

Ю. П. НАЗАРОВ*

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФЛОТАЦИОННОЙ СЕЛЕКЦИИ НЕКОТОРЫХ СОЛЕОБРАЗНЫХ МИНЕРАЛОВ

В настоящее время традиционная кристаллохимия при анализе механизма взаимной поверхности минерала–ПАВ практически не используется из-за существенных отличий реальных кристаллов от идеальных. Но в статье показано, что развитие классических подходов и разработка на их основе модифицированных вариантов позволяет получить важный информативный инструмент – оценку экранированности отдельных ионов в кристаллической решетке. Это дает возможность оценить жизнеспособность образуемых при флотации соединений: молекула ПАВа–катион кристаллической решетки и ряд других особенностей. Применение традиционных и новых подходов показано на примере солеобразных минералов – наиболее трудного объекта во флотации несulfидных руд.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Термин флотационная минералогия присвоен Н. И. Плаксиным в качестве идентификатора направлению по исследованию влияния кристаллохимических особенностей минералов, изоморфных примесей, типа проводимости на процесс взаимодействия с реагентами и флотируемость.

Объектом исследования для этого направления служили:

- реальные минералы – носители определенных структурно-химических дефектов, с которыми прежде всего связана изменчивость флотационных свойств;
- минеральные комплексы или так называемые технологические ассоциации минералов, являющиеся как природными образованиями, так и технологическими, возникающими на стадии рудоподготовки. Эти объекты являются основой для типизации руд по флотируемости.

Отправной точкой флотационной минералогии является утверждение, что: „... Представления об идеальных кристаллах не могут служить моделью для изучения механизма адсорбции химических реагентов на реальных минералах” (Барский, 1984).

* СТ.-П. Горный Институт, Кафедра ОПИ, Россия, Санкт-Петербург, 21 линия, д. 2.

Представляется, что подход, основанный на изучении кристаллических моделей, в настоящее время далеко не исчерпан и может являться важным информативным инструментом. Настоящая работа и посвящена развитию классических подходов в анализе идеальных кристаллических решеток и формированию на основе полученных результатов выводов, имеющих практический характер, в частности, к рудоподготовительным и обогатительным переделам.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Основная особенность руд, включающих в качестве полезных компонентов солеобразные минералы заключается в том, что подавляющая часть породообразующих минералов относится к тому же типу. Причем в зависимости от содержания минералы могут переходить из одной группы в другую, например, апатит и флюорит в одноименных рудах будут рудными минералами, а в шелитовых – породообразующими.

Второй особенностью является наличие радикалов в структурах солеобразных минералов, как двумерных – CO_3 в кальците, так и тетраэдров: SO_4 , WO_4 , PO_4 , MoO_4 . Это обуславливает как специфику спайности, так и взаимодействие с ПАВами.

Существо проблемы, нашедшее отражение в целом ряде монографий (Абратов, 1984; Барский, 1984; Эйгелес, 1979; Глембоцкий, 1980; Митрофанов, 1967; Шубов, 1984), состоит в том, что катионы металлов на поверхности этих минералов являются единственно возможными центрами закрепления молекул жирных кислот, входящих в состав традиционных собирателей для несурьфидных руд. Поэтому избирательность закрепления реагентов на поверхности рудных и породообразующих минералов не достигается. По поверхности рудных и породообразующих минералов не достигается. По этой же причине, реализация направления, ориентированного на изыскание селективных депрессоров минералов также затруднена. В практике флотации это привело к появлению слабоселективных, типа жидкого стекла и крахмала, реагентов. Исключение составляют депрессоры, содержащие анионные группы, аналогичные входящим в состав кристаллической решетки минерала, например PO_4 в фосфорной кислоте (эффективный депрессор при обратной флотации) и в апатите.

Значительное количество разработанных к настоящему времени способов флотации руд этого типа в практике не утвердилось и они попрежнему относятся к труднообогатимым.

Таким образом можно сформулировать вопрос:

„Существуют ли особенности кристаллических структур солеобразных минералов благоприятствующие их флотационному разделению?“

КЛАССИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Рабочей зоной при флотационной селекции является минеральная поверхность. Подавляющей частью эта поверхность имеет искусственное происхождение, т.е. образуется при измельчении. Естественная поверхность зерен представляет незначительный интерес, поскольку в период после завершения кристаллизации происходит погашение реакционной способности, из-за самокомпенсации дефектов структуры и (или) адсорбции природных ПАВ в гипергенных процессах. Поэтому основное внимание следует уделить искусственным поверхностям, представляющим в основном плоскости спайности.

Так как солеобразные минералы относятся к ионным кристаллам, то правила спайности для них сформулированы (Белов, 1948) следующим образом: плоскость спайности никогда не разделяет радикалы; направление спайности определяется парами плоскостей, выполненных анионами; если между плоскостями анионов расстояние неодинаково, то плоскость спайности отвечает максимальному расстоянию между ними.

Рассмотрим ряд солеобразных минералов, относящихся как к рудным, так и к породообразующим в составе целого ряда несulfидных руд.

Кальцит CaCO_3 имеет структуру, характеризующуюся октаэдрической координацией кальция (6O), плоскотреугольной (3O) и кислородом (2Ca+1C). Рис. 1 свидетельствует о том, что только плоскость (1011) из приведенных: (1010), (0111), (0112), (0001), (1014) отвечает поставленным, перечисленным выше правилами, условиям.

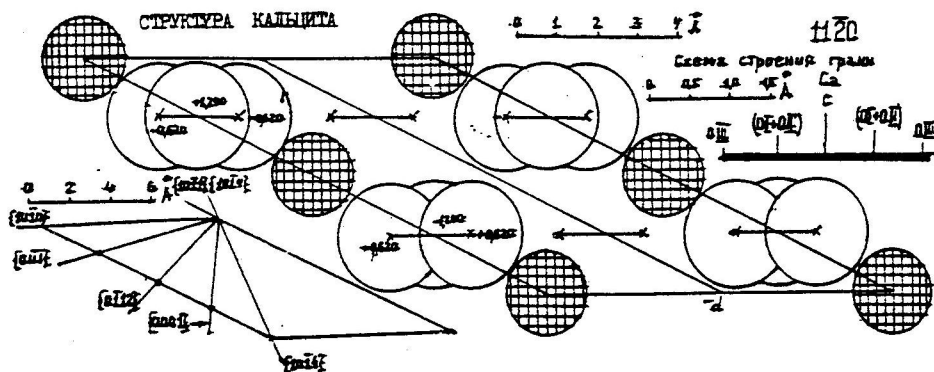
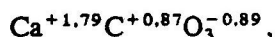


Рис. 1. Проекция на плоскость 1120

При расколе по плоскости (1011) разрываются связи кислород-кальций, результатом чего является возникновение нескомпенсированных положительных ($\text{Ca}^{+1/3}$) и отрицательных ($\text{O}^{-4/3}$) зарядов. Катион кальция, выходящий на

поверхность лишен шестого иона кислорода, что приводит к снижению координационного числа кальция до пяти и появлению избыточного положительного заряда.

По методике, изложенной в (Имянитов, 1985) определим эффективные заряды атомов в решетке и на их основе ионность связи (I) кристалла – как меры гидратированности и соответственно гидрофильности минерала



отсюда

$$I = 0,45.$$

Плотность катионов кальция на единице поверхности плоскости спайности в пересчете на одну элементарную ячейку составляет 0,05.

Флюорит CaF_2 . Относится к гексооктаэдрическому виду симметрии. Кристаллическая структура является типичной для соединений типа AX_2 . Атомы кальция в этой структуре располагаются по узлам гранецентрированной кубической решетки, а атом фтора в центре куба, образуемого при делении элементарной ячейки на восемь частей.

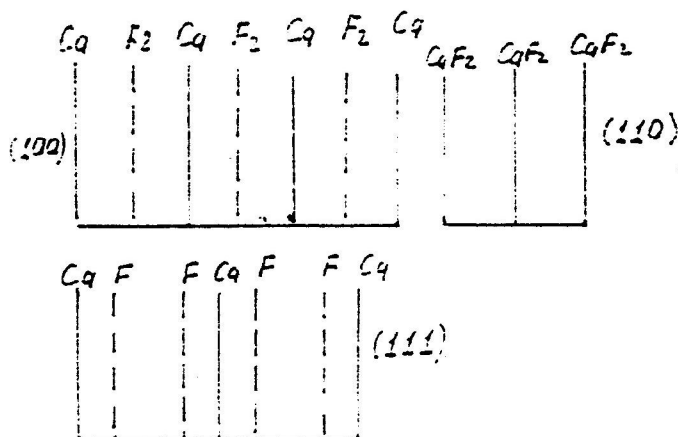


Рис. 2. Схемы строения граней флюорита

Спайность флюорита (рис. 2) совершенная по октаэдру (111) – пример второго правила для ионных кристаллов – разрыв идет между параллельными сетками анионов фтора. Проекция структуры флюорита на плоскость спайности приведена на рис. 3.

При расколе происходит разрыв двух из восьми связей кальция. В результате кальций приобретает нескомпенсированный положительный заряд $+2/8$, а фтор соответственно $-2/8$. В плоскости спайности заряды располага-

ются равномерно, поэтому можно говорить об общей электронейтральности поверхности в соответствии с классическим подходом. Но так как центры трех ближайших ионов фтора располагаются выше уровня катионов кальция на $0,765 \text{ \AA}$ вследствие несколько большего размера ионов фтора, то это приводит к избытку отрицательного заряда поверхности.

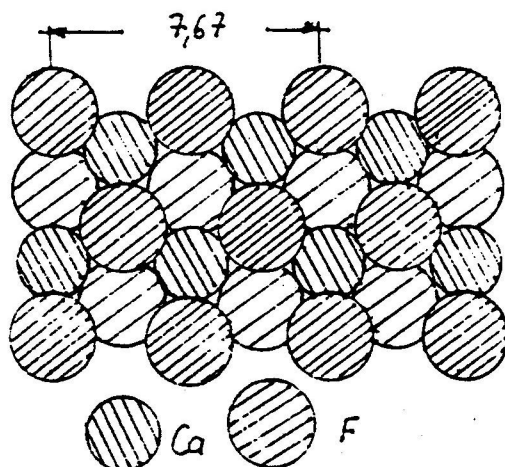


Рис. 3. Проекция флюорита на плоскость спайности (111)
Штриховка анионов фтора, находящихся на более низком уровне разряжения

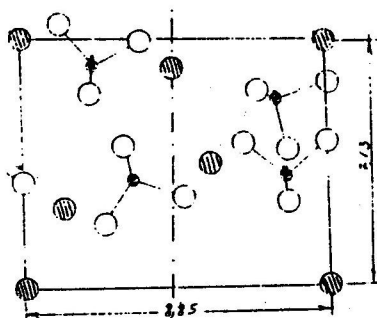
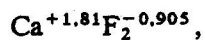


Рис. 4. Проекция структуры барита на плоскость (010). ● - Ba, ○ - O, ⊙ - S

Эффективные заряды атомов в решетке, вычисленные по (Имянитов, 1985) дают следующие значения



отсюда

$$I = 0,91.$$

Плотность катионов кальция на единицу поверхности скола вычисленная стандартным способом равна 0,079.

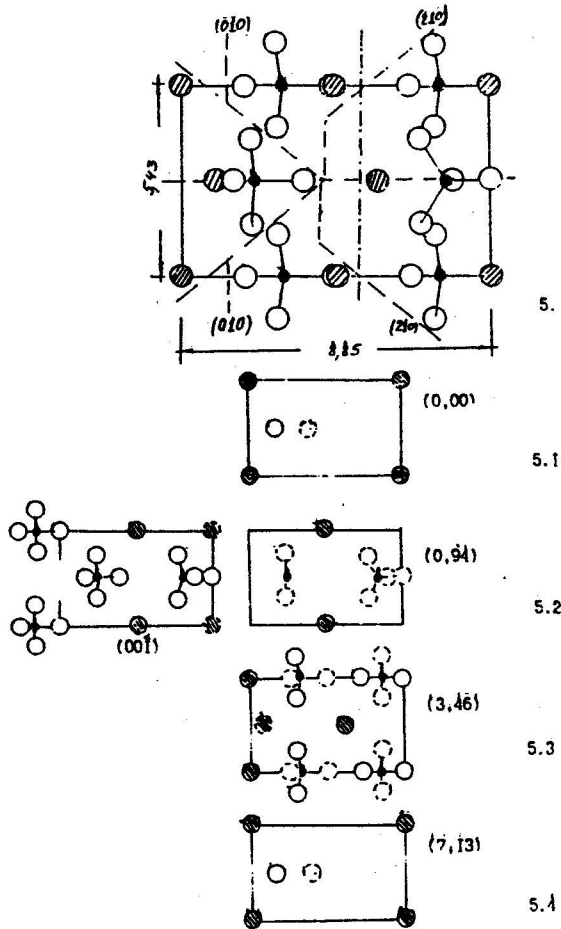


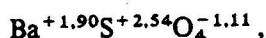
Рис. 5. Проекция структуры барита на плоскость (001) и на плоскости, проходящие через центры катионов бария. Размеры ионов искажены. Ионы, находящиеся ниже плоскости рассечения изображены пунктиром

Барит BaSO_4 . Кристаллы относятся к ромбической сингонии. Островная часть состоит из тетраэдрических радикалов SO_4 и катионов бария в координации 12 атомов кислорода. Приведем проекции элементарной ячейки структуры на плоскость (010) – традиционный вариант и на плоскость (001) – расчетный (рис. 4, 5). Анализ структуры барита показывает, что характер-

ными для нее являются спайности: совершенная по (001), средняя по (210) и несовершенная по (010). В принципе возможна еще одна плоскость, не пересекающая радикалов (пунктирная линия рис. 5). Но в этом случае спайности не будет, так как она определяется плоскостями, выполненными как анионами, так и катионами.

При расколе происходит разрыв двух из двенадцати связей у бария. В результате барий приобретает положительный заряд $+2/12$, а кислород – отрицательный $-6/4$.

Определим эффективные заряды атомов в барите и степень ионности соединения



отсюда

$$I = 0,555.$$

Проведем ряд плоскостей, параллельных (001) и проходящих через катионы бария (рис. 5.1–5.4). Из анализа проекций слоев структуры следует, что на поверхности скола присутствует шесть катионов бария, два из которых полностью экранированы радикалами (один из лигандов которого расположен на одной оси с ионом бария). Отметим, что два катиона бария заглублены по отношению к двум катионам бария, через которые проведена плоскость спайности.

Плотность размещения катионов бария в пересчете на одну элементарную ячейку составляет 0,042.

Таким образом, можно в общем виде сформулировать положения, выработанные в соответствии с традиционными подходами:

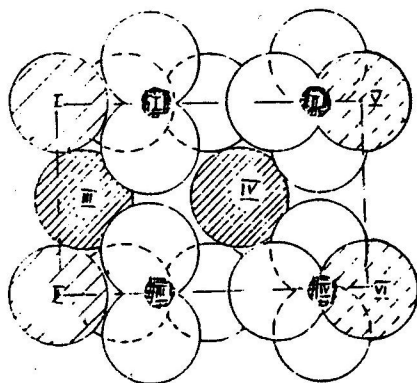


Рис. 6. Проекция структуры барита на плоскость спайности. Размеры элементарной ячейки и ионов изображены в едином масштабе. Штриховка катионов бария, находящихся ниже плоскости спайности разрежена

- каждый из рассматриваемых минералов имеет совершенную спайность по одной из плоскостей и несколько менее совершенных, по которым и будет происходить разрушение минералов при измельчении*;
- катионы в рассматриваемых минералах в пределах плоскостей скола энергетически однородны;
- катионы металлов всегда находятся в „погруженном” состоянии по отношению к плоскости спайности. При этом оценка экранированности катионов „возвышающимися” лигандами носит качественный характер, типа „более” или „менее”;
- определенная степень ионности свидетельствует о высокой гидротиреуемости рассматриваемых минералов и как следствии их природной гидрофильности;
- плотности размещения катионов на поверхности кальцита и барита близки по величине, а на флюорите выше на 50%.

НОВЫЙ ПОДХОД ИЛИ ОЦЕНКА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ЭФФЕКТОВ

Пространственные эффекты оценивались и ранее следующим образом:

- в органической химии: по скорости реакции, т.е. по существу путая причину и следствие;
- в неорганической химии: по коническому углу θ , описывающему лиганд. При этом использовались традиционные шариковые модели с соответствующей точностью.

Наиболее полное развитие метод оценки влияния пространственных эффектов на скорость реакции получил в элементоорганической химии (Имянитов, 1985; Имянитов 1987а; Имянитов 1987б).

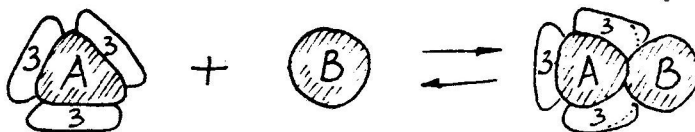


Рис. 7

Из иллюстративных соображений рассмотрим взаимодействие двух атомов A и B : с химической точки зрения ничто не препятствует их сближению. Но если атом A окружен заместителями (Z), то они будут препятствовать контакту (рис. 7) A и B . Причем чем больше „ Z ”, тем труднее B продвинуться и провзаимодействовать с A . Если „ Z ” очень велики, то взаимодействия не

* Физическое определение в пробе материала образующихся при измельчении плоскостей выполняется посредством автоматизированного рентгеноструктурного дифракционного анализа.

происходит вовсе. Иными словами увеличение пространственного эффекта увеличивает скорость реакции. Причем скорость может стать настолько высокой, что связь *A* и *B* окажется вообще неспособной к существованию.

В основу расчетов положена выведенная в (Имянитов, 1985) формула для вычисления конических углов θ , образуемых катионами металлов и лигандами. Производной от телесного угла является Λ – степень экранированности

$$\theta/2 = \arcsin \frac{R_u}{r_A + r_B} + \arctg(-b/a), \quad (1)$$

где:

$$a = r_M + r_{A'} + (r_A + r_B) \sin(\alpha - 90^\circ),$$

$$-b = (r_A + r_B) \cos(\alpha - 90^\circ),$$

где: $r_M, r_{A'}, r_A, r_B$ – ковалентные радиусы соответствующих ионов, Å;

R_u – ионный радиус;

α – угол в системе лиганда, координированного металлом.

Отсюда вычисляется степень экранирования

$$\Lambda = \sin^2 \frac{\theta}{4}. \quad (2)$$

Можно сомневаться в практическом приложении предложенных параметров, но в настоящее время установлена корреляция между θ и Λ с данными электрохимических свойств соответствующих соединений, а эти зависимости можно экстраполировать и на физико-химические свойства соединений.

Поскольку процессы сорбции ПАВ на минеральных поверхностях близки к области элементоорганической химии, возникает принципиальная возможность распространения подхода к оценке влияния пространственных эффектов и на область технологической минералогии.

Переходя к нашему случаю порядок расчета степеней экранирования рассмотрим на примере экранирования катионов бария в элементарной ячейке барита.

Как показано выше, плоскость спайности обнажает четыре из шести* *B*, попарно заглубленных относительно друг друга на 0,94 Å.

Поскольку формула (1) является универсальной, покажем каким образом можно определить степень экранированности катиона бария, как отдельными лигандами, так и всем объемом радикала.

Допущение. Так как мы рассматриваем взаимодействие катионов кристаллической решетки и молекул ПАВа, то нет необходимости оценивать степень экранированности „сторон” катиона, обращенной в твердую фазу. В этом случае оцениваем экранированность только той „половины” катиона, которая выходит на поверхность скола.

* Еще два катиона бария фронтально экранированы лигандами, находящимися на той же вертикальной оси, т.е. $\Lambda = 1$ и дальнейшее их рассмотрение интереса не вызывает.

Определим степень экранирования катиона бария Ba^{IV} кислородом $O_{п.1}$ (рис. 6). В этом случае формула (1) преобразуется следующим образом:

$$\theta_{\text{расч.}}^{Ba^{IV}-O_{п.1}} = 2 \arcsin \frac{Ru}{r_A + r_B} = 2 \arcsin \frac{1,36}{2,95} = 54,9^\circ,$$

где: $\theta_{\text{расч.}}$ – расчетный θ ,

с учетом части телесного угла θ , уходящего под плоскость, проходящую через центр атома Ba и параллельную (001) (см. допущение)

$$\theta_{\text{прив.}}^{Ba^{IV}-O_{п.1}} = \theta_{\text{расч.}}^{Ba^{IV}-O_{п.1}} \frac{D-h}{D},$$

где: $\theta_{\text{прив.}}$ – приведенный θ ,

D – диаметр лиганда,

h – высота сегмента, расположенного ниже плоскости рассечения, отсюда

$$\Lambda^{Ba^{IV}-O_{п.1}} = \sin^2 41,8^\circ = 0,033.$$

С кристаллохимической точки зрения более правильно определять полную степень экранированности катиона бария всем объемом радикала SO_4 , в этом случае:

$$a = r_M + r_{A'} + 0,33(r_A + r_B),$$

$$-b = 0,94(r_A + r_B),$$

отсюда

$$\theta_{\text{расч.}}^{Ba^{IV}-S_{II}O_4} = 130^\circ,$$

отсюда

$$\theta_{\text{прив.}}^{Ba^{IV}-S_{II}O_4} = 54,7^\circ,$$

отсюда

$$\Lambda^{Ba^{IV}-S_{II}O_4} = 0,06 = \Lambda^{Ba^{IV}-S_{IV}O_4}.$$

Аналогично:

$$\theta_{\text{прив.}}^{Ba^{IV}-S_{IV}O_4} = 57^\circ, \text{ отсюда } \Lambda^{Ba^{IV}-S_{IV}O_4} = 0,061.$$

Полная степень экранирования катиона бария Ba^{IV} всеми четырьмя радикалами и с учетом экранированности „половины“ катиона бария, находящегося ниже плоскости $3,46 \text{ \AA}$ составляет

$$\Lambda^{Ba^{IV}-S_{IV}O_4} = 0,12 + 0,122 + 0,5 = 0,742.$$

Аналогичная степень экранирования отвечает и катиону бария Ba^{III} .

Степени экранированности двух других катионов бария Ba^I и Ba^{II} , вычисленные аналогичным образом, дают следующие величины:

$$\theta_{\text{прив.}}^{\text{Ba}_1-\text{SrO}_4} = 44^\circ,$$

$$A^{\text{Ba}_1-\text{SrO}_4} = 0,289 + 0,325,$$

$$\theta_{\text{прив.}}^{\text{Ba}_1-\text{SrO}_4} = 130^\circ.$$

С учетом оператора 0,5:

$$A^{\text{Ba}_1, \text{Ba}_\Pi} = 0,825.$$

Вычисления, выполненные для однородных катионов кальция на плоскости спайности флюорита дают следующие показатели:

$$\theta_{\text{раст.}}^{\text{Ca}} = 68,3^\circ,$$

$$\theta_{\text{прив.}}^{\text{Ca}} = 53,9^\circ,$$

$$A^{\text{Ca}} = 0,054.$$

Для трех ионов фтора и с учетом оператора 0,5

$$A_{\text{полная}}^{\text{Ca}} = 0,663.$$

Вычисления, выполненные для однородных катионов кальция на плоскости спайности кальцита дают следующие показатели:

$$\theta_{\text{раст.}}^{\text{Ca}} = 97,6^\circ,$$

$$\theta_{\text{прив.}}^{\text{Ca}} = 48,8^\circ,$$

$$A^{\text{Ca}} = 0,045.$$

Для четырех радикалов и с учетом оператора 0,5

$$A_{\text{полная}}^{\text{Ca}} = 0,679.$$

Поскольку для всех рассматриваемых минералов, как уже отмечалось ранее, наиболее распространенным собирателем являются жирнокислотные реагенты, основным компонентом которых является натриевое мыло олеиновой кислоты, проанализируем взаимодействие катионов металлов на поверхности сколов и солидофильной группы реагента.

Так как карбоксильная группа при взаимодействии с катионами металлов экранирует последние со степенью 0,265 (Назаров, 1988), то общая степень экранированности катионов металлов карбоновой кислотой и соседними лигандами составляет для:

$$\text{кальцита } A^{\text{O}^1-\text{[Ca]}} = 0,679 + 0,265 = 0,944,$$

$$\text{флюорита } A^{\text{O}^1-\text{[Ca]}} = 0,663 + 0,265 = 0,928,$$

$$\text{барита } \text{плоскость } 3,46 \text{ \AA} \quad A^{\text{O}^1-\text{[Ba]}} = 0,742 + 0,265 = 1,007,$$

$$\text{плоскость } 7,13 \text{ \AA} \quad A^{\text{O}^1-\text{[Ba]}} = 0,825 + 0,265 = 1,091.$$

ДИСКУССИЯ

Оценивая полученные данные, характеризующими прогноз взаимодействия олеата натрия с катионами на плоскости спайности некоторых минералов можно отметить, что:

а) степень экранированности катионов кальция на поверхности кальцита и флюорита реагентом и соседними лигандами не приводит к блокированию механизмов сорбции ПАВ. Следовательно расчетная и реакционная плотности на поверхности минералов идентичны;

б) степень экранированности катионов бария в барите свидетельствует о:

– полном исключении из взаимодействия с ПАВами пары катионов, находящихся на плоскостях 0,00 и 7,13 Å и перекрытых радикалом;

– об образовании устойчивого бариевого мыла с парами катионов с от-меток 0,94 и 3,36 Å;

– об образовании неустойчивых бариевых мыл с парами катионов с плоскостей 0,00 и 7,13 Å (можно предположить о 50 процентной вероятности взаимодействия катионов бария с ПАВом).

Тем самым реакционная плотность катионов бария снижается с 0,623 до 0,468.

Таким образом можно дать отрицательный ответ на вопрос, поставленный в начале статьи:

„Близкие величины степеней экранированности олеатом натрия и плоскостей размещения катионов* на поверхности спайности минералов не позволяют селективно разделять эти минералы при флотации с использованием жирнокислого собирателя”.

Этот вывод подтверждает и практика флотации, например шеелитовых руд, когда в коллективный концентрат переходят кальцит, барит и флюорит.

Однако предлагаемый ответ носит органический характер – ограниченный по одному реагенту и по одной плоскости спайности. Для полного ответа требуется по предлагаемому подходу проанализировать возможные плоскости сколов и степени экранирования катионов на этих поверхностях собирателями иного типа и уже на основе этих материалов выбрать наиболее оптимальный реагент.

ВЫВОДЫ

1. Степень экранированности является мерилем вероятности взаимодействия катион поверхности минерала–ПАВ и устойчивости образующегося соединения.

* С некоторой долей условности можно предположить, что более высокая реакционная плотность катионов кальция на флюорите благоприятствует дробной подаче собирателя с целью исключения сгущивания во флотационных свойствах.

2. Предлагаемый подход позволяет определить истинную, т.е. реакционную плотность размещения катионов на поверхности сколов минерала.

3. Подход позволяет также оценить эффективность того или иного реагента с учетом степени экранирования солидофильной группой катиона.

4. В целом метод представляется наиболее перспективным для анализа сложных минералов, имеющих в своем составе либо энергетически неравноценные катионы, либо катионы разных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- Абрамов А.А., (1984), *Флотационные методы обогащения*, Москва, Изд. Недра.
- Барский Л.А., (1984), *Основы минераллургии*, Москва, Изд. Наука.
- Белов Н.В., Класен-Нехлюдова М.В., (1948), *О характере разрушения кристаллов*, ЖТФ, т. XVIII, в. 3, с. 265–278.
- Эйгелес М.А., Конова О.В., Ратмирова Л.И., (1979), *Селективная флотация кальцийсодержащих минералов*, Москва, Изд. Недра.
- Глембоцкий В.А., (1980), *Основы физико-химии флотационных процессов*.
- Имянитов Н.С., (1985), *Расчетное определение стерической характеристики лиганда, конические углы гидридов. Координационная химия*, т. I.
- Имянитов Н.С., (1987а), *Единый для координационной и органической химии подход к оценке стерических эффектов*, ЖОрХ, т. XXIII, в. 5.
- Имянитов Н.С., (1987б), *Единая система стерических констант. Конические углы и степени экранирования*, ЖОХ, т. 57, в. 10.
- Митрофанов С.Н., (1967), *Селективная флотация*, Москва, Изд. Наука.
- Nazarow Ju.P., (1988), *Mineralogiczne aspekty flotacji mineralów fosforowych i węglanowych. XXII krakowska konferencja naukowo-techniczna przeróbki kopalin*. AGH Kraków.
- Шубов Л.Я., (1984), *Флотационные методы обогащения*, Москва.
- Зуев В.В., (1986), *Минералогический справочник*, Москва.

Nazarow Ju.P., (1993), *Krystallochemiczne aspekty selektywności we flotacji niektórych mineralów typu soli*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 131–144 (ros.)

Tradycyjna krystallochemia nie może być zastosowana do analizy oddziaływań powierzchni mineralna–ośrodek powierzchniowo czynny ze względu na różnice w budowie kryształów rzeczywistych i związków powierzchniowych. W artykule pokazano, że odpowiednia modyfikacja klasycznego podejścia krystalograficznego pozwala na ocenę ekranowania poszczególnych jonów w siatce krystalicznej. Daje to możliwość określenia przydatności we flotacji tworzących się związków powierzchniowych środków powierzchniowo czynny–kation siatki krystalicznej i wiele innych właściwości. Zastosowanie tradycyjnych i nowych ujęć pokazano na przykładzie barytu, fluorytu oraz kalcytu.

Nazarov Yu.P., (1993), Crystallochemical aspects of flotation of selected salt-type minerals, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27, 131-144 (Russian text)

Traditional crystal chemistry cannot be directly applied to analyze interactions between surface and surface active reagents. It was shown in the paper that a modification of the classical approach enables evaluation of the screening of ions in the crystal lattice. It also allows determination of the usefulness of the surface compounds in flotation as well as another properties. The application of the old and new approaches was demonstrated utilizing barite, fluorite, and calcite as examples.