de cada uno, obteniendo en todos los casos excelentes resultados. A título de ejemplo se incluyen los valores obtenidos en la separación de aminopirina-cafeína (tabla XIII) y ácido acetil salicílico-ácido salicílico (tabla XIV).

#### V. Conclusiones

- 1. Mediante el estudio del comportamiento en cromatografía de gel en medios etanol e isopropanol de diez sustancias utilizadas en la preparación de analgésicos, se propone un método analítico sencillo y de múltiples posibilidades para separar mezclas binarias de las mismas, determinando, posteriormente, las especies separadas por espectrofotometría UV.
- 2.º En medio etanol el «efecto aromático» prácticamente no se manifiesta. Sólo aparece de forma discreta para la salicilamida y, en menor cuantía aún para el ácido salicílico. Las posibilidades de separación en este medio se reducen a la salicilamida de otras seis sustancias, y a la aminopirina de la cafeína.
- 3.ª Al incorporar al etanol un electrolito ácido, como es el ácido láctico, el «efecto aromático» crece notablemente, aumentando a medida que lo hace la concentración de láctico. De este modo, el número de posibilidades se incrementa de forma considerable, aún cuando se mantienen reducidas a la separación de dos sustancias.
- 4.ª En isopropanol el «efecto aromático» se exalta, en relación con el etanol puro, poniéndose de manifiesto en mayor número de sustancias, en especial, para el ácido salicílico, salicilamida y cafeína. Esto lleva implícito que se aumente el número de separaciones posibles aún cuando éstas siguen concretadas a dos sustancias.
- 5.º En general, los valores de Kd no se alteran por la adición de electrolitos al isopropanol, tanto de ácido láctico como de Tris, si bien, en algunos casos, experimentan una ligera disminución, con lo que el número de separaciones disminuya.

#### VI. BIRLIOGRAFÍA

- (1) RICO SELAS, M. I.; JIMÉNEZ GÓMEZ, S. y TORRE NOCEDA, V.: «Anal. Real Acad. Farm.», XLII, 159 (1976).
- (2) STREULI, C. A.: «J. Chromatog.», 56, 225-29 (1971).
- (3) WILK, M.; ROCHLITZ, J. y BENDE, H.: «J. Chromatog.», 24, 414 (1966).
- (4) OELERT, H. H.: «Fresenius Z. Anal. Chem.», 244 (2), 91 (1969).
- (5) Gelotte, B.: «J. Chromatog.», 3, 830-842 (1960).
- (6) Janson, J. C.: «J. Chromatog.», 28, 12-20 (1967).
- (7) HOCMAN, G.: «J. Chromatog.», 21 (3), 413-10 (1966).
- (8) ORTIZ, J. M.: «Anal. Real Acad. Farm.», 41, 53 (1975).

# Control y purificación de arenas, feldespatos y granitos para las industrias cerámica y vidriera

por

#### VICENTE ALEIXANDRE FERRANDIS

Uno de los problemas más importantes de nuestros dias es, sin duda, el de la disponibilidad de materias primas en condiciones de calidad y precio convenientes para la industria.

En las industrias cerámica y vidriera se presenta también este problema agravado por la circunstancia de que siendo muchas materias primas, productos naturales como caolines, arcillas, feldespatos, arenas, etc., pueden presentar grandes oscilaciones en su composición y en su comportamiento tecnológico que originan, como es fácilmente comprensible, variaciones profundas en las propiedades de los productos terminados.

En nuestro país, en el que afortunadamente la industria cerámica en sus distintos sectores, loza, azulejos, porcelana artística, de vajilla, sanitaria, para aisladores, etc., así como la vidriera, han alcanzado un gran desarrollo y una calidad y precio que les ha permitido penetrar profundamente en los mercados internacionales, incluso de países industrializados, el poder disponer de materias primas de buena calidad, composición constante y en la cuantía requerida, es una necesidad unánimemente sentida por todos los fabricantes y en ocasiones con caracteres de angustia.

Se hace, por ello, indispensable una investigación sistemática de los yacimientos de las materias primas cerámicas existentes en España, que puedan ser explotables económicamente, y un estudio detallado de sus propiedades tecnológicas. Por otra parte, se requiere un control estricto de su calidad.

En nuestros días y como consecuencia de la creciente mecanización de las industrias cerámica y vidriera, esa necesidad se ha agudizado mucho, ampliándose al propio tiempo el número de las propiedades estudiadas. Antiguamente, cuando la fabricación era más manual, siempre se podían alterar las condiciones de fabricación sobre la marcha de acuerdo con las propiedades de las masas que se elaboraban.

Las materias primas naturales de mayor importancia en las industrias cerámica y vidriera son cuarzo, arenas, caolín, arcillas en sus distintas clases (para ladrillería, refractarios, «ball-clay») feldespato, magnesitas, dolomitas, caliza y algún otro. Otras materias primas empleadas también en estas industrias, como son el ácido bórico,

hierro, etc.

bórax, compuesto de plomo, etc., por tratarse de productos industriales presentan mayor constancia de composición.

ANALES DE LA REAL ACADEMIA DE FARMACIA (AÑO 1976, NÚM. 3)

El control completo de una materia prima requiere el conocimiento de la composición química, composición mineralógica, granulometría y de un conjunto de propiedades técnicas específicas variables de unas materias primas a otras, entre las cuales las más importantes son para las arcillas las siguientes: plasticidad, capacidad de absorción de agua, contracción de secado, resistencia a la flexión en seco, contracción de cocción, color de cocción, dilatación térmica, porosidad abierta a distintas temperaturas, refractariedad y capacidad de colada. Si se trata de caolines, además de las anteriores, es de especial importancia la blancura; en el caso de feldespato la razón Na/K, etcétera. Para las arenas de la industria vidriera el contenido en

Es asimismo digno de subrayarse que la calidad de las materias primas está muy influida por la situación geológica del yacimiento, por lo cual el control de aquéllas requiere, en ocasiones, investigaciones generales geológico-petrográficas. Por otra parte, los métodos geocientíficos permiten también pronósticos del mayor interés sobre la conveniencia de explotar los depósitos y sobre la cantidad de material extraible.

Un laboratorio de control de materias primas que esté capacitado para llevar a cabo todas las determinaciones anteriormente citadas debe disponer de las siguientes instalaciones:

1. Laboratorio de análisis químico dotado de técnicas analíticas de ejecución rápida, porque o bien se trata de análisis de rutina de los que hay que hacer muchos y en tiempo limitado o de problemas que surgen durante el proceso de fabricación, y que requieren solución urgente. Se debe disponer, por lo tanto, de espectrógrafos, polarógrafo, fotómetro de llama, absorción atómica, etc.

2. Técnicas necesarias para la investigación mineralógica entre las que se encuentran rayos X, análisis térmico diferencial, termobalanza, espectrógrafo infrarrojo, microscopio petrográfico y mi-

croscopio electrónico.

3. Técnicas cuya finalidad es la determinación de la granulometria y de la superficie específica. El material científico necesario está constituido por colecciones de tamices, pipeta de Andreasen, elutriadores por agua y por aire, hidrómetros y centrífugas.

4. Aparatos para determinar las propiedades tecnológicas anteriormente indicadas: Entre ellas se deben citar las siguientes: dilatómetro absoluto y diferencial, plasticimetros, viscosimetros, máquina universal de ensayos de resistencia a la flexión, tracción y presión, hornos provistos de regulación automática de temperatura.

Disponer de todas esas técnicas y ejecutar todos los ensayos anteriormente citados en todas y cada una de las materias primas sería

además de innecesario, completamente imposible por razones económicas y de tiempo. Por eso se ha estudiado cuidadosamente el número y clase de ensayos que deben realizarse en cada una de las distintas materias primas.

En este trabajo nos hemos limitado al examen y purificación de arenas, feldespatos y granitos.

#### CONTROL DE ARENAS PARA VIDRIOS

La arena que se emplea como materia prima en las industrias cerámicas y del vidrio contiene principalmente sílice. El control (1) de las arenas es particularmente importante en la industria vidriera.

Puesto que, como es conocido en la composición de los vidrios silíceos, entra fundamentalmente la arena las propiedades físicas y químicas de la misma, así como su comportamiento durante el proceso de fabricación, son de una importancia decisiva para la calidad del producto terminado. Las mejores arenas se encuentran debajo de capas de turba, que actúa como filtro absorbente y al propio tiempo debido a los ácidos húmicos que contiene la turba purifica por lavado la arena subyacente. El empleo en la elaboración del vidrio de máquinas totamente automáticas y las crecientes exigencias en la calidad del mismo son la causa de que se sienta la necesidad de disponer de materias primas cada vez más puras. Uno de los factores de más importancia para la obtención de un vidrio de buena calidad es la ausencia en la arena de los llamados minerales pesados, que son los portadores de los elementos impurificadores más frecuentes en la arena, entre los cuales los más importantes son: Fe, Cr, Al y Ti. Los minerales pesados se concentran, sobre todo, en las fracciones más finas de la arena. Los elementos más perjudiciales son principalmente el hierro y el cromo, por su intenso poder colorante. En consecuencia, la arena destinada a la fabricación de distintas clases de vidrio debe cumplir las siguientes especificaciones límites;

Vidrio	de ventana	0,15 %	de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Vidrio	hueco blanco soplado	0.04 %	de Fe O,
Vidrio	óptico		de Fe O

El cromo tiene aún mayor poder colorante, y por ello su contenido en la arena no debe pasar cuando se trata de fabricar objetos de vidrio blanco de 0,0006 por 100.

Los minerales pesados portadores de los elementos citados que más frecuentemente se presentan en las arenas son andalucita, distena, silimanita, rutilo, estaurolita, anfíboles, zircón, granate, ilmenita, turmalina y óxidos de hierro.

La andalucita, la distena y la silimanita son silicatos de aluminio

de fórmula SiO<sub>2</sub>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y como es obvio introducen el aluminio como impureza en los vidrios silíceos. Por otra parte, estos mineraales tienen un punto de fusión muy elevado, alrededor de los 1.800°. En consecuencia, los granos de los mismos no se funden ni se incorporan a la masa del vidrio, quedando en forma de pequeñas piedrecitas que desvalorizan al vidrio y además son origen de tensiones que pueden dar lugar a roturas.

El hierro puede ser introducido por la augita, la ilmenita y los óxidos de hierro (magnetita, etc.). En ocasiones también por la

estaurolita.

El titanio por el rutilo y el cromo por la cromita o la picolita. La presencia de titanio colorea los vidrios de un tono amarillento. Por lo tanto, las arenas deben someterse a un control muy minucioso, lo que se lleva a cabo por medio del microscopio petrográfico.

Una característica tecnológica de las arenas, muy importante en la industria tanto vidriera como cerámica, es su granulometría. La experiencia ha demostrado que los granos de arena cuyo diámetro excede de 0,5 mm ejercen acciones perturbadoras durante la fusión. Por lo tanto, en tal caso, son de esperar defectos en el vidrio. En la obtención de vidrio plano la distribución del tamaño de grano más apropiada para la arena oscila entre 0,1 y 0,4 mm, y para la fabricación de vidrio soplado entre 0,1 y 0,5 mm; en cambio, para la fusión en crisol la mejor distribución oscila entre 0,1 y 0,3 mm.

El comportamiento durante la fusión viene influido no solamente por la granulometría, sino también por la superficie específica de sus granos; por ello las características superficiales son de especial importancia, sobre todo para la iniciación del proceso de fusión.

Para la dosificación exacta de la arena que entra en una composición vítrea es necesario el conocimiento de su contenido en agua, por el interés que tiene en el proceso de fusión. En la actualidad se puede medir la humedad de una forma continua, con neutrones rápidos. Otro método de determinación de la humedad completamente automático consiste en la medida de la absorción en la zona de las microondas, ya que el agua presenta un fuerte máximo de absorción.

# PURIFICACIÓN DE LAS ARENAS PARA LA INDUSTRIA VIDRIERA

En muchos casos la calidad de un yacimiento de arena no responde a las exigencias de la industria vidriera. En consecuencia, son necesarios diferentes tratamientos para mejorar las propiedades de esta materia prima sin que perjudiquen el comportamiento durante la fusión de la mezcla de la que forma parte, y sin que empeoren la calidad del vidrio. En general el proceso (2) de mejoramiento de las arenas se realiza por varios procedimientos, a saber: a) flotación; b) purificación química; c) separación magnética.

La flotación se lleva a cabo mediante diversos procedimientos protegidos por patentes.

En uno de ellos se empieza por tamizar y lavar la arena, y acto seguido se mezcla con un líquido que contiene ácido sulfúrico, petróleo, aceite, diferentes sulfatos y aceite de madera de pino. Este método permite la separación del 95 por 100 del óxido de hierro presente.

Un método muy adecuado para la purificación de arenas con destino a la fabricación de vidrio blanco y en las que existan compuestos de hierro y titanio es la flotación con preparados de cianamida. Otro procedimiento emplea para la purificación álcalis, oleína y aceites orgánicos que se añaden a la arena cribada y lavada.

En lugar de la flotación puede también lavarse la arena en hidrociclones, lo que reduce su contenido en hierro aproximaadamente a la mitad.

Para la purificación química se puede emplear el ácido clorhídrico concentrado, pero este procedimiento es antieconómico, debido a la duración excesivamente larga del tratamiento.

En cambio se obtienen buenos resultados tratando la arena con ácido fluorhídrico diluido al 1 por 100 en presencia de un reductor, como el hiposulfito sódico. A causa de la inestabilidad de este último compuesto en medio ácido se introduce en el proceso en forma sólida. El pH de la disolución debe ser 2,5. El ácido fluorhídrico tiene sobre otros ácidos la ventaja de formar con el hierro compuestos estables (FeF<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> que con el subsiguiente lavado con agua no deposita nada de hierro sobre los granos de arena.

También se consigue una purificación muy buena de las arenas tratándolas con ácido clorhídrico gaseoso (procedimiento seco) a una temperatura de 700°.

Además de la eliminación del hierro por métodos químicos se está utilizando mucho en los últimos tiempos métodos electromagnéticos. De esta forma no solamente disminuye apreciablemente el contenido en minerales que tengan hierro, sino que al propio timpo se consigue reducir notablemente las oscilaciones en el contenido de dicho elemento. Ciertas investigaciones llevadas a cabo en arenas de río con un contenido con óxido férrico del 3,4 por 100 han demostrado que después de dos tratamientos electromagnéticos la cantidad de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> baja hasta el 1 por 100.

Asimismo, sometiendo las arenas al ultrasonido se consigue una disminución notable del contenido en óxidos de hierro, debiendo subrayarse que la adición de disolución de silicato sódico al 0,2 por 100 aumenta mucho la eficacia del ultrasonido.

#### CONTROL DE FELDESPATOS

Como es bien conocido, el feldespato es el fundente más empleado en las composiciones cerámicas. Existen diferentes clases de feldespatos que se diferencian en la naturaleza de los cationes mono o divalentes, y en la distribución ordenada o desordenada de los átomos de aluminio y silicio. Los más importantes son el feldespato potásico K(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) en sus dos variedades microclina y sanidrina cristalizadas respectivamente en los sistemas triclínico y monoclínico; el feldespato sódico en sus variedades albita, analbita y monoalbita. El feldespato cálcico o anortita, el bárico o celsiana y el de litio o espodumena, éste último de gran poder fundente. El control de los feldespatos requiere las siguientes determinaciones:

- 1.º Análisis químico y mineralógico.
- 2.º Granulometría.
- 3.º Temperatura de fusión.

El análisis químico y mineralógico es fundamental para sus aplicaciones cerámicas. En efecto, feldespatos de elevado contenido en alúmina y álcalis que les haría muy idóneos para su empleo en las industrias cerámicas y vidriera pierden gran parte de su valor por la excesiva cantidad de hierro que contienen y son relegados a fabricar productos baratos, como pueden ser el vidrio verde o topacio.

Por otra parte, el análisis químico nos permite conocer la razón Na/K de un determinado feldespato, dato que tiene mucho interés en cerámica, porque la viscosidad de la fase vítrea a la que dan lugar los feldespatos durante la cocción depende de la citada razón. Los feldespatos sódicos dan vidrios de menor viscosidad que los potásicos. La figura 1 presenta las viscosidades en función de la temperatura de tres diferentes clases de feldespatos: potásico, sódico y cálcico. También el coeficiente de dilatación de los vidrios viene influido por la proporción Na/K, ya que el factor que se atribuye al óxido sódico en el cálculo del coeficiente de dilatación es 0,056, mientras que para el potasio dicho fetor importa 0,166.

Asimismo el contenido el fluor de los feldespatos debe ser sometido a control porque en zonas de gran concentración de la industria cerámica pueden originar una contaminación fuerte del medio amb ente.

El control de la granulometría del feldespato molido tiene gran interés, porque si bien es cierto que la finura de los fundentes afecta a las propiedades físicas de la masa cocida en grado mucho menor que la de los áridos, no es menos cierto que aquélla tiene efectos importantes sobre la maduración de la masa cerámica, así como sobre sus propiedades fundamentales.

De un modo general se puede establecer que el aumento de finura del fundente daría por resultado:

- 1.º Una disminución de la temperatura de cocción.
- 2.º Una disminución en el tanto por ciento de fundente de la composición cerámica.

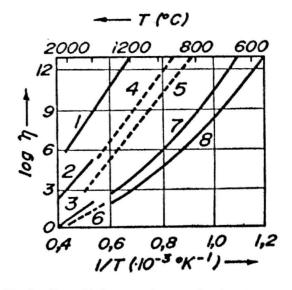


Fig. 1.—Viscosidad η (en poises) en función de la temperatura de (1) vidrio de silice (2) SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90 : 10 °/<sub>0</sub> en peso (3) 50:50 °/<sub>0</sub> en peso (4), (5) y (6) feldespato potásico, sódico y cálcico fundidos respectivamente. (7) Vidriaco de porcelana dura. (8) Vidrio solo-cálcico

Por todo ello, aunque como ya se dijo, el control de la granulometría del feldespato no es tan crítico como el del árido, donde el efecto de la variación de finura sobre la vitrificación y resistencia mecánica de la masa cerámica es más pronunciado, es importante establecer los límites óptimos de la granulometría y en particular evitar las partículas de tamaño excesivo, que darían lugar a falta de homogeneidad de la textura del producto cocido.

La temperatura de fusión de los feldespatos es importante porque de ella depende su utilización concreta; así, por ejemplo, el feldespato sódico o albita, que funde a menor temperatura, encuentra mayor aplicación en los vidriados. En cambio, el feldespato potásico se emplea en la obtención de porcelanas duras.

#### PURIFICACIÓN DEL FELDESPATO

Los procesos de purificación y beneficio (3) se están aplicando en forma creciente a los distintos minerales usados como fundentes en las masas cerámicas, y esta conducta está demostrando ser muy útil por las siguientes razones:

- 1.<sup>a</sup> El control tradicional de la calidad por selección a mano es cada día más caro y menos realizable.
- 2. Muchos depósitos, particularmente de feldespato, idóneos para explotación directa y selección del mineral de pureza adecuada se están agotando y los nuevos métodos de beneficio permiten obtener minerales de elevada pureza a partir de yacimientos de materiales de menor grado de riqueza y muy extensos.
  - 3. Los usuarios exigen mayor uniformidad y control.
- 4.º Es necesario eliminar la sílice libre que tiende a ser de grano grueso en los fundentes no purificados y por lo tanto más perjudicial que la sílice libre, más fina, presente en las arcillas.
- 5.ª La purificación elimina virtualmente las impurezas portadoras de hierro y proporciona fundentes que cuecen más blanco, lo que ayuda a reducir las manchas de los productos cerámicos, mejorando su color.
- 6.ª Cuando en el yacimiento se presentan minerales portadores de fluor, la purificación contribuye a reducir su contenido y en consecuencia disminuye la contaminación de la atmósfera producida por la cocción cerámica.

Los procesos de eliminación de impurezas más generalmente empleados son la flotación, cuando se trata de purificar feldespato, y la separación electromagnética de alta intensidad si el fundente es nefelina-sienita.

Estos procesos de purificación, aplicados de un modo continuo en gran escala, dan lugar a un control mucho más estricto que la selección a mano.

Como ya se ha indicado, la flotación es el método más práctico de separar los feldespatos potásico-sódicos del cuarzo. Esto puede hacerse por dos métodos: a) flotación por espuma del feldespato, empleando colectores catiónicos del tipo amina en un medio acidificado con ácido fluorhídrico o sus sales (fluoruro sódico o fluosilicato sódico); b) flotación del cuarzo empleando colectores aniónicos (ácido oleico o sus jabones) en un medio fuertemente alcalino por hidróxido sódico.

El primer método es el más eficaz, desde un punto de vista comercial. Puede llevarse a efecto con laurilamina u otras aminas alifáticas en un medio acidificado con ácido fluorhídrico hasta que el pH de

la pulpa sea de 2 a 3. El consumo óptimo de ácido fluorhídrico es de 1.500-2.500 g/ton. El ácido se añade a la pulpa densa antes de incorporarse al colector. La concentración de fluor activo en la pulpa que permite una separación satisfactoria del feldespato a partir de su mezcla con cuarzo es de 250-500 g/m³. El proceso tiene una alta selectividad.

El mayor inconveniente de este método es que está basado en el uso del ácido fluorhídrico, producto escaso y tóxico y de las aminas.

Klyachin (4) ha propuesto recientemente sustituir el ácido fluorhídrico por las sales ácidas del mismo. En el comercio estas sales se presentan en forma cristalina y tienen una acidez marcadamente superior a la de las sales neutras.

El gran poder de flotación de estas sales ácidas del HF en comparación con el que poseen las sales neutras se explica evidentemente por su estructura y también por su mayor contenido en fluor. El ácido fluorhídrico tiene 95 por 100 de fluor activo, el bifluoruro amónico tiene 67 por 100 y el bifluoruro potásico 49 por 100. El fluoruro amónico y el fluoruro potásico contiene sólo el 51 por 100 y el 33 por 100, respectivamente. Los rendimientos obtenidos con los fluoruros ácidos son prácticamente los mismos que si se utiliza ácido fluorhídrico, pero con la ventaja para aquéllos de que son considerablemente más baratos.

Por otra parte, son más fáciles de transportar y de usar. Se disuelven fácilmente en el agua y pueden emplearse en forma de disolución al 10-30 por 100. Las sales ácidas son menos tóxicas que el ácido fluorhídrico.

La preparación de los feldespatos para la flotación, empleando fluoruros ácidos, es idéntica a la que se hace para la flotación con ácido fluorhídrico y consiste en lo siguiente: la materia prima se muele para dejar sueltos los granos de los minerales individuales y eliminar el limo; acto seguido las partículas de los minerales que contienen hierro y titanio, y las micas se separan por flotación, empleando para los primeros, colectores de tipo ácidos grasos y un medio neutro o ligeramente alcalino, y para las micas un colector catiónico (por ej.,  $C_{14}H_{29}NH_2ClH$ ) y un medio débilmente ácido (pH = 3 — 4) producido por ácido sulfúrico o clorhídrico.

La separación del feldespato, dejando como residuo el cuarzo, se lleva a cabo con el mismo colector catiónico después de tratar la pulpa de relación sólido/líquido 1:0,7 a 1:2 con fluoruros ácidos y ajustar el pH del medio con SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> o ClH a un pH = 3,5. Según el citado autor, cuando se emplea una mezcla de 85 por 100 de NH<sub>4</sub>F.HF y 15 por 100 de NH<sub>4</sub>F el consumo de ácido sulfúrico para la flotación del feldespato no excede de 1-2 kg/ton. y el consumo de la mezcla de fluoruros no excede de 2 a 3 kg/ton.

La flotación de feldespato usando la mezcla anterior ha permitido obtener un producto purificado con un 11,5-14,5 por 100 de K<sub>2</sub>O +

Na<sub>2</sub>O, recuperándose del 77-97 por 100 del material inicial. Dicho producto feldespático contenía del 5-10 por 100 de cuarzo libre. Los concentrados de cuarzo (productos de la célula) contenían de 91-97 por 100 de sílice libre.

Para ciertos tipos de materias primas, por ej., arenas cuarzofeldespáticos los concentrados de la flotación principal en lo que respecta al contenido total de álcalis, cuarzo libre, óxidos colorantes, relación K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O y otros índices corresponde, sin necesidad de nuevo tratamiento a las especificaciones ordinarias para la cerámica y otras industrias.

Para obtener concentrados de feldespato de alta calidad a partir de granitos y pegmatitas es necesario la purificación de los productos de la primera flotación una o dos veces.

Los concentrados de cuarzo corresponden a los requisitos de las condiciones técnicas para materiales cerámicos y vidrio de primera o extraordinaria calidad.

#### APROVECHAMIENTO DEL GRANITO COMO MATERIA PRIMA CERÁMICA

De las consideraciones anteriormente expuestas se desprende que las industrias cerámicas requieren en cantidades crecientes materias primas feldespáticas y arenas de adecuada calidad. Para ayudar a resolver este problema el Dr. García Verduch (5), del Instituto de Cerámica y Vidrio, pensó en aprovechar los enormes macizos graníticos que existen en España. Las investigaciones versaron sobre los siguientes puntos:

- a) Análisis químico y mineralógico de los distintos tipos de granito para determinar las muestras más idóneas para su ulterior purificación y empleo.
  - b) Tratamientos mecánicos y purificación.
- c) Evaluación tecnológica de la materia prima purificada mediante su empleo en composiciones cerámicas y de vidrio.

# a) Composición mineralógica y química de los granitos

El granito está constituido casi totalmente por cuarzo por feldespatos y por micas. Como minerales accesorios pueden presentarse ocasionalmente los siguientes: magnetita, ilmenita, pirita, oligisto, apatito, rutilo, circón, turmalina, granate, cordierita, andalucita, sillimanita, espinela, corindón, epídota y otros. Además pueden existir minerales producidos por alteración meteórica tales como la caolinita, la sericita, la clorita y otros.

En 1951 Fisher hizo un estudio estadístico de 190 granitos y demos-

tró que en un diagrama triangular de cuarzo-feldespato-mica se agrupan bastante bien alrededor del punto.

						%
Cuarzo	 		 	•••	 	30
Feldespato	 	•••	 		 	62.5
Mica						7,5

Los óxidos SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O son los componentes más importantes del granito y sus proporciones relativas constituyen la base de clasificación de los diversos granitos. En consecuencia, los minerales incoloros o poco coloreados de la roca son los que le imprimen carácter mientras que os minerales coloreados contribuyen a definir las variedades.

Según Rinne (6) la composición de los granitos se halla comprendida entre los siguientes límites:

SiO <sub>2</sub>	64 - 76 % o incluso 61 - 82 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$8 - 16,5^{\circ}/_{\circ}$
CaO	$0.1 - 3^{\circ}/_{\circ}$
NagO	2 - 6%
K <sub>2</sub> O	2,7 — 6,5 ° 0
$Na_2O + K_2O \dots$	8 - 10 %
MgO	0 — 4,7 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FeO	1,7 — 13 %/0

Se ha comprobado que la composición química del granito de un determinado macizo es relativamente constante siempre que no se tomen en consideración sus bordes, ni las zonas ricas en enclaves.

En cambio, la composición química varía de unos macizos graníticos a otros.

De acuerdo con su composición, los granitos se pueden clasificar en dos grandes grupos: 1) granitos alcalinos, y 2) granitos alcalino-cálcicos. Los primeros contienen exclusivamente feldespatos alcalinos (ortosa, microclina, albita) y los segundos contienen, además, plagioclasas cálcicas. En los granitos alcalinos el análisis químico no pone de manifiesto la existencia de cal o lo hace en cantidades mínimas que pueda atribuirse a los feldespatos, aunque es posible la existencia de cal en los minerales coloreados. Entre estos granitos los hiperalcalinos contienen menos moles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que moles de la suma Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O, y en ellos se presentan anfíboles o piroxenos alcalinos. Cuando existe más alúmina, los granitos son alcalinonormales.

Los granitos alcalino-cálcicos se pueden clasificar tomando como base la razón de moles K<sub>2</sub>O a moles de Na<sub>2</sub>O.

En los granitos perortósicos dicha razón es superior a 5/3, en los monzoníticos está comprendida entre 5/3 y 3/5, y en otras variedades más sódicas la citada razón puede ser muy inferior a 3/5.

En el granito existen siempre feldespatos alcalinos: ortosa, microclina, o plagioclasa próxima a la albita, a los cuales se asocia, en general una plagioclasa calco-sódica. Cuando ésta domina sobre el feldespato-alcalino el granito pasa a diorita cuarcífera. Si está ausente se tiene un granito alcalino. Los granitos potásicos se distinguen de los sódicos por el predominio del feldespato potásico o de la plagioclasa alcalina respectivamente.

El feldespato potásico de los granitos es ortosa o microclina o ambos, y frecuentemente la proporción de ortosa y microclina es muy constante en todo un macizo.

La ortosa de los granitos es, a menudo, sódica, y puede contener una proporción molecular de albita de hasta el 40 por 100, aunque lo corriente es que oscile entre el 15 y el 20 por 100. También existen microclinas sódicas de composición análoga. Los feldespatos del granito casi nunca son transparentes, sino que por el contrario presentan aspecto lechoso. El color de los feldespatos alcalino varía según el tipo de granito, y puede ser rosa, amarillo, rojizo, gris o blanco lechoso. El color suele ser debido a diversos tipos de inclusiones; así, la hematita se encuentra en algunos tipos de granito rosa. En otros casos el color se debe a la presencia de impurezas en la propia red cristalina, como ocurre en ciertas microclinas cuyo color verde se atribuye a hierro ferroso en la red.

En general, las plagioclasas son menos coloreadas que los feldespatos alcalinos y su color suele variar del blanco al gris oscuro.

Los granitos presentan un contenido en cuarzo que oscila según variedades entre el 25 y el 40 por 100.

Las micas se hallan presentes en el granito en cantidades que oscilan entre el 3 y el 10 por 100. La mica biotita es más frecuente que la moscovita y ambas coexisten en muchos granitos. Las micas tienen forma de laminillas, y sus tamaños llegan a ser de varios milimetros. Es frecuente que en los granitos exista más de una familia de tamaños de mica.

La biotita tiene por fórmula K(Fe, Mg)<sub>2</sub> (OH, F)<sub>3</sub> Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub> y la moscovita KAl<sub>2</sub> (OH, F)<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>. En realidad éstos son dos términos de una familia muy compleja de minerales, en cuyas estructuras se pueden alojar iones muy diversos. Algunas micas de las pegmatitas son liticas y fluoradas (lepidolita, zinnwaldita) y otras son titaníferas.

También las cloritas se presentan frecuentemente en los granitos, acompañando a la biotita.

# EMPLEO DEL GRANITO COMO MATERIA PRIMA EN LAS INDUSTRIAS CERÁMICA Y VIDRIERA

En la tabla I se indican los límites de composición de feldespatos y materias primas cuarzo-feldespato para cerámica fina.

En relación con esto son interesantes los trabajos realizados en Rusia por Bycor (7), en los que se sustituyó la pegmatita por granito rosa del área de Shershnev en la composición de una percenana electrotécnica.

Este granito contiene feldespato potásico 35-40 por 100, plagioclasa 25-30 par 100 y cuarzo 35-40 por 100. La biotita se encuentra en forma de pequeñas hojas en cantidades no superiores al 1 por 100. Entre los minerales accesorios existen pequeñas cantidades de zircón y titanita, y entre los minerales secundarios, algo de moscovita, clorita, sericita y pirita. El análisis químico de este granito da los siguientes resultados: SiO<sub>3</sub>, 72,8 por 100; Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (+ TiO<sub>3</sub>), 15,49 por 100; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,96 por 100; CaO, 1,46 por 100; MgO, 0,24 por 100; K<sub>2</sub>O, 5,5 por 100; Na<sub>2</sub>O, 2,66 por 100; pérdida por calcinación 0,3 por 100.

Con este granito se preparó una pasta de porcelana cuya fórmula es la siguiente:

0,377 K <sub>.</sub> O		
0,818 Na <sub>2</sub> O	2,77 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11 40 5:0
0,286 CaÖ	0,07 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,40 SiO <sub>2</sub>
0,069 MgO		

que corresponde a un análisis racional de feldespato 34,8 por 100, caolinita 47,5 por 100 y cuarzo 17,7 por 100.

Las propiedades eléctricas y mecánicas de los aisladores de suspensión fabricados con esta pasta experimental a base de granito fueron superiores a las requeridas por la norma rusa para aisladores y superan también a las de las porcelanas fabricadas con pegmatita, con lo que se demuestra que es posible utilizar los granitos como fuente de material feldespático.

La industria vidriera es una gran consumidora de materias primas feldespáticas, que en algunos países llega a ser del 71 por 100 del consumo total.

Las exigencias de calidad para las materias primas feldespáticas destinadas à la fabricación de diversos tipos de vidrios decrecen según el siguiente orden: vidrio para usos electrónicos en vacío, vidrio plano, recipientes transparentes y otros utensilios de vidrio incoloro, fibras de vidrio y recipientes de color verde, tubos resistentes al calor y aisladores de vidrio. Los requisitos de composición

Calidad primera

Calidad superior

Calidad primera

Calidad superior

Calidad segunda

Calidad primera

Calidad superior

Calidad segunda

Calidad primera

superior Calidad

e s p

P

0.15

0,20

0,15

0,20

0,30

0,20

0,15

Contenido en CaO + MgO (%)

Contenido en cuarzo (0/0). No más de .....

No menor que

13

8

8

0,01

0,01

0,01

normaliza

normalizar

sin

2,0

2,0

3,0

3,5

30

30

1,0

1,0

1,0

1,0

1,2

1,2

1,2

1,2

1,2

eldespato

feldespato

Materiales

de alfarería fina

la industria

cerámic

ctro

e

æ

= В = química exigidos a las materias primas feldespáticas destinadas a la industria vidriera se dan en la tabla II.

TABLA II Características de composición de materias primas feldespáticas para diversos tipos de vidrio

Características de composición	Vidrio para elec- trovacio	Vidrio plano	Recipientes y diferentes tipos de objetos de vidrio incoloro	Fibras de vidrio y recipientes de color verde
Contenido en SiO <sub>8</sub> (0/ <sub>0</sub> ). No más de	65		Sin normalizar	
Cuarzo incluído (º/o). No más de	8		Sin normalizar	
$Al_2O_3$ (0/0). No menos de	20	14	14	14
$K_2O + Na_2O (^0/_0)$ . No menos de	12	7,5	7,5	7,5
CaO $(0/0)$ . No màs de	0,6		Sin normalizar	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $^0/_0$ ). No más de	0.07	0,2	0,3	Sin normalizar

Datos sobre la producción y el consumo de feldespato en España

En la tabla III se presentan los datos de producción de feldespatos en España durante los últimos años, según la Estadística Minera y Metalúrgica de España. Los yacimientos más importantes se encuentran en Galicia, Gerona y Córdoba.

#### ESTUDIO DE LOS GRANITOS ESPAÑOLES

García Verduch y Requena han estudiado los granitos de la zona central de España, que aunque poseen, como se verá, una gran analogía química difieren notablemente en cuanto a su textura, que puede ser fina o gruesa.

Del granito fino (granito F) se han tomado 17 muestras dentro de un área de unos 10.000 m², en la carretera de Burgos, a la altura de la Cabrera, procurando que los trozos escogidos no tuviesen signos aparentes de meteorización.

En la tabla IV se exponen los resultados obtenidos.

TABLA III

Producción de feldespatos en España

Αñο	Producción vend (toneladas)
1957	4.544
1958	5.282
1959	10.894
1960	12.115
1961	8.325
1962	8.400
1963	12.677
1944	16.730
1965	25.570
1966	50.618
1967	47.459
1968	47.269
1969	43.735
1971	65.155
1972	62,987

De las tablas citadas se desprende que la roca estudiada tiene una composición que corresponde a la de un granito alcalino típico. La suma de Na<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O es del 8 por 100; el contenido en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es ligeramente inferior al 14 por 100 (13,48 por 100), la suma de CaO yMgO queda por debajo del 1,5 por 100 (1,11 por 100), el contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de 1.12 por 100 ,y la razón gravimétrica K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O es de 1,40. Al propio tiempo puede observarse que la dispersión de valores es muy moderada. Aparte del anterior muestreo, realizado en un pequeño enclave con objeto de conocer las variaciones locales de composición se han analizado otras tres muestras (F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> y F<sub>3</sub>) tomadas en distintos lugares de la zona, situados a varios centenares de metros entre sí, y del sitio en donde se tomaron las diecisiete muestras anteriores. Su composición química viene dada en la tabla V. Como se ve, su análisis químico es muy parecido al del promedio de las diecisiete muestras anteriormente indicadas.

Muestra número	Pérdida calc. A 1.100 °C (°/a)	SiO.	Fe <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	110. (%)	A1 <sub>9</sub> O <sub>9</sub>	0°0 0%)	MgO (%)	O,0)	K,0	Total	Na,O + K,O (*/0)	K,O/Na,O
1	99'0	74,90	1,12	80'0	14,06	1,18	0,10	3,47	4,92	100,49	8.39	1,41
61	19'0	76,11	98'0	0,02	12,83	18'0	0,11	3.32	4,75	99,45	8,07	1,48
ಣ	0.70	75,88	0.89	0,02	13 12	1,07	90.0	3,12	4.67	89,63	7,79	1,49
4	0,69	75,67	1,19	0,03	13,04	1, 13,	0,21	3,57	4.76	100,39	8,33	1,33
ıçı	0,90	75,39	1,03	10,0	13,60	0,79	90,0	3,49	4,89	100,16	8 38	1,40
9	0,62	74,91	1,36	90,0	14,02	0,51	40,0	3,21	4.60	99,33	7,81	1,43
-	0,75	74,69	1,38	90'0	14.91	0,63	0,10	3,11	4,51	100,14	7,62	1,45
20	0,80	75,03	1,15	0.05	13,90	1,11	0,20	3,51	4.80	100,61	8,31	1,36
ø	19'0	15,00	1.16	0,04	14,00	1,01	90'0	3,20	4,75	86'66	8,04	1,44
10	6,79	76.03	0.99	10,0	13,10	0,91	0,19	3,08	4.59	69'66	7,67	1,49
11	0,59	74,85	1.28	0,04	14 30	09'0	£,	3,01	4.50	99,39	7.51	1,49
ខ្ម	0,63	76,03	<b>6</b> 60	90.0	12,91	1,01	0,16	3,54	4.92	100,25	8,46	1,39
13	0,70	75,26	1,40	80'0	13,50	96,0	0.25	3,30	4,61	100,06	7,91	1,39
14	88'0	75,55	1,00	I	12 99	1,28	0,31	3,45	4.99	100,54	8,54	1,44
15	0,70	76.22	08.0	9,03	12,59	96'0	0,18	3,47	4,82	98'66	8,29	1.39
16	19,0	75,31	1.21	Ind.	13,90	1,14	0,30	3.60	4.41	100,48	8,01	1,22
17	0.64	76.18	1,00	90'0	12,39	06'0	0.30	3,53	4,60	99,50	8,13	1.30

En la misma tabla V se incluyen los análisis químicos de dos muestras, denominadas granito L y granito G, ambos de textura más gruesa que la del granito F. Las muestras de los granitos L y G están tomadas a 3 y 8 kilómetros del enclave del granito F, y no obstante sus composiciones son casi idénticas, aunque diferentes de la del granito fino, ya que son más pobres en SiO<sub>2</sub> y en K<sub>2</sub>O y más ricos en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO y MgO.

TABLA V

Análisis químico de muestras globales de diversos granitos

	Granito <b>F1</b> (0/0)	Granito F2 (0/0)	Granito F3	Granito L	Granito G-
Pérdida por calcinación 1.100 °C	0,34	0,39	0,47	0,65	0,71
SiO <sub>2</sub>	76,42	76,60	76,44	73,58	73,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,82	0,89	0,86	1,53	1,55
TiO <sub>1</sub>	indicios	indicios	indicios	0,14	0,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,00	12,81	13,08	13,81	14,07
CaO	1,01	0,89	1,03	1,70	1,75
MgO	0,10	0,08	0,10	0,50	0,46
Na <sub>2</sub> O	3,32	3,45	3,47	3,50	3,66
K <sub>2</sub> O	4,90	4,87	4,90	4,45	4,70
Suma	99,91	99,98	100,35	99,86	100,07
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O (°/ <sub>0</sub> )	8,22	8,32	7,37	7,95	8,35
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O (en peso)	1,47	1,41	1,41	1,27	1,28

Composición mineralógica del granito fino mediante observaciones petrográficas y difracción de rayos X

La composición mineralógica determinada petrográficamente del granito fino es la siguiente:

Ortosa sin maclar.

Ortosa con maclas Karlsbad.

Feldespato pertítico. Microclina. Cuarzo. Biotita en gran parte cloritizada. Plagioclasas del tipo albita-oligoclasa.

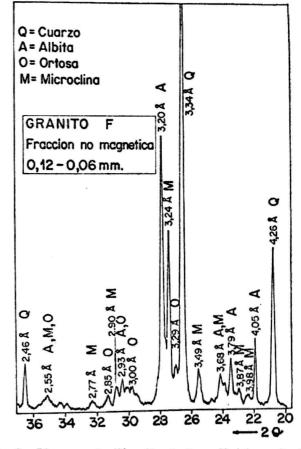


Fig. 2.—Diagrama de difracción de Rayos X del granito fino (granito F; 0,12-0,06 mm.) exento de fracción magnética

En la figura 2 se muestra el diagrama de difracción de rayos X de una fracción de granito fino cuyo tamaño de grano está comprendido entre 0,12 y 0,06 mm, y a la que previamente se le ha extraído la fracción magnética. El diagrama demuestra la presencia de ortosa, microclina, cuarzo y albita.

En una muestra de granito fino molida hasta tamaños de grano

inferiores a 60 \(\mu\) se ha realizado una determinación cuantitativa del cuarzo por difracción de rayos X, siguiendo el método de la dilución generalizada expuesto por R. Alegre (8). Para este estudio se ha utilizado la línea de 4,26 A del cuarzo que no interfiere con las líneas de los otros componentes mineralógicos de la muestra. Como cuarzo patrón se ha utilizado uno procedente de Boñar (León), molido hasta tamaños inferiores a 40 μ, que posee una pureza del 99,96 por 100. El contenido en cuarzo hallado por este método ha sido del 39,45 por 100.

## VARIACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA CON EL TAMAÑO DE GRANO DEL GRANITO FINO (GRANITO F)

Con el fin de conocer cómo se enriquecen en unos u otros componentes químicos las diversas fracciones granulométricas separadas del granito molido (granito F) se ha hecho un análisis por tamices, de 100 gramos de muestra y posteriormente se ha realizado el análisis químico de las fracciones obtenidas. El resultado del análisis granulométrico se presenta en la tabla VI.

TABLA VI Análisis por tamices realizados sobre 100 g de granito F molido

Denomin	ación de la fracción	Tamaño de grano (mm.)	( <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ) en peso
	M — 1	>2	1,26
	M-2	2 - 1, 5	1,60
	M - 3	1, 5-1, 2	0,86
	M - 4	1, 2-1	1,10
	M - 5	1 -0,60	10,88
	M — 6	0.60 - 0.43	14,46
	M - 7	0,43 0,30	15,29
	M - 8	0.80 - 0.20	13,61
	M 9	0,20-0,12	13,79
	M - 10	0.12 - 0.06	12,36
	M — 11	< 0,06	14,47
		Suma	99,68

TABLA VII

F por tamisado de 100 g de roca molida

de Granito

Análisis químico de las diversos fracciones de tamaños

8,06 indicios 8,52 1,40 (%) ndicios 0,13-0,06 m 0,58 76,16 0,75 8.45 1,38 12,50 89 29 0,92 20-0,13 m 0.50 77,24 0,78 indicios 8,10 1,38 (%) indicios 7,57 1,42 8 indicios 99,55 7,27 1 38 indicios 78,12 99.75 7,74 1,44 8 nd:cios 75,80 7.87 1,58 8 18,31 16'08 8 : : 1 : : 1 1 (en peso) + Na O (%) K,O/Na,O Suma O.

En la tabla VII se muestra la composición química de ocho de las fracciones granulométricas separadas.

En las figuras 3 y 4 pueden verse, de modo gráfico, las variaciones de concentración de los elementos, en función del tamaño de grano del granito molido.

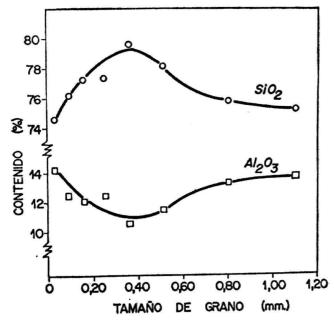


Fig. 3. - Variación de los contenidos en SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función del tamaño de grano del granito fino (granito F)

Una observación detenida de estas curvas demuestra que el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la biotita que lo contiene se concentran en los tamaños mayores, lo cual era de esperar conociendo la dificultad de molienda de las micas.

En cambio, los componentes feldespáticos se concentran en las fracciones más finas porque son los más fácilmente triturables durante la operación de molienda. Este efecto de acumulación es ostensible a tamaños inferiores a 0,35 mm.

Como es natural, estas variaciones de concentración de los componentes mineralógicos deben ser tenidas en cuenta al planear las operaciones de beneficio del granito para su empleo en las industrias cerámica y vidriera.

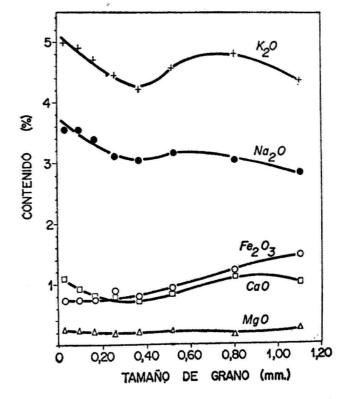


Fig. 4. – Variación de los contenidos en K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO y MgO en función del tamaño de grano del granito fino (granito F)

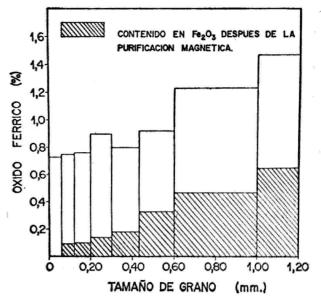


Fig. 5. — Contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de las diversas fracciones granulométricas del granito fino (granito F) antes y después de la purificación magnética realizada en un separador de platos

## PURIFICACIÓN MAGNÉTICA DEL GRANITO FINO (GRANITO F)

El granito fino (granito F) dividido en siete fracciones granulométricas se ha purificado magnéticamente en un separador industrial de platos y los rendimientos obtenidos se exponen en la tabla VIII.

Por simple observación visual se pone de manifiesto que las fracciones mgnéticas de tamaño de grano superior a 0,30 mm contiene granos de cuarzo o de feldespato unidos a los de biotita. Las fracciones de tamaño de grano más aptas para la separación magnética en el granito F parecen ser las comprendidas entre 0,6 y 0,06 milímetros, aunque en tamaños superiores se produce también una importante purificación.

TABLA VIII

Resultado de la purificación del granito fino (granito F) realizada en su separador de platos

Denominación de la fracción	Tamaño de grano (mm.)	Peso de la fracción magnética separada (º/o)	Contenido en Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de la fracción no magnética (0/0)
M — 4	1, 2 — 1	2,14	0,65
M-5	1 - 0.60	1,64	0,47
M - 6	0,60 - 0,43	1,34	0,33
M - 7	0,43 - 0,30	1,78	0,18
M 8	0.30 - 0.20	2,03	0,14
M - 9	0,20-0,12	2,12	0,10
M - 10	0,12 - 0,060	2,12	0,09

En la figura 5 se presenta en forma gráfica el resultado de la purificación magnética de este granito, indicándose el contenido en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que posee dicho granito antes y después de su paso por el separador de platos. Como se aprecia la eficacia de la separación es muy notable en las fracciones finas ensayadas, llegándose a contenidos en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de tan solo 0,09 por 100, proporción que según se deduce de la observación de las tablas II y VI permite su utilización en la obtención de la mayor parte de productos cerámicos y vítreos. En la actualidad se está trabajando en el Instituto de Cerámica y Vidrio para conocer el resultado de su utilización en varias pastas cerámicas y en la fabricación del vidrio.

#### BIBLIOGRAFÍA

- H. D. Segrove: Sand for ceramics. The Journal of the Britis Ceramic Society, 1963, págs. 255-261.
- (2) P. EMER: Glasrohstoffe, Gemengebereitung und Gemengetransport. «Glastechnische Berichte», 1970, págs. 237-245.
- (3) S. H. RYDER: The choice, treatment and control of non-clay body material.

  «The Journal of the British Ceramic Society», 1968, pág. 111.
- (4) V. V. KLYACHIN: Flotación de feldespato. «Steklo i Kerámica», 1972, pág. 605.
- (5) A. GARCÍA VERDUCH y J. REQUENA: Posibilidad del empleo del granito como materia prima para las industrias de cerámica y vidrio. 1974, Comunicación privada de los autores.
- (6) RINNE, F.: La science des roches. 4º Edition, Paris, 1949.
- (7) Bykov, P. M.: Los granitos rosa como materia prima para fabricar aisladores para alta tensión. «Steklo i Keramika», 1962.
- (8) Alegre, R.: Generalización del método de adición para el análisis cuantitativo por difracción de rayos X. «Bull. Soc. Franc. Minér, Crist.», 88 (1965), 569-574.