[16]。

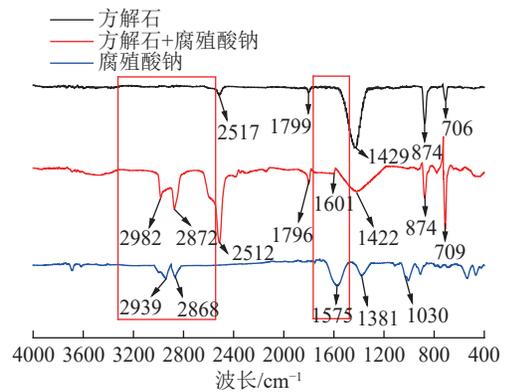


图10 方解石与腐殖酸钠的红外光谱
Fig.10 Infrared spectra of calcite and sodium humate

3 结论

(1) pH 值=7、腐殖酸钠用量为 65 mg/L 、油酸钠用量为 $1.5 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 的条件下，超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆 39 min 后，萤石浮选回收率达到 84.74% ，此时方解石浮选回收率仅为 11.47% ，两者浮选回收率相差 73.27% 。无论是超声预处理

抑制剂+捕收剂矿浆还是抑制剂矿浆,随着超声预处理时间的增加,萤石的浮选回收率均呈现先快速上升再趋于平缓的趋势。

(2) 通过矿物表面药剂吸附量测定、矿物表面 zeta 电位测定以及红外光谱检测,发现萤石表面腐殖酸钠吸附强度低于方解石,超声预处理可以使萤石表面腐殖酸钠脱附,并且提高表面油酸钠吸附量,油酸钠由未超声预处理的 0.19 mg/g 提高到 0.67 mg/g,使 zeta 电位向正向移动;而方解石在超声 39 min 内并未发生较大变化,故超声预处理可改变受抑制的萤石、方解石可浮性差异,达到浮选分离效果。

(3) 超声预处理主要脱附矿物表面的腐殖酸钠,且不会马上重新吸附在矿物表面,无法脱附矿物表面的油酸钠。由于单抑制剂矿浆内无其他药剂影响,超声预处理能量可以更为集中地作用于抑制剂脱附,故超声预处理抑制剂矿浆的萤石浮选回收率略高于超声预处理抑制剂+捕收剂矿浆的萤石浮选回收率。超声预处理单抑制剂矿浆的萤石表面腐殖酸钠下降更快,更有利于油酸钠的吸附。

参考文献:

- [1] 曾小波,印万忠. 共伴生型萤石矿浮选研究进展与展望[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):1-7.
- ZENG X B, YIN W Z. Reserch progress and prospect of flotation of assouciated fluorite minerds[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):1-7.
- [2] 胡红喜,张忠汉. 湖南某白钨矿选矿实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2013(6):35-37+40.
- HU H X, ZHANG Z H. Experimental study on Beneficiation of scheelite in Hunan Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2013(6):35-37+40.
- [3] 曹钊,屈奇奇,曹永丹,等. 不同类型萤石矿浮选工艺技术现状与进展[J]. *金属矿山*, 2017(7):8-12.
- CAO Z, QU Q Q, CAO Y D, et al. Status quo and progress of flotation technology for different types of fluorite ores[J]. *Metal Mine*, 2017(7):8-12.
- [4] 李淑菲,李强. 白钨矿浮选研究现状[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):17-21.
- LI S F, LI Q. Current research situation of scheelite flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):17-21.
- [5] 朱一民. 2020 年浮选药剂的进展[J]. *矿产综合利用*, 2021(2):102-118.
- ZHU Y M. Development of flotation reagent in 2020[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(2):102-118.
- [6] 侯凯,童雄,谢贤,等. 浮选过程的预处理技术的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2014(3):12-17.
- HOU K, TONG X, XIE X, et al. Research progress of pretreatment technology in flotation process[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014(3):12-17.
- [7] 严文超,胡法林,曹沁波. 高频超声波作用下黄铁矿的浮选性能及动力学研究[J]. *矿产保护与利用*, 2021(5):83-88.
- YAN W C, HU F L, CAO Q B. Study on flotation performance and kinetics of pyrite under the action of high frequency ultrasound[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):83-88.
- [8] 周绍奇,伏少鹏,卜祥宁,等. 超声乳化煤油乳滴尺寸对泡沫性质及隐晶质石墨浮选的影响[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):182-187.
- ZHOU S Q, FU S P, BO X N, et al. Effect of droplet size of ultrasonic emulsification kerosene emulsion on foam properties and the flotation of cryptocrystalline graphite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):182-187.
- [9] 李广,施佳,方神宇,等. 超声波对水玻璃和油酸钠体系下方解石的可浮性影响研究[J]. *矿产保护与利用*, 2021(6):131-138.
- LI G, SHI J, FANG S Y, et al. Study on the effect of ultrasonic wave on the floatability of calcite under water glass and sodium oleate system[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021(6):131-138.
- [10] 郭平生,韩光泽,张妮,等. 超声波场强化解吸速率的机理及场协同分析[J]. *高校化学工程学报*, 2006, 20(2):300-305.
- GUO P S, HAN G Z, ZHANG N, et al. Mechanism and field synergy analysis of ultrasonic field enhanced desorption rate[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2006, 20(2):300-305.
- [11] 佟志芳,康立武,杨光华. β -硅酸二钙对腐殖酸钠的吸附特性[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(4):725-729.
- TONG Z F, KANG L W, YANG G H. β - Adsorption characteristics of dicalcium silicate on sodium humate[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(4):725-729.
- [12] 施佳,崔瑞,宁江峰,等. 超声空化作用对方解石浮选行为的影响研究[J]. *金属矿山*, 2022(2):120-125.
- SHI J, CUI R, NING J F, et al. Study on the effect of ultrasonic

cavitation on the flotation behavior of calcite[J]. *Metal Mine*, 2022(2):120-125.

[13] 陈志友, 冯其明, 石晴. 腐殖酸钠对石英分散性能影响的机理研究[J]. *非金属矿*, 2017, 40(4):70-72.

CHEN Z Y, FENG Q M, SHI Q. Study on the mechanism of the effect of sodium humate on the dispersion of quartz[J]. *Non-Metallic Mines*, 2017, 40(4):70-72.

[14] 杨芳, 余晓艳, 李耿, 等. 河北阜平变色萤石的宝石学特征研究[J]. *矿产综合利用*, 2007(1):26-31.

YANG F, YU X Y, LI G, et al. Gemmological characteristics of color changing fluorite in Fuping, Hebei[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2007(1):26-31.

[15] 任玲玲, 丁伟丽, 王喆, 等. 萤石与方解石在组合捕收剂体系下的浮选行为与机理研究[J]. *山西化工*, 2022, 42(6):4-7+11.

REN L L, DING W L, WANG N, et al. Flotation behavior and mechanism of fluorite and calcite in combined collector system[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2022, 42(6):4-7+11.

[16] 姚伟. 基于磨矿介质及金属离子助抑制剂强化含钙矿物浮选分离理论与实验研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.

YAO W. Theoretical and experimental study on flotation separation of calcium containing minerals based on grinding medium and metal ion inhibitor[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.

Effect of Ultrasonic Pretreatment on Flotation Separation of Inhibited Fluorite and Calcite in Sodium Humate System

Yang Zhehui¹, Li Maolin^{1,2}, Cui Rui¹, Lin Yingxin¹, Yao Wei¹, Wu Yue¹

(1.College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan, Hubei, China; 2.Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Limited Liability Company, Changsha, Hunan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. In China, fluorite mainly exists in the form of concomitant deposits. In the flotation process, other useful minerals are usually preferentially floated, and a large amount of fluorite exists in tailings. In this paper, the restrained fluorite and calcite in the floating tungsten tailings are taken as objects, and ultrasonic wave is added to change the floatability of the two, so as to explore a method to optimize the comprehensive utilization level of fluorite in the floating tungsten tailings. After ultrasonic pretreatment of pulp inhibited by sodium humate for 39 min, the flotation recovery of fluorite reached 84.74%, while the flotation recovery of calcite was only 11.47%, with a difference of 73.27%. Exploring the mechanism of ultrasonic pretreatment, it is found that the absorption intensity of sodium humate on the surface of fluorite is lower than that of calcite in the infrared spectrum detection. Ultrasonic pretreatment can desorb the sodium humate on the surface of fluorite, increase the absorption amount of sodium oleate on the surface, and make the zeta potential move forward; In addition, ultrasonic pretreatment mainly affects the content of sodium humate on the mineral surface, but does not affect the content of sodium oleate on the mineral surface. If only sodium humate exists in the slurry system during ultrasonic pretreatment, the sodium humate desorption speed is faster, which is more conducive to adsorbing the sodium oleate added subsequently.

Keywords: Mineral processing engineering; Ultrasonic pretreatment; Sodium humate; Sodium oleate; Fluorite; Calcite