

BAKIR İZABESİNDE ÇİNKO PROBLEMİ VE BU AÇIDAN KOMPLEKS BAKIR-ÇİNKO SÜLFÜRLÜ CEVHERLERİN DEĞERLENDİRİLME İMKÂN LARI

Fuat Yavuz BOR

İ.T.Ü. Maden Fakültesi. Tatbiki Metalürji Kürsüsü, İstanbul

Mineral terimiyle, doğal olarak belirli bir kimyasal yapıdaki homojen maddeler ve cevher terimiyle de, endüstride ekonomik bir şekilde üretime uygun minerali kapsayan kayaçlar belirlenirler. Metalurjistlerin görevi cevher hazırlayıcılar, madenciler ve ekonomistlerle işbirliği sonucu cevherlerden en yüksek randımanla, en saf şekilde ve en ucuz yoldan metalik malzeme üretimidir.

Genellikle en yüksek randıman, en büyük safiyet ve en ucuz olma şartları birbirleriyle ters orantılı kavramlar olarak kendilerini gösterirler. Tüm teknolojik işlemler, bu sebepten belli kompromisler çerçevesinde gerçekleştirilmektedir. Bu arada önemli olan husus, madenci-cevher hazırlayıcı-metalurjist arasındaki bağlantının korunması; işlem kademelerinin randıman, safiyet ve masraflar açısından ortaklaşa tespiti ve ekonomik optimum çözümün bir arada bulunmasıdır.

Günümüz cevherleri artık doğrudan izabeye müsait yüksek tenörlü, saf cevherler olmaktan çıkmış, poliminerizasyon belirleyen kompleks, düşük tenörlü cevherler görünümü almıştır. Gelişim trendi, cevherlerin ihtiva ettiği mümkün bütün metalik değerlerin kazanılması yoluyla yeterli bir ekonomik imkânın yaratılması gerekeceği, bazı hallerde daha bugünden gerekli olmaya başladığı merkezindedir.

Bu açıdan bakıldığında, yukarıda zikredilen teknokratlar arasındaki müşterek çalışına zorunluğu daha büyük bir önem kazanmaktadır. Cevher hazırlayıcıların metalurjik gelişmeleri, maden arayıcıların ve jeologların, her iki metalürji branşındaki gelişmeleri yakından takip etmeleri ve çalışmalarını buna uygun olarak ekonomik sınırlar içinde ayarlamaları gereklidir. Metalurjistlerin görevi ise daha ucuz, daha randımanlı yeni metotlara yönelmek veya uygulanan metotların daha verimli çalışmalarını sağlamaktır.

KOMPLEKS CEVHERLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Fiziksel metotlar

Cevherlerin isimlendirilmesi genellikle ihtiva ettikleri kıymetli ana minerale göre dir. Günümüzde % 2 Cu ihtiva eden bir cevher yanı sıra, örneğin % 3 Pb ihtiva etse bile, ekonomik değerlilik açısından bir bakır cevheri olarak belirlenir. Bu örnekteki kadar açık olmayan durumlarda ekonomik kıymetler göz önünde tutularak cevherler kompleks Cu-Zn, Cu-Pb, Pb-Zn, Cu-Pb-Zn cevherleri şeklinde isimlendirilirler.

Sülfürlü kompleks cevherlerin değerlendirilmesi genellikle bir cevher hazırlama işlemi ile başlar. Minerallerin fiziksel özelliklerinden faydalanılmak suretiyle ilk kademede mineralizasyonu örten kıymetsiz kayaçların ayrılması ve kıymetli metal bileşiklerinin (konsantre) denilen bir üründe toplanması yoluna gidilir. Sülfürlü cevherlere günümüzde uygulanan en önemli metot «flotasyon» metodudur. Bu metotta ayrılmaya uğrayan fazlar tümüyle katı haldedir; bir katı-katı ayırımı yapılmaktadır.

Broken Hill, Avustralya, Pb-Zn flotasyonu akım şeması, Şekil 1 de verilmiştir (1). Görüleceği gibi, kurşun-çinko ayırımını yeterli bir seviyede gerçekleştirebilmek için, kurşun-çinko ana flotasyon işlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Bu arada pek çok ara ürün sirküle edilerek işletme içi malzeme yükü de büyümektedir. Buna rağmen son kurşun konsantresinde yine de bir miktar çinkonun (% 3.5 Zn) kaybolması önlenememektedir. Bir Pb-Zn bulk konsantresi üretimi, teknolojik zorluklar yüzünden yapılamamaktadır.

Rammelsberg, B. Almanya, Pb-Zn-Cu flotasyonunun basitleştirilmiş akım şeması Şekil 2 de gösterilmiştir (2). Burada ana ürün olarak bir Pb-Zn bulk konsantresi (% 37 Pb, % 17.5 Zn), bir çinko konsantresi ve bir bakır konsantresi elde edilmektedir. Ayırım burada da yetersiz, kalmakta; çinko konsantresinde % 36.9 Zn yanında % 6.2 Pb bulunmakta ve % 18 Cu tenörlü bakır konsantresinde % 6 Pb ve % 8.8 Zn ödenmeyen empüriler olarak değerlendirilememektedirler.

Cu-Zn cevherlerine örnek olarak, Folldal, Norveç; Boliden, İsveç ve Flin Flon, Kanada verilebilir (3). Kalkopirit yanında (% 1 Cu) marmatit şeklinde (ZnFeS) % 2.2 Zn ihtiva eden Folldal cevheri selektif flotasyon yoluyla % 18 Cu ve % 7.4 Zn ihtiva eden bir bakır konsantresi ile % 41.4 Zn tenörlü % 1.2 Cu ihtiva eden bir çinko konsantresine ayrılabilir; Flin Flon cevherinden üretilen bakır konsantresi % 13.9 Cu yanında % 8.4 Zn ihtiva etmekle, uygulanan flotasyon işlemlerinin yeterince selektif olmadığına işaret etmektedir. Bazı kompleks cevherlerin ise, halen flotasyon yoluyla selektif işlenmesinin mümkün olmadığı da bir hakikattir.

Dowa Mining Co., Japonya (4), flotasyonda erişilen selektivitenin yeterli olmaması üzerine ekonomik faktörler karşısında % 10 Cu, % 16-17 Zn ihtiva eden bir bulk konsantre üretimini öngören ve sülfatlayıcı kavurma ve çözümlendirme ile elektroliz safhalarını kapsayan bir çalışma düzenine öncelik vermiştir.

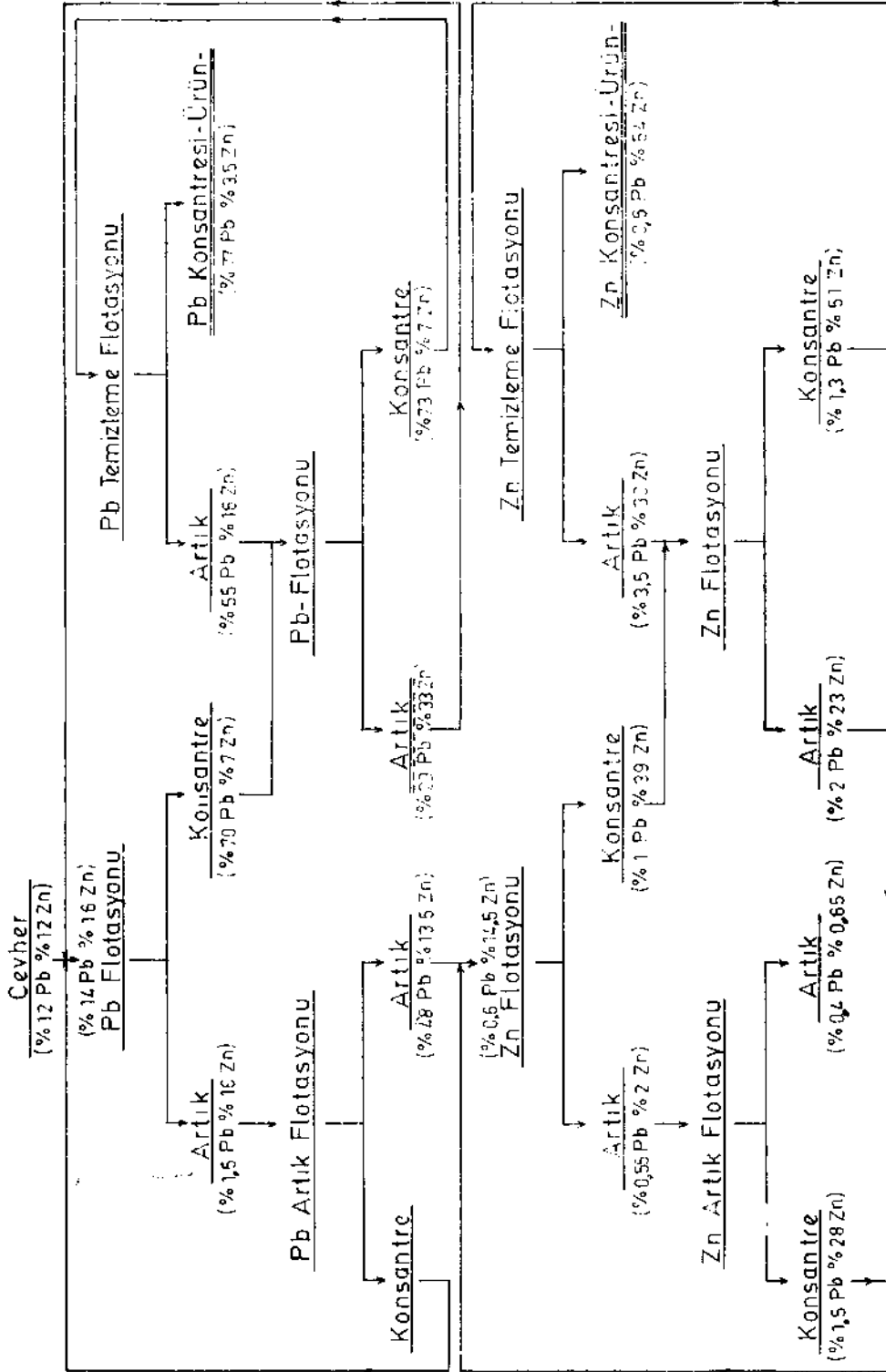
Yurdumuzda ve özellikle Doğu Karadeniz Bölgesinde geniş rezervler gösteren Cu-Zn ve Cu-Zn-Pb kompleks cevherleri üzerinde yapılan selektif flotasyon denemeleri de, ekonomik faktörler dışında, teknik açıdan yeterli bir ayırımın mümkün olmadığını göstermiştir. Sapmaz ve arkadaşları (5), Çayeli-Madenköy zuhurunda rastlanan ve san, siyah, dissemine tarif ettikleri her üç cevher tipinde de yeterli selektif bir Zn-Cu ayırımının mümkün olmadığını, deneyleriyle göstermişlerdir. Deneyler, her şart için çinko randımanının bakır randımanından daha yüksek bulunduğuna işaret etmektedir. Siyah cevherle yapılan bir bulk flotasyon % 7 Cu ve % 29 Zn tenörlerini göstermektedir. Giresun Espiye-Kızılkaya ve Lahanos cevherlerinin de aynı şekilde zorluklar çıkardığı bilinmektedir (6).

Giresun-Tirebolu-Köprübaşı cevher yatağının göze batan önemi, ekonomik değerlilikte üçten fazla (Cu, Pb, Zn ve Cd, Sb, Ag vb.) mineralizasyona sahip olması yanında, cevher hazırlama metotlarının selektivitesinin yetersiz kalmasıdır. Bu cevherden üretilebilecek bulk konsantre % 24 Pb, % 13 Zn, % 7 Cu ve % 5 Sb civarında, yine de metalurjik açıdan problematiktir. Selektif flotasyon yoluyla ise, % 37 Pb tenörlü kurşun konsantresinde % 14 Zn, % 7 Cu ve % 5 Sb bulunmakta, % 41 Zn tenörlü kurşun konsantresi ise bünyesinde % 6 Pb ve % 1 Cu ihtiva etmektedir (7).

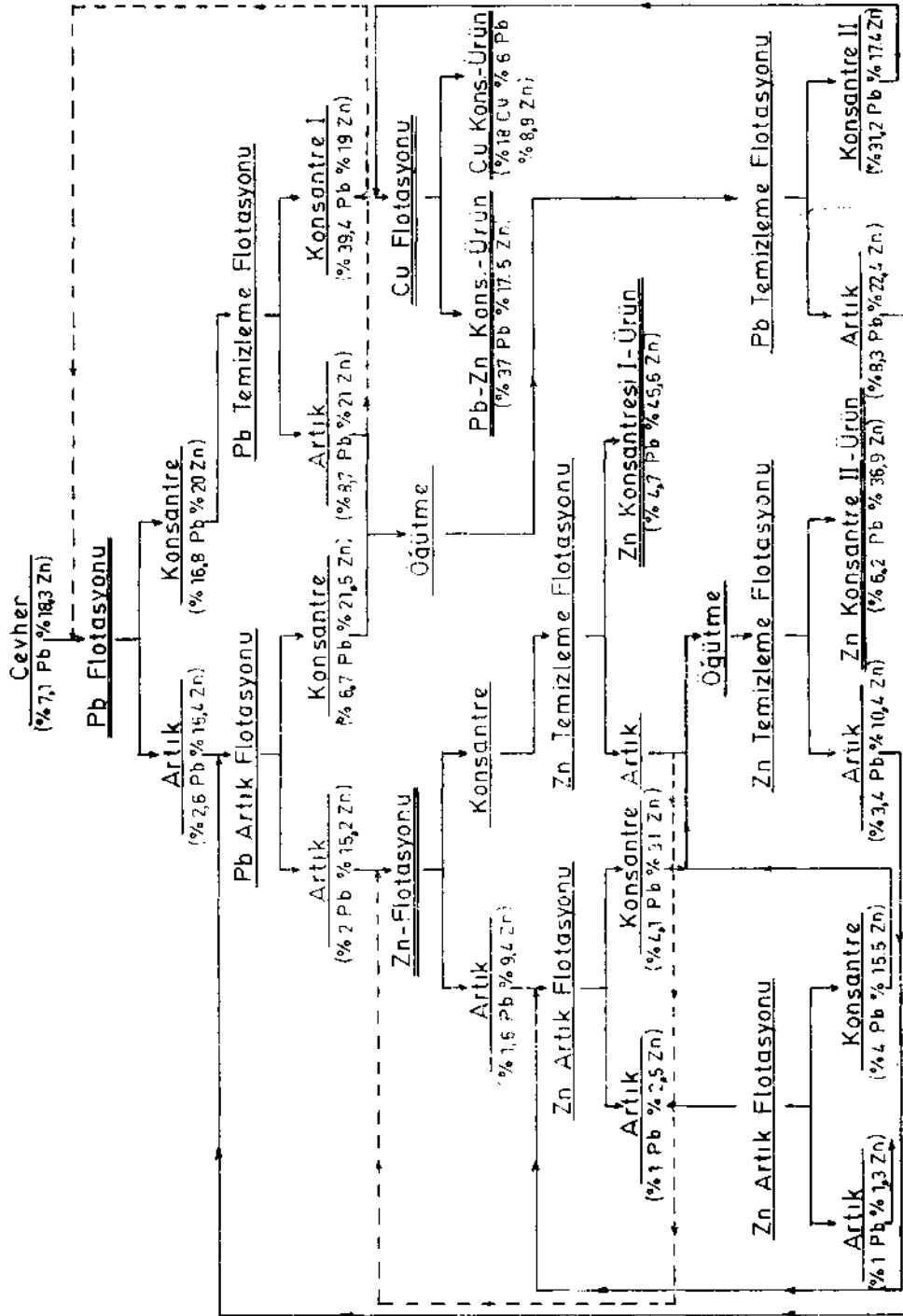
Pirometalurjik metotlar

Gerek teknolojik sebeplerden, gerekse ekonomik düşünceler yönünden yeterince bir selektif ayırım yapılamadan izabahaneye ulaşan Pb, Zn, Pb-Zn ve Cu konsantrelerinde uygulanan standart işlemleri, bu ana metallerin kazanılması yönünden kısaca belirtmekte fayda vardır. Bu arada bu işlerin dünyanın en kompleks metalürjisini kapsadığını hatırlatmak gerekir (8).

Pb konsantreleri. — Sinterleyici bir kavurmayı takiben uygulanan şaft fırınlarındaki redükleyici ergitme sonucu çinkonun bir kısmı buharlaşarak baca gazları ile sistemi terk etmekte ve özellikle Pb, As, Sb ihtiva eden uçucu tozlara geçmektedir. Bu tozlardan metalik değerlerin kazanılması, özel işlemleri gerekli kılmaktadır. Çinkonun büyük bölümü ise, Fe, Si, Ca, Al, Mg, O esaslı sıvı cüruf



Şek. 1 - Broken Hill, Avustralya, Pb-Zn flotasyonu basitleştirilmiş akım şeması (1).



Şek. 2 - Rammelsberg, B. Almaya, Cu-Pb-Zn flotasyonu basitleştirilmiş akım şeması (2).

içerisinde kalmaktadır. Şarjdaki bakır düşük miktarlarda ise, özel bir işleme geçilmemekte ve bu bakır metalik kurşun içerisinde çözünmekte, sonradan rafinasyon esnasında kurşundan ayrılmaktadır. Rafinasyonun bu ürünü, bakır tesislerinde işlenmek suretiyle bakırı kurtarabilmektedir. Şarjdaki bakır miktarı yüksek ise, şaft fırınında metal ve cüruf dışında üçüncü sıvı faz olarak mat üretimine uygun çalışılmaktadır. Kurşun-bakır matı bir yanda % 8 Pb metalik olarak çözmekte, diğer yandan PbS ve Cu₂S ihtiva etmektedir. Bu matlarda bir miktar da çinkonun çözüldüğü bilinmektedir. Kurşun-bakır matının işlenmesi, konvertisaj yoluyla olmaktadır. Metalik bakır yanında oksit ve sülfat şeklinde uçan kurşun, uçucu gazlar içinde konsantrasyona uğramaktadır. Matta çözünen çinko kısmen uçmakta, büyük kısmı cürufa geçmektedir.

Şarj bileşimine bağlı olarak, şaft fırınlarında «speiss» tabir edilen ve özellikle As, Sb, Ni vb. konsantre olduğu dördüncü bir sıvı faz da teşekkül edebilir.

Çeşitli metallerin konsantre oldukları ve dağılıma uğradıkları bu kadar çeşitli ara ürünler karşısında işlemlerin kompleksliği kendiliğinden görülmektedir; ekonomiklik, bakır işletmelerine bağlantı yoksa, zor sağlanabilir bir görünüştedir.

Pb-Cu konsantreleri. — Genellikle bir şaft fırınında sıvı cüruf ve sıvı mat üretimi yoluyla kıymetli metallere mat içerisinde toplanmaktadır. Şarjda mevcut çinko kısmen mata geçmekte, kısmen de cüruf içerisinde toplanmaktadır. Bu mat konvertörlerde işlenmektedir (bakz. Pb konsantreleri).

Zn konsantreleri. — Çinko konsantrelerine uygulanan pirometalurjik metotlar, oksitleyici bir kavurma, redüksiyon veya Sinterleyici bir kavurma ve redükleyici ergitme olarak basitleştirilebilir. Her halde de, çinko gaz halinde uçurulmakta ve kondanse edilmektedir. Bu çinko satılabilir hale gelmeden önce içindeki kurşun ve kadmiyumdan temizlenmek zorundadır.

Çinko konsantresinde mevcut Pb ve Cu ilk metotta artıktaki kalmakta, ergitme metodunda ise mat içerisinde konsantre olmaktadır. Retort artıklarının işlenmesi Pb, Zn nun redüklenip uçurulmasına dayanan Waelz prosese göre mümkündür; Waelz-Renn kombinasyonu artıktaki yeterli demir varsa, manyetik separasyon ile bakırın ayrılmasına imkân vermektedir (9). Bakır miktarının yüksek olması halinde, kısa şaft fırını metodu da uygulanabilir (10); bakırın kazanılması, burada teşekkül eden mat fazı üzerinden olmaktadır. Bugünkü şartlar bu tip işlemlerin ekonomik olabilme şanslarını aşırı derecede kısıtlamaktadır.

Pb-Zn konsantreleri. — Son yılların üzerine en çok dikkatlerin çekildiği Imperial Smelting Process (ISP) bu tip konsantrelerin doğrudan izabe imkânını sağlayan bir gelişmedir (11). Sinterleyici bir kavurmayı takiben bir şaft fırınında redükleyici uçurtma ve ergitme sonucu aynı anda gaz halinde çinko, sıvı halinde kurşun üretimi yapılabilmektedir. Çinko metalürjisinde bir nevi devrim yaptığı söylenebilecek bu metodun uygulama sınırları ve şartları artık bilinmektedir. Sistemin başarılı olması çok iyi bir şarj hazırlanması, kaliteli sinter üretimi, yüksek kalitede kok kömürü kullanılması ve fırının devamlı kontrolü gibi faktörlerin mevcudiyetini zorunlu kılmaktadır (12). Bu şartların tümünün birden yerine getirilmeyişi halinde tesislerin yıllarca kâra geçememesi—Brunswick Mining and Smelting Co., Bathurst, Kanada—veya işletme zorluklarının ekonomikliliği menfi yönde etkilemesi—Berzelius, Duisburg- B. Almanya—gibi sonuçlar verebildiği artık bilinmektedir (13).

Şarjda mevcut bakırın kazanılması, mat teşekkülü yoluyla olur. Mat teşekkülü ise, bakırla beraber bir miktar kurşun ve çinkonun matta, buna bağlı olarak da bir miktarlarının cürufta kalması ile metal kayıplarına sebebiyet vermektedir. ISP metodu mümkün olduğu sürece mat üretimini uygulamamak gerektiğini belirtmekte olan bir prosestir.

Cu konsantreleri. — Bakır konsantreleri, genellikle oksitleyici kısmî bir kavurmayı müteakip, veya doğrudan nötr bir ergitmeye tabi tutulmaktadırlar. Ergitme işlemi, sülfürlü ve Cu, Fe, Zn vb.

ağır metalleri toplayan bir mat fazı ile Si, Fe, Ca, Mg vb. gang elemanlarını ihtiva eden bir oksit fazının sıvı durumda ayrışmalarını sağlayan bir konsantrasyon kademesidir. Üretilen cüruf genellikle atılmaktadır. Mat, konvertörlerde oksitleyici bir ortamda iki kademe bakıra işlenmektedir. İlk kademe mattaki demir cürufa geçirilmekte ve bu cüruf ilk ergitme fırınına döndürülmektedir. İkinci kademe reaksiyon ergitmesi blister bakır üretimini sağlamaktadır.

Şarjda bulunan çinko ergitme fırınında mat-cüruf arasında bir dağılıma uğradıktan sonra, çinko oksit şeklinde cüruf içerisinde atılmaktadır (13).

Mat-cüruf ergitmesi işleminin şaft fırınlarında yapıldığı şartlarda şarjda mevcut çinkonun miktarı yüksek değilse redükleyici ortamda, fırının üst tarafında yüksek temperatur sağlanarak (heisse Gicht) çinkonun uçması sağlanabilir; cürufta CaO miktarını yükseltmek de, çinkonun çözünürlüğünü azaltarak uçuşma yoluyla baca gazına intikalini kolaylaştırmaktadır (14).

Cürufa geçen çinkonun, cürufun viskozitesini artırdığı ve cüruftaki bakır kayıplarını yükselttiği, bazı laboratuvar deneyleri (15) ve genel gözlemler yoluyla söylenebilmektedir. Ancak Tafel (14) tarafından da belirtildiği gibi, bu etkiler korkulacak cinsten değildir.

Cüruflardan çinkonun kazanılması

Kurşun şaft fırını ergitmesi sonucunda şarjda mevcut çinkonun genellikle cürufa geçtiği belirtilmişti. Bu cüruflardan çinkonun redükleyici uçurtma yoluyla ekonomik olarak kazanılması Anaconda Şirketinin East Helena İşletmesinde 1930 yılında başlamıştır (16). Halen çeşitli pek çok tesislerde bu işlem başarı ile uygulanmaktadır. St. Joseph Lead Co., adına patentle korunmuş (17) elektrotermik cürufişleme prosesi, enteresan bir varyant görünüşü ile cüruflardaki bakırın da mat şeklinde kazanılmasına imkân vermektedir.

Bakır izabe cüruflarına redükleyici uçurtma (slag fuming) metodunun uygulanması Flin Flon, Kanada, İşletmesinde başlamıştır (18). Cüruflardaki bakırın kazanılmasıyla kombine olarak çalışan Boliden, İsveç, tesisleri başarılı uygulamanın yeni bir örneğidir (19).

Çinkolu izabe cüruflarının bu yolla değerlendirilmesinin rantabl olabilmesi, günümüz şartlarında, doğrudan cüruflardaki çinko konsantrasyonuna bağlıdır. Gerek Flin Flon, gerekse Boliden, % 8 civarında çinko ihtiva eden cüruflarla çalışmaktadırlar. Ekonomik etütler bu sınırın sadece çinko kazanılması halinde kritik bir alt sınır olduğunu belirtmektedir.

Şekil 3 te Flin Flon İşletmesinin toplam akım şeması verilmektedir (20). Cürufişlenmesi, cürufta % 1 Zn kalana kadar rahatlıkla götürülebilmektedir.

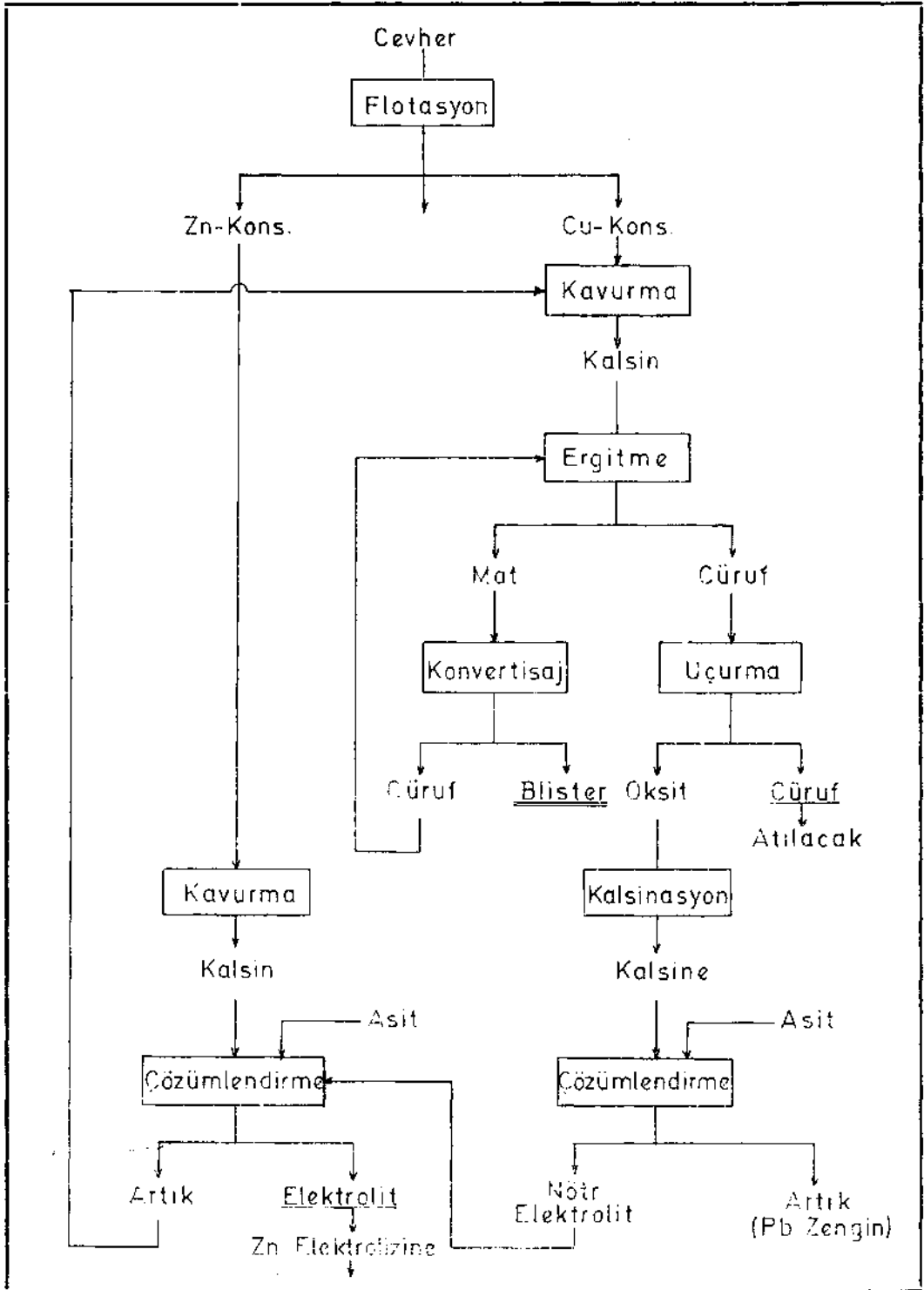
Boliden tesislerinde ise reverber fırınından alınan sıvı cüruf, önce pirit ile yıkama yoluyla bakırından temizlenmekte ve arkasından uçurtma yoluyla çinko elimine edilmektedir.

Çinkonun cüruflardan kazanılması, günümüzde hem teorik, hem de pratik açıdan yeterince bir açıklığa kavuşturulmuş sayılabilir (16, 18, 24).

Bu şartlar altında artık çinkoya bakır izabesinde bir problem gözüyle bakmanın ne derece doğru olacağı tartışılabilir bir durum arz etmektedir.

Bu açıdan kompleks cevherlerin değerlendirilmesi

Çinkonun bakır izabesindeki davranışı son çalışmalarla açıklanmış bulunmaktadır (13, 25). Reverber fırını ergitmesi esnasında çinko, mat ve cüruf arasında termodinamik bir dağılıma uğramakta ve bu dağılım sonucu mat ve cürufta, orta tenörlü (% 30-40 Cu) mat tenörlerinde, maksimum % 9-9.5



Şek. 3 - Flin Flon İşletmesinin basitleştirilmiş akım şeması (20).

Zn çözünebilmektedir(13). Bu miktarların üzerindeki çinko buharlaşarak ayrılmaktadır. Cürufta çözünebilen bu maksimum miktarlar, uçurtma yoluyla çinkonun kazanılması için yeterli bir ekonomiklik sağlamaktadır.

Çinko problemine bu açıdan bakıldığında, cevher hazırlayıcıların gayretleriyle yukarıda zikredilen metalurjik gerçekler arasında anlamlı bir bağıntı kurmak zordur. Selektif bir çalışma, belli sınırlar dahilinde sürdürülebilir. Gayeye bu yolla varış çok kompleks, aşın fazla kademeli, tesis içi yükünün çok arttığı veya diğer terimlerle pahalı işlemleri gerektirdiğinde, gayenin yeni baştan gözden geçirilmesinde fayda vardır. Hele bu çalışmalar bir miktar selektivite sağlar fakat, örneğin konsantride % 3-5 Zn civarında bir bakır ürünü vererek cüruf işleme tesislerini başından gayri ekonomik hale getirirse, bahsi geçen gerekli branşlar arası işbirliği ve fikir teatisi kaybolmuş demektir.

Önemli olan husus, metotların tekno-ekonomik optimizasyonuna erişebilmektir. Bu meyanda, bu yazının konusu olan pirometalurjik işlemler dışında diğer metotların mevcut olduğunu da unutmamak şarttır.

Örneğin, Doğu Karadeniz kompleks cevherlerinin değerlendirilmesinin Cu-Zn kompleks cevherleri muvacehesinde, sülfatlayıcı bir kavurma sonucu çözümlendirilmesi, ilginç bir imkân olarak görülmektedir. Bu yöndeki çalışmaların laboratuvar çapında başlatılmış olmasını hatırlatmakta fayda vardır. Dowa Mining (4), Bagdad Copper Corp. (26) ve yeni benzer işletmeler, bu yolun başarılı olabileme imkânını yükselten örneklerdir.

Bunlar dışında klorlayıcı kavurma ve/veya klorlayıcı uçurtma; basınç altında çözümlendirme ve diğer son yılların gelişmeleri, kompleks cevherlere uygulanabilecek çeşitli diğer imkânlara işaret etmektedir.

Üzerinde önemle durmak gereken diğer bir husus, bütün bu gayretlerin koordineli olarak, branşların el ele vermesiyle daha çok kuvvet kazanmasının ve kısa zamanda başarıya ulaşmanın ancak böylece mümkün olabileceğinin unutulmaması gerektiğidir.

Yayma venildiği tarih, 10 aralık 1973

REFERANSLAR

- 1 — DAVIS, W.J.N. (1964): *International Mineral Processing Congress*. New York, Part V, Flotation Practice, pp. 239-246.
- 2 — KUXMANN, U. (1969): *Erzmetall*, 22, S. 15-22.
- 3 — Ullmanns Encyklopaedie der Technischen Chemie (1958): *Urban & Schwarzenberg*, München-Berlin, 3. Auflage, Bd. 11, S. 134-138.
- 4 — *Eng. & Min. J.* (1954): 155, No. 1, pp. 72-74.
- 5 — SAPMAZ, S.; YAVUZEL, İ. & CINGÖZ, N. (1972): *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik III. Kongresi, Maden Mühendisleri Odası*, Ankara, s. 607-617.
- 6 — ETİBANK : Özel bilgi.
- 7 — DEMİREKSPORT : Özel bilgi.
- 8 — PHILLIPS, A.J. (1962): *Trans. AIME*, 224, pp. 657-668.

- 9 — JOHANNSEN, F. (1939): *Stahl. u. Eisen*, 59, S. 104.
- 10 — Unterharzer Berg- und Hüttenverke, Oker, B. Almanya. US Patent 2 613 137.
- 11 — MORGAN, S.W.K. (1957): *Inst. Min. Met. Bull.*, London, 609, pp. 553-565.
- 12 — ADAMI, A. ; MACZEK, H. & MASSION, W. (1964): *Erzmetall* 22, S. 207-214.
- 13 — BOR, F.Y. (1971): Doçentlik tezi, *İ.T.Ü. Maden Fakültesi*, İstanbul.
- 14 — TAFEL, V. (1927): Lehrbuch der Metallhüttenkunde. *Verlag von S. Hirzel*, Leipzig. Bd. I, S. 290.
- 15 — SCOBIE, A.G. (1946): *Trans. Canad. Inst. Min. Metali.*, 49, pp. 557-573.
- 16 — LEE, H.E. & ISBELL, W.T. (1964): Zinc, the Science and technology of the metal, its alloys and compounds. *Ed. C.H. Matheron, Reinhold Publishing Co.*, New York, 3. Edit., pp. 307 and 313.
- 17 — British Patent 600 434 (*St. Joseph Lead Co. USA*).
- 18 — MAST, R. & KENT, G.H. (1955): *J. Metals*, 1, pp. 887-884.
- 19 — SUNDSTRÖM, O.A. (1969): *Erzmetall*, 22, S. 123-131.
- 20 — Ullmanns Encyklopaedie der Technischen Chemie (1958): *Urban & Schvarzenberg*, München-Berlin, 3. Auflage, Bd. 19, s. 46.
- 21 — BELL, R.C.; TURNER, G.H. & PETERS, E. (1955): *Trans. AIME*, 203, pp. 472-477.
- 22 — KELLOGG, H.H. (1957): *Engng. Min. J.*, 158, s. 90-92.
(1967): *Trans. AIME*, 239, pp. 1439-1449.
- 23 — QUARM, T.A.A. (1965): *Mining Mag.* 113, pp. 114-121.
(1968): *Engng. Min. J.* 169, pp. 92-93.
- 24 — BOR, F.Y. (1973): *T.B.T.A.K. IV. Bilim Kongresine sunulan tebliğ*, Ankara, kasım 1973.
- 25 — KUROCHIN, A.F. & ONAEV, LA. (1964): *Vestn. Akad. Nauk Kazakti. SSR*, 20, no. 10, s. 3-24.
- 26 — HOWELL, E.S. (1959): *World Mining*, 12, no. 4, pp. 31-32.