

TERMOANALYTICKÉ ŠTÚDIUM VYSOKOTEPLOTNEJ DEHYDRATÁCIE KAOLINITOV

II. Aktivačné parametre reakcie a kompenzačný kinetický efekt

IVAN HORVÁTH, PETER KOMADEL, LUBICA GÁLIKOVÁ

Ústav anorganickej chémie Centra chemického výskumu SAV, 842 36 Bratislava

Došlo 2. 8. 1983

Na základe výsledkov izotermickej TG analýzy boli vypočítané hodnoty aktivačnej energie (E_A), frekvenčného faktoru (A), aktivačnej entropie (ΔS^\ddagger) aktivačnej entalpie (ΔH^\ddagger) a aktivačnej voľnej entalpie (ΔG^\ddagger) dehydroxylácie kaolinitov.

Zistilo sa, že aktivačné parametre dehydroxylačného procesu vykazujú kompenzačný kinetický efekt. Z kompenzačných vzťahov sa určila izokineticá teplota $\beta = 679 \pm 2$ K.

ÚVOD

V predchádzajúcich prácach [1, 2] sme sledovali vzťah medzi termometrickými parametrami, mechanizmom a aktivačnou energiou dehydroxylácie kaolinitov s rôznym stupňom usporiadanosti štruktúry. Zistilo sa, že v intervale premeny $0 < \alpha < 0,7$ aktivačná energia procesu rastie s poklesom usporiadania štruktúry kaolinitu. Ďalej sa zistilo, že aktivačná energia klesá s rastúcou hrúbkou skúmaných častíc kaolinitu. Rýchlosť dehydroxylácie bola popísaná matematicko-fyzikálnym modelom pre difúziu v guľovitej častici (model D_3 podľa [3]).

Na základe týchto poznatkov bola vyslovená hypotéza o limitujúcom vplyve medzivrstvových síl v štruktúre kaolinitu, ktoré predstavujú prevažne energie vodíkových väzieb medzi OH skupinami oktaedrickej vrstvy a atómami kyslíka protiležiacej tetraedrickej vrstvy.

V tejto práci je študovaný širší súbor kaolinitov pri rôznych podmienkach experimentu (z hľadiska úpravy kaolinitickej vzorky a modifikácie reakčného prostredia). Okrem aktivačnej energie sme definovali ďalšie kinetické konštanty procesu a overili sme možnosti ich vzájomnej korelácie so zretelom na kinetický kompenzačný efekt.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité materiály

Pre termooanalytické štúdium boli použité vzorky 9 kaolinitov z lokalít v ČSSR, NDR a USA. Okrem vzoriek skúmaných už v prácach [1 a 2] boli pre ďalší výskum použité kaolinity z NDR (PR-1 a PR-2), čs. kaolinity Kaznějov a Žiar, vzorka halloyzitu Michalovce a vzorky fireclay minerálov z Lučenskej kotliny (vzorka č. 7) a z východoslovenského neogénu (vzorka č. 9).

Kaolinitické koncentráty (skúmané vzorky obsahovali 90—95 % kaolinitického minerálu) boli pripravené z prírodných vzoriek kombináciou sedimentačných separačných metód. Vzorky boli študované v práškovom stave po vysušení pri 110 °C, v dvoch prípadoch (vzorky č. 5 a 8) boli nanášané na Pt fóliu priamo

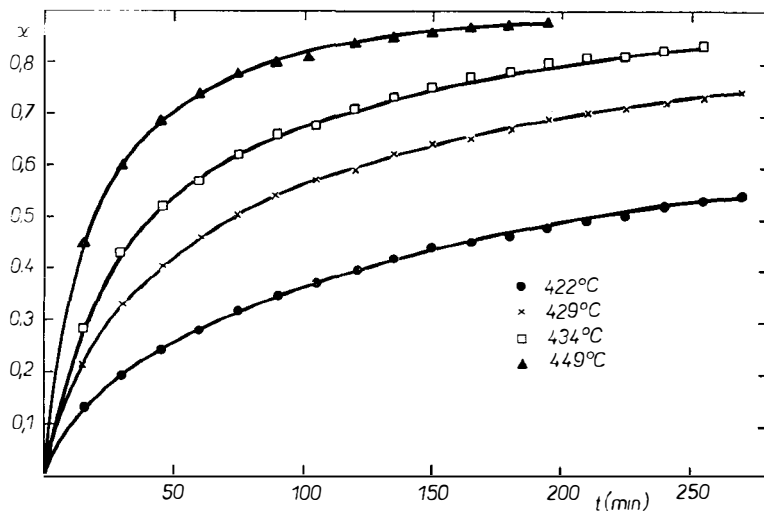
do termováh vo forme suspenzie a potom vysušené. V prípade vzorky č. 10 (kaolinit Kaznějov) bol tepelný rozklad študovaný po predchádzajúcom drvení (po dobu 2 h.) v achátovej miske (umele vyvolaná neusporiadanosť štruktúry).

Termoanalytické merania

Kaolinitické vzorky v množstve 15–20 mg boli izotermicky dehydroxylované v termováhach TGA 951 termoanalyzátora DuPont 990 v atmosfére pretekajúceho N_2 ($1 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), v prípade vzoriek č. 11 a 12 bol pretekajúci N_2 sýtený H_2O pri teplote miestnosti ($p_{H_2O} \approx 26,6 \text{ kPa}$).

VYHODNOTENIE TERMOANALITICKÝCH MERANÍ

Izotermické merania boli vyhodnocované metódou popísanou v práci [1]. Typické izotermy dehydroxylácie kaolinitu uvádzame na obr. 1. Porovnaním experimentálnych výsledkov s modelovými mechanizmami v relatívnej časovej stupnici sa dosiahla najlepšia zhoda s modelmi D_3 a SO (rychlostná rovnica reakcií II. poriadku) — obr. 2.



Obr. 1. Izotermy dehydroxylácie kaolinitu Kaznějov (achátovaný 2 h, $p_{H_2O} \approx 26,6 \text{ kPa}$).

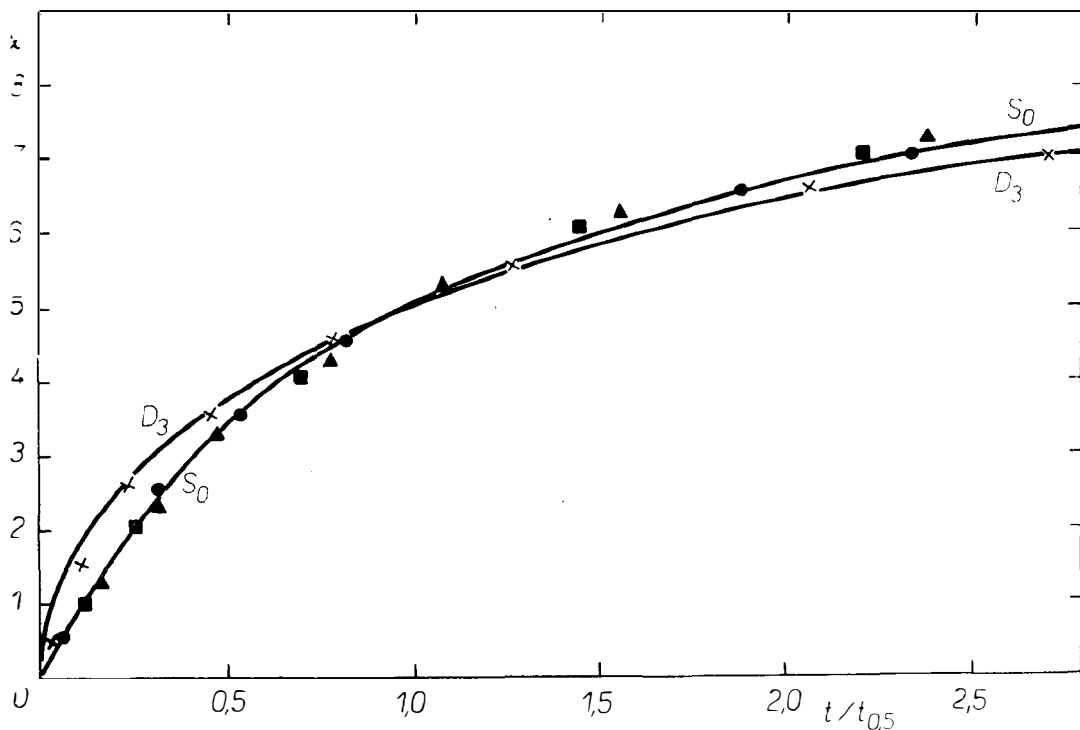
Pre najpravdepodobnejšie mechanizmy boli vypočítané rýchlostné konštanty a z Arrheniovo vzťahu

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (1)$$

boli získané hodnoty aktivačnej energie E_A a frekvenčného faktora A .

Hodnoty aktivačnej entropie ΔS^\ddagger a aktivačnej entalpie ΔH^\ddagger boli získané zo vzťahu

$$\ln \frac{kh}{kT} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \quad (2)$$



Obr. 2. Porovnanie modelových mechanizmov S_0 a D_3 v relatívnej časovej stupnici s časťou experimentálnych výsledkov (x — fireclay 641 K; \blacktriangle — halloysit 659 K; \bullet — Kaznějov 670 K; \blacksquare — Žiar 655 K).

kde k je rýchlostná konštanta pri teplote T , k je Boltzmannova konštanta, h je Planckova konštanta a R je plynová konštanta.

Hodnoty aktivačnej voľnej entalpie boli počítané podľa rovnice:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger, \quad (3)$$

v ktorom teplota

$$T = \frac{T_{\max} + T_{\min}}{2}, \quad (4)$$

(T_{\max} a T_{\min} sú krajné teploty teplotného intervalu, v ktorom prebiehali izotermitické merania.

Výsledky termoanalytických meraní a hodnoty aktivačných parametrov uvádzame v Tab. I.

DISKUSIA

Mechanizmus dehydroxylácie kaolinitov

Názory na mechanizmus dehydroxylačnej reakcie kaolinitov vyplývajúce z hodnotenia izotermitických TG meraní sa vyvíjali a menili so zdokonaľovaním

Tabuľka I

Termochemické a aktivačné parametre dehydroxylácie kaolinitov

Vz. č. kaolinit	Atm.	Úprava vzorky	Tepł. int. T (K)	Mech.	E_A (kJ · mol ⁻¹)	A (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ · mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ · mol ⁻¹)
1. Mesa Alta	N ₂	prášk.	662—698	D ₃	143	1,17 · 10 ⁶	138	—143	235
2. Žiar	N ₂	susp.	650—695	SO	151	4,40 · 10 ⁸	144	—96	209
3. PR—1	N ₂	prášk.	659—675	SO	146	6,96 · 10 ⁷	141	—109	214
4. BZ	N ₂	prášk.	655—695	D ₃	149	3,41 · 10 ⁶	143	—135	235
5. Kaznějov	N ₂	susp.	671—702	SO	153	2,00 · 10 ⁸	148	—100	217
6. Kaznějov	N ₂	prášk.	651—702	SO	175	7,99 · 10 ⁹	170	—70	217
7. fireclay	N ₂	prášk.	626—641	D ₃	181	6,90 · 10 ⁹	176	—71	221
8. halloyzit	N ₂	susp.	641—659	SO	198	3,40 · 10 ¹²	194	—18	206
9. fireclay	N ₂	prášk.	623—637	D ₃	251	8,38 · 10 ¹⁵	243	42	217
10. Kaznějov	N ₂	achát.	705—741	SO	247	1,90 · 10 ¹⁴	242	14	232
11. PR—1	H ₂ O	prášk.	693—718	SO	282	2,34 · 10 ¹⁷	278	74	226
12. PR—2	H ₂ O	prášk.	702—727	SO	301	7,68 · 10 ¹⁸	296	101	224

Poznámky: aktivačné parametre boli vypočítané pre interval konverzie $0 < \alpha < 0,7$; Atm — atmosféra v reakčnom prostredí; Mech. — mechanismus (pozri v texte).

termoanalytických metód výskumu. Prvé práce [4—7] predpokladajú mechanizmus reakcií prvého poriadku podľa rýchlostnej rovnice

$$\ln(1 - \alpha) = -kt, \quad (5)$$

ktorý v tomto prípade vyjadruje klesanie reakčnej rýchlosti s úbytkom koncentrácie nezreagovanej vzorky. Prvé práce vychádzali z meraní veľkých navážiek (viac ako 100 mg), pri ktorých stupeň premeny vnútorných častí vzorky zaostával za vonkajšími, takže napr. v prvých fázach pokusu zostávala vnútorná časť vzorky nezreagovaná [8]. Až zdokonalením prístrojovej techniky umožňujúcej študovať rozklad malých navážiek vzorky (10—20 mg) sa vplyv rýchlosti prestupu tepla vzorkou obmedzil takže bolo možné merať reálne kinetické parametre. Zistilo sa, že najpomalším krokom pri dehydroxylácii je transport molekúl H₂O (g) vnútri kryštálu a z fázového rozhrania [9, 10].

Pri vyhodnocovaní izotermických meraní dokumentovaných v tejto práci bola dosiahnutá najlepšia zhoda s modelom pre difúziu v guľovitej častici popísanou rovnicou:

$$\left(1 - \frac{2}{3}\alpha\right) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt \quad (6)$$

a s modelom popísaným rýchlostnou rovnicou reakcií II. poriadku (SO):

$$\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right) = kt. \quad (7)$$

Priebeh modelových funkcií D_3 (rovnica „6“) a SO s časťou experimentálnych údajov v relatívnej časovej stupnici uvádzame na obr. 2.

Priebehy obidvoch funkcií sú si značne podobné a väčšina predchádzajúcich autorov pri výskume kinetiky dehydroxylácie kaolínitov s možnosťou porovnania experimentálnych výsledkov s mechanizmom SO zrejme neuvažovala. Prvá zmienka o použití mechanizmu SO pre popis dehydroxylácie je v práci [11].

Fyzikálna interpretácia difúzneho modelu podľa rovnice (6) pri tepelnom rozklade kaolínitov je založená na predstave difúzie H₂O (g) z guľovitej častice vzorky s rôzne orientovanými doštičkovitými kryštálmi, z ktorých uniká H₂O v smere kryštalografických osí X a Y.

Interpretácia kinetického modelu heterogénnej reakcie podľa rovnice (7) je nejasná a stretávame sa tu iba so zdanlivou zhodou experimentálnych výsledkov s matematickým modelom SO.

Použitie Arrheniovej rovnice

Rýchlosť dehydroxylácie kaolínitov rastie s teplotou a pre zistený mechanizmus platí lineárny vzťah $\ln k = f(1/T)$.

Z tab. I. vyplýva, že hodnoty aktivačnej energie E_A kolíšu pre súbor sledovaných vzoriek v intervale 140—300 kJ · mol⁻¹ v závislosti od druhu kaolínitu, charakteru vzorky a reakčného prostredia. Rozptyl hodnôt E_A pre štandardné kaolínity (vzorky č. 1—5) je však malý a pohybuje sa v rámci možných experimentálnych chýb (148 ± 5 kJ · mol⁻¹). Markantnejšie zvýšenie hodnôt E_A spôsobuje už spomínané zníženie usporiadanosti štruktúry kaolínitu, alebo zásah do reakčného prostredia (najmä sťaženie úniku reakčného produktu). V práci [1] sme diskutovali problém vyšších hodnôt E_A pri dehydroxylácii prírodných kaolínitov s neusporiadanou štruktúrou (napr. minerál fireclay). Podobný efekt sme dosiahli

po achátování vzorky Kaznějov (vzorka č. 10), keď hodnota E_A vzrástla zo 175 na 247 kJ · mol⁻¹ (porovnanie vzoriek 6 a 10 v tab. 1). Analogický účinok má zvýšenie $p_{\text{H}_2\text{O}}$ v reakčnom prostredí (vzorka č. 3 a 11). Tento fakt naznačuje, že rýchlosť reakcie priamo súvisí s transportom H₂O (g) z fázového rozhrania. Čím je $p_{\text{H}_2\text{O}}$ v prostredí vyšší, tým je reakčná rýchlosť nižšia a aktivačná energia procesu vyššia ako v podmienkach prietoku čistého N₂.

Kinetický kompenzačný efekt

Lineárne vzťahy medzi aktivačnými parametrami E_A a $\ln A$ resp. ΔH^\ddagger a ΔS^\ddagger vyplývajúce z Arrheniovej teórie a z teórie aktivovaného komplexu popísal Exner [12] rovnicami:

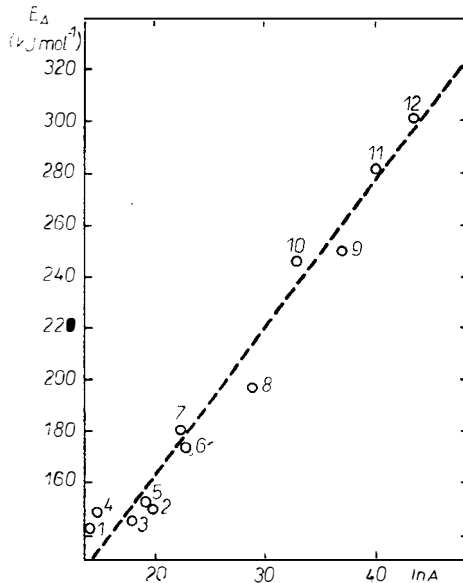
$$E_A = e_0 + R\beta \ln A \quad (8)$$

$$\Delta H^\ddagger = h_0 + \beta \Delta S^\ddagger \quad (9)$$

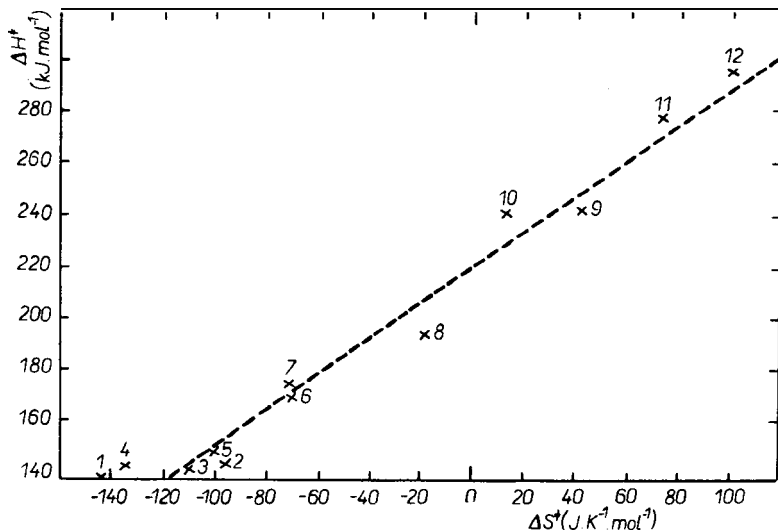
kde β predstavuje tzv. izokinetickú teplotu. Predpokladá sa, že pri tejto teplote všetky reakcie skúmaného súboru vzoriek príbuzného charakteru prebiehajú rovnakou rýchlosťou [13]. Konštanty e_0 a h_0 nemajú fyzikálny význam.

Pri štúdiu kinetického kompenzačného efektu sa v literatúre stretávame predovšetkým s rovnicou (8) ako napr. v prácach [13—15]. Galwey [16] na základe údajov rôznych autorov vypočítal izokinetickú teplotu dehydroxylácie vrstevnatých hydrosilikátov (kaolinitu, montmorillonitu, illitu, muskovitu) $\beta = 935$ K.

Kompenzačné závislosti medzi aktivačnými veličinami dehydroxylácie nami študovaných kaolinitov uvádzame na obr. 3 a 4. Pre dokumentované závislosti boli metódou najmenších štvorcov vypočítané nasledovné konštanty:



Obr. 3. Kompenzačný vzťah medzi aktivačnou energiou a frekvenčným faktorom podľa rovnice (8). (Čísla vzoriek ako v tab. 1).



Obr. 4. Kompenzačný vzťah medzi aktivačnou entalpiou a aktivačnou entropiou podľa rovnice (9). (Číslo vzoriek ako v tab. 1).

rovnica (8), obr. 3: $e_0 = 51,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\beta = 677 \text{ K}$, koeficient korelácie „ r “ = 0,985;

rovnica (9), obr. 4: $h_0 = 222 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\beta = 680 \text{ K}$, $r = 0,985$.

Z uvedeného vyplýva, že aktivačné veličiny dehydroxylačnej reakcie kaolinitov vyhovujú kompenzačným vzťahom podľa rovníc (8) a (9). Zistená skutočnosť podporuje predpoklad, že dehydroxylačný proces prebieha rovnakým mechanizmom nezávisle od usporiadania štruktúry kaolinitu [1], spôsobu prípravy kaolinitickej vzorky a reakčných podmienok. Tieto faktory ovplyvňujú predovšetkým energetickú bilanciu procesu.

Medzi hodnotami β vypočítanými z lineárnych závislostí (8) a (9) je dobrá zhoda a stanovená izokinetická teplota ($679 \pm 2 \text{ K}$) zodpovedá reálnejšie študovaným systémom ako teplota prezentovaná v práci [16].

ZÁVER

Na základe širšieho súboru kinetických meraní bolo možné posúdiť vplyv rôznych faktorov na mechanizmus dehydroxylácie kaolinitov. Potvrdilo sa, že najpomalším pochodom v procese dehydroxylácie je difúzia H_2O (g) z fázového rozhrania, ktorú možno popísať rýchlostnou rovnicou pre difúziu v guľovitej častici. Zhodu experimentálnych výsledkov s matematickým modelom ŠO (rýchlostná rovnica reakcií II. poriadku) možno považovať za zdánlivú bez fyzikálneho významu.

Medzi aktivačnými parametrami (aktivačnou energiou, frekvenčným faktorom, aktivačnou entalpiou a aktivačnou entropiou) boli zistené kompenzačné vzťahy, ktoré umožnili vypočítať tzv. izokinetickú teplotu dehydroxylácie kaolinitov. Izokinetická teplota $B = 679 \pm 2 \text{ K}$ spadá do intervalu teplôt vykonaných izotermických meraní.

Literatúra

- [1] Horváth I., Kranz G.: *Silikáty* 24, 149 (1980).
 [2] Harman M., Horváth I.: *Geologický zborník — Geologica Carpathica* 31, 115 (1980).
 [3] Sharp J. H., Brindley G. W., Narahari Achar B. N.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 49, 379 (1966).
 [4] Murray P., White J.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 48, 187 (1949).
 [5] Brindley G. W., Nakahira M.: *J. Ceram. Soc.* 40, 346 (1957).
 [6] Murray P., White J.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 54, 137 (1955).
 [7] Toussaint F., Fripiat J. J., Gastuche M. C.: *J. Phys. Chem.* 67, 26 (1963).
 [8] Brindley G. W., Nakahira M.: *Clay Min. Bull.* 3, 114 (1957).
 [9] Holt J. B., Cutler I. B., Wadsworth M. E.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 45, 133 (1962).
 [10] Johnson H. B., Kessler F.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 52, 199 (1969).
 [11] Tsuzuki Y., Nagasawa K.: *J. of the Earth Sci. Nagoya Univ.* 5, 153 (1957).
 [12] Exner O.: *Collect. Czechoslov. Commun.* 29, 1094 (1964).
 [13] Gorbachev V. M.: *J. Therm. Anal.* 8, 585 (1975).
 [14] Gallagher P. K., Johnson D. W. Jr.: *Thermochim. Acta* 14, 255 (1976).
 [15] Dollimore D., Rodgers P. F.: *Thermochim. Acta* 30, 273 (1979).
 [16] Galwey A. K.: *Adv. Catal.* 26, 247 (1977).

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ КАОЛИНИТОВ

II. Активационные параметры и компенсационный кинетический эффект

Иван Горват, Петер Комадел, Любица Галикова

*Институт неорганической химии, Центр химического исследования САН,
842 36 Братислава*

На основании более широкого комплекса изотермических ТГ измерений рассматривали влияние разных факторов на механизм и активационные параметры дегидроксиляционной реакции каолинитов. Было установлено, что полученные изотермы в интервале превращения $0 < \alpha < 0,65$ можно линеаризовать с помощью уравнения Гинстлинга-Брунштейна для диффузии в шарообразной частице, или с помощью уравнения скорости реакции второго порядка $[d\alpha/dx = \kappa(1 - \alpha)^2]$. Применение уравнения Гинстлинга-Брунштейна является доказательством до сих пор имеющих данных относительно диффузии в качестве управляющего процесса при дегидроксиляции каолинитов, совпадение экспериментальных результатов с математической моделью уравнения скорости реакции второго порядка можно считать кажушимся, без физического значения.

Величины энергий активации дегидроксиляционного процесса растут с повышением p_{H_2O} в среде а в случае искусственным путем вызванного повышения неупорядоченности структуры каолинита (после ахатирования пробы).

Между активационными величинами (энергией активации и частотным фактором и между энтальпией и энтропией активации) установили линейные компенсационные отношения, на основании которых можно рассчитать так наз. изокинетическую температуру дегидроксиляции каолинита $\beta = 679 \pm 2$ К. Установленная изокинетическая температура относится к интервалу температур проведенных изотермических ТГ измерений.

Рис. 1. Типичные изотермы дегидроксиляции каолинита, полученные с помощью изотермического ТГ анализа ($\alpha = Z\tau/Zx$, где $Z\tau$ потеря в массе во времени τ и Zx — потеря после окончания процесса дегидроксиляции).

Рис. 2. Сопоставление экспериментальных результатов с модельными механизмами Dx^2 (диффузия в шарообразной частице) и SO (уравнение скорости реакции второго порядка) в относительной шкале времени.

Рис. 3. Компенсационное отношение между энергией активации и логарифмом частотного фактора при дегидроксиляции каолинитов (числа проб согл. табл. I).

Рис. 4. Компенсационное отношение между активационной энтальпией и активационной энтропией (числа проб согл. табл. I).

THERMOANALYTICAL STUDY OF HIGH-TEMPERATURE
DEHYDRATION OF KAOLINITES

II. Activation Parameters and the Kinetic Compensation Effect

Ivan Horváth, Peter Komadel, Ľubica Gáliková

*Institute of Inorganic Chemistry, Centre of Chemical Research, Slovak Academy of Sciences,
842 36 Bratislava*

The effect of various factors on the mechanism and activation parameters involved in the dehydroxylation of kaolinites was assessed on the basis of a larger set of isothermic TG measurements. It was found that the isotherms obtained over the conversion interval $0 < \alpha < 0.65$ can be linearized by means of Ginstling-Brounstein's equation for diffusion in a spherical particle or by means of the rate equation for IInd order reactions [$dx/dt = k(1 - \alpha)^2$]. The application of Ginstling-Brounstein's equation confirms the existing knowledge on diffusion as the control process of dehydroxylation of kaolinites; the obeying of the experimental results with the mathematical model of the rate equation for IInd order reactions may be regarded as apparent without any physical significance.

The values of the activation energy of the dehydroxylation process increase with increasing p_{H_2O} in the environment and in the case of artificial disordering of the kaolinite structure (induced by sample grinding).

Between the activation parameters (activation energy and frequency factor, and between activation enthalpy and activation entropy) there were found to exist linearly compensation relationships, which allowed the so-called isokinetic temperature of kaolinite dehydroxylation $\beta = 679 \pm 2$ K to be calculated. This isokinetic temperature is within the temperature interval of the isothermic TG measurements performed.

Fig. 1. Typical isotherms of kaolinite dehydroxylation obtained by isothermic TG analysis ($\alpha < Z\tau/Zx$ where $Z\tau$ is the loss in weight at time τ and Zx is the final weight loss after completion of the dehydroxylation process).

Fig. 2. A comparison of the experimental results with the D_3 (model mechanism for diffusion in a spherical particle and with SO (rate equation of IInd order reactions) functions in a relative time scale.

Fig. 3. Compensating relation between activation energy and logarithm of the frequency factor in the dehydroxylation of kaolinites (sample numbers according to Table 1).

Fig. 4. Compensating relationship between activation enthalpy and activation entropy (sample numbers according to Table 1).

RATGEBER FÜR ZEMENT-INGENIEURE (Rádce pro inženýry-cementáre). Založen O. Labahnem. 6. vydání nově přepracované B. Kohlhaasem a 15 spolupracovníky. Bauverlag Wiesbaden a Berlin 1982. 756 str., řada obrázků, diagramů a tabulek, cena 190 DM.

Technologie cementu a jeho výroby v celé šíři zaznamenala v posledních dvou desetiletích prudký rozvoj. Tuto skutečnost postihuje bezezbytku zcela nový „Labahn“, pojem, který není třeba vysvětlovat cementářským praktikům. Šesté vydání této publikace od B. Kohlhaase spolu s 15 dalšími autory předčilo veškerá očekávání. Předchozí vydání příručky, založené O. Labahnem v roce 1954, prodělala sice určitý vývoj (3. vydání rozšířené O. Labahnem a 4. vydání podstatně rozšířené W. A. Kaminským), avšak nikdy nedoznala takové změny jako toto 6. vydání. Nejen že se šestinásobně zvětšil obsah příručky, ale podstatné je, že na publikaci spolupracovalo dalších 15 autorů, odborníků z nejrůznějších oborů, dotýkajících se výroby cementu. Při dnešním technickém vývoji a pokroku není ani možné, aby jeden autor napsal tak rozsáhlou publikaci. 6. vydání příručky přináší současně světové poznatky v oblasti výroby cementu a není snad otázky, na kterou by příručka nedala fundovanou odpověď.

Kniha je rozdělena, pomineme-li úvod, do 13 samostatných kapitol, každá s řadou podkapitol. U každé kapitoly je uveden autor a na závěr bohatý seznam literatury, odkazující na speciální otázky. Kapitola „Suroviny“ pojednává o surovinových ložiskách, geologickém průzkumu, jeho vyhodnocování, o technologii dobývání přes manipulaci se surovinami až po jejich uskladnění