

Posibilidades de beneficio por flotación de sideritas de baja ley

Por: F. A. López Gómez; A. del Valle González y D. Fernández García (*)
F. García Carcedo; J.C. Ruiz Sierra y J. Medina García (**)

RESUMEN

Se pretende en este trabajo, realizar un estudio teórico sobre las posibilidades de beneficio por flotación de subproductos de la concentración de carbonatos de una explotación del Norte de España.

Para ello se realiza una revisión bibliográfica de las propiedades cristalográficas y potenciales electrocinéticos de las fases mineralógicas implicadas, se calcula la estabilidad de la siderita en función del pH y del potencial de oxidación y flotabilidad de la misma. Asimismo, se discute el régimen de reactivos y el tipo de flotación.

Se deduce de este estudio, la gran analogía existente entre las condiciones de flotabilidad de los Oxidos de Hierro, principalmente la Hematita, y la existencia de unas condiciones superficiales en la siderita adecuadas para su flotación con ácidos grasos y aminas.

También se determina que el proceso más aconsejable para el beneficio de estos subproductos, es una flotación directa del carbonato con un régimen de reactivos aniónico en un medio ligeramente ácido con control del potencial de oxidación de las pulpas.

Finalmente, se indica el diagrama de flujo más apropiado para el beneficio de estos productos.

1. INTRODUCCION

La mejora de los sistemas de explotación del yacimiento ha permitido abandonar el proceso de tratamiento que se

realizaba hasta 1973, consistente en Calcinación-Molienda-Sinterización, por otro que permite la sinterización directa del carbonato crudo, con lo que se abandonaba el costoso y contaminante proceso de calcinación y se disminuía el contenido en alcalinos en el producto final.

La instalación de una planta de sinterización en las proximidades del yacimiento imponía la necesidad de garantizar un suministro constante y una calidad adecuada de los productos extraídos, por lo que se llevó a cabo la construcción de una planta de concentración por medios densos a boca mina.

Por otra parte, el tratamiento del carbonato crudo por ALTOS HORNOS DE VIZCAYA, imponía la necesidad de aumentar los volúmenes de producción, ya que la pirocalcación de este producto presenta unas pérdidas superiores al 30%, por formación de CO₂.

La concentración por medios densos que se lleva a cabo en la actualidad, se realiza mediante el empleo de una suspensión de ferrosilicio finamente dividido en agua, lo que permite elevar la ley del TU tratando desde un 34% a un 39% , a la vez que permite una reducción importante en el contenido en alcalinos en el concentrado final (950 milésimas de álcalis en el TU y 150 milésimas en el concentrado final).

El tratamiento por medios densos se lleva a cabo siguiendo el proceso que aparece en la figura 1.

El mineral extraído (tanto en la explotación a cielo abierto como en la explotación subterránea) es molido en un circuito primario a 150 mm. El producto molido pasa a un circuito de trituración secundaria que reduce el tamaño de partículas hasta 40 mm. este producto es clasificado en húmedo, lo que permite obtener tres tamaños de grano: 40 - 17 mm; 17 - 1 mm y - 1 mm.

Los dos primeros intervalos granulométricos se concentran mediante medios densos, en tambores y en ciclones verticales, respectivamente, mientras que los finos son tratados por Separación Magnética a alta intensidad vía húmeda. El concentrado final, es molido a un tamaño inferior a 8 mm y transportado a la cercana localidad de Sestao donde se lleva a cabo el proceso de sinterización.

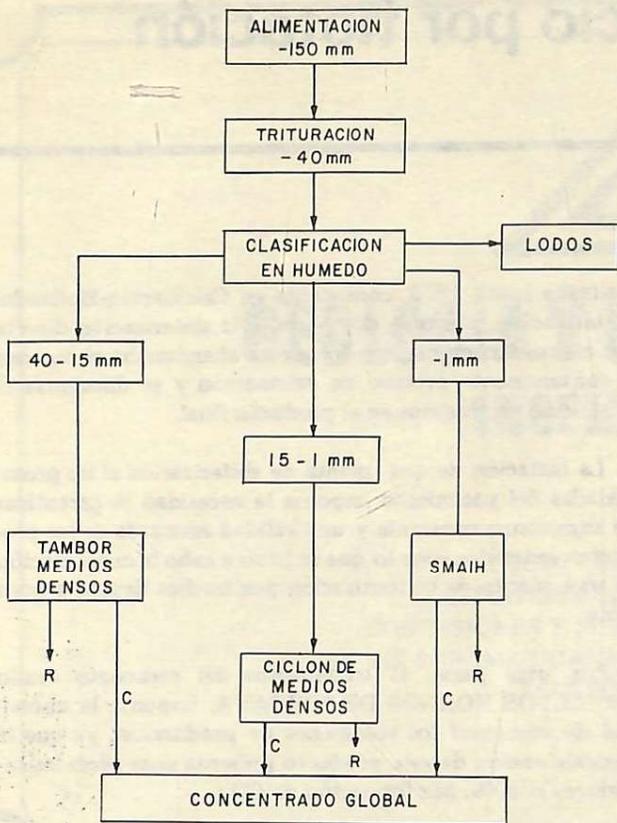
Una disminución aún mayor en el contenido en álcalis, se ha conseguido aumentando la densidad del corte densimétrico en los tambores y en los ciclones verticales, lo

(*) Sección de Investigaciones de Flotación. Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid. (España).

(**) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. (CENIM). CSIC Madrid (España).

NOTA DEL EDITOR

En el original suministrado al editor por los autores, aparece una terminología relacionada con el circuito de flotación, que fue modificada por el editor con el fin de utilizar términos más acostumbrados en el medio colombiano y latinoamericano. Donde el artículo dice: "trituración secundaria", "limpieza", "flotación primaria" y "flotación secundaria" los autores utilizan respectivamente los términos "molienda secundaria", "acabado", "flotación de desbaste" y "flotación de apure". Igualmente, se modificó el término "barros" utilizado por los autores y a cambio aparece la palabra "lodos".



C Concentrado
R Rechazo

Figura 1.

que trae como consecuencia la aparición de unos mixtos mineralógicos ricos en Fe. A su vez, la disminución de la intensidad de operación en la SMAIH, permite también rebajar el contenido en Alcalis y obtener así mismo mixtos mineralógicos también ricos en Fe, por lo que globalmente, se produce una pérdida en el rendimiento en Fe de un 7 - 10%.

La aparición de estos Estériles (Mixtos) ricos en Fe, hacen pensar en la posibilidad de su recuperación. En la Tabla 1, aparecen las composiciones medias aproximadas de estos estériles, así como la composición del Estéril global a beneficiar.

2. FLOTACION DE LOS MINERALES DE HIERRO

La concentración de minerales de Hierro, ha tenido un espectacular avance en los últimos diez años, no solo a nivel de investigación base, sino además y afortunadamente, en la aplicación a nivel industrial de los avances técnicos, como lo demuestra el hecho de que las más importantes industrias del sector (Laumco, Sept Illes; Samarco; Réserve, etc. . .) han entrado en funcionamiento a partir de 1970 con procesos que incorporan modernos avances en las técnicas de flotación.

A pesar de estos avances, quedan por resolver los graves

inconvenientes que plantea la flotación de finos inferiores a 10 μ m, no solamente en estos procesos de flotación de minerales de Hierro, sino también en la mayoría de los procesos en los que se aplica la concentración por flotación.

Por otra parte, la flotación, constituye un método válido para el beneficio de estériles de concentración, con bajas leyes en Fe (15 - 25%), que requieren una remolienda fina para la liberación adecuada de las especies mineralógicas, así como constituye un método eficaz para la obtención de superconcentrados de Hierro.

En principio, los aspectos fundamentales de la flotación de estos minerales están basados en los siguientes aspectos:

1. Elección del tipo de Flotación a desarrollar. Esto es, una flotación aniónica directa de los minerales de Hierro con depresión de los minerales de la ganga silicatada o una flotación catiónica inversa de la ganga silicatada con depresión de los minerales de Hierro.
2. Eliminación de partículas finas por deslamación.
3. Elección del régimen de reactivos adecuado.
4. Acondicionamiento e influencia del tiempo y pH.
5. Influencia de la calidad del agua.

2.1 PROPIEDADES CRISTALOQUIMICAS Y ELECTRICAS DE LOS MINERALES DE Fe

La Siderita (FeCO_3), Romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}c$), presenta una estructura de tipo Calcita (CaCO_3) y una exfoliación perfecta según el plano (1011) (Figura 2), que debe de ser el que más probablemente se produzca al moler la Siderita.

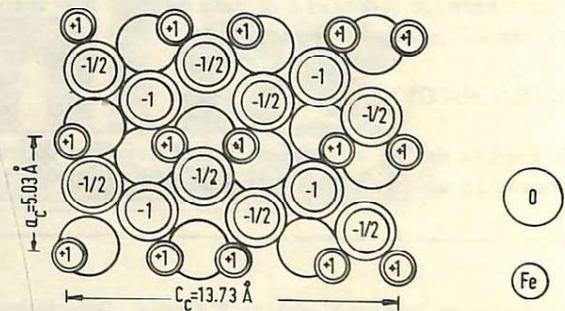


Figura 2.

En la Siderita, según este plano, los grupos aniónicos están colocados superficialmente, el acceso al Fe^{2+} es por tanto, más difícil que el acceso a estos aniones.

Las cargas electrostáticas tienen una distribución superficial muy homogénea (1), con valores de la carga superficial no compensada bajos y de igual valor absoluto para los aniones ($-1/3$) que para los cationes ($+1/3$).

La Hematita (Fe_2O_3), (grupo espacial $R\bar{3}c$), posee una estructura tipo Corindón (Al_2O_3), romboédrica consistente en un apilamiento compacto, aproximadamente exagonal,

con átomos de oxígeno dispuestos en capas. La Hematita no presenta exfoliación aunque sí fractura según los planos (0001) y (1011); el plano de exfoliación más probable corresponde al (1010) (Figura 3). La carga media superficial no compensada es de +0.67.

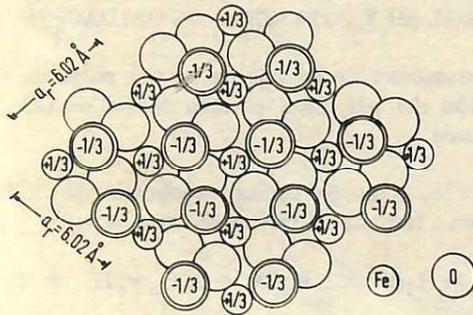


Figura 3.

Por su parte, la Magnetita (Fe_3O_4), Cúbica Exaquisoctáedrica (grupo espacial $F\bar{3}dm$), presenta una estructura tipo Espinela y una exfoliación especialmente buena según el plano del octaedro (111) (Figura 4). Al exfoliarse de esta manera, una parte de los iones Fe^{3+} pasa a un lado del cristal y el resto a la otra parte del cristal. La Magnetita, posee una distribución de cargas superficiales menos uniforme que la Hematita y que la Siderita, con un valor de la carga superficial no compensada de +0.76.

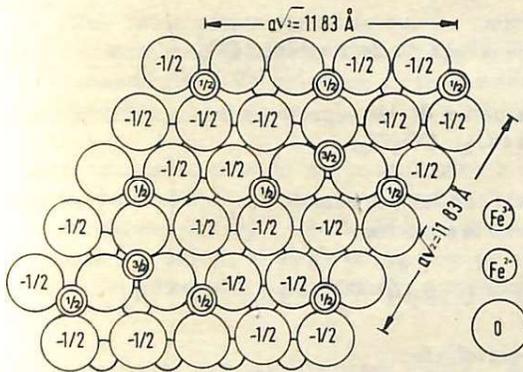


Figura 4.

Resulta así mismo de interés conocer la accesibilidad de los iones colectores a cada una de las estructuras consideradas y el número de iones capaces de adsorberse por unidad de superficie.

GLEMBOSTKY (1) ha calculado el número de cationes de Hierro accesibles a los colectores aniónicos carboxílicos (Acidos Grasos) para los minerales de Hierro que estamos estudiando, para diferentes planos de exfoliación. Así, para la Magnetita, existen una media de 96 cationes Hierro/1000 Å^2 ; para la Hematita, el valor medio es de 144 y para la Siderita, un valor próximo a ambos óxidos, 91 cationes Hierro/1000 Å^2 .

La comparación cristaloquímica de los datos apuntados, revela que la hematita presenta un mayor número de cationes hierro por unidad de superficie accesibles a los iones colectores, y una distribución superficial de las cargas no compensadas uniforme. La Siderita, por su parte, debería de tener una flotabilidad semejante a la de la Magnetita, a juzgar por el número de cationes Hierro accesibles; sin embargo, la distribución más uniforme de la carga superficial no compensada y la mejor accesibilidad de los iones colectores, la sitúan en un rango de flotabilidad próximo al de la Hematita, hecho comprobado experimentalmente.

2.2 POTENCIAL ELECTROKINETICO DE LOS MINERALES DE HIERRO

La variación del potencial electrocinético de la Siderita, medido por el método del potencial de acumulación (2), en función del pH, se presenta en la Figura 5.

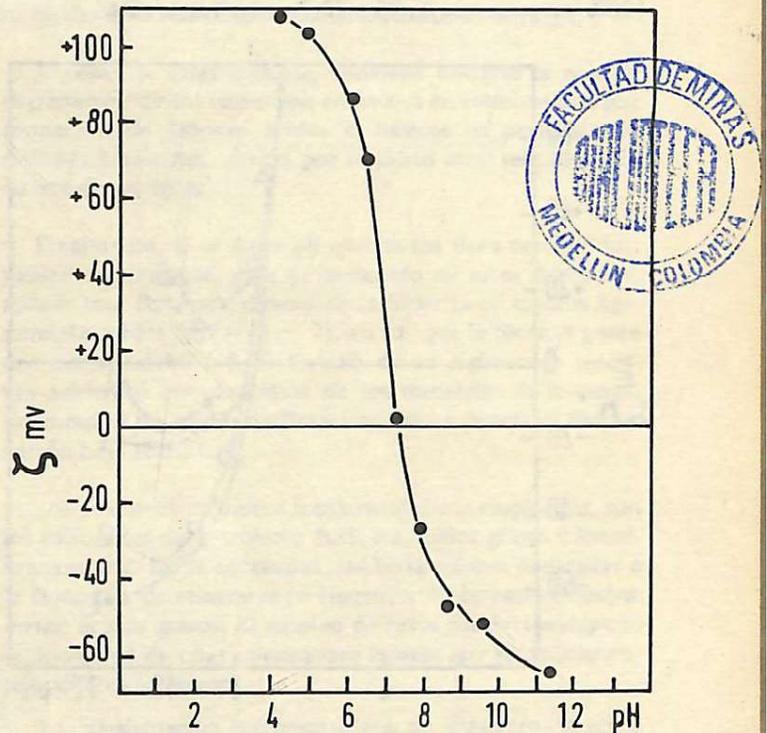


Figura 5.

El punto de carga nula para la Siderita se presenta a un pH de 7.3 (3). La variación del potencial electrocinético de este mineral con el pH es semejante a la que normalmente recoge en la bibliografía para los Oxidos de Hierro, encontrándose el punto de carga nula de la siderita en una zona próxima a los valores de este punto para la Hematita y Göethita (pH=6.7) (4) y algo por debajo (pH=8) del correspondiente a los finos de Oxido de Hierro puro sintetizado a partir de Hidróxidos de Hierro precipitado (5).

Por su parte, el Cuarzo (ganga principal en este caso) presenta valores del punto de carga nulo diferentes según los

autores consultados y el método seguido en su obtención. GLEMBOSTKY (1) señala un punto de carga nula para el Cuarzo correspondiente a $\text{pH}=3.7$; FUERSTENAU (2), $\text{pH}=3.7$; IWASAKI (6) $\text{pH}=2.00$; BARUK-WEIL (7) $\text{pH}=1.60$; CASES (8) $\text{pH}=1.30$.

El potencial electrocinético, de la siderita disminuye conforme aumenta el pH (fig. 5), lo que en principio indica que la Siderita podría ser flotada en un medio alcalino (pH 7.3) utilizando colectores catiónicos, a la vez que podría flotarse en un medio ligeramente ácido ($\text{pH}=4.5-7.3$) empleando colectores aniónicos.

Por otra parte, se ha comprobado (3) que las aminas desplazan la Siderita hacia potenciales mayores, tanto más cuanto mayor es la concentración de la amina (fig. 6), provocando un aumento de la flotabilidad de la siderita concomitante con la concentración del colector, desde una flotabilidad prácticamente nula hasta una recuperación del 100% en presencia de 25×10^{-5} moles/l de amina.

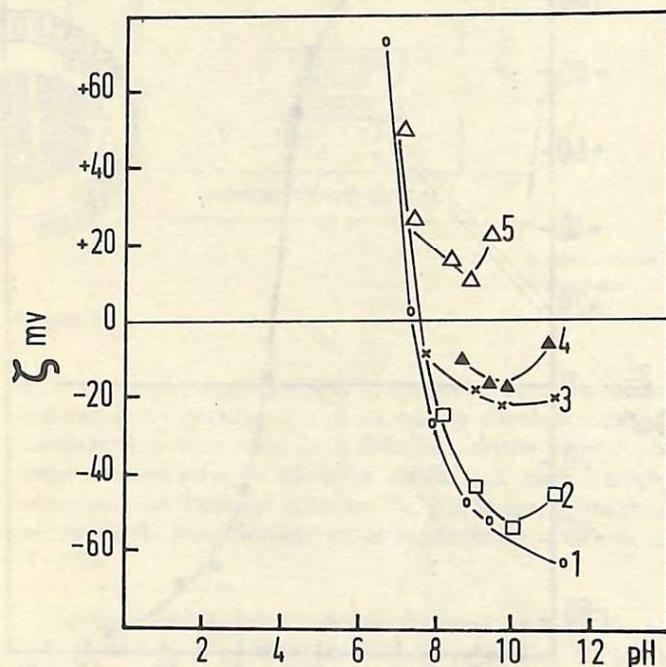


Figura 6.

Estos datos, son semejantes a los obtenidos por FUERSTENAU (2) para el sistema Cuarzo-Amina, lo que es importante considerar a la hora de determinar el régimen de reactivos a utilizar.

En resumen, se puede señalar que:

- 1o. La Siderita presenta unas condiciones de flotabilidad semejantes a la de los Oxidos de Hierro.
- 2o. La variación del potencial electrocinético, permite diseñar un proceso de concentración para la misma utilizando o bien un régimen de reactivos catiónicos, en

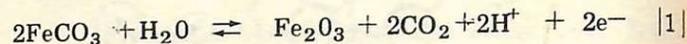
medios de pH 7.3, o bien un régimen de reactivos aniónicos en medios de $\text{pH}=4.3-7.3$.

- 3o. La utilización de reactivos catiónicos supondría la necesidad de utilización de agentes depresores de la ganga.

2.3 ESTABILIDAD DE LA SIDERITA EN FUNCION DEL pH Y POTENCIAL DE OXIDACION.

La estabilidad de la Siderita en una pulpa de flotación es función del pH , E_h y presión parcial de CO_2 (P_{CO_2}) en la misma.

Para ello, se puede utilizar la reacción de oxidación de la Siderita a Hematita en un medio acuoso:



para la cual, el potencial de electrodo, viene definido por la expresión:

$$E_h = 0.286 + 0.059 \log P_{\text{CO}_2} - 0.059 \text{pH} \quad , \quad |2|$$

por otra parte, se ha utilizado el valor de la constante del producto de solubilidad del FeCO_3 ($K_s = 10^{-10.67}$), lo que permite establecer la ecuación:

$$\log |\text{Fe}^{2+}| = -10.67 - \log |\text{CO}_3^{2-}| \quad |3|$$

Pueden relacionarse las variables E_h , pH y Fe^{2+} transformando la ecuación 3 mediante las expresiones siguientes:

$$\log P_{\text{CO}_2} = 18.17 - 2\text{pH} + \log |\text{CO}_3^{2-}| \quad |4|$$

obtenida a partir de las ecuaciones del equilibrio químico del sistema $\text{CO}_2 - \text{CO}_3\text{H}_2$.

Operando con las ecuaciones |2|, |3| y |4|, se obtiene finalmente la ecuación:

$$E_h = 0.73 - 0.18 \text{pH} - 0.059 \log |\text{Fe}^{+2}| \quad |5|$$

o bien su equivalente:

$$\log |\text{Fe}^{2+}| = \frac{E_h - 0.73}{0.059} - 3.05 \text{pH} \quad |6|$$

En la Figura 7 aparece el diagrama de estabilidad de la Siderita y de otras especies de Hierro en función del pH y del E_h . Se puede observar, que la Siderita es estable para valores del E_h comprendidos entre 0 y -0.5 volts., aproximadamente.

Un análisis combinado de los potenciales electrocinéticos de la siderita y de su estabilidad aplicando la ecuación |7|, permite obtener una serie de valores de la concentración de Fe^{2+} (Tabla, 2), de la que se pueden deducir una serie de consecuencias de interés.

En primer lugar, que para un mismo pH la concentra-

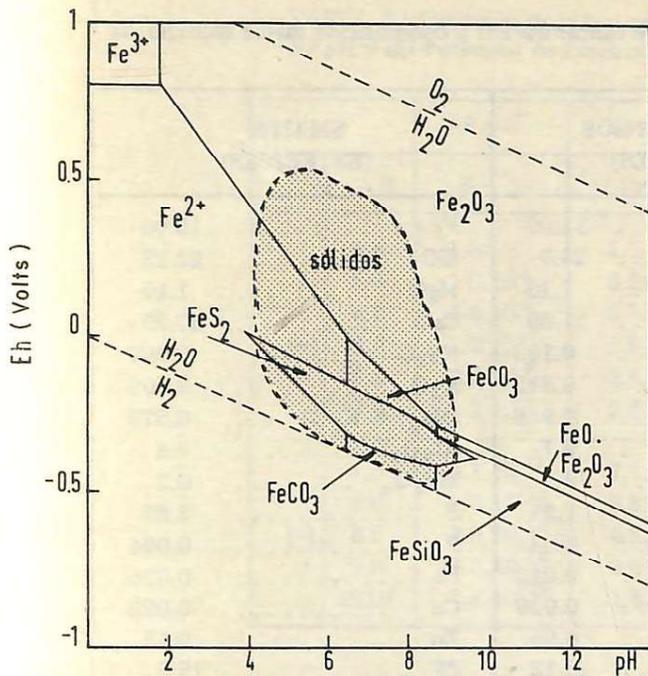


Figura 7.

ción de iones Fe^{2+} en solución aumenta a medida que disminuye el Eh y la concentración de iones Fe^{2+} en solución, disminuye a medida que aumenta el pH.

De estos datos, parece deducirse que las mejores condiciones de estabilidad de la Siderita en un medio acuoso, son las correspondientes a Eh próximos a cero y valores del pH superiores a 5.5.

Estos resultados pueden ser modificados mediante la introducción en el sistema de otros agentes, fundamentalmente portadores de CO_3^{2-} o de iones divalentes, lo que es necesario considerar al elegir el régimen de reactivos a utilizar en el proceso de concentración por flotación de la Siderita.

2.4 REGIMEN DE REACTIVOS PARA LA FLOTACION DE LA SIDERITA

La Siderita, de acuerdo con su potencial electrocinético y estabilidad responde positivamente tanto a un régimen de reactivos aniónicos como a un régimen de reactivos catiónicos, dependiendo de las condiciones de pH del medio. Sin embargo, la elección del régimen de reactivos está estrechamente relacionada con el tipo de flotación que vaya a llevarse a cabo.

Tradicionalmente, se han empleado regímenes de reactivos aniónicos para la flotación directa de los minerales de Hierro (10), (11), (12), (13), (14), (15), ya sea en un medio ligeramente ácido o en un medio alcalino, y de carácter catiónico para la flotación inversa de la ganga con depresión de los minerales de Hierro, (16), (17), (18), (19), (20).

Resulta difícil predecir a nivel teórico cual de los dos procesos sería el más conveniente para el beneficio de estos subproductos; si bien parece (Tabla 1), que una flotación directa podría conducir a buenos resultados y sobre todo, permitiría una mejor eliminación de los alcalinos; siendo aconsejable una flotación inversa tan solo cuando se pretendiese la obtención de un superconcentrado de Hierro.

Eligiendo la flotación directa como solución más racional para este caso, queda por determinar la naturaleza del régimen de reactivos. En este sentido, es necesario destacar la flotabilidad relativamente buena del Cuarzo con reactivos catiónicos en medios alcalinos.

Por su parte los ácidos grasos presentan un comportamiento favorable en medios ligeramente ácidos (pH = 6 - 7), pero simultáneamente los depresores de la ganga disminuyen su eficacia, aunque son bien conocidas las ventajas de un medio ácido sobre la escasa flotabilidad de la ganga.

A pesar de estas ventajas, conviene destacar la posible degradación de los colectores aniónicos en estos medios por formación de jabones ácidos o básicos en presencia de cationes bivalentes, siendo por lo tanto muy sensibles a la dureza de las aguas.

Finalmente, si se tiene en cuenta los fines perseguidos, parece conveniente, para el beneficio de estos derivados, aplicar una flotación directa de la Siderita en medios ligeramente ácidos (pH = 6 - 7), en los que la Siderita posee una buena estabilidad. Se trataría de un régimen de reactivos aniónicos con depresión de los minerales de la ganga, procurando un medio de flotación con un potencial de oxidación bajo ($Eh \cong 0$).

Los reactivos aniónicos tradicionalmente empleados, son los sulfonatos de petróleo y fuel; los ácidos grasos y los hidroxamatos. En la actualidad, las instalaciones dedicadas a la flotación de minerales de Hierro, utilizan casi exclusivamente ácidos grasos. El empleo de estos productos impone la necesidad de unas operaciones básicas que resumidamente podemos establecer en:

1. Deslamación indispensable a un diámetro de corte de unas 15 μm (21), (22).
2. Acondicionamiento en pulpa espesa (65 - 70% de sólidos) con tiempos de acondicionamiento comprendidos entre 5 y 8 minutos (22).
3. Control de la Temperatura de acondicionamiento y dureza de las aguas (14), (21).

La temperatura de acondicionamiento es un factor importante en la utilización de los ácidos grasos, sobre todo en aquellas zonas en las que se alcancen bajas temperaturas, sin embargo, se ha llevado a cabo con éxito la sustitución de ácidos grasos por ácidos grasos sulfonados (23) en otros procesos en los que el empleo de ácidos grasos es fundamental; esta solución parece en principio más viable económicamente que el acondicionamiento en caliente también descrito en la literatura (24), (25).

TABLA 1. Composición de los estériles del proceso de concentración y composición media aproximada de los estériles a beneficiar por flotación.

MEDIOS DENSOS (ESTERILES)	MEDIOS DENSOS (CICLONES)	SMAITH (ESTERILES)
Fe 8.8	Fe 11.00	Fe 15.00
SiO ₂ 29.5	SiO ₂ 23.0	SiO ₂ 22.13
MgO 1.2	MgO 1.10	MgO 1.10
CaO 22.3	CaO 21.00	CaO 20.20
Na ₂ O 0.133	Na ₂ O 0.103	Na ₂ O 0.067
K ₂ O 0.870	K ₂ O 0.832	K ₂ O 0.506
(Na ₂) + K ₂ O) ... 1.003	(Na ₂) + K ₂ O) ... 0.935	(Na ₂) + K ₂ O) ... 0.573
Al ₂ O ₃ 9.0	Al ₂ O ₃ 8.7	Al ₂ O ₃ 8.8
Mn ₃ O ₄ 0.2	Mn ₃ O ₄ 0.2	Mn ₃ O ₄ 0.2
S 1.39	S 1.35	S 3.89
P 0.035	P 0.034	P 0.034
Pb 0.015	Pb 0.013	Pb 0.026
Cu 0.010	Cu 0.009	Cu 0.028
Zn 0.006	Zn 0.05	Zn 0.15
PF 23.77	PF 25.12	PF 19.6

ESTERILES A TRATAR (ANALISIS MEDIO)	
Fe 10.72	
SiO ₂ 25.72	
MgO 1.14	
CaO 21.42	
Na ₂ O 0.110	
K ₂ O 0.796	
(Na ₂ O + K ₂ O) 0.906	
Al ₂ O ₃ 8.84	
Mn ₃ O ₄ 0.20	
S 2.78	
P 0.034	
Pb 0.016	
Cu 0.012	
Zn 0.007	
PF 23.67	

La tendencia actual en la flotación aniónica directa, consiste en la utilización de una mezcla de Silicato Sódico y una Sal (SO₄Fe; (SO₄)₃ Fe₂ ó Al³⁺), solución que impone un pH ligeramente superior (pH ≈ 8) y permite acondicionar pulpas más diluidas (20 - 25% sólidos).

En lo que se refiere a los ácidos grasos utilizados, pueden utilizarse los ácidos grasos Oleico, Linolénico, Esteárico, Eálico y Linoleico (isómeros cis/trans); todos ellos con marcado poder colector sobre los minerales de Hierro, destacando el Oleico y Esteárico por su baja afinidad con la Sílice y Silicatos.

Se utiliza también con frecuencia el tall-oil, cuya composición aproximada puede ser la siguiente:

Acidos Grasos: 27 a 43% ; Acidos Resínicos: 29 a 57% ; Neutros: 9 a 14% ; Insolubles en Eter: 3 a 12% ; Indice de Iodo: 140 a 160; Indice de Acidez: 116 a 166; Indice de Saponificación: 144 a 176. Los ácidos grasos fundamentales que entran a formar parte del tall-oil son el Oleico (32 - 38%); Linoleico (50 - 45%); Linolénico (≈ 4%) y Acidos Saturados (≈ 6%). Entre los ácidos grasos saturados, los principales son el lignocérico; Palmítico; Esteárico; Mirístico y Láurico.

Resulta difícil predecir la magnitud del circuito de flotación, pero en un principio hay que considerar una flotación de primaria y una flotación de limpieza para los concentrados obtenidos en la flotación primaria, y una flotación secundaria para los mixtos obtenidos en la flotación primaria y secundaria (Fig. 8).

La flotación secundaria podrá ser sencilla o doble, dependiendo de las calidades de los productos que puedan ser obtenidos.

El concentrado final obtenido en la flotación, se conduciría a un tanque espesador (Tipo Dorr) y el "underflow" sería bombeado a filtros de tambor con el fin de obtener un producto con condiciones de humedad aptas para su envío a la planta de peletización, con humedad que se prevee de un 4% aproximadamente.

4. BIBLIOGRAFIA

1. GLEMBOTSKY, V.A. 6^{me} Congrès International de la Préparation des minerais Cannes (1.963).
2. FUERSTENAU, D.W; METZGER, P.E. and SEELE; G.O. Engineering and Mining Jonin March 1.957).
3. CUYPER, J. et GUTIERREZ, C VIII^e Congrès International de Préparation des Minerais Lerringrad (1.968).
4. PARKS; G.A. Chemical Reviews 2, (1965).
5. MIAW, H.L. S.M. Thesis, MIT (1.957).
6. JWASAKI, J; COOKE; S.R. CHOI, H.S. Trans AIME 220 (1.961).
7. BARUCH-WEILL, M.M. Thesis (1.959).
8. CASES, J.M. C.R. Ac. Sc. 262 (1.966).
9. GARRELS, R.M. and CHRIST Ch.L Solutions, Minerals and

Equilibria. A Harper International Student. New York. 1965. 1965. 450.

10. HOVOT, R. et POLGAIRE, J.L. RIM Minéralurgie 2 (1.979).
11. HETTLER, A. IRSIS, RI-275 (1.962).
12. DURAND, F; GAUTHIER, F. et GUYOT, R. 6^{me} Congrès International de la Préparation des Minerais. Cannes (1.963).
13. BUNGE, F.H; MORROW, I.B; TRAINOR, L.W. and DICKS, M.L. XII Congreso de tratamiento de minerales. Sao Paulo (1.977).
14. LEACH, H.J; STUKEL, J.E; NUMMELA, W; LINDROSS, E.W. and KOSKI, R.A. XII Congreso de Tratamiento de Minerales. Sao Paulo (1977).
15. ROE, L.A. Iron Ore Beneficiation. Minerals Publishing Company. USA. 1.957. 15.
16. ARMOUR INDUSTRIAL CHEMICAL COMPANY. Us. Patent. 144663 (1.971).
17. HOVOT, R; POLGAIRE, J.L., PIVETTE, P and VAN t'HOFF, J. XII Congreso de Tratamiento de Minerales. Sao Paulo (1.977).
18. JACOBS, W. BRENNECKE, K and WASMUTH, H.D. XI th IMPC. Congliaria (1975).
19. MAJOR-MAROTHY, G. Canad. Min. J. (1.972). 34.
20. POLGAIRE, J.L. Thère Nancy. 1976. III.
21. BONED, J.A. Rev. Metal. CENIM 1 (1.965). 3.
22. HOUOT; R. Ind. Minérale. 7(1.982).
23. LOPEZ GOMEZ, F.A. Informe Técnico. Universidad de Valladolid. 1982. 130.
24. LAAPAS, H.R. US. Patent. 3913742, (1975).
25. LAAPAS, H.R. XI th. IMPC. Congliari (1975).
26. PODSTAWOWE, N. Zesz. Nauk. Politech. (Zestochow. 22) (1982) (In Chemical Abstract. 98. 219498a).
27. DEER, W.A; HOWIE, R.A. and ZUSS'AM, J. Forming Minerals. Longmans. Ed. London. 1961.