

Sławomir Sobieraj
Instytut Przeróbki Kopalin
Politechniki Śląskiej
w Gliwicach

~~BARNA PRZEM. FIBELCH RUDY BARYTOWO-FLUORYTOWEJ~~

~~ZŁ. STANISŁAWÓW~~

WSTĘP

Ruda barytowa pochodząca ze złoża Stanisławów zawiera znaczne ilości fluorytu. Zawartość tego minerału kształtuje się średnio od kilku do kilkunastu procent, przy czym można zauważyć ogólną tendencję wzrostu zawartości fluorytu wraz z postępem w dół robót górniczych. Fluoryt w trakcie prowadzonego obecnie wzbogacania flotacyjnego w Zakładach "POLIFARB" w Złotym Stoku przechodzi częściowo do koncentratu barytowego pogarszając jego jakość, a częściowo pozostaje w odpadach, z których nie jest odzyskiwany. Jednym z głównych odbiorców koncentratu barytowego jest przemysł chemiczny, który stawia ostre wymagania dotyczące zawartości fluorytu (maksimum do 0,3%) składnika bardzo szkodliwego w procesie redukcji barytu. Aktualnie w Zakładzie w Złotym Stoku koncentrat barytowy z rudy stanisławowskiej nie spełnia tych wymagań. Dlatego też podjęto badania mające na celu określenie możliwości otrzymywania pełnowartościowych koncentratów barytowych z rudy stanisławowskiej.

Przegląd literatury

Rudę barytowo-fluorytową wzbogaca się stosując zasadniczo dwa warianty prowadzenia procesu flotacji.

W pierwszym - flotowany jest najpierw fluoryt przy użyciu jako zbieracza kwasu karboksylowego (głównie kwasu olejowego), przy jednoczesnym depresowaniu barytu za pomocą dekstryny, bądź soli sodowych lub amonowych sulfonowanej ligniny. Do depresji barytu stosuje się

też często chromiany oraz polifosforany [1].

W drugim # flotuje się najpierw baryt stosując kwasy alkilosiar-kowe lub alkiloarylosiarkowe jako zbieracze i depresując fluoryt za pomocą mieszanin szkła wodnego z trójwartościowymi metalami (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) [2, 3], bądź kwasem cytrynowym [4].

W obu wariantach stosuje się też flotację galeny przy użyciu ksantogenianów przed flotacją zasadniczą, oraz stosuje się również aktywatory flotacji - dla barytu $BaCl_2$ i fluorytu NaF .

Browning i Rampacek [5] zastosowali obie te metody do wybranych trzech typów rud barytowo-fluorytowych różniących się udziałem skład-ników użytecznych oraz minerałów towarzyszących. Analizując podane przez nich wyniki można zauważyć, że wariant pierwszy daje lepsze uzyski i lepszą jakość koncentratu fluorytowego, natomiast odwrotna procedura pozwala na otrzymanie czystych koncentratów barytowych, przy czym uzysk barytu wyraźnie się poprawia. Dlatego też, gdy wartość fluorytu występującego w rudzie jest większa niż barytu, flotuje się w pierwszej kolejności fluoryt, dążąc do otrzymania koncentratu o zawartości około 97% CaF_2 , który w cenie kilkakrotnie wyższej jak koncentrat barytowy nabywany jest przez przemysł chemiczny. Taki też kierunek przyjęto w pracy [6], w której opracowano technologię flo-tacji rudy zawierającej 24,2% CaF_2 i 25,5% $BaSO_4$ pozwalającą otrzy-mywać koncentraty fluorytowy o zawartości 96,4% CaF_2 i barytowy o zawartości 89,6% $BaSO_4$. Podobnie też Eddy i Browning [7] rozwiązali zagadnienie flotacji rudy barytowo-fluorytowej z Tennessee zawiera-jącej 49,3% CaF_2 i 36,9% $BaSO_4$ otrzymując koncentraty fluorytowy o zawartości 98,3% CaF_2 i barytowy o zawartości 91,2% $BaSO_4$.

W pracy [8] wykazano natomiast, że dla rudy o zawartości 25,6% CaF_2 i 71% $BaSO_4$ korzystniej jest stosować w pierwszej kolejności flotację barytu przy użyciu jako zbieracza sulfonowanej nafty wraz z aktywatorem $BaCl_2$, a następnie flotacji fluorytu z kwasem olejowym oraz z depresorami barytu (sulfonowana lignina). Również w pracy [4] dla rudy o przewadze barytu zaleca się prowadzić najpierw flotację tego minerału przy użyciu siarczanów alkilowych wraz z depresorami fluorytu (mieszanina szkła wodnego i kwasu cytrynowego), a dopiero potem fluorytu stosując jako zbieracza mieszaninę nafty z kwasem olejowym. Dobias [9] dla rudy o niewielkiej przewadze barytu (50% $BaSO_4$ i 35% CaF_2) porównując oba warianty flotacji dochodzi do wniosku, że korzystniej jest prowadzić flotację barytu przed flotacją flu-orytu.

Iskra [10, 11] oraz Sobieraj [12] stwierdzili, że quebracho stosowane często jako depresor kalcytu w rudach barytowo-węglanowych

i fluorytowo-węglanowych w przypadku rudy barytowo-fluorytowej efektywnie depresuje fluoryt. W pracy [13] wykazano, że zastosowanie quebracha wraz z dekstryną oraz szkłem wodnym pozwala odzyskać baryt i fluoryt ze szlamów zawierających znaczne ilości kalcytu i krzemionki.

Gustkiewicz i Szymańska [14] opracowali dla rudy stanisławowskiej technologię wzbogacania flotacyjnego, pozwalającą na otrzymywanie stosunkowo czystych koncentratów barytowych. W pracy tej zastosowano cetylosiarczan sodowy jako selektywny zbieracz dla barytu i szkło wodne jako depresor skały płonnej. Przez kilkakrotne czyszczenie koncentratów flotacyjnych otrzymano produkt końcowy zawierający powyżej 95% BaSO_4 i poniżej 0,2% CaF_2 . Należy jednak zauważyć, że w próbach technologicznych flotowano nadawę zawierającą ok. 0,5% CaF_2 , a więc wielokrotnie mniej od przeciętnego składu rudy stanisławowskiej.

Materiały

Do badań w rurce Hallimonda stosowano czyste minerały baryt i fluoryt wydzielone ręcznie z partii rudy stanisławowskiej. Minerały te mielono w młynku agatowym i następnie rozdzielono na klasy ziarnowe 0-0,2 mm oraz 0,075-0,2 mm. Wyniki analizy chemicznej przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1

Minerał	BaSO_4	CaF_2	SiO_2	Fe_2O_3
Baryt	98,0	0,8	0,5	0,2
Fluoryt	2,2	97,0	0,6	-

Nadawę do flotacji w maszynie 1 litrowej przygotowano w następujący sposób: ze składowiska w kopalni "Stanisławów" pobrano rudę barytową w postaci kęsów, charakteryzujących się dużą zawartością fluorytu. Próbę w ilości ok. 100 kg skruszono w łamaczu szczękowym do uziarnienia -10 mm, a następnie pomniejszono do masy 20 kg. Materiał ten mielono na mokro w stalowym młynku laboratoryjnym klasyfikując mlewo na sicie 0,2 mm, produkt górny ponownie zawracano do młyna. Skład granulometryczny oraz wyniki analizy na zawartość głównych składników przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2

Lp.	Klasa ziarnowa	Wychód		Zawartość		
	μm	$\gamma \%$	$\Sigma \gamma \%$	BaSO_4	CaF_2	SiO_2
1	+ 150	18,0	18,0	nie oznaczono	nie oznaczono	nie oznaczono
2	150 - 102	23,6	41,6			
3	80 - 102	5,6	47,2			
4	80 - 60	3,4	50,6			
5	60 - 37	25,3	75,9			
6	- 37	24,1	100,0			
średnio		-	100,0	59,7	34,6	3,3

Metody analityczne

Oznaczenie zawartości barytu w nadawach oraz produktach flotacji o zawartości powyżej 20% BaSO_4 wykonano metodą radiometryczną. W przypadku niższych zawartości BaSO_4 stosowano tradycyjną analizę chemiczną.

Oznaczanie zawartości fluorytu wykonano przy użyciu elektrody jonoselektywnej F^- . Fluoryt przeprowadzano do roztworu stapiając badane próbki z sodą.

Odczynniki

W pracy stosowano następujące odczynniki flotacyjne:

- 1) pretopon (techniczny alkilosulfonian sodowy) - podawany do flotacji w Hallimondzie w postaci 0,01% roztworu, oraz do flotacji w maszynie 1 litrowej w postaci 1% roztworu o temperaturze 60 °C,
- 2) olej napędowy - podawany do flotacji w postaci emulsji z pretoponem,
- 3) szkło wodne techniczne - roztwór 5%,
- 4) węgiel sodu - roztwór 5%,
- 5) quebracho S - roztwory odpowiednio 0,1% i 1%.

Sposób wykonania flotacji

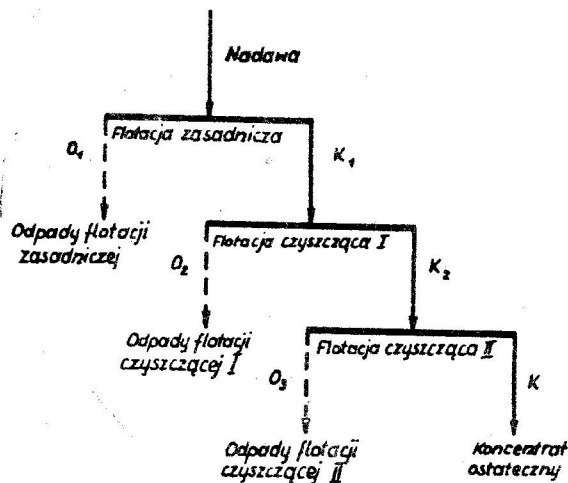
Flotacje w rurce Hallimonda.

Flotacje te prowadzono w aparacie Hallimonda o pojemności 60 ml

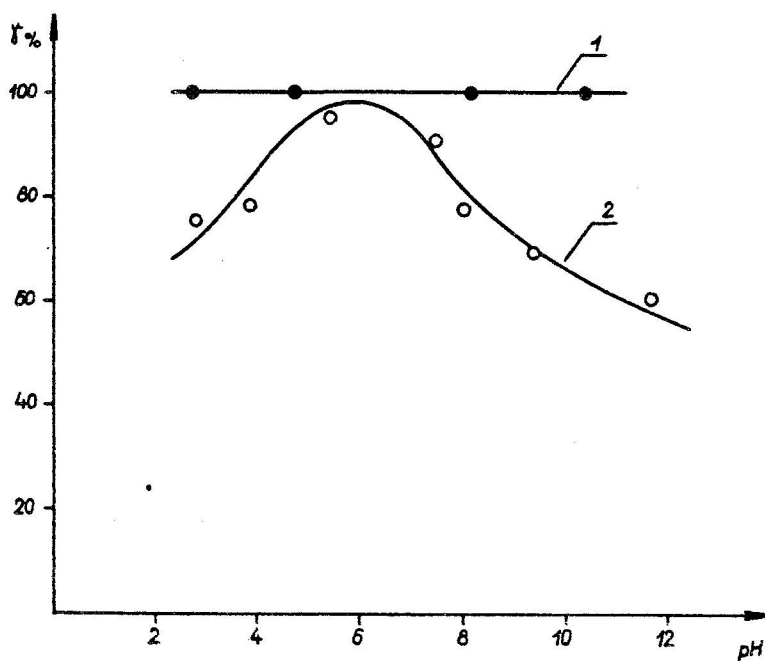
stosując naważkę minerału 1 g (fluoryt) oraz 2 g (baryt) przy stałym natężeniu przepływu powietrza wynoszącym 5 l/godz. Zawiesinę mineralną mieszano przed flotacją z depresorem i zbieraczem odpowiednio po 5 minut, następnie wprowadzano do aparatu Hallimonda i mierzono ilość minerału, który wyflutował w czasie 5 minut.

Flotacje w maszynie laboratoryjnej

Badania te prowadzono w laboratoryjnej maszynie flotacyjnej typu "Mechanobr" o pojemności celi wynoszącej 1 litr. Do pulpy o zagęszczeniu 200 g/l dodano depresora oraz regulowano pH przy użyciu Na_2CO_3 bądź HCl i mieszano przy zamkniętym dopływie powietrza przez 5 minut. Następnie dodawano porcjami zbieracz, ponownie mieszano przez 2 minuty, mierzono pH pulpy i rozpoczynano flotację. Ilość podawanego powietrza do maszyny była zawsze stała. Flotację przy danej dawce zbieracza prowadzono aż do chwili uzyskania pustej piany. Flotacje czyszczące wykonywano zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 1 dodając zbieracz w kilku porcjach do flotacji zasadniczej.



Rys. 1. Schemat prowadzenia flotacji czyszczących

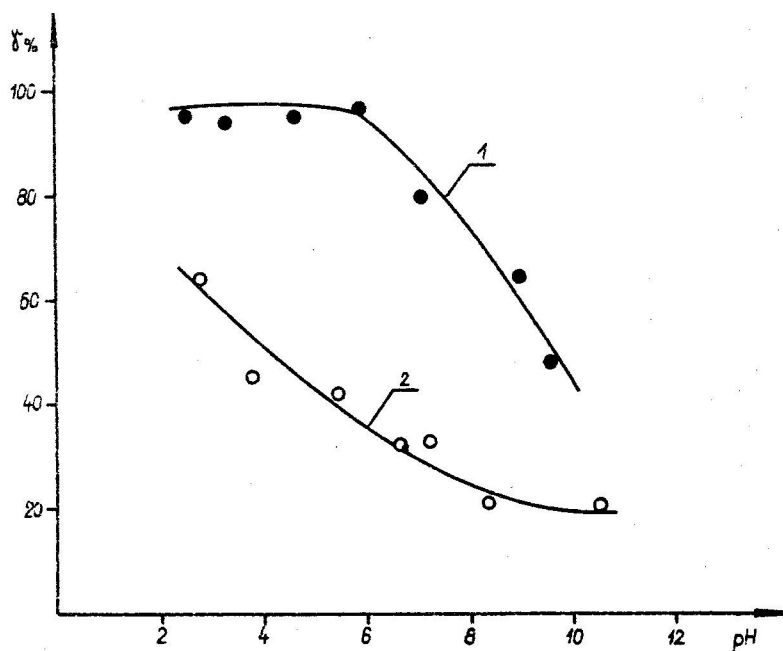


Rys. 2. Zależność flotowalności barytu od pH roztworu: krzywa 1 - klasa ziarnowa 0,075-0,2 mm, krzywa 2 - klasa ziarnowa 0-0,2 mm, warunki flotacji: zużycie pretoponu 500 g/t, czas flotacji 5 minut

Warunki i omówienie badań flotacyjnych

Wyniki flotacji bezpianowej barytu przedstawiono na rys. 2 i 3, a fluorytu na rys. 4 i 5. Wskazują one, że wyniesienie flotacyjne przy stałej dawce zbieracza w dużym stopniu zależy od uziarnienia minerału. Baryt flotuje stosunkowo lepiej od fluorytu, niemniej jednak przedziały najlepszej flotowalności dla obu minerałów w klasie od 0-0,2 mm pokrywają się przy pH wynoszącym około 6. W obszarze alkalicznym powyżej pH 8 w obu badanych klasach ziarnowych zaznacza się wyraźna różnica w wyniesieniu na korzyść barytu. Różnica ta jest większa dla klasy ziarnowej 0,075-0,2 mm.

Quebracho S w znaczny sposób zmienia flotacyjne ładowanie się obu minerałów. Z rysunków 4 i 5 wynika, że posiada ono depresujące właściwości w stosunku do obu tych minerałów. Depresujący wpływ quebracho jest szczególnie wyraźnie widoczny w środowisku obojętnym i alkalicznym.



rys. 3. Zależność flotowalności barytu od pH roztworu: krzywa 1 - klasa ziarnowa 0,075-0,2 mm, krzywa 2 - klasa ziarnowa 0-0,2 mm, warunki flotacji: zużycie quebracho S 250 g/t, zużycie pretopenu 500 g/t, czas flotacji 5 minut

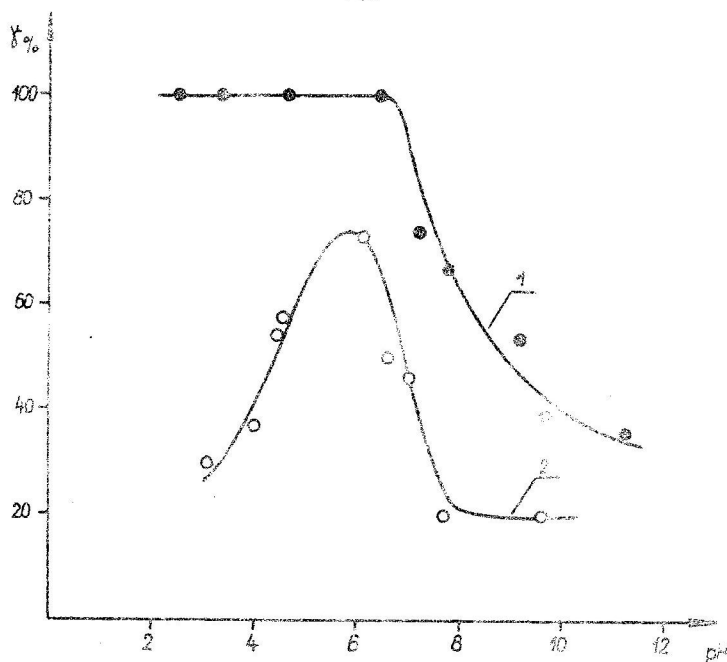
Analizując zamieszczone krzywe dochodzi się do wniosku, że dla badanego układu bez obecności depresora, najkorzystniejszych warunków rozdzielu flotacyjnego barytu i fluorytu należy oczekiwać w zakresie pH nie mniejszym od 10. Przy tej wartości pH odpowiednie różnice w wyniesieniu wynoszą około 60% dla klasy 0,075-0,2 mm oraz 55% dla klasy 0-0,2 mm.

W przypadku zastosowania do flotacji quebracho S, optymalny zakres pH przesuwają się w kierunku wartości mniejszych i najkorzystniejszego rozdzielu należy oczekiwać w zakresie ok. 8 pH. W warunkach tych osiąga się następujące różnice w wyniesieniu:

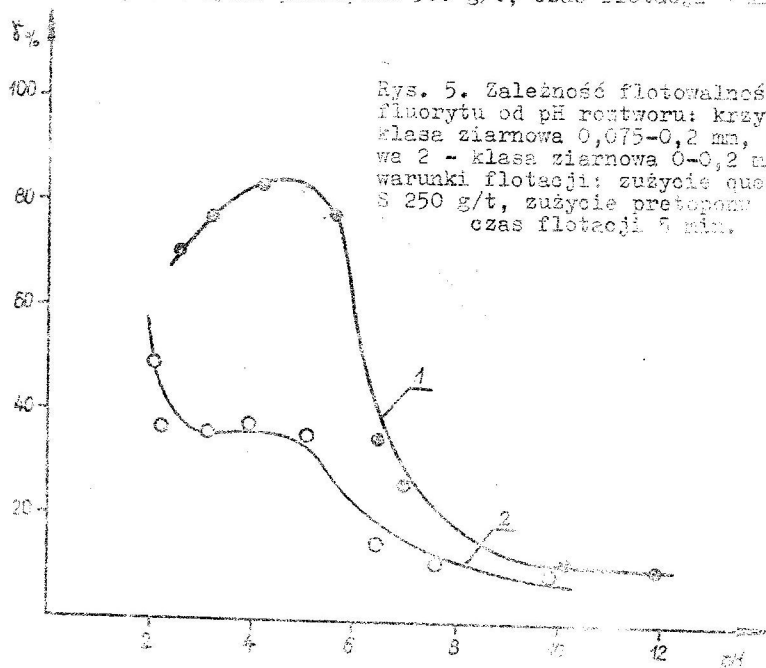
60% dla klasy 0,075-0,2 mm,

15% dla klasy 0-0,2 mm.

Dane te prowadzą do wniosku, że quebracho S w badanych warunkach nie wpływa w sposób istotny na bezwzględne różnice w wyniesieniu



rys. 4. Zależność flotowalności fluorytu od pH roztworu: krzywa 1 - klasa ziarnowa 0,075-0,2 mm, krzywa 2 - klasa ziarnowa 0-0,2 mm, warunki flotacji: zużycie pretopionu 500 g/t, czas flotacji 5 min.



Rys. 5. Zależność flotowalności fluorytu od pH roztworu: krzywa 1 - klasa ziarnowa 0,075-0,2 mm, krzywa 2 - klasa ziarnowa 0-0,2 mm, warunki flotacji: zużycie cuebracha S 250 g/t, zużycie pretopionu 500 g/t, czas flotacji 5 min.

barytu i fluorytu a nawet w przypadku minerałów w klasie ziarnowej 0-0,2 mm pogarsza uzyskiwane rezultaty. Godnym podkreślenia natomiast wydaje się być fakt, że depresor ten oddziałuje w procesie flotacji przez przesunięcie optymalnego zakresu w kierunku niższych wartości pH.

W drugim etapie badań przeprowadzono flotację w roztynce laboratoryjnej. We flotacjach tych stosowano szkło wodne w celu depresowania krzemionki występującej w nadawie. Przeprowadzone wcześniej badania wpływu obecności szkła wodnego na flotację stanisławowskiej rudy barytowej [15] wykazały, że w szerokim zakresie zużycia od 0 do 2 kg/t nadawy, czynnik ten nie wykazuje istotnego działania na kinetykę procesu oraz jakość koncentratów. Wyniki flotacji frakcjonowanej rudy barytowej przedstawiono w tabeli 3.

T a b e l a 3

Zależność wskaźników flotacji rudy barytowej
od wysokości dawki prentoponu

Lp.	Ilość dodawanego prentoponu g/g	Produkt	Wy-chód %	Zawartość %		Uzysk %	
				CaF ₂	BaSO ₄	CaF ₂	BaSO ₄
1	50	K ₁	7,8	15,4	82,7	3,3	10,6
2	50	K ₂	12,5	21,7	78,0	7,5	16,0
3	50	K ₃	12,8	26,7	74,4	9,5	15,6
4	50	K ₄	8,8	29,8	71,0	7,3	10,3
5	50	K ₅	10,8	30,8	68,4	9,3	12,2
6	100	K ₆	27,1	41,1	61,2	30,9	27,2
7	100	K ₇	11,1	57,5	37,8	17,7	6,9
8	-	0	9,1	57,5	8,3	14,5	1,2
Nadawa	450	-	100,0	36,0	60,9	100,0	100,0

Warunki flotacji: szkło wodne - 1kg/tonę, czas agitacji - 2 min.
po każdorazowym dodaniu odczynnika, pH flotacji - 10,0.

We flotacji tej zaobserwowano, że piana flotacyjna posiadała strukturę grubopęcherzykową i była stosunkowo słabo zmineralizowana. Piana ta szybko narastała w maszynie i była bardzo stabilna. Analizując wyniki z tabeli 3 można zaobserwować, że pretopon wykazuje selektywne własności flotacyjne w stosunku do barytu. Niemniej jednak otrzymywane koncentraty zawierają jeszcze dużo fluorytu, a stopień wzbogacenia ich w baryt jest niewystarczający.

W próbie następnej dla poprawienia struktury piany zastosowano emulsję oleju w pretoponie. Wyniki tej flotacji zamieszczone w tabeli 4.

T a b e l a 4

Zależność wskaźników flotacji rudy barytowej
od wysokości dawki emulsji oleju w pretoponie

Ip.	Ilość dodawanego pretoponu i oleju g/t	Produkt	Wy- chód %	Zawartość %		U z y s k %	
				CaF ₂	BaSO ₄	CaF ₂	BaSO ₄
1	100 + 100	K ₁	9,2	5,6	90,7	1,5	14,0
2	100 + 100	K ₂	22,5	11,0	87,8	7,2	33,3
3	100 + 100	K ₃	16,4	14,9	84,0	7,0	23,1
4	100 + 100	K ₄	11,8	22,1	73,3	7,5	14,6
5	100 + 100	K ₅	11,5	39,0	55,1	12,8	10,6
6		0	28,6	78,0	9,1	64,0	4,4
Nadawa 500 + 500		-	100,0	34,8	59,5	100,0	100,0

Warunki flotacji: szkło wodne - 1 kg/tonę, czas agitacji - 2 min. po każdorazowym dodaniu odczynnika, pH flotacji - 10,0. Wyniki te dowodzą, że obecność oleju wpłynęła na jakość koncentratów. Można zauważyć znaczne obniżenie zawartości fluorytu w koncentratkach i podwyższenie w odpadach. Piana flotacyjna była znacznie silniej zmineralizowana i mniej stabilna.

Pomimo znacznego obniżenia zawartości fluorytu minerał ten występuje dalej w koncentratkach w ilościach wielokrotnie przekraczających dopuszczalne granice. Dlatego też w dalszych próbach przeprowadzono flotacje czyszczące, stosując quebracho S do depresji fluorytu.

Wyniki przedstawiono w postaci krzywych wzbogacalności na rysunkach 6 i 7.

Flotacja prowadzona przy pH mętów wynoszącym 8 dała koncentrat końcowy o zawartości fluorytu 0,7% i barytu 97,8%. Odpady końcowe zawierają 7,2% BaSO_4 i 77% CaF_2 , co można uznać za wynik zadowalający.

W próbie przeprowadzonej przy pH mętów wynoszącym ok. 9 uzyskano koncentrat o zawartości fluorytu 1,1% oraz barytu 95,0%. Odpady końcowe zawierają tylko 2,4% BaSO_4 i aż 83,2% CaF_2 .

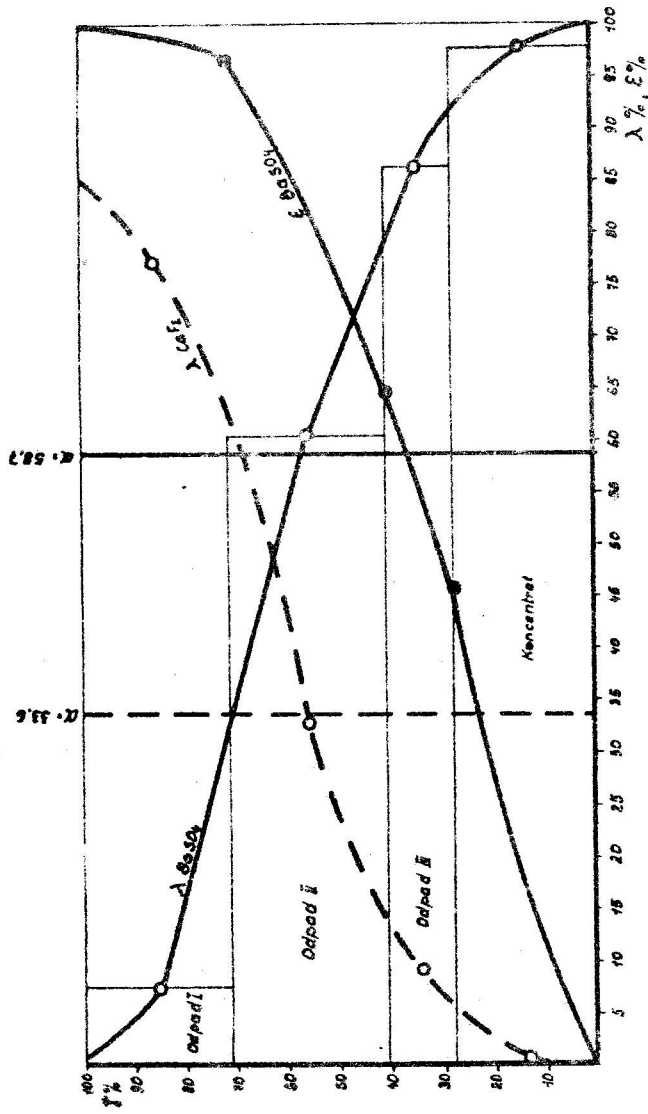
Na rys. 8 przedstawiono dla porównania wyniki flotacji prowadzonej w podobnych warunkach jak zamieszczone na rys. 6, z tą jednak różnicą, że w próbie tej nie stosowano quebracho. Również zużycie zbieracza w tej flotacji było dwukrotnie mniejsze. W warunkach tych otrzymano koncentrat zawierający 4,1% CaF_2 oraz 92,9% BaSO_4 . Odpady z flotacji zawierają ponad 30% BaSO_4 . Na przykładzie tym wyraźnie widać celowość stosowania quebracho do depresji fluorytu.

Podsumowanie wyników

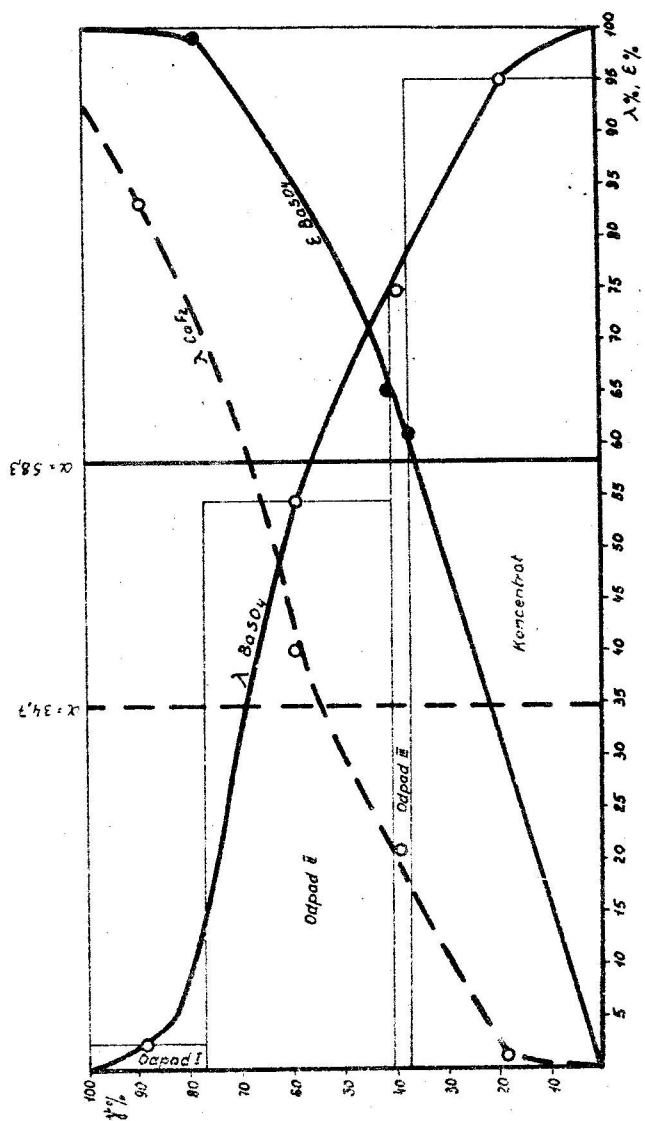
Rezultaty badań flotacyjnych czystych minerałów barytu i fluorytu w aparacie Hallimonda pozwoliły na wytypowanie optymalnych warunków dla rozdziału flotacyjnego. Warunki te zostały sprawdzone w skali maszynki 1 litrowej. Wnioski płynące z tych badań są następujące:

- 1) w obu przypadkach stwierdzono, że pretopon wykazuje lepsze własności zbierające dla barytu niż dla fluorytu;
- 2) quebracho S wykazuje depresujące działanie na oba minerały, baryt i fluoryt. Dla flotacji w aparacie Hallimonda obserwuje się zmniejszenie wyniesienia, natomiast we flotacji w maszynie laboratoryjnej dla zlikwidowania tego efektu, należy znacznie podnieść zużycie zbieracza;
- 3) w skali maszynki 1 litrowej nie potwierdził się wniosek z badań w aparacie Hallimonda, typujący zakres pH powyżej 10 jako optymalny dla rozdziału flotacyjnego bez zużycia depresora. W świetle tych badań drugi optymalny zakres pH 8 w obecności quebracho wydawał się mniej korzystny;
- 4) flotacje w maszynie laboratoryjnej potwierdziły wytypowany zakres optymalnego pH przy użyciu quebracho.

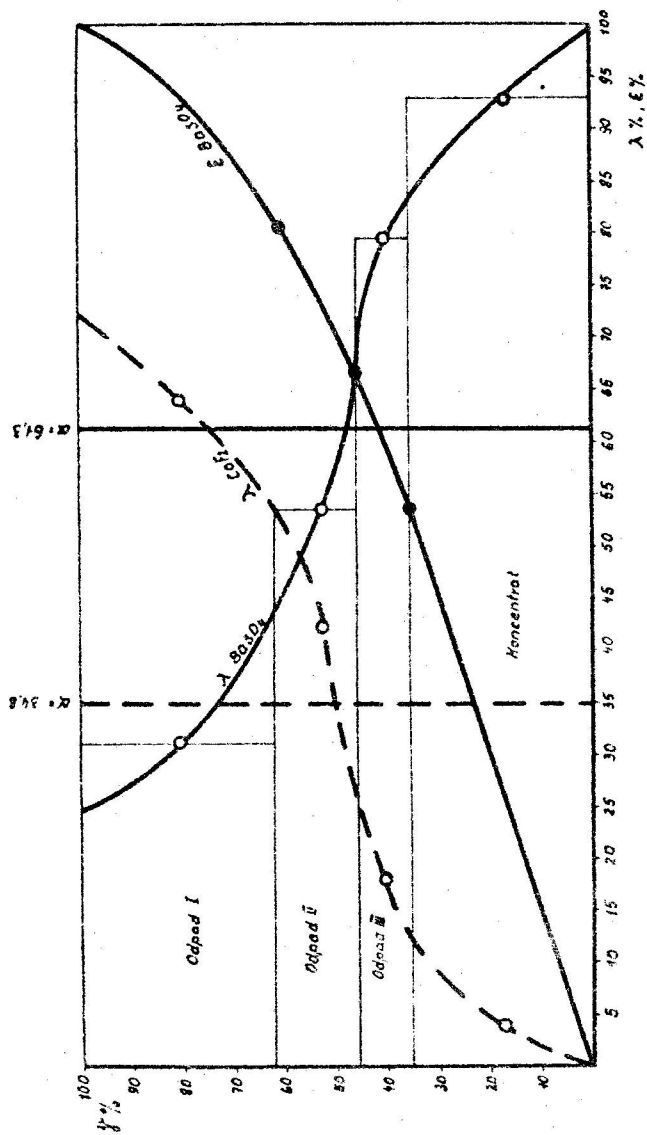
W trakcie wykonywania drugiego etapu badań zaszła konieczność zastosowania odczynników nie używanych do flotacji w aparacie Hallimonda. Z uwagi na bardzo szybko rosnącą pianę flotacyjną musiano użyć oleju napędowego, który niewątpliwie oprócz działania stabilizu-



rys. 6. Krzywe wzbogacalności dla flotacji czyszczonej rudy barytowej; warunki flotacji: szkło - 1 kg/t, gibracho S - 250 g/t + 125 g/t do czysz. I, zbieracz: emulsja, olej, pretepon - 1; 1 - podawana porcją o dawce jednorazowej 200 g/t, pH flotacji - 3,0



Rys. 7. Krawce wzbogacalności dla flotacji czyszczącej rudy barytowej; warunki flotacji: szkło wodne - 1 kg/t; quebracho S - 250 g/t + 125 g/t, do czyszczenia I, zbieracz: emulsja, olej, pretop - 1 : 1 : 1 podawana porcjami o dawce jednorazowej 200g/t, pH flotacji - 9,0



Rys. 6. Krzywe wzbogacalności dla flotacji czyszczącej rudy barytowej; warunki flotacji: szkło wodne - 1 kg/t, zbieracz: emulsja, olej, przetoczn 1:1 podawana porcjami o dawce jednorazowej 200 g/t, pH flotacji - 8,0

jącego pianę posiada również pewne własności zbierające. W niezamieszczonych w tej pracy badaniach poszukiwano optymalnego dla flotacji rudy barytowo-fluorytowej stosunku oleju do pretopionu [15]. Stosunek ten zmieniono w granicach od 0,5 do 2 nie obserwując jednak istotniejszych zmian w przebiegu flotacji. Użycie szkła wodnego podsykowane zostało koniecznością zdepresowania krzemionki oraz ilów występujących w nadawie. Jak podano wcześniej, również nie zaobserwowano istotnego wpływu tego odczynnika na kinetykę flotacji oraz jakość koncentratów.

LITERATURA

- 1 Blazy R., Honot R., Cases J., Recovery and selectivity in treatment of fluorite. VII International mineral Processing congress, s. 209-220. Gordon and Breach Science Publ. New York 1965.
- 2 Mitrofanow S.J., Selektivnaja flotacja, s. 536-544, Nedra-Moskva 1967.
- 3 Abidu A.M., Selective depression of calcite from fluorite. Trans. IMM 82, C 49-50, 1973.
- 4 Patent czechosłowacki nr 99496 Praha 1961.
- 5 Browning J.S., Rampacek C., Flotation of complex barite-fluorspar ores. VII International mineral processing congress, Gordon and Breach Science, Publ. New York 1965.
- 6 Bloom F.A., McKinney W.A., Evans L.G., Flotation concentration of a complex barite - fluorspar ore, U.S. Bureau of Mines R.J. 6213, 1963.
- 7 Eddy W.H., Browning J.S., Selective flotation of a barite-fluorspar ore from Tennessee. U.S. Bureau of Mines, R.J. 6491, 1964.
- 8 Browning J.S., Eddy W.H., McVay T.L., Selective flotation of barite-fluorspar ores from Kentucky. U.S. Bureau of Mines R.J. 6187, 1963.
- 9 Dobias B., Flotierbarkeit und elektrokinetische Eigenschaften von Fluorspat und Schwerspat. Erzmetall 21, 275-281, 1968.
- 10 Iskra J., Depressant properties of quebracho in flotation. Research progress report Mineral Technology Imperial College University of London, s. 54-59, 1970.
- 11 Iskra J., Gutierrez C., Kitchener J.A., Influence of quebracho on the flotation of fluorite, calcite, hematite and quartz with oleate as collector. Trans. IMM 82, s. C 73-78, 1973.

- 12 Sobieraj S., Fluorite slimes project. Research progress report Mineral Technology Imperial College University of London, s. I-II, 1973.
- 13 Sobieraj S., Shergold H.L., Kitchener J.A., Intensive - contact flotation. Flotation of fluorite ex slurries Laporte Industries Ltd. 23-30 *ibid.*
- 14 Gustkowicz S., Szymańska I., Współpraca przy wdrażaniu technologii flotacyjnego wzbogacania rudy barytowej pozwalającej na otrzymanie koncentratów o zawartości CaF_2 nie przekraczającej 0,2%. Spraw. nr 48/67, Centr. Lab. Kopal. Surow. Chem. Warszawa 1967.
- 15 Sobieraj S., Iskra J., Otrzymywanie czystych koncentratów barytowych z jednoczesnym odzyskiem minerałów towarzyszących. Pr. Inst. Przer. Kop. Polnit. Śl. Gliwice 1974.