

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Marek Mika

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Rozklad dolomitu minerálními kyselinami

Bakalářská práce

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Marek Mika**  
Osobní číslo: **C18033**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Téma práce: **Rozklad dolomitu minerálními kyselinami**  
Zadávací katedra: **Katedra anorganické technologie**

### Zásady pro vypracování

Ve své bakalářské práci zpracujte informace o hořečnatých surovinách se zaměřením na dolomit. Zpracujte informace o jeho těžbě, zpracování a využití.

1. Na základě informací v odborné literatuře zpracujte informace, které se týkají hořečnatých surovin, popisu, vlastnostem a dostupnosti dolomitu.
2. Zpracujte informace o významu hořčíku v zemědělství.
3. Popište možnosti izolace hořčíku z dolomitu (rozklad dolomitu).
4. Experimentálně ověřte vliv velikosti částic dolomitu na rychlost jeho rozkladu pomocí kyseliny dusičné.

Pozn.: Bod č. 4 bude zpracován pouze v případě, že studentovi bude umožněno vykonávat laboratorní práce.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Bělina, Ph.D.**  
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **26. února 2021**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **2. července 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.**  
vedoucí katedry

Prohlašuji:

Práci s názvem Rozklad dolomitu minerálními kyselinami jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 2.7.2021

Marek Mika v. r.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

  
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

## Poděkování

Moc rád bych poděkoval vedoucímu mé práce, Ing. Petru Bělinovi Ph.D., za jeho ochotu, odborné rady, poskytnutou literaturu a čas, který věnoval konzultacím během psaní této práce.

## **ANOTACE**

Práce se zabývá rozpouštěním dolomitu v minerálních kyselinách. První kapitola pojednává o dolomitu jako minerálu a hornině. Druhá část se věnuje zastoupení hořčíku v rostlinách a jeho použití v hnojivech. Třetí kapitola teoreticky popisuje rozpouštění dolomitu v silných minerálních kyselinách. V experimentální části práce sleduje vliv velikosti částic dolomitu na rychlost rozpouštění kyselinou dusičnou.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

dolomit, hořečnaté suroviny, hořečnatá hnojiva, louhování kyselinami

## **TITLE**

Dolomite Dissolution Using Mineral Acids

## **ANNOTATION**

The bachelor thesis focuses on dolomite dissolution in mineral acids. The first chapter describes dolomite as a mineral and a rock. The second part deals with the role of magnesium in plants and its use in fertilizers. The third chapter explains the theoretical background of dolomite dissolution in strong mineral acids. The experimental part observes the effect of particle size of dolomite on the dissolution rate by nitric acid.

## **KEYWORDS**

dolomite, magnesium sources, magnesium fertilizers, acid leaching



# OBSAH

<b>SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK.....</b>	<b>10</b>
<b>ÚVOD.....</b>	<b>12</b>
<b>1 Hořečnaté suroviny .....</b>	<b>13</b>
1.1 Přehled hořečnatých surovin .....	13
1.2 Dolomit .....	14
1.2.1 Dolomit minerál .....	15
1.2.2 Vznik.....	16
1.2.3 Polymorfismus .....	17
1.2.4 Příměsi .....	17
1.2.5 Dolomit hornina.....	18
1.2.6 Vznik.....	19
1.2.7 Výskyt.....	21
1.2.8 Těžba.....	22
1.2.9 Použití .....	22
<b>2 Hořčík v zemědělství .....</b>	<b>23</b>
2.1 Půdní hořčík .....	23
2.2 Příjem rostlinami .....	23
2.3 Funkce hořčíku v rostlinách .....	24
2.3.1 Fotosyntéza .....	26
2.3.2 Energetický metabolismus .....	27
2.3.3 Membránový transport.....	28
2.3.4 Stabilizace nukleových kyselin.....	28
2.3.5 Distribuce fosforečnanů.....	28
2.4 Nedostatek a nadbytek Mg v rostlinách .....	28
2.5 Hořečnatá hnojiva .....	29
<b>3 Izolace hořčíku z dolomitu.....</b>	<b>34</b>
3.1 Hydrometalurgická zpracování uhličitanových surovin .....	34
3.2 Obecná reakce a její kinetika .....	34
3.3 Reakce pro jednotlivé uhličitanové minerály.....	35
3.3.1 Kalcit.....	35
3.3.2 Aragonit a whiterit .....	35
3.3.3 Magnezit .....	35
3.3.4 Dolomit .....	36

3.4	Vlivy působící na účinnost extrakce .....	39
3.4.1	Míchání .....	39
3.4.2	Koncentrace kyseliny .....	39
3.4.3	Teplota reakce .....	39
3.4.4	Poměr kapalné a pevné fáze .....	40
3.5	Používané kyseliny .....	40
3.6	Průmyslové uspořádání .....	40
3.7	Dolomit jako zdroj hořčíku .....	40
<b>4</b>	<b>Experimentální část .....</b>	<b>42</b>
4.1	Použité chemikálie a zařízení .....	42
4.1.1	Použité chemikálie .....	42
4.1.2	Použitá zařízení .....	42
4.2	Příprava vzorků dolomitu .....	42
4.3	Charakterizace vzorků dolomitu .....	43
4.3.1	Distribuce velikostí částic .....	43
4.3.2	Rentgenová difrakční analýza .....	43
4.3.3	Termogravimetrická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie .....	43
4.4	Stanovení hmotnostního úbytku dolomitu kalcinací .....	44
4.5	Rozpouštění dolomitu v minerální kyselině .....	44
<b>5</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>47</b>
5.1	Výsledky charakterizace dolomitu .....	47
5.1.1	Výsledky distribuce velikostí částic .....	47
5.1.2	Výsledky rentgenové difrakční analýzy .....	50
5.1.3	Výsledky termogravimetrické analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie .....	52
5.2	Výsledky stanovení hmotnostního úbytku dolomitu kalcinací .....	56
5.3	Výsledky rozpouštění dolomitu v minerální kyselině .....	56
5.3.1	Vliv velikosti částic dolomitu .....	56
5.3.2	Vliv teploty reakce .....	58
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>59</b>
<b>7</b>	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>61</b>

# SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obrázek 1:</b> a) magnezit (7), b) bischofit (8), c) karnalit (9), d) serpentín (10) .....	14
<b>Obrázek 2:</b> struktura krystalické mřížky ideálního krystalu dolomitu (11) .....	15
<b>Obrázek 3:</b> příklady dobře vyvinutých krystalů minerálního dolomitu (14, 15) .....	16
<b>Obrázek 4:</b> klasifikace dolomitických a vápencových hornin v závislosti na poměru minerálů dolomit a kalcit v hornině (11) .....	18
<b>Obrázek 5:</b> příklady různých kusů dolomitické horniny, a) kus uniformní dolomitické horniny z ostrova Saaremaa, Estonsko (20). b) křemenný štěrk v dolomitickém cementu (20), c) dolomitický agregát pro stavbu silnic (21), d) kus uniformní jemnozrnné dolomitické horniny (19) .....	20
<b>Obrázek 6:</b> textury zrn planárních a nonplanárních dolomitů (18) .....	20
<b>Obrázek 7:</b> mapa evidovaných ložisek a ostatních zdrojů dolomitu v České republice (4), červená – výhradní evidovaná ložiska, modrá – vytěžená ložiska a ostatní zdroje, 1 Bohdaneč, 2 Lánov, 3 Bystročice, 4 Čelechovice na Hané, 5 Hněvotín, 6 Horní Rokytnice, 7 Jesenný-Skalka, 8 Koberovy, 9 Kryštofovo Údolí, 10 Křížlice, 11 Machnín-Karlov pod Ještědem, 12 Podmokly .....	21
<b>Obrázek 8:</b> schéma využití hořčíku rostlinami (34) .....	26
<b>Obrázek 9:</b> obecné schéma molekuly chlorofylu, hořečnatý kationt je vázán ve středu porfyrinového cyklu (37) .....	27
<b>Obrázek 10:</b> reakční aparatura pro rozpouštění dolomitu; a) duplikátorová nádoba, b) termostat Julabo F25, c) teleskopický stojan, d) míchadlo Heidolph RZR 2041 .....	45
<b>Obrázek 11:</b> distribuce velikostí částic pro frakci dolomitu 1,6 až 1,125 mm .....	48
<b>Obrázek 12:</b> distribuce velikostí částic pro frakci dolomitu 1,125 až 0,8 mm .....	48
<b>Obrázek 13:</b> distribuce velikostí částic pro frakci dolomitu 0,8 až 0,63 mm .....	49
<b>Obrázek 14:</b> distribuce velikostí částic pro frakci dolomitu 0,63 až 0,4 mm .....	49
<b>Obrázek 15:</b> difraktogram fázového složení lánovského dolomitu (zelená – dolomit, oranžová – kalcit, modrá – oxid křemičitý) .....	51
<b>Obrázek 16:</b> výsledky TGA – závislost změny hmotnosti vzorku na teplotě a celková hmotnost vzorku za dané teploty .....	53
<b>Obrázek 17:</b> výsledky DSC – závislost tepelného toku na teplotě .....	55

## SEZNAM TABULEK

<b>Tabulka 1:</b> přehled současných a potenciálních zdrojů hořčnatých hnojiv a údaje o jejich složení a rozpustnosti (30) .....	33
<b>Tabulka 2:</b> získané hodnoty $D_v$ ( $D_v(10)$ – 10 % částic má menší velikost, $D_v(50)$ – medián, $D_v(90)$ – 90 % částic má menší velikost) .....	47
<b>Tabulka 3:</b> přibližné zastoupení nejpočetnějších složek ve vzorku používaného dolomitu ...	50
<b>Tabulka 4:</b> úbytek hmotnosti dolomitu kalcinací .....	56
<b>Tabulka 5:</b> úbytek hmotnosti dolomitu pro jednotlivé frakce .....	57
<b>Tabulka 6:</b> úbytek hmotnosti dolomitu pro frakci 0,63 mm až 0,4 mm.....	57
<b>Tabulka 7:</b> úbytek hmotnosti dolomitu pro frakci 0,63 mm až 0,4 mm za různých teplot (* značí průměrný hm. úbytek za teploty 20 °C z předchozích měření) .....	58

## ÚVOD

Hořčík je osmý nejčastěji se vyskytující prvek na Zemi. V zemské kůře je jeho zastoupení přibližně 1,87 hm.% (1). U rostlin tvoří hořčík významnou součást jejich metabolismu, důležitá je jeho přítomnost v chlorofylu (2). Význam hořčíku tedy nabízí širokou škálu možností jeho využití. Od produkce odlehčených hořečnatých slitin v metalurgickém průmyslu, užití ve stavebnictví, až po výrobu hořečnatých hnojiv v zemědělství.

Dolomit je jedním z nejdůležitějších zdrojů hořčíku, v České republice se navíc jedná o jediný dostupný zdroj hořčíku (3), jehož současné vytěžitelné zásoby v ČR jsou odhadovány na 9 526 kt (4). Extrakce hořčíku, respektive hořečnatého kationtu, z dolomitu je tedy klíčovým krokem pro další využití tohoto prvku.

V experimentální části této práce proto byly zkoumány možnosti převedení hořečnatého kationtu dolomitu do roztoku pomocí minerální kyseliny. V rámci optimalizace tohoto procesu na laboratorní úrovni byl prozkoumán vliv velikosti částic a vliv teploty na množství dolomitu, který přešel do roztoku.

# 1 HOŘEČNATÉ SUROVINY

## 1.1 Přehled hořečnatých surovin

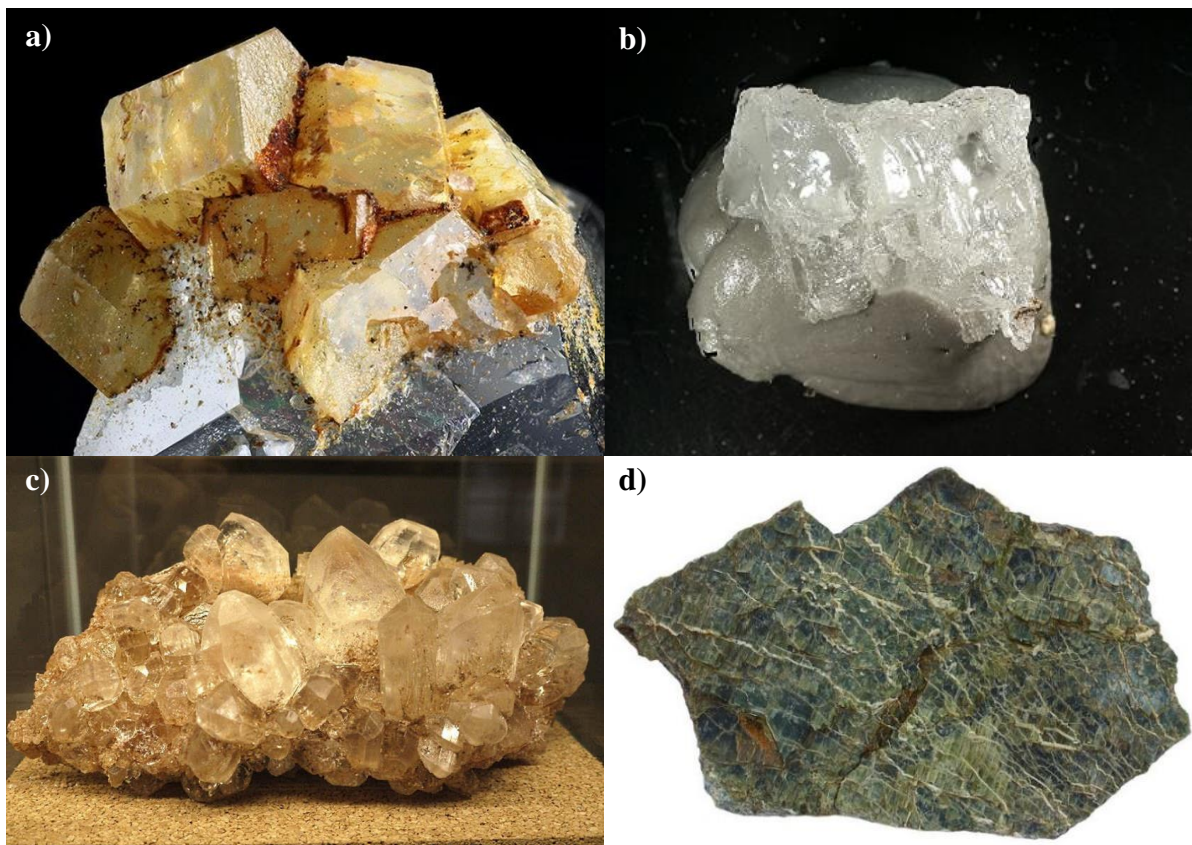
Hořčík se v přírodě nevyskytuje jako ryzí, nýbrž vždy ve svém oxidovaném stavu jako hořečnatý kationt ve sloučeninách s dalšími prvky (2, 5). Těchto sloučenin se v přírodě ve formě hornin nebo minerálů vyskytuje přes 60 druhů (6). Pro průmyslové využití se ale nejčastěji používá jen šest z nich. Jsou to dolomit, magnezit, bischofit, karnalit, serpentiny a mořská voda (5).

Magnezit (obr. 1a) je chemickým složením převážně uhličitan hořečnatý s výskytem nízkých koncentrací příměsí, jako jsou vápník, železo, mangan apod. Existují čtyři základní druhy magnezitu podle původu jejich vzniku. Jsou to magnezit sedimentárního původu, magnezit vzniklý modifikací serpentínů, magnezit jako žilní výplň a magnezit vzniklý náhradou vápenatých kationtů hořečnatými kationty ve vápenci a dolomitu. Koncentrace hořčíku v magnezitu je přibližně 28,8 hm.%. Naleziště magnezitu se nachází v USA, Brazílii, Rakousku, Číně, Korei, Rusku, Indii, Austrálii, Turecku a Slovensku (5, 6).

Bischofit (obr. 1b) je chemickým složením převážně hexahydrát chloridu hořečnatého. Jedná se o bezbarvý minerál, který se získává krystalizací z roztoku solí jako vedlejší produkt během těžby a zpracovávání potaše. Koncentrace hořčíku v bischofitu je přibližně 11,96 hm.% (5, 6).

Karnalit (obr. 1c) je chemickým složením převážně hexahydrát chloridu draselno-hořečnatého. Vyskytuje se jako minerál. Vzniká také během postupného vypařování slané vody z nádrží, jezer a moří. Koncentrace hořčíku v karnalitu je přibližně 8,75 hm.%. Naleziště karnalitu jsou v Mexiku, USA, Německu, Rusku, Číně, Iránu a Izraeli (5, 6).

Serpentiny jsou skupinou křemičitanových minerálů různých struktur ale podobného chemického složení. Jedná se převážně o směsi křemičitanů s hydroxidem hořečnatým. Nejznámější chrysotil je chemickým složením převážně tetrahydroxidkřemičitan hořečnatý. Koncentrace hořčíku v serpentinech (obr. 1d) je přibližně 26,33 hm.%. Serpentiny se vyskytují v Rusku, Kanadě a Itálii (5).



**Obrázek 1:** a) magnezit (7), b) bischofit (8), c) karnalit (9), d) serpentin (10)

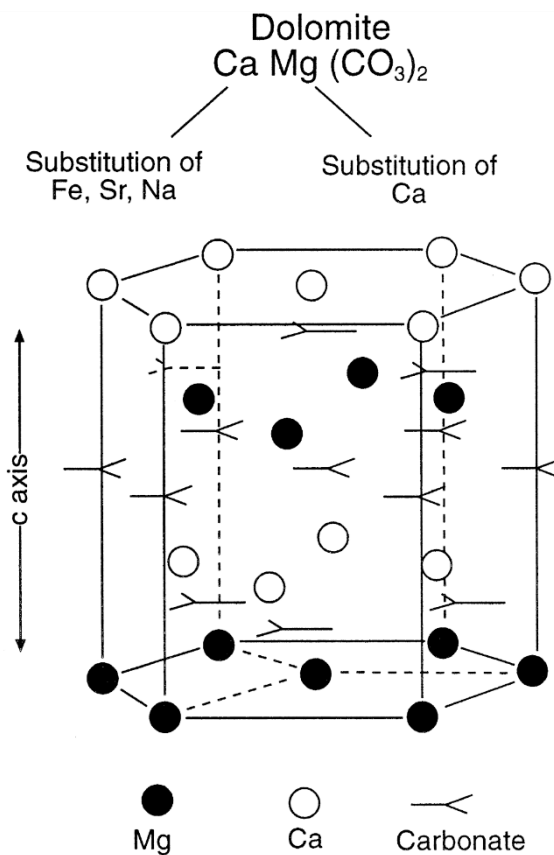
V mořské vodě jsou hořečnaté kationty třetí nejčastěji se vyskytující ionty. Jejich koncentrace činí přibližně 0,129 hm.%, přičemž se jedná o průměrnou hodnotu, neboť složení mořské vody je proměnlivé. Vzhledem k nízké rozpustnosti hydroxidu hořečnatého a uhličitanu hořečnatého, se hořčík ukládá ve formě hornin na mořském dně. Díky nízké rozpustnosti těchto sloučenin ve vodě, se hořčík extrahuje ve formě svých solí přidáním srážedel (5).

## 1.2 Dolomit

Dolomit je označení jak pro minerál dolomit, tak pro horninu dolomit, respektive skupinu minerálů a hornin (11). Poprvé byl identifikován a zkoumán v jihotyrolských Alpách italským geologem jménem Giovanni Arduino v 18. století. Název „dolomit“ byl zaveden pro minerál i horninu na konci 18. století podle francouzského geologa jménem Déodat de Dolomieu. Dle něj se rovněž část jihotyrolských Alp, kde byl poprvé dolomit identifikován, nazývá Dolomity (12).

### 1.2.1 Dolomit minerál

Minerál dolomit odpovídá chemickým složením uhličitanu hořečnatého-vápenatému. Ideální dolomit odpovídá stechiometricky vzorci  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  a vápník i hořčík jsou v něm zastoupeny ve stejném poměru. Krystalickou mřížku ideálního krystalu dolomitu tvoří pravidelně se střídající vrstvy hořečnatých a vápenatých kationtů, mezi kterými se vždy nachází vrstva uhličitanových aniontů (11). Krystalická mřížka ideálního krystalu dolomitu se nachází na obrázku (obr. 2) a příklady dobře vyvinutých krystalů na následujícím obrázku (obr. 3). Dolomit tvoří krystaly v trigonální a hexagonální soustavě (13).



**Obrázek 2:** struktura krystalické mřížky ideálního krystalu dolomitu (11)





**Obrázek 3:** příklady dobře vyvinutých krystalů minerálního dolomitu (14, 15)

Ve skutečnosti zastoupení kationtů  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  nebývá konstantní a neodpovídá stechiometrii. To dává vzniknout množstvím variací dolomitu. Proto tedy termín „dolomit“ označuje spíše skupinu minerálů než jeden konkrétní. Složení dolomitu běžně neodpovídá vzorci  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  pro ideální minerální dolomit, ale dá se vyjádřit obecným vzorcem  $\text{Ca}_{(1+x)}\text{Mg}_{(1-x)}(\text{CO}_3)_2$ . Až 9 mol. % (molární procenta) hořčíku v dolomitu může být nahrazeno vápníkem a jedná se pak o vápenatý dolomit. V opačném případě může být nahrazeno až 4 mol. % vápníku v dolomitu hořčíkem a jedná se pak o hořečnatý dolomit (11, 16).

### 1.2.2 Vznik

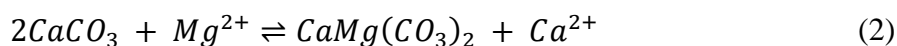
Podle způsobu vzniku existují dva hlavní typy dolomitu: primární, který vznikl homogenní nukleací, a sekundární, který vznikl heterogenní nukleací. Samotná nukleace se řídí Ostwaldovým krokovým pravidlem, které tvrdí, že v přesyceném roztoku dochází ke kontinuálnímu vzniku zárodků krystalů. Aby ale krystal rostl dále, musí zárodek dosáhnout kritické velikosti. Zárodky, které kritické velikosti nedosáhnou, se rozpouští zpět do roztoku (11, 17, 18).

Primární dolomity vznikají vyloučením částic dolomitu z vody, nejčastěji mořské, která obsahuje rozpuštěné hořečnaté a vápenaté kationty. Případně se ještě mohou vyloučit ve vápencových usazeninách. Vyloučení dolomitu z vody se dá popsat následující rovnicí:



Jedná se tedy o homogenní nukleaci, neboť srážkami jednotlivých iontů v roztoku dochází ke vzniku zárodků kritické velikosti, kterým je umožněno dále růst (11, 17, 18).

Sekundární dolomity tvoří většinu dnes existujících dolomitů. Jedná se o proces tak zvané dolomitizace, kdy je část vápenatých kationtů vápence nahrazena kationty hořečnatými. Tento proces popisuje následující rovnice:



Protože k růstu zárodků dolomitu dochází na cizorodé částici (krystalu  $CaCO_3$ ), jedná se heterogenní nukleaci. Sekundární dolomity převládají, díky nízké povrchové energii cizorodé částice, na které bude krystal dolomitu růst. To má za následek snížení potřebné hodnoty kritické velikosti zárodků a růst je tedy snazší (11, 17, 18).

### 1.2.3 Polymorfismus

Jak již bylo zmíněno, dolomit je označení pro skupinu minerálů podobného, ne však stejného, chemického složení, které se liší uspořádáním jednotlivých iontů v mřížce (11).

Různé chemické složení dolomitu se projevuje na uspořádání krystalické mřížky. S rostoucím nepoměrem mezi hořečnatými a vápenatými kationty oproti stechiometrii a se zvyšující se přítomností příměsí, se zvyšuje neuspořádanost krystalické mřížky. S rostoucí neuspořádaností roste i rozdíl Gibbsovy volné energie oproti ideálnímu stechiometrickému složení. Neuspořádané dolomity jsou metastabilní, mají vysokou Gibbsovu volnou energii. Dodáním malého množství energie jsou schopny přejít do uspořádanějšího stavu a jejich Gibbsova volná energie klesne (11).

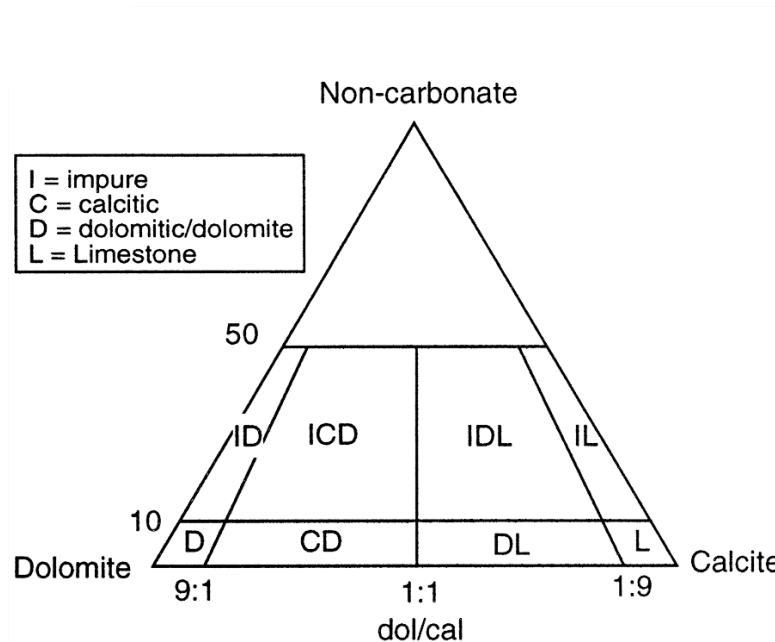
Následkem polymorfismu dolomitů se tedy liší jejich vlastnosti. Více neuspořádané metastabilní dolomity jsou lépe rozpustné ve vodě (11).

### 1.2.4 Příměsi

Přírodní dolomity mohou obsahovat příměsi, které nahrazují vápník nebo hořčík v krystalické mřížce dolomitu. Příměsemi bývají dvojmocné kationty kovů jako například manganaté, nikelnaté, kobaltnaté, zinečnaté, kademnaté a železnaté kationty. Distribuce příměsí napříč mřížkou je závislá na vnějších faktorech přítomných během vzniku minerálního dolomitu. Těmito faktory jsou teplota, pH a složení roztoku, ze kterého byl dolomit vysrážen nebo který zapříčinil dolomitizaci vápence. Vápenaté dolomity jsou obecně reaktivnější a méně stabilní a jsou náchylnější pro přítomnost příměsí a nečistot. Vápník v dolomitu bývá nahrazován jinými prvky častěji než hořčík (19).

### 1.2.5 Dolomit hornina

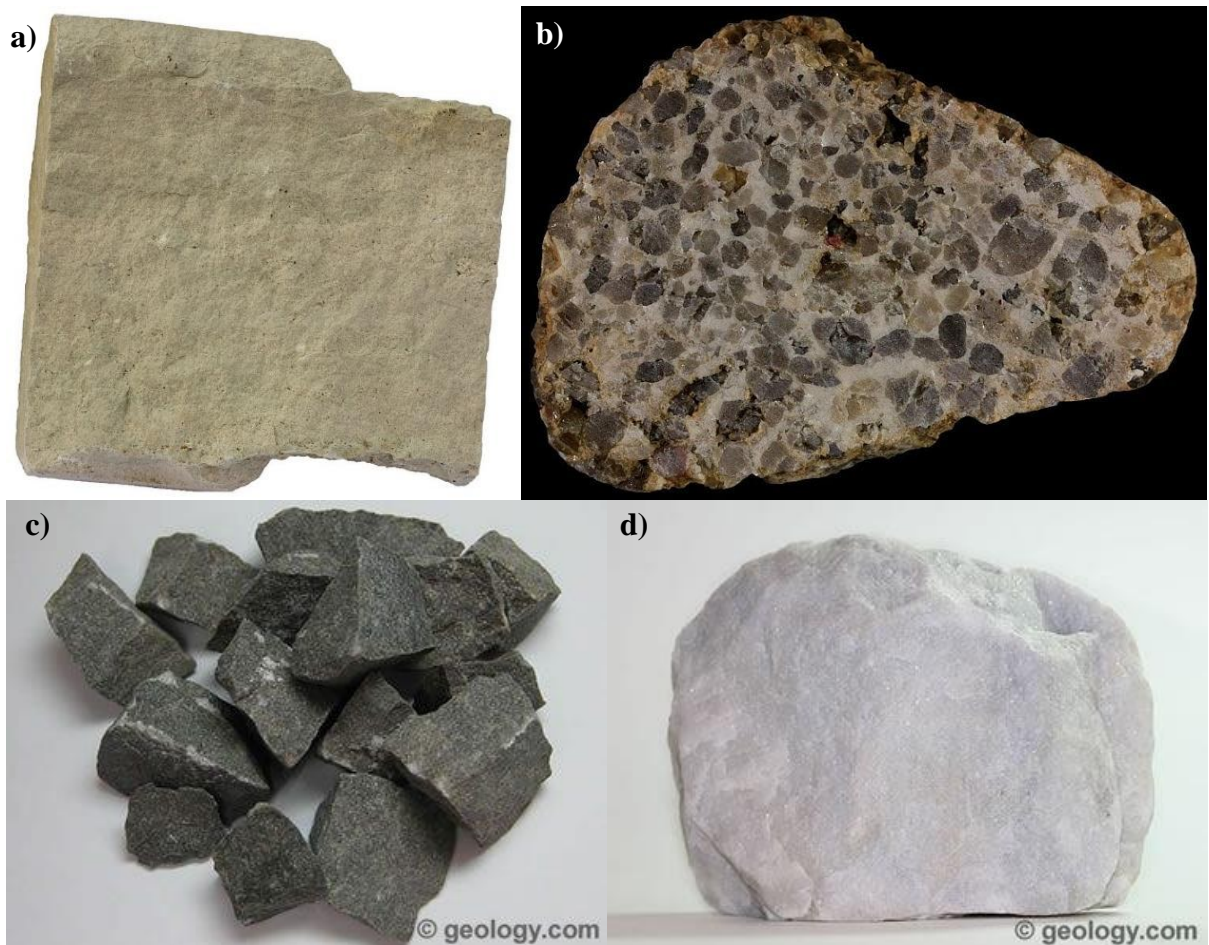
Dolomit je sedimentární hornina, která se skládá z dolomitu minerálu. Dále bývá přítomen minerál kalcit nebo aragonit (polymorfy uhličitanu vápenatého), přičemž může být ve formě nečistot přítomna i další neuhličitanová složka. Za dolomit se považuje hornina, která obsahuje alespoň 50 % dolomitu oproti ostatním složkám. Následující obrázek (obr. 4) popisuje klasifikaci dolomitických a vápencových hornin v závislosti na procentuálním zastoupení jednotlivých stavebních složek (11).



**Obrázek 4:** klasifikace dolomitických a vápencových hornin v závislosti na poměru minerálů dolomit a kalcit v hornině (11)

Dolomit je poměrně běžně se vyskytující hornina snadno zaměnitelná za vápenec. Na rozdíl od vápence však reaguje poměrně pomalu s kyselinou chlorovodíkovou za pokojové teploty. Těto reakce se používá k rozlišení dolomitu od vápence v terénu. Dolomit, na rozdíl od vápence, také obsahuje mnohem méně fosílií, protože bývají během procesu dolomitizace zničeny (13, 20).

Vzhledem může být dolomit poměrně uniformní, barva bývá od bílé přes šedou a béžovou až po hnědou. Případně může dolomit obsahovat různé příměsi, jako například křemen, pyrit nebo evapority (20). Příklady různých kusů dolomitu se nachází na následujícím obrázku (obr. 5).



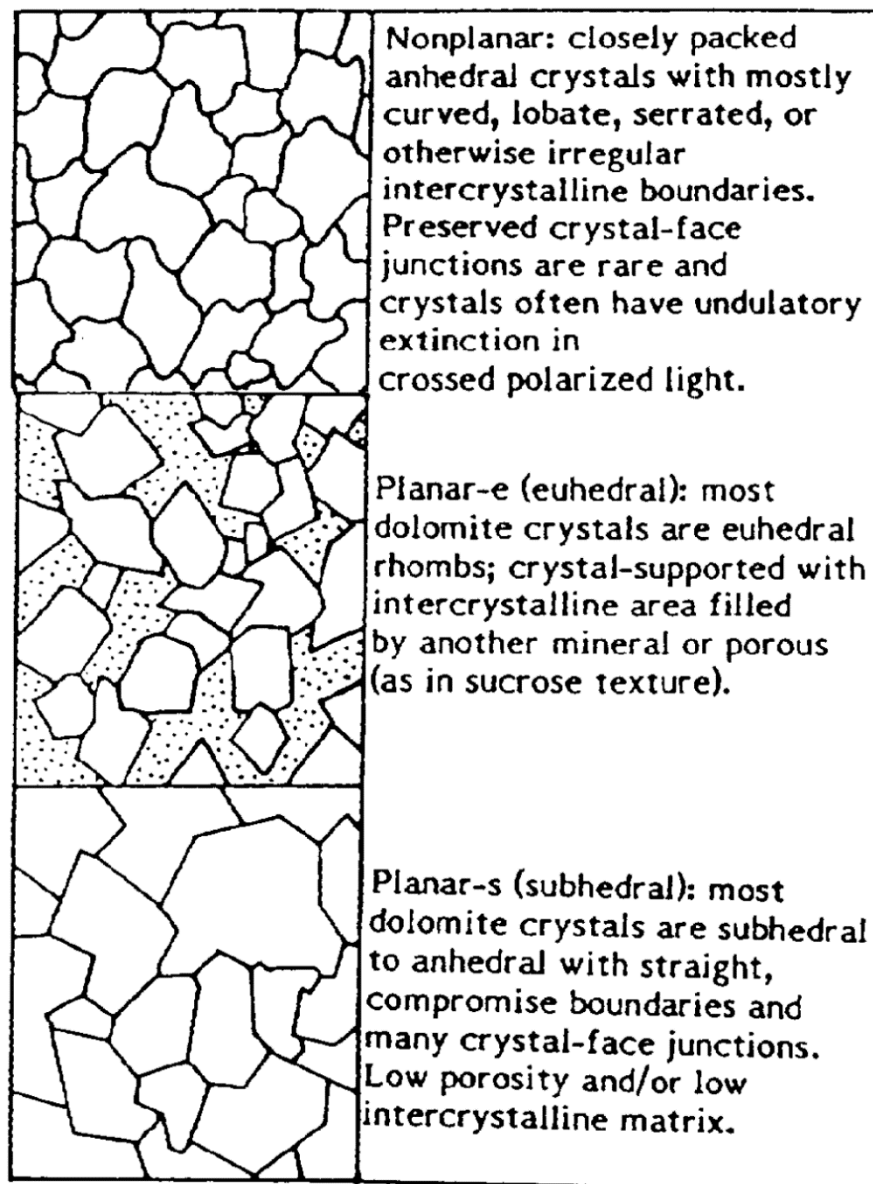
**Obrázek 5:** příklady různých kusů dolomitické horniny, a) kus uniformní dolomitické horniny z ostrova Saaremaa, Estonsko (20). b) křemenný štěrk v dolomitickém cementu (20), c) dolomitický agregát pro stavbu silnic (21), d) kus uniformní jemnozrné dolomitické hor

### 1.2.6 Vznik

Podle způsobu vzniku dělíme dolomit (horninu) na dvě hlavní kategorie – planární a nonplanární (11, 18).

Planární dolomity se vyznačují pravidelnými plochami, které tvoří hranice jednotlivých zrn dolomitu (minerálu) v hornině. Vznikají za zvýšené teploty, ne však přesahující hodnotu 50 °C. Pro vznik planárních dolomitů je nutná vhodná vzájemná orientace zrn během růstu a to tak, aby si navzájem čelily svými plochami. Jsou-li jednotlivá zrna těsně skládána u sebe s minimem pórů a prostoru mezi nimi, jedná se o subhedrální dolomit (obr. 6). Nachází-li se mezi jednotlivými zrny póry, které jsou vyplněny jinými minerály, jedná se o euhedrální dolomit (obr. 6) (11).

Nonplanární dolomity (obr. 6) se vyznačují nepravidelnými plochami, které tvoří hranice jednotlivých zrn dolomitu (minerálu) v hornině. Vznikají za teploty nad 50 °C. Během vzniku nonplanárních dolomitů jsou jednotlivá zrna orientována tak, že si vzájemně nečelí svými plochami (11).



**Obrázek 6:** textury zrn planárních a nonplanárních dolomitů (18)

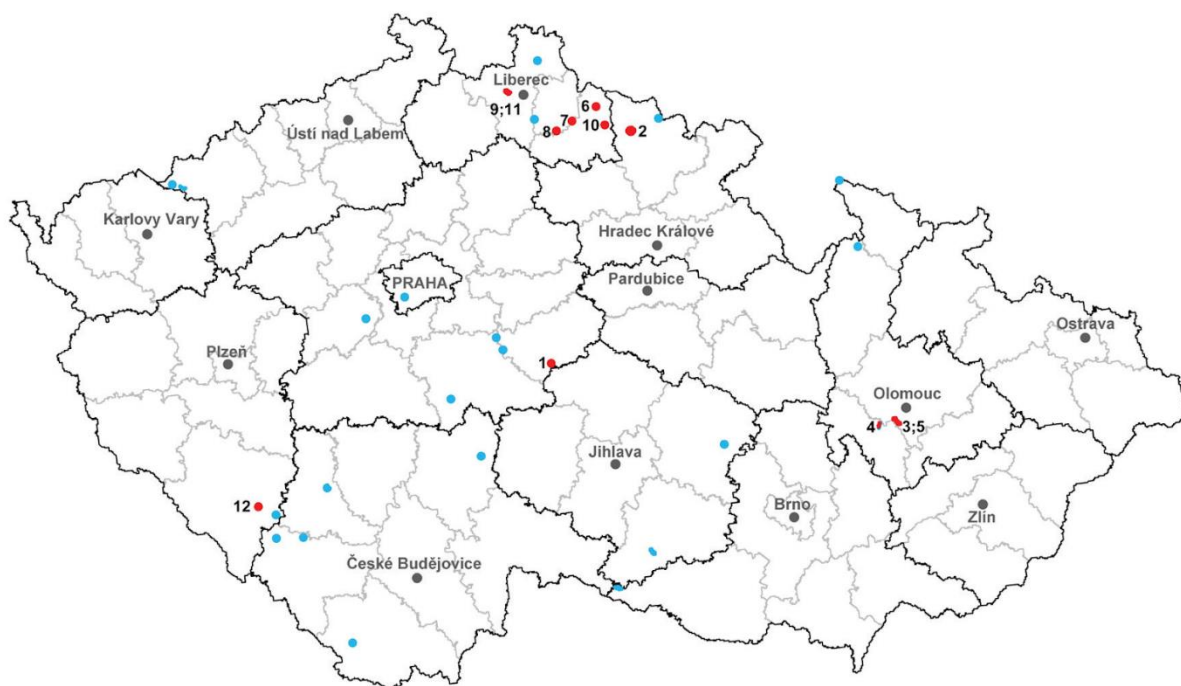
Prostor mezi zrny v hornině může zůstat nezaplňený, jedná se tedy o porézní dolomit. Nebo může prostor mezi zrny vyplňovat jiný materiál. Tímto materiálem mohou být různé minerály, jako například kalcit, aragonit, halit, anhydrid, případně i jiné. Výplň může být i minerální

dolomit, který v primární formě slouží jako pojivo pro částice dolomitu sekundárního původu (17).

### 1.2.7 Výskyt

Významná světová naleziště dolomitu se nacházejí především v následujících státech: Itálie, Španělsko, Rakousko, Švýcarsko, Německo, Francie, Srbsko, Rusko, Spojené království, Irsko, Brazílie, Bolívie, Peru, Mexiko, USA, Čína (22, 23).

Naleziště dolomitu v České republice se nacházejí na celém jejím území, jak ostatně udává následující mapa (obr. 7). Větší počet nalezišť připadá na historické území Čech. Lokalitou s největším výskytem dolomitu je Podkrkonoší. K roku 2020 probíhala těžba dolomitu na našem území v katastru obcí Bohdaneč a Lánov. Průměrné roční vytěžené množství dolomitu činilo v letech 2015 až 2019 asi 449 kt (kilotun). Celkové zásoby dolomitu na území České republiky jsou odhadovány na 524 142 kt k roku 2019, z toho je 9 526 kt vytěžitelných (4).



**Obrázek 7:** mapa evidovaných ložisek a ostatních zdrojů dolomitu v České republice (4), červená – výhradní evidovaná ložiska, modrá – vytěžená ložiska a ostatní zdroje, 1 Bohdaneč, 2 Lánov, 3 Bystročice, 4 Čelechovice na Hané, 5 Hněvotín, 6 Horní Rokytnice, 7 Jesenný-Skalka, 8 Koberovy, 9 Kryštofovo Údolí, 10 Křížlice, 11 Machnín-Karlov pod Ještědem, 12 Podmokly

### **1.2.8 Těžba**

Těžba dolomitu probíhá nejčastěji v povrchových lomech podobně jako těžba vápence nebo ostatních nerudných hornin. Hornina se odděluje od stěn lomu jejich mechanickým rozrušením, které probíhá prostřednictvím exploze nebo použitím těžební techniky, která horninu odvrťává nebo odřezává. Následuje drcení a mletí horniny, její třídění, promývání vodou nebo jiné úpravy, například chemické (24).

### **1.2.9 Použití**

Minerální dolomit v praxi nachází jen minimální použití. Oproti tomu dolomit ve formě horniny nalézá různorodé využití a aplikaci v různých oblastech (21).

Nejčastější použití dolomitu je ve stavebním průmyslu. Je využíván na podloží silnic, pro stavbu železničních náspů, jako agregát pro beton a asfalt, pro ochranu břehů vodních ploch před erozí, jako výplň jam, děr a bývalých důlních prostor, kalcinovaný na přípravu cementu, řezaný do kvádrů různorodé velikosti jako stavební a dekorační materiál (21, 25).

Reakce dolomitu s kyselinami jej předurčuje k použití v chemickém průmyslu jako neutralizační prostředek. Dále je této vlastnosti používáno při revitalizaci vodních toků a při úpravě pH půdy. Díky této vlastnosti nachází dolomit použití jako antacidum pro neutralizaci žaludečních kyselin (21, 26, 27).

Další možná uplatnění dolomitu jsou například v zemědělství jako zdroj hořčíku pro rostliny (více v kapitole 3) a pro dobytek. V metalurgických výrobcích může sloužit jako tavidlo, struskotvorný materiál nebo přímo jako zdroj hořčíku. Při výrobě skla, keramiky a cihel slouží jako přísada. Z dolomitu se kalcinací vyrábí oxid hořečnatý, který slouží jako surovina pro výrobu žáruvzdorných materiálů (13, 21, 28).

Z geologického hlediska je dolomit hornina, ve které se mohou vyskytovat různé rudné suroviny, například rudy olova, zinku a mědi, a nerudné suroviny, hlavně zdroje uhlovodíků, tedy ropa a zemní plyn, které se nachází v porézních dolomitech (3, 11, 21).

## 2 HOŘČÍK V ZEMĚDĚLSTVÍ

### 2.1 Půdní hořčík

V půdě se hořčík vyskytuje v různých koncentracích v závislosti na druhu a původu půdy. Koncentrace sahají od 0,5 g Mg/kg (gramů hořčíku na kilogram) půdy pro půdy písčité, až po 5 g Mg/kg půdy pro půdy jílovité. V litosféře je však koncentrace hořčíku až 21 g/kg, což znamená snadné podléhání hořečnatých minerálů půdnímu zvětrávání. Koncentrace hořčíku v jílovitých půdách je vyšší, díky hořečnatým minerálům, které lépe odolávají půdní erozi. Mezi tyto minerály patří například biotit, serpentiny, olivín a dolomit (6, 30).

Hořčík se v půdě nachází ve třech formách, které jsou navzájem v rovnováze. Jedná se o nepřístupný hořčík, kterého je většina a je tvořen převážně hořčíkem vázaným v minerálech. Další dvě formy se v půdě nachází v menšinovém zastoupení, představují ale hlavní zdroj hořčíku pro rostliny. Jsou to přístupný hořčík a ve vodě rozpustný hořčík. Sloučeniny s organickými komplexy tvoří hořčík v půdě minimálně (6).

Přítomnost hořčíku v půdě a jeho množství ovlivňuje řada faktorů. V kyselých půdách, které tvoří asi 70 % veškeré obdělávatelné půdy ve světě, bývá koncentrace hořčíku nižší. Obsah hořčíku také snižuje přítomnost kompetitivních iontů v půdě, jako jsou  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$  a  $Al^{3+}$ . Svůj podíl na snižování obsahu hořčíku v půdě mají také meteorologické vlivy. Vysoké teploty, sucha, vysoké srážky, hlavně v tropických oblastech, vedou k vyplavování hořčíku z půdy. Dalším faktorem je také dlouhodobé nerovnoměrné používání hnojiv obsahující dusík, fosfor, draslík. Koncentrace hořčíku v půdě se také snižuje sklizní úrody, která do sebe vstřebala určité množství půdního hořčíku. Část přístupného hořčíku může být v půdě fixována a tento hořčík se tak stává nepřístupným, což znemožňuje jeho příjem rostlinami (30, 31).

### 2.2 Příjem rostlinami

Příjem hořčíku rostlinou probíhá skrze její kořeny. Hořčík proniká do kořene rozpuštěný ve vodě ve formě hořečnatých kationtů. Faktory pro příjem  $Mg^{2+}$  rostlinou jsou tedy hlavně tok půdního roztoku a pak také velikost kořenového systému, přičemž ta má na příjem  $Mg^{2+}$  menší vliv než tok půdního roztoku (30, 32).

Propustnost kořene pro vodu je závislá na jeho stáří. Mladé části kořene sestávají z rostoucích buněk, které jsou pro vodu dobře propustné a umožňují přenos iontů. Stárnutím však dochází ke změně struktury kořene. Vlivem proměny struktury endotermu (vrstva buněk obklopujících cévní svazek kořene), který obklopuje cévní svazek kořene, vzniká biologická bariéra, která



významně znesnadňuje transport hořčíku do nadzemních částí rostliny. Příjem hořčíku kořeny tedy musí být až třikrát vyšší, než je normální biologická potřeba rostliny (30).

Získávání hořčíku z okolní půdy a jeho transport rostlinou řídí převážně dva procesy: hmotnostní tok a difúze. Hmotnostní tok je založen na pasivním pohybu  $Mg^{2+}$  napříč transpiračním systémem rostliny. Difúze je založena na pohybu  $Mg^{2+}$  z oblastí o vyšší koncentraci do oblastí s nižší koncentrací. Množství přijatého  $Mg^{2+}$  tedy závisí na jeho koncentraci v okolní půdě a na schopnostech půdy koncentraci  $Mg^{2+}$  obnovovat. Ze strany rostliny se tedy jedná o zcela pasivní příjem  $Mg^{2+}$  (32, 33).

Dalším faktorem ovlivňujícím příjem hořčíku rostlinou je přítomnost jiných iontů v půdě. Kompetitivnost mezi hořečnatými kationty a ostatními ionty má za následek snížený příjem hořčíku rostlinou. Na příjmu hořčíku se negativně podílejí dvojmocné kationty, jako je například  $Ca^{2+}$ , který bývá přítomen v půdách o vysokém pH, a  $Mn^{2+}$ . Negativní vliv mají také jednomocné kationty  $K^+$ ,  $NH_4^+$  a  $H^+$ , které jsou v antagonistickém vztahu k  $Mg^{2+}$ .  $K^+$  je rostlinou přijímán nejlépe, díky jak pasivnímu transportu, tak i aktivnímu, což se negativně projevuje na příjmu ostatních kationtů, hlavně hořečnatého. Dále příjem  $Mg^{2+}$  ovlivňuje  $Al^{3+}$ , které se nachází v kyselých půdách. Příznivý je pro příjem  $Mg^{2+}$  rostlinou aniont dusičnanový (4, 30, 32). Geneticky je množství hořčíku v rostlinách ovlivněno také, více hořčíku obecně obsahují dvouděložné rostliny oproti jednoděložným (32).

Transport  $Mg^{2+}$  napříč rostlinou probíhá ve formě chelátů a je třikrát rychlejší než transport  $Ca^{2+}$ , na kterém v některých případech bývá závislý (32).

### **2.3 Funkce hořčíku v rostlinách**

Hořčík se v rostlinách vyskytuje v koncentraci sahající od 0,1 hm.% až do 2 hm.%. Hořečnaté kationty jsou rozptýleny v rostlinném pletivu a vážou se na ostatní přítomné ionty anorganického i organického původu. Samotné rozložení hořečnatých kationtů napříč rostlinou není rovnoměrné. V buňkách listů se hořčík nalézá v mitochondriích, vakuolách a chloroplastech, kde tvoří důležitou součást chlorofylu. Zbytek připadá na cytosol (vnitrobuněčná tekutina) kde část hořčíku připadá na ATP (adenosin trifosfát) a zbytek je volně rozprostřen v cytosolu (6, 30).

Hořčík se podílí a zastává důležité funkce ve (30, 34):

- fotosyntéze
- energetickém metabolismu

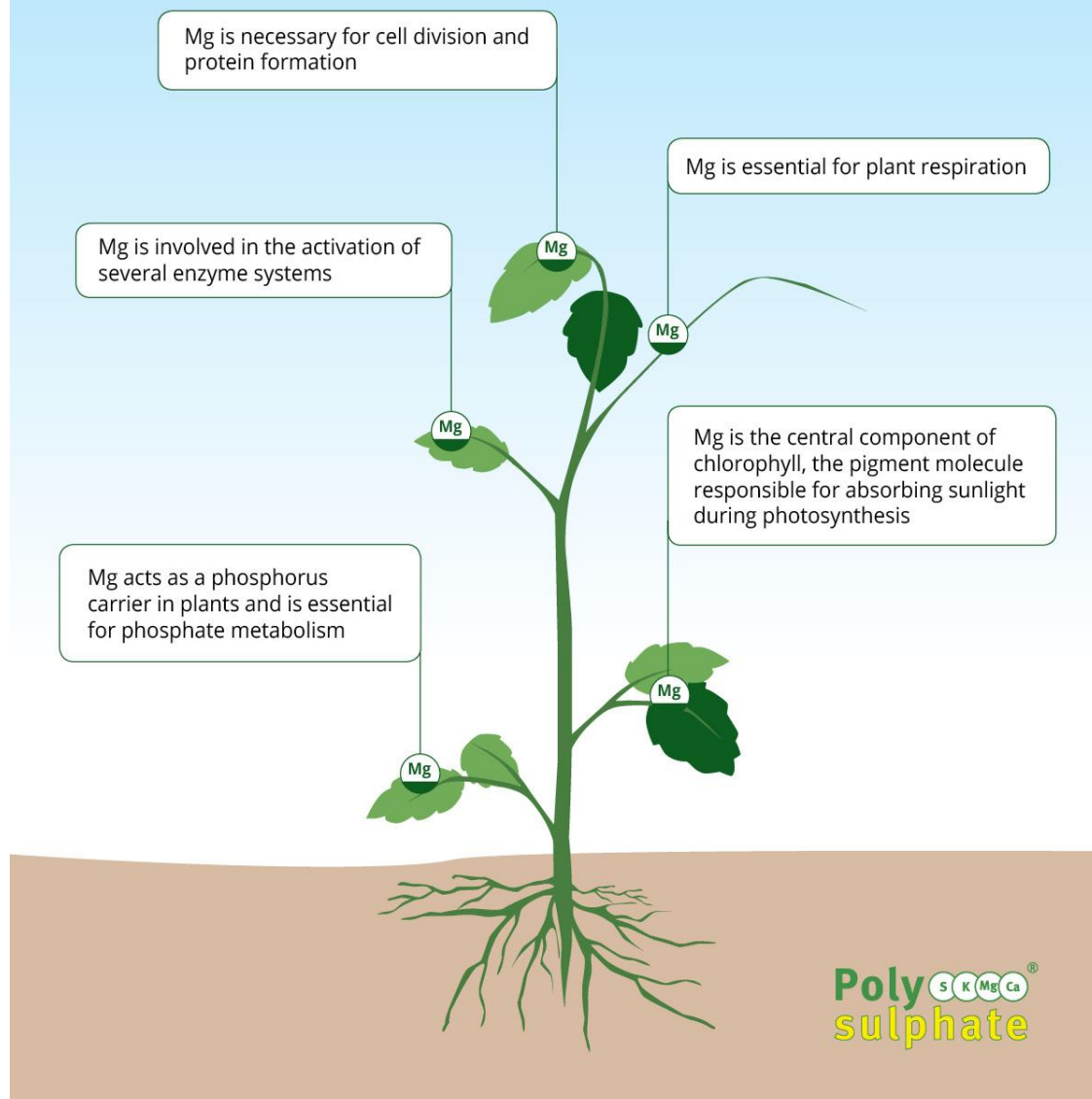
- membránovém transportu
- distribuci polysacharidů
- stabilizaci nukleových kyselin
- distribuci fosforečnanů

Obecné shrnutí jednotlivých funkcí  $Mg^{2+}$  je znázorněno na následujícím obrázku (obr. 8).



# MAGNESIUM

The role of magnesium in crop production

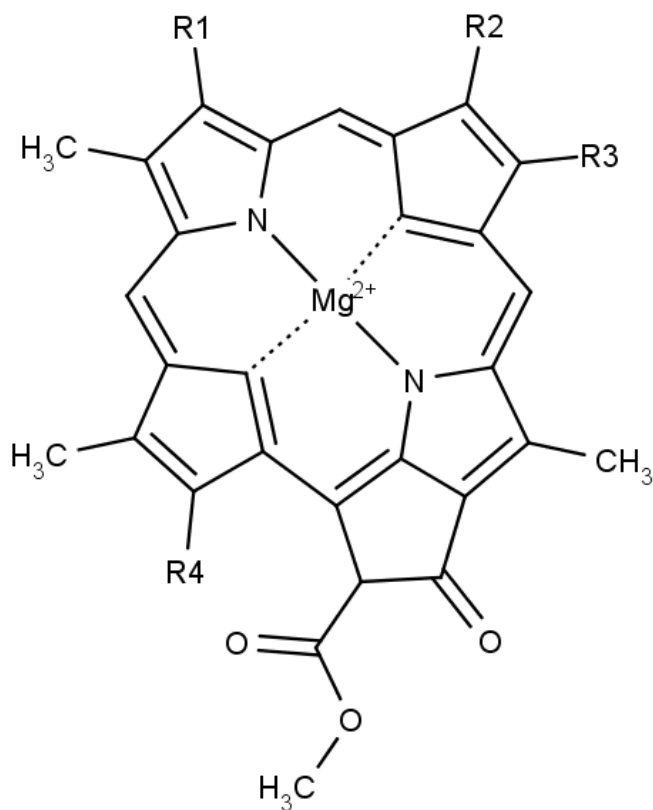


**Obrázek 8:** schéma využití hořčíku rostlinami (34)

## 2.3.1 Fotosyntéza

Chloroplasty vyšších rostlin obsahují na thylakoidové membráně dva multiproteinové fotosyntetické komplexy nazývané fotosystém I a fotosystém II. Oba fotosystémy v sobě

obsahují molekuly chlorofylu, které jsou schopny zachytit světlo. Hořečnatý kationt je vázán v porfyrinovém cyklu molekuly chlorofylu (obr. 9). Hořčík je důležitý pro integritu chlorofylu. Vložení hořečnatého kationtu do cyklu katalyzuje enzym  $Mg^{2+}$ -chelatáza (35, 36). Na chlorofyl připadá až 20 % hořčíku v rostlině (4).



**Obrázek 9:** obecné schéma molekuly chlorofylu, hořečnatý kationt je vázán ve středu porfyrinového cyklu (37)

Hořečnatý kationt se významně účastní obou fází fotosyntézy, zvané jako světelná fáze a temnostní fáze fotosyntézy.  $Mg^{2+}$  má výrazný vliv na účinnost absorpce světla, na rozptýlení enzymu RuBisCo, který katalyzuje fixaci  $CO_2$ , a tedy i na asimilaci uhlíku do rostliny (35, 36).

### 2.3.2 Energetický metabolismus

Hořčík působí jako kofaktor (neaminokyselinová struktura, která je součástí bílkovin) enzymatické aktivity ATP.  $Mg^{2+}$  se naváže na dvě dusíkaté báze adeninu a na dvě fosfátové skupiny v ATP za vzniku Mg-ATP. Mg-ATP umožňuje navázání ATP na aktivní centra enzymů, jenž s ATP pracují (33).

Například se jedná o enzymy ATPázy, které zajišťují transporty látek skrz membrány, mezi nimi také transport  $Mg^{2+}$ . Zachování transportu látek skrze membrány vyžaduje dostatečné množství  $Mg^{2+}$  v rostlinných buňkách. Ve vnitrobuněčné tekutině váže ATP až 50 % zde přítomného  $Mg^{2+}$ , v buňkách kořene je to až 90 % (33, 38).

Syntéza ATP je rovněž vysoce závislá na  $Mg^{2+}$ , kdy  $Mg^{2+}$  hraje významnou roli ve vytvoření tranzitního stavu během reakce. Vysoká koncentrace  $Mg^{2+}$  se nachází v mitochondriích a chloroplastech rostlin, kde syntéza ATP probíhá za pomoci enzymu ATPsyntázy. Množství  $Mg^{2+}$ , které se nalézá v mitochondriích a chloroplastech je mnohonásobně vyšší, než množství  $Mg^{2+}$  ve vnitrobuněčné tekutině rostlinných buněk (33).

### **2.3.3 Membránový transport**

$Mg^{2+}$  ovlivňuje tok iontů v buňce mezi vnitrobuněčným prostředím a buněčnými organelami, přičemž tuto funkci  $Mg^{2+}$  zastává i u buněk živočišných. Efekty na membránový tok bývají následující: blokování toku kationtů skrz membránové kanály, interference s kationty v membránových kanálech, ovlivňování činnosti protonových pump vakuol (V-ATPáza a V-PP<sub>i</sub>áza), jejichž aktivita je na  $Mg^{2+}$  závislá (35).

### **2.3.4 Stabilizace nukleových kyselin**

Hořečnaté kationty jsou nutné ke stabilizaci struktur a konformací nukleových kyselin. Vysoké koncentrace  $Mg^{2+}$  jsou vyžadovány k navázání vlákna tRNA (transferová RNA) na ribozom. Po navázání tRNA na ribozom dochází k syntéze polypeptidů, tedy nedostatečné množství  $Mg^{2+}$  bude mít vliv na syntézu proteinů a ovlivní tak růst a vývoj rostliny (6). U vlastních ribozomů zajišťuje  $Mg^{2+}$  jejich vznik a udržuje jejich aktivitu.  $Mg^{2+}$  spojuje jednotlivá vlákna rRNA (ribosomální RNA) do ribosomálních podjednotek.  $Mg^{2+}$  se naváže na fosfátové skupiny rRNA a zajistí jejich spojení, stabilizaci struktury a neutralizuje elektrostatické odpuzivé síly (33).

### **2.3.5 Distribuce fosforečnanů**

Ve fosfátovém metabolismu rostliny slouží  $Mg^{2+}$  jako přenašeč fosforečnanových aniontů napříč rostlinou (34).

## **2.4 Nedostatek a nadbytek Mg v rostlinách**

Nedostatek hořčíku v rostlině se obecně projevuje menším vzrůstem rostliny a nekrózou listů, která se projevuje ve formě teček na listech rostliny (31).

Snížením obsahu hořčíku v rostlině dochází k narušení metabolismu uhlíku. Fixace  $\text{CO}_2$  ze vzduchu není dostatečná, nevzniká tedy ani dostatek sacharidů nutných pro růst a výživu rostliny. Tyto nedostatky se začnou postupně projevovat následujícími symptomy (30, 31).

Prvně dochází k nadměrné akumulaci sacharidů v dospělých listech rostliny, díky sníženému obsahu hořčíku přijatého rostlinou. Množství nahromaděných sacharidů v listech je podle průzkumů nepřímo úměrné množství hořčíku v rostlině. Nahromaděné sacharidy v listech postupně blokují činnost chlorofylu, který není schopen převádět energii získanou ze světla na ATP a NADPH (nikotinamidadeninukleotidfosfát). Tento proces se nazývá chloróza listů. Místo ATP a NADPH vznikají v listech reaktivní komponenty obsahující kyslík hlavně ve formě superoxidových radikálů a peroxidů. Tyto komponenty ničí enzymy a chloroplasty v listu, což vede k jeho postupné nekróze (30, 31).

Koncentrování sacharidů v listech má za následek snížení transportu sacharidů z listů do zbytku rostliny skrz floém (pletivo rozvádějící organické živiny) rostliny. To způsobuje inhibici růstu nejnovějších částí rostliny, hlavně kořenového systému. Zmenšení velikosti kořenového systému vede k dalšímu snížení příjmu hořčíku. Nakonec se zastavuje růst nadzemních částí rostliny (30, 31).

Nadbytek  $\text{Mg}^{2+}$  nastává při nízkém zásobování rostliny vodou, tedy během sucha, nezávisle na koncentraci  $\text{Mg}^{2+}$  v okolní půdě. Koncentrace  $\text{Mg}^{2+}$  v rostlině se může zvýšit do té míry, že začne narušovat průběh fotosyntézy, a tedy i růst rostliny (35).

Důvodem pro narušení fotosyntézy bývají následující faktory: narušení transportu  $\text{K}^+$  z vnitrobuněčné tekutiny na stroma chloroplastů, rozvrat homeostázy  $\text{Mg}^{2+}$  v chloroplastech a s tím spojené následné efekty, narušení rovnováhy transportu látek mezi vakuolou a vnitřkem buňky, což vede k narušení iontové homeostázy v buňce a k narušení buněčných funkcí (35).

## **2.5 Hořečnatá hnojiva**

Z předchozích textů jednoznačně vyplývá nezastupitelná role hořčíku v metabolismu rostlin. Jeho nedostatek a v jistých situacích i nadbytek se v rostlinách negativně projeví na jejich růstu, výživě, zdraví a odolnosti. V případě nedostatku hořčíku v okolní půdě je tedy nutné jej kompenzovat prostřednictvím hořečnatých hnojiv. Dalším důvodem pro použití hořečnatých hnojiv bývá snaha o zvýšení koncentrace hořčíku v rostlinách za účelem kvalitnější výživové hodnoty rostliny pro živočichy, tedy člověka i zvířata (30).

Zdroje hořčíku pro výživu rostlin je možné rozdělit do několika kategorií podle jejich druhu, původu a rozpustnosti:

podle chemického původu: organické a živočišné, minerální;

podle minerálních skupin: rozpustné soli, oxidy a uhličitany, křemičitany;

podle rozpustnosti: rozpustné ve vodě, částečně rozpustné ve vodě.

Uvedené zdroje se liší svou schopností poskytovat hořčík do půdy, a tedy i rostlinám. Nicméně všechny mají svůj význam v úpravě koncentrace půdního hořčíku (30, 39).

Míra, do které mohou rostliny profitovat z aplikovaných hnojiv, je dána především fyzickou a chemickou formou těchto hnojiv. Účinnost hnojiv se odvíjí od jejich rozpustnosti ve vodě a od velikosti částic hnojiva. Vysoce rozpustná hnojiva se po aplikování do půdy rychle rozpouštějí a dochází k rychlému rozptýlení hnojiva od místa aplikace do okolní půdy. Snížením velikosti částic hnojiva dochází ke zvětšení specifického povrchu hnojiva, což usnadňuje rozpouštění hnojiv v půdě. Usnadnění rozpouštění snížením velikosti částic se uplatňuje u hůře rozpustných hnojiv, jako jsou například oxidická hnojiva. Hořčík bývá do půdy dodáván společně s primárními vyživovacími prvky, jako jsou dusík, fosfor a draslík (29, 39, 40).

Organické zdroje hořčíku bývají zbytky rostlin, zvláště pak těch rostlin, které jsou bohaté na hořčík v nadzemní části rostliny. Jedná se o rostliny, které během svého života naakumulovaly mezi 40 % až 60 % veškerého přijatého hořčíku do nadzemní části rostliny. Jde například o dvouděložné rostliny, které jsou na hořčík přirozeně bohatší (30).

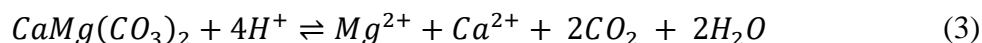
Mezi organické zdroje hořčíku pro hnojení se řadí i kompost a hnůj, které jednak obsahují zbytky rostlin, tak i zbytky krmiva pro dobytek a často i různé minerální přísady pro podporu výživy zvířat. Díky značným rozdílům ve složení kompostů a hnoje, které jsou následkem rozmanitých způsobů hospodaření na farmách a statcích, se kompost a hnůj klasifikují jako hnojiva, která poskytují půdě hořčík pomalu. Hlavním účelem jejich používání je alespoň částečný návrat hořčíku, který byl rostlinami a plodinami spotřebován během jejich růstu a dále jsou také schopné pokrýt širokou škálu živin (30, 39).

Z minerálních zdrojů hnojiv mají významnou roli soli, které jsou snadno rozpustné ve vodě. Používají se jak v čisté, tak upravené podobě. Po aplikaci do půdy rozpustné soli rychle zvyšují

koncentraci půdního  $Mg^{2+}$  a umožňují tak rostlinám navýšit jeho příjem. Jejich nevýhodou bývají větší ztráty hořčíku, které jsou způsobeny jeho vyplavováním z půdy. Přehled rozpustných solí používaných jako hořečnatá hnojiva se nachází v tabulce 1 (30).

Oxidy a uhličitany jsou minerálními zdroji hnojiv, které nejsou moc dobře rozpustné ve vodě. Nicméně tyto minerální zdroje po aplikaci do půdy stále uvolňují  $Mg^{2+}$ , byť menší rychlostí a v menší míře, ale po delší dobu. Tato hnojiva se používají k dlouhodobému zásobování půdy hořčíkem. Přehled oxidů a uhličitanů využívaných jako zdroje půdního hořčíku se rovněž nachází v tabulce 1 (30).

Mezi uhličitanová hnojiva poskytující půdě hořčík patří dolomit nebo dolomitický vápenec. Rozpustnost těchto hnojiv je obecně malá. Rozpustnost rovněž ovlivňuje pH okolní půdy. S rostoucím pH půdy se snižuje schopnost dolomitu uvolňovat  $Mg^{2+}$ , dolomit je tedy rozpustnější v kyselejších půdách. Hydratovaný dolomit (hydroxid hořečnatato-vápenatý) nebo pálený dolomit (oxid hořečnatato-vápenatý) ale hodnota pH půdy neovlivňuje. Rozpouštění dolomitu v kyselých půdách vyjadřuje následující rovnice (29, 30):



Procentuální obsah hořčíku v dolomitu a jeho rozpustnost se nachází v tabulce 1. Dolomit se využívá ke snižování kyselosti půd. Jeho významné využití je také jako aditivum do taveniny dusičnanu amonného, který též slouží jako hnojivo, kde snižuje výbušnost této soli a usnadňuje zacházení s ní. Uvažuje se rovněž o možnostech výroby směsného vápenato-hořečnatého hnojiva, které by rostlinám poskytovalo jak využitelný hořčík, tak i vápník (30).

Oxid hořečnatý je oproti síranům, dusičnanům a chloridům mnohem méně rozpustný ve vodě, a tedy i v půdě. Jeho výhodou oproti zmíněným solím je však vysoký obsah hořčíku a nižší cena v přepočtu na množství poskytovaného hořčíku. Oxid hořečnatý se získává kalcinací magnezitu. Touto cestou lze získat oxid hořečnatý o vysoké čistotě pro potřeby hnojení. Nízká rozpustnost se kompenzuje mletím na částice o malé velikosti (29).

Dalšími zdroji hořečnatých hnojiv mohou být například sírany, dusičnany případně i jiné látky.

Síran hořečnatý se v přírodě nachází v různých variacích a s příměsemi různých dalších prvků a sloučenin. Jedná se o epsomit – heptahydrát síranu hořečnatého ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), kieserit – monohydrát síranu hořečnatého ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ), langbeinit – podvojná sůl síranu hořečnatého



a síranu draselného ( $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ) a pikromerit – hexahydrát podvojně soli síranu hořečnatého a síranu draselného ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (29, 30).

Velmi rozpustné hořečnaté soli jsou také hexahydrát dusičnanu hořečnatého ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a hexahydrát chloridu hořečnatého ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (30).

Procentuální zastoupení hořčíku a údaje o rozpustnosti zmíněných solí a oxidu se nachází v tabulce (tab. 1).

Dalšími zdroji hořečnatých hnojiv bývají serpentiny, jejichž složení odpovídá vzorci  $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$ . Serpentine jako hnojiva nebývají často používána. Vzhledem ke svému složení, jedná se o křemičitany, jsou serpentiny velmi málo rozpustné ve vodě, a tedy i půdě. Častější použití proto nachází serpentiny při výrobě hnojiv sloučených z několika různých látek. Jedná se o hnojiva označovaná anglickou zkratkou FCMP (fused calcium magnesium phosphate), tedy sloučený fosforečnan hořečnato-vápenatý. Vyrábí se sloučením fosforečnanu sodného a serpentinů v elektrické peci. Výsledné hnojivo obsahuje kolem 20 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  a asi 12 %  $\text{MgO}$ . Nevýhodou tohoto hnojiva je vysoká cena jeho výroby, kvůli velkému množství potřebné energie (30).

Dalšími možnými zdroji hořčíku jsou fosforečnany amonno-hořečnaté, mezi nimi minerál struvit (30).

Procentuální zastoupení hořčíku a údaje o rozpustnosti zmíněných látek a zdrojů hořečnatých hnojiv se nachází v následující tabulce (tab. 1).

**Tabulka 1:** přehled současných a potenciálních zdrojů hořečnatých hnojiv a údaje o jejich složení a rozpustnosti (30)

Jméno hořečnatého zdroje nebo hnojiva	Chemické složení	Obsah hořčíku [%]	Rozpustnost ve vodě [g/dm <sup>3</sup> ]
Vodorozpustné soli			
Hexahydrát dusičnanu hořečnatého	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10	1250
Hexahydrát chloridu hořečnatého	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	25	1570
Epsomit	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	10	335
Kieserit	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	18	360
Langbeinit	2MgSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12	240
Pikromerit	MgSO <sub>4</sub> ·K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	6	330
Hořečnaté cheláty	různé složení	3-5	vysoká
Oxidy a uhličitany			
Oxid hořečnatý	MgO	50-55	0,009
Dolomit	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8-20	0,006
Magnezit	MgCO <sub>3</sub>	27	0,034
Ostatní zdroje			
FCMP		92	90 % v kys. citronové
Struvit	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10	nízká
Fosforečnan amonno- hořečnatý	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	16	0,14
Serpentin	Mg <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ](OH) <sub>4</sub>	21	nízká

### 3 IZOLACE HOŘČÍKU Z DOLOMITU

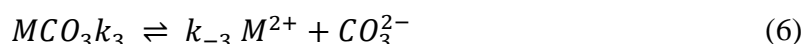
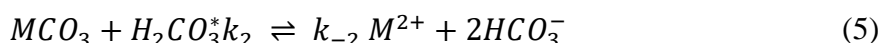
#### 3.1 Hydrometalurgická zpracování uhličitanových surovin

V rámci zpracování uhličitanových surovin se o hydrometalurgických procesech uvažuje jako o reakcích mezi uhličitanovou surovinou a silnou minerální kyselinou. Tato reakce je jedním z prvních kroků zpracování těchto surovin. Správné a efektivní provedení tohoto kroku je proto pro zpracování uhličitanových surovin zásadní (3).

#### 3.2 Obecná reakce a její kinetika

Rychlost rozpouštění rychle se rozpouštějících minerálů je ovlivňována dvěma jevy, a to oddělením chemické látky od povrchu částice minerálu, tedy povrchová reakce, a transport produktů rozpouštění od povrchu (41).

Rozpouštění jednoduchých uhličitanů (uhličitanů s kovem jen jednoho prvku) se dá popsat třemi základními reakčními kroky. Rovnice těchto reakčních kroků jsou následující (42):



M v těchto rovnicích reprezentuje kationt kovu (může se jednat o Ca – kalcit a aragonit, Mg – magnezit, Ba – witherit) (42).

První reakční krok reprezentuje rozklad uhličitanu v přítomnosti kyseliny, druhý reakční krok popisuje rozklad uhličitanu oxidem uhličitým, který je přítomen rozpuštěný ve vodě a třetí reakční krok popisuje rozpouštění uhličitanu (3, 42).

Sumární rovnice reakčních rychlostí pro všechny tři kroky jsou pak vyjádřeny dvěma rovnicemi pro reakční rychlosti dopředné a zpětné reakce. Tyto rovnice jsou následující (42):

$$R_f = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 \quad (7)$$

$$R_b = k_{-1} a_{M^{2+}} a_{HCO_3^-} + k_{-2} a_{M^{2+}} a_{HCO_3^-}^2 + k_{-3} a_{M^{2+}} a_{CO_3^{2-}} \quad (8)$$

kde  $R_f$  značí reakční rychlost dopředné reakce,  $R_b$  značí reakční rychlost zpětné reakce,  $k_i$  značí rychlostní konstantu v daném členu,  $a_i$  je aktivita dané složky (42).

Z rovnice reakční rychlosti vyplývá, že dopředná reakce je ovlivněna teplotou, která je v rovnici reprezentována hodnotami  $k_i$ , které jsou konstantní pro danou teplotu. Dále je tato reakce ovlivněna pH roztoku, respektive aktivitou iontů  $H^+$  a nakonec je také rychlost rozpouštění ovlivněna koncentrací oxidu uhličitého, respektive jeho parciálním tlakem (3, 42).

Zpětná reakce je ovlivňována teplotou reprezentovanou hodnotami  $k_i$  a aktivitami iontů  $M^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  a  $CO_3^{2-}$  (42).

### 3.3 Reakce pro jednotlivé uhličitanové minerály

#### 3.3.1 Kalcit

Pro rychlost rozpouštění kalcitu za konstantní teploty a napříč celým spektrem pH platí následující rychlostní rovnice (42):

$$R = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 a_{H_2O} - k_{-3} a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} \quad (9)$$

kde  $R$  značí reakční rychlost,  $k_i$  je rychlostní konstanta daného členu,  $a_i$  je aktivita dané látky (42).

První člen rovnice zohledňuje vliv aktivity  $H^+$  na rychlost rozpouštění, druhý člen zohledňuje vliv  $p_{CO_2}$  a třetí člen zohledňuje vliv vody (tedy její aktivity) na rozpouštění kalcitu. Čtvrtý člen zohledňuje vliv zpětné reakce prostřednictvím aktivit  $Ca^{2+}$  a  $CO_3^{2-}$ , která se začíná na reakční rychlosti rozpouštění kalcitu projevovat až za vysokého pH. Vlastní rychlostní konstanty je možné získat ze znalosti dané konstantní teploty, za které probíhá rozpouštění, a ze znalostí pH,  $p_{CO_2}$  a aktivit vody a iontů  $Ca^{2+}$  a  $CO_3^{2-}$  (42).

Z logaritmické závislosti reakční rychlosti na pH pro kalcit vyplývá, že  $\log(R)$  je nejvyšší za nízkého pH a přímo úměrně klesá s rostoucím pH až do oblasti okolo neutrálního pH, kde se stává konstantním. V oblasti vysokého pH se  $\log(R)$  opět přímo úměrně snižuje rostoucímu pH.  $\log(p_{CO_2})$  během rozpouštění přímo úměrně klesá s rostoucím pH (42).

#### 3.3.2 Aragonit a whiterit

Minerály aragonit a whiterit se řídí podobnými závislostmi jako kalcit, liší se pak ve svých hodnotách  $k_i$  pro danou teplotu (42).

#### 3.3.3 Magnezit

Magnezit se oproti předchozím uvedeným uhličitanům rozpouští mnohem pomaleji. Oproti vápenci jsou reakční rychlosti až o čtyři řády nižší. Logaritmus rychlosti reakce klesá přímo

úměrně s rostoucím pH, ale jen do hodnoty pH okolo 5, pak se rychlost rozpouštění stává konstantní. Kvůli pomalé rychlosti rozpouštění se celá reakce nachází daleko od rovnováhy a vliv zpětné reakce se tedy nijak neprojevuje (3, 42).

### 3.3.4 Dolomit

Dolomit, na rozdíl od předchozích uvedených uhličitanových minerálů, obsahuje ve své mřížce kationty kovů dvou prvků, a to vápníku a hořčíku. Jedná se tedy o dvousložkový uhličitan a rozpouštění má oproti předchozím uhličitanům složitější průběh (3).

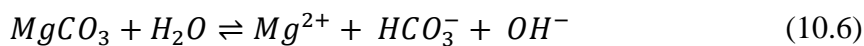
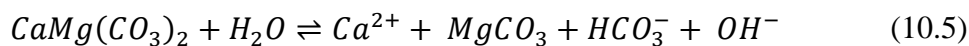
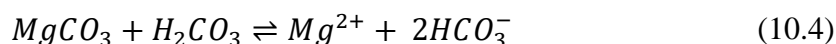
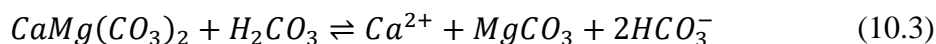
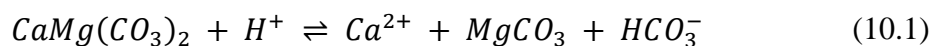
Rozpouštění dolomitu probíhá ve třech fázích (3):

Přechod iontů  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$  z pevné fáze do roztoku a jejich výměna za  $H^+$ ,  $Ca^{2+}$  se vyměňuje pomaleji než  $Mg^{2+}$ .

Obohacení povrchu pevné fáze o  $Mg^{2+}$ , protože  $Ca^{2+}$  přechází do roztoku rychleji.

Rozpouštění zrna dolomitu za přechodu  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$  do roztoku stejnou rychlostí.

Na základě znalostí jednotlivých fází rozpouštění dolomitu, lze celý děj popsat následujícími chemickými rovnicemi (3):



Rychlost rozkladné reakce je hlavně ovlivněna těmi kroky, ve kterých dochází k přechodu  $Mg^{2+}$  do roztoku, protože tento přechod probíhá, oproti přechodu  $Ca^{2+}$ , pomaleji. Z toho důvodu jsou pak také aktivity jednotlivých látek v rychlostní rovnici umocněny zlomkem. Nejedná se tedy o reakci prvního řádu (3).

## Kinetika reakce

Reakční rychlost rozpouštění dolomitu napříč širokou škálou pH od 0 do 10 lze vyjádřit následující rovnicí (3, 43):

$$R = k_1 a_{H^+}^n + k_2 a_{H_2CO_3^*}^n + k_3 a_{H_2O}^n - k_4 a_{HCO_3^-}^n \quad (11)$$

kde R značí reakční rychlost,  $k_i$  značí rychlostní konstantu dopředné reakce v daném členu,  $k_4$  značí rychlostní konstantu zpětné reakce,  $a_i$  značí aktivitu dané složky a  $n$  značí řád reakce vůči dané složce, který je závislý na teplotě, během které reakce probíhá, a který je vždy necelostvité číslo (3, 43).

V oblasti kyselého pH a za nulového parciálního tlaku  $CO_2$  v okolní atmosféře je  $\log(R)$  přímo úměrný hodnotě pH a s její rostoucí hodnotou klesá až k limitní hodnotě pH (pH = 6 pro 25 °C). Rychlost rozpouštění je tedy v této oblasti přímo úměrná aktivitě  $H^+$  umocněné na  $n$ , neboli (43):

$$R_{H^+} = k_1 a_{H^+}^n \quad (12)$$

V oblasti nad limitním pH (pH > 8 pro 25 °C) bez přítomnosti  $CO_2$  a před dosažením rovnováhy je závislost  $\log(R)$  na pH konstantní a odpovídá rovnici (43):

$$R_{H_2O} = k'_3 \quad (13)$$

Rostoucí parciální tlak  $CO_2$  ( $p_{CO_2}$ ) má v oblasti pod limitním pH (pH = 5 pro 25 °C a  $p_{CO_2} = 0,96$  atm) pozitivní účinek na rychlost reakce. V oblasti nad limitním pH se však pozitivní účinek zvýšeného parciálního tlaku začíná vytrácet. Při dosažení limitního parciálního tlaku  $CO_2$  je rychlost reakce v určité hodnotě pH stejná jako v atmosféře bez  $CO_2$  a s dalším zvýšením pH se rychlost reakce v atmosféře  $CO_2$  snižuje oproti reakci v atmosféře bez  $CO_2$ . Reakční rychlost je tedy nad a pod limitním pH za přítomnosti  $CO_2$  rozdílná od reakční rychlosti za přítomnosti  $H^+$ . Rychlost rozpouštění za těchto podmínek tedy odpovídá rozdílu celkové rychlosti a příspěvku  $R_{H^+}$  k reakci a tento rozdíl je úměrný  $p_{CO_2}$  umocněného na  $n$  (43):

$$R_{CO_2} = k'_2 p_{CO_2}^n \quad (14)$$

Dle Henryho zákona je parciální tlak roven součinu Henryho konstanty pro danou látku (tedy oxid uhličitý v tomto případě) a aktivity dané látky, což po aplikování do předchozí rovnice odpovídá následujícímu vzorci (43):

$$R_{CO_2} = k_2 a_{H_2CO_3^*}^n \quad (15)$$

kde  $H_2CO_3^*$  konvenčně reprezentuje  $CO_{2(aq)} + H_2CO_3^o$  pro  $CO_2$  a  $k_2$  odpovídá  $k'_2/K_H^n$  (43).

$R_{CO_2}$  je tedy příspěvek k reakční rychlosti, je-li přítomen  $CO_2$  (43).

Spojením všech tří rychlostních příspěvků do jedné rovnice je získána rovnicí dopředné reakce bez vlivu zpětných reakcí (43):

$$R_f = k_1 a_{H^+}^n + k_2 a_{H_2CO_3^*}^n + k'_3 \quad (16)$$

Odečtením příspěvků zpětné reakce od dopředné je získána výsledná skutečná rychlost reakce (43):

$$R = k_1 a_{H^+}^n + k_2 a_{H_2CO_3^*}^n + k'_3 - R_b \quad (17)$$

Rychlostní konstanty mohou být dále také ovlivněny strukturou krystalické mřížky dolomitu, respektive hustotou jejích defektů. Rychlostní konstanta zpětné reakce je ovlivněna případnou přítomností  $FeCO_3$ , který snižuje rychlost zpětné reakce (43).

### Model nezreagovaného jádra

Jak již bylo zmíněno, během rozpouštění dolomitu do roztoku rychleji přecházejí ionty  $Ca^{2+}$  a povrch reagující pevné částice se tedy obohacuje o pomaleji rozpustný  $MgCO_3$ . Pro určení stupně přeměny je tedy možné použít model nezreagovaného jádra. V tomto případě lze rychlost reakce vyjádřit následující rovnicí (3):

$$-\frac{2}{S} \cdot \frac{dN_D}{d\tau} = -\frac{1}{S} \cdot \frac{dN_{HNO_3}}{d\tau} = k c_{HNO_3,0}^n \quad (18)$$

kde  $S$  je reakční plocha,  $dN_D/d\tau$  je změna molů dolomitu za čas,  $dN_{HNO_3}/d\tau$  je změna molů  $HNO_3$  za čas,  $k$  je rychlostní konstanta,  $c_{HNO_3,0}^n$  je počáteční koncentrace  $HNO_3$ ,  $n$  je řád reakce. Povrch  $S$  je možné popsat pomocí povrchu koule o poloměru kulové částice o objemu totožném jako částice o středním poloměru v dané velikostní frakci (3).

### **3.4 Vlivy působící na účinnost extrakce**

Účinností extrakce je v této části myšleno množství  $Mg^{2+}$ , které přešlo do roztoku z pevné fáze, vyjádřené jako procento původního množství v pevné fázi před proběhnutím reakce.

#### **3.4.1 Míchání**

Účinnost extrakce hořčíku z kalcinovaného dolomitu se obecně s rostoucí rychlostí míchání (rostoucí počet otáček za daný čas) zvyšuje. Tento růst však platí jen do určité limitní hodnoty, která je závislá na dalších parametrech extrakce, jako je například teplota roztoku, koncentrace použité kyseliny a vzájemný poměr pevné a kapalná fáze. Nad touto limitní hodnotou se růst efektivity extrakce stává konstantním, další zvyšování rychlosti míchání se tedy stává z energetického hlediska bezpředmětným (44).

Za teploty 30 °C, koncentraci kyseliny (HCl) 1 M a poměru kapalná fáze / pevná fáze 10 ml/g se jako neoptimálnější jevila rychlost míchání 400 rpm (otáček za minutu) po dobu dvou hodin. Za těchto podmínek došlo k extrakci 21,77 % celkového hořčíku (44).

#### **3.4.2 Koncentrace kyseliny**

Vyšší koncentrace použité kyseliny má na efektivitu extrakce hořčíku z kalcinovaného dolomitu pozitivní vliv (44).

Za teploty 30 °C, poměru kapalná fáze / pevná fáze 10 ml/g, rychlosti míchání 400 rpm po dobu tří hodin a koncentraci kyseliny (HCl) 2 M dosáhla efektivita extrakce 59,84 % celkového hořčíku (44).

#### **3.4.3 Teplota reakce**

S rostoucí teplotou, obdobně jako s rostoucí koncentrací kyseliny, roste efektivita extrakce. Nicméně se nevyplácí teplotu zvyšovat nad určitou limitní hodnotu, a to z ekonomických důvodů a kvůli riziku ztrát kyseliny (44).

Pro 2M HCl v poměru kapalná fáze / pevná fáze 10 ml/g při rychlosti otáčení 400 rpm po dobu 3 hodin je neoptimálnější reakční teplota 75 °C, za které dojde k extrakci 76,57 % celkového hořčíku z dolomitu (44).



### 3.4.4 Poměr kapalné a pevné fáze

S vyšším poměrem kapalná / pevná fáze se zvyšuje i efektivita extrakce. Při použití menšího poměru lze však dostat mnohem koncentrovanější roztok  $Mg^{2+}$ , což je výhodné pro další zpracování, nicméně se tímto způsob nedosáhne úplné extrakce hořčíku z dolomitu (44).

Při reakční teplotě 75 °C, koncentraci HCl 2 M, rychlosti míchání 400 rpm se dosáhlo 98,82% extrakce hořčíku z dolomitu, a to za poměru kapalné fáze ku pevné fázi 20 ml/g po dobu reakce 3 hodiny (44).

### 3.5 Používané kyseliny

Pro rozpouštění dolomitu za účelem extrakce  $Mg^{2+}$ , tedy jeho převedení do roztoku, se nejčastěji používají dvě minerální kyseliny (3).

Kyselina chlorovodíková bývá využívána během extrakcí, ve kterých je požadována vysoká čistota produktu a je častěji užívána v metalurgickém průmyslu (3).

Kyselina dusičná bývá používána během extrakcí, kde je vhodné vnést do systému s  $Mg^{2+}$  vnést dusičnanový aniont  $NO_3^-$ . Tohoto uspořádání se využívá nejčastěji v agrochemických výrobcích (3).

### 3.6 Průmyslové uspořádání

Existuje mnoho průmyslových extrakčních metod. Pro extrakci  $Mg^{2+}$  za účelem jeho převedení do roztoku se jako neoptimálnější jeví používání nádrží, ve kterých dochází k extrakci a kde je možné i nastavit požadované podmínky reakce (45). Za zmínku také stojí rozpouštění uhličitánových hornin, a tedy i dolomitu přímo v zemi. Tohoto procesu se však užívá za účelem rozrušení horniny při těžbě uhlovodíků, nikoliv během její vlastní těžby (3, 11).

### 3.7 Dolomit jako zdroj hořčíku

Dolomit je oproti jiným zdrojům kovového hořčíku, jako například magnezit, chudší na obsah hořčíku. Koncentrace hořčíku v magnezitu je přibližně 28,83 hm.%, zatímco v dolomitu jen asi 13,18 hm.%. Ve prospěch dolomitu, jakožto zdroje kovového hořčíku, ale hovoří vyšší výskyt tohoto minerálu, a tedy i horniny ve světě. Na území České republiky je jediným zdrojem hořčíku právě dolomit (3, 5, 46).

Existují dva hlavní způsoby výroby kovového hořčíku: elektrolyza taveniny hořečnaté soli, které předchází hydrometalurgické zpracování výchozí suroviny, kterému se bude tato práce

věnovala v předcházejícím textu, a metalotermická redukce oxidu hořečnatého, který je z výchozí uhličitanové suroviny získáván metalotermicky kalcinací (47, 48).

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité chemikálie a zařízení

#### 4.1.1 Použité chemikálie

Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Krkonošské vápenky Kunčice, a.s., ČR
Kyselina dusičná, p.a.	$\text{HNO}_3$	Penta, s.r.o., ČR
Demineralizovaná voda	$\text{H}_2\text{O}$	Univerzita Pardubice, ČR

#### 4.1.2 Použitá zařízení

Čelistový drtič BB 50	Retsch, Německo
Laboratorní sušárna FD 53	Binder GmbH, Německo
Laboratorní sušárna	Memmert GmbH, Německo
Laboratorní prosévačka NTS 1	Vipo, ČR
Laserový difraktometr Mastersizer 3000	Malvern Instruments, Spojené království
Dispergační cela Aero S	Malvern Instruments, Spojené království
Rentgen-difrakční spektrometr MiniFlex 600	Rigaku, Japonsko
Diferenční skenovací kalorimetr LABSYS EVO TG-DTA	Setaram, Francie
Obvyklé laboratorní vybavení	

### 4.2 Příprava vzorků dolomitu

Pro experimentální část bakalářské práce byl použit dolomit z lomu Lánov. Přibližně 1 kg dolomitu byl nadrcen na čelistovém drtiči BB 50 Retsch. Drcení proběhlo v několika krocích vždy s jinou velikostí mezery (štěrbiny) mezi čelistmi drtiče a to 3 mm; 2,2 mm a 1 mm. Každé drcení probíhalo rychlostí 550 rpm (otáček za minutu).

Pro odstranění přebytečné vlhkosti dolomitu a pro usnadnění prosévání byl dolomit na několik minut umístěn do sušárny Binder FD 53. Na prosévání nadrceného dolomitu a jeho rozdělení do frakcí byla zvolena síta s velikostí ok 2,5 mm; 1,6 mm; 1,125 mm; 0,8 mm; 0,63 mm a 0,4 mm. Veškerý drcený dolomit byl pak proséván po dobu přibližně 10 minut na prosévače NTS 1 Vipo. Nadsítný podíl z vrchního síta (2,5 mm) nebyl dále využit. Podsítný podíl ze spodního

síta (0,4 mm) byl odebrán a použit pro termickou analýzu. Veškeré ostatní frakce zachycené na sítěch byly převedeny do označených nádob a určeny pro další práci.

### **4.3 Charakterizace vzorků dolomitu**

#### **4.3.1 Distribuce velikostí částic**

U každé frakce dolomitu byla měřena distribuce velikosti částic. Měření probíhalo metodou laserové difrakce na přístroji Mastersizer 3000 firmy Malvern, k měření byla použita cela Malvern Aero S, která umožňuje dispergaci vzorku pomocí tlakového vzduchu. Tlak vzduchu pro dispergaci byl nastaven na hodnotu 1 MPa. Dávkování vzorku do měřicí cely probíhalo tak, aby bylo dosaženo optimální hodnoty zatemnění laserového paprsku. Vyhodnocení distribuce velikosti částic probíhalo pomocí Mieho teorie. Přístroj zaznamenává výsledky měření ve formě distribuční křivky znázorňující pravděpodobnost výskytu částic o dané velikosti (příloha 1) nebo ve formě hodnot  $D_v(10)$ ,  $D_v(50)$  a  $D_v(90)$  v jednotkách  $\mu\text{m}$  (tab. 2), kde číslo v závorce u každé hodnoty značí počet procent částic, které mají menší velikost, než je uvedená hodnota. Měření a vyhodnocení probíhalo pomocí Malvern Panalytical Software.

#### **4.3.2 Rentgenová difrakční analýza**

Vzorek dolomitu byl podroben kvalitativní analýze pomocí práškové rentgenové difrakce na přístroji Rigaku MiniFlex 600. Zdrojem rentgenového záření byla měděná katoda o napětí  $U = 40 \text{ kV}$  a proudu  $I = 15 \text{ mA}$ . Počáteční úhel měření  $2\theta$  byl  $10^\circ$ , koncový úhel byl  $60^\circ$ , přičemž rychlost měření byla  $5^\circ/\text{min}$  a hodnota jednoho kroku byla  $0,02^\circ$ . Výsledkem měření byly difraktogramy (obr. 15), které byly porovnány s databází PDF2 – ICDD®, aby se zjistilo složení vzorku dolomitu.

#### **4.3.3 Termogravimetrická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie**

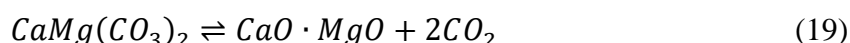
Na diferenčním skenovacím kalorimetru LABSYS EVO TG-DTA od firmy Setaram byla provedena termogravimetrická analýza (TGA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) vzorku dolomitu. Na oba typy měření bylo použito 34,52 mg vzorku podsítného podílu dolomitu.

Při termogravimetrické analýze se měřila závislost změny hmotnosti vzorku v čase  $dTG$  [mg/min] na teplotě vzorku  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ]. Měření probíhalo od 0 až  $1200^\circ\text{C}$  a výsledkem byla grafická závislost zmíněných veličin (obr. 16), která byla vyhodnocena firemním SW Calisto Processing.

Během analýzy vzorku metodou kompenzační DSC byla měřena závislost tepelného toku  $\Phi$  [mW] na teplotě vzorku  $T$  [°C]. Měření probíhalo od 0 až 1200 °C a výsledkem byla grafická závislost zmíněných veličin (obr. 17), která byla opět vyhodnocena pomocí firemního SW Calisto Processing.

#### 4.4 Stanovení hmotnostního úbytku dolomitu kalcinací

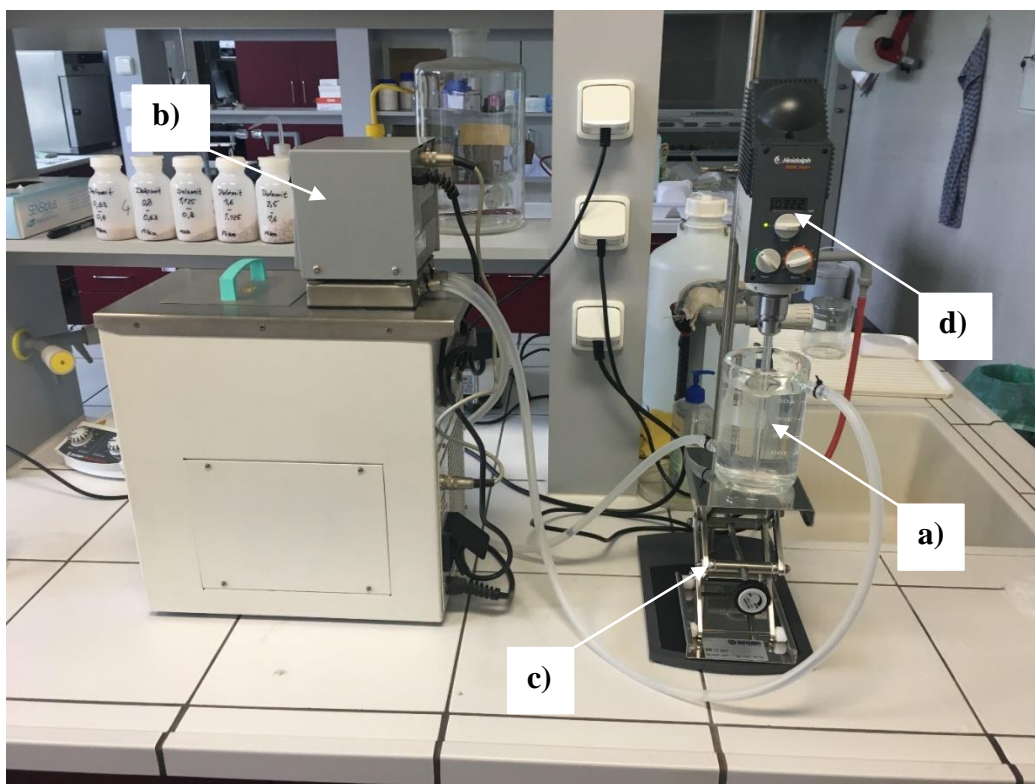
Během procesu kalcinace se z dolomitu uvolňuje  $\text{CO}_2$  za vzniku oxidu hořečnato-vápenatého dle následující rovnice:



Pro kalcinaci byl zvolen podsítný podíl. Do pěti vyžíhaných keramických kelímků byl navážen na analytických vahách Sartorius 1702 s přesností na čtyři desetinná místa 1 g dolomitu. Kelímky s dolomitem byly poté umístěny do laboratorní pece 1013 Clasic, kde byly po dobu 60 minut žihány za teploty 1000 °C. Po skončení žihání se kelímky nechaly postupně vychladnout v laboratorní peci a pro ochlazení až na pokojovou teplotu byly umístěny do exsikátoru, aby bylo zabráněno pohlcování vlhkosti ze vzduchu kalcinovaným dolomitem. Následně proběhl výpočet procentuálního úbytku hmotnosti dolomitu, který byl porovnán s teoretickým procentuálním úbytkem, jenž byl vypočítán z relativních molekulových hmotností  $M_r$  dolomitu a oxidu hořečnato-vápenatého.

#### 4.5 Rozpouštění dolomitu v minerální kyselině

Pro vlastní rozpouštění dolomitu byla sestavena reakční aparatura (obr. 10) sestávající se z duplikátorové nádoby o objemu 600 ml (obr. 10 a), která byla připojena k termostatu Julabo F25 (obr. 10 b). Duplikátorová nádoba byla umístěna na teleskopickém stojanu (obr. 10 c), aby ji bylo možné vyvýšit na dosah míchadla Heidolph RZR 2041 (obr. 10 d), které bylo umístěno nad nádobu.



**Obrázek 10:** reakční aparatura pro rozpouštění dolomitu; a) duplikátorová nádoba, b) termostat Julabo F25, c) teleskopický stojan, d) míchadlo Heidolph RZR 2041

Před každým experimentem byl termostat nastaven na danou teplotu a uveden do provozu. Poté bylo do duplikátorové nádoby nalito 500 ml kyseliny dusičné ( $\text{HNO}_3$ ) o koncentraci 0,1 M. Nádoba byla vyvýšena na dosah míchadla tak, aby jeho lopatky byly těsně u dna nádoby. Míchadlo bylo uvedeno do provozu a počet otáček nastaven vždy na 320 rpm. Mezitím bylo na analytických vahách Sartorius 1702 s přesností na čtyři desetinná místa naváženo vždy 0,5 g dané frakce dolomitu. Po vytemperování obsahu duplikátorové nádoby na danou teplotu, bylo do této nádoby umístěno 0,5 g dané frakce dolomitu a začala se zaznamenávat reakční doba, která vždy činila 30 minut. Těsně před uplynutím reakční doby bylo míchadlo odstaveno a zbylý dolomit v duplikátorové nádobě byl sedimentován. Po sedimentaci byl kapalný podíl z nádoby odlit a zbývající kyselina a dolomit v nádobě byly promyty přibližně 500 ml destilované vody. Nalítí destilované vody do nádoby značí konec reakce. V tento okamžik se odečítá přesný čas reakce. Následovala opět sedimentace dolomitu a odlití kapalného podílu z nádoby. Proces promývání destilovanou vodou se vždy opakoval třikrát. Při třetím promytí se destilovaná voda z nádoby neodlévala, ale do nádoby se umístilo míchadlo a celý obsah

nádoby se nechal ještě přibližně 5 minut promíchávat, aby došlo k vymytí kyseliny z pórů částic dolomitu.

Po uplynutí dané doby a odstavení míchadla se obsah nádoby nechal sedimentovat a přebytečná destilovaná voda byla odlita. Zbývající suspenze dolomitu byla poté filtrována na filtrační aparatuře. Filtrační aparatura se sestávala z membránové vývěvy N811KN, ke které byla připojena pryžovou hadicí filtrační baňka, na kterou bylo nasazené těsnění a fritu S3. Po filtraci byla vždy fritu se zachycenými částicemi dolomitu umístěna na 40 minut do sušárny s teplotou 100 °C. Po vysušení byl zbylý dolomit s fritou zvážen na analytických vahách a byl vypočítán procentuální úbytek.

Tento postup byl uskutečněn s frakcemi dolomitu 1,6 – 1,125 mm, 1,125 – 0,8 mm, 0,8 – 0,63 mm, 0,63 – 0,4 mm za teploty 20 °C. Dále byl postup čtyřikrát zopakován s frakcí 0,63 – 0,4 mm za teploty 20 °C. Nakonec byla uskutečněna čtyři měření závislosti rozpuštěného množství dolomitu na reakční teplotě, která byla zvolena jako 10 °C, 30 °C, 40 °C a 50 °C. K těmto měřením byla použita frakce dolomitu 0,63 – 0,4 mm.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Výsledky charakterizace dolomitu

#### 5.1.1 Výsledky distribuce velikostí částic

U největší frakce nebylo možné změřit distribuci velikosti částic. S touto frakcí se tedy v následujících operacích nepracovalo.

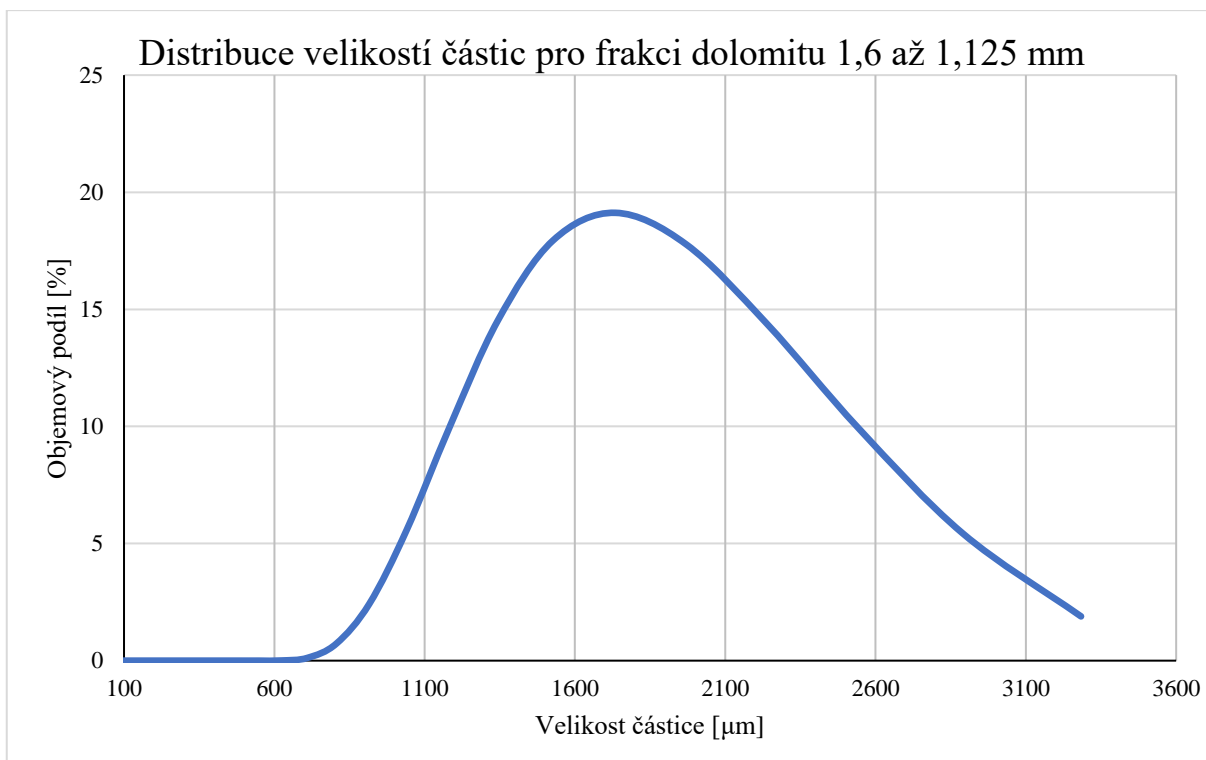
Pro měřené frakce hodnoty  $D_v(50)$  a  $D_v(90)$  (tab. 2) často přesahovaly maximální velikost frakce dané velikostí oka síta. To lze vysvětlit tím, že částice pro průchod sítem musí mít pouze dva rozměry ze tří menší, než je průměr otvoru síta, třetí rozměr tedy může být větší. Toto bylo potvrzeno pozorování tvaru větších částic.

**Tabulka 2:** získané hodnoty  $D_v$  ( $D_v(10)$  – 10 % částic má menší velikost,  $D_v(50)$  – medián,  $D_v(90)$  – 90 % částic má menší velikost)

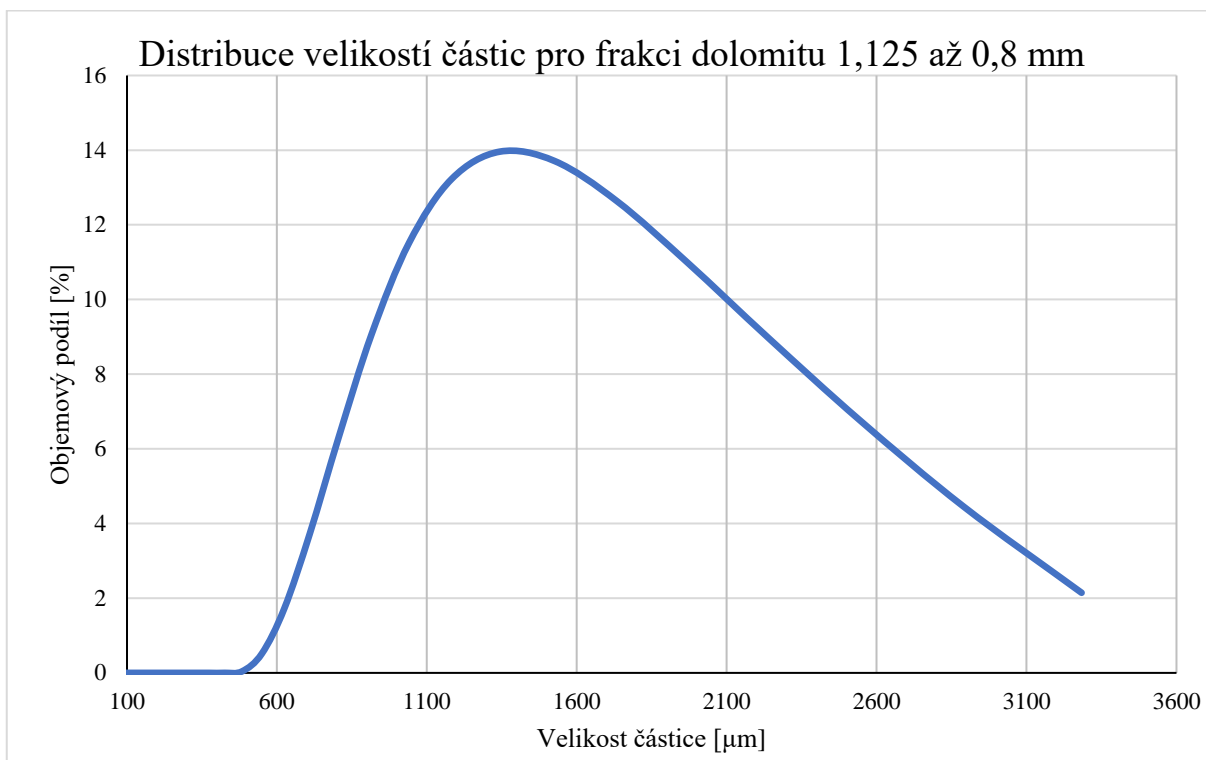
Frakce dolomitu [mm]:	$D_v(10)$ [ $\mu\text{m}$ ]:	$D_v(50)$ [ $\mu\text{m}$ ]:	$D_v(90)$ [ $\mu\text{m}$ ]:
1,6 – 1,125	1160	1720	2550
1,125 – 0,8	858	1430	2450
0,8 – 0,63	633	892	1290
0,63 – 0,4	396	593	901

Celkovou distribuci velikostí částic každé frakce dolomitu pak zobrazují následující grafy (obr. 11 až 14). Z grafů vyplývá, že značný podíl částic v každé frakci přesahuje velikost, která odpovídá frakci podle sítování. Dále je také nutné brát v úvahu nedokonalost měření metodou laserové difrakce. Při měření metodou laserové difrakce jsou skutečné měřené částice nepravidelného tvaru přístrojem aproximovány na částice kulového tvaru stejného objemu. To má za následek zkreslení zaznamenaných velikostí částic v porovnání s reálnou velikostí trojrozměrné nepravidelné částice.

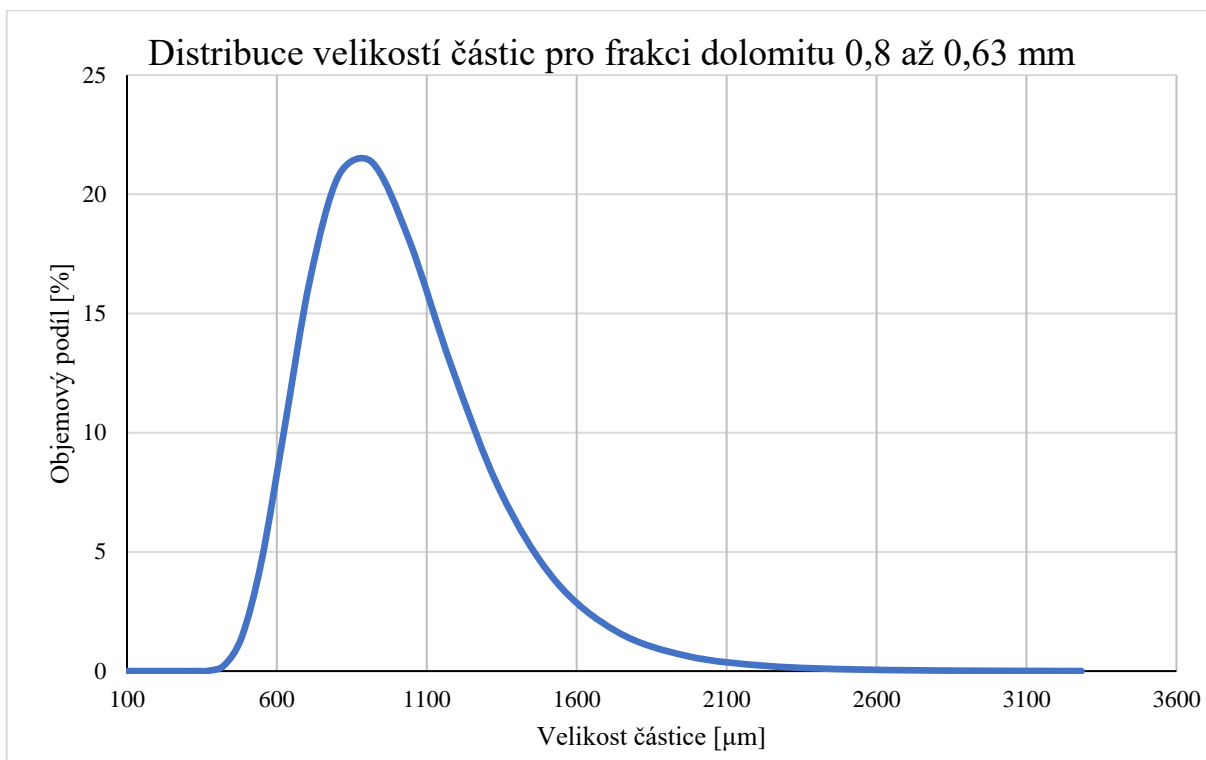




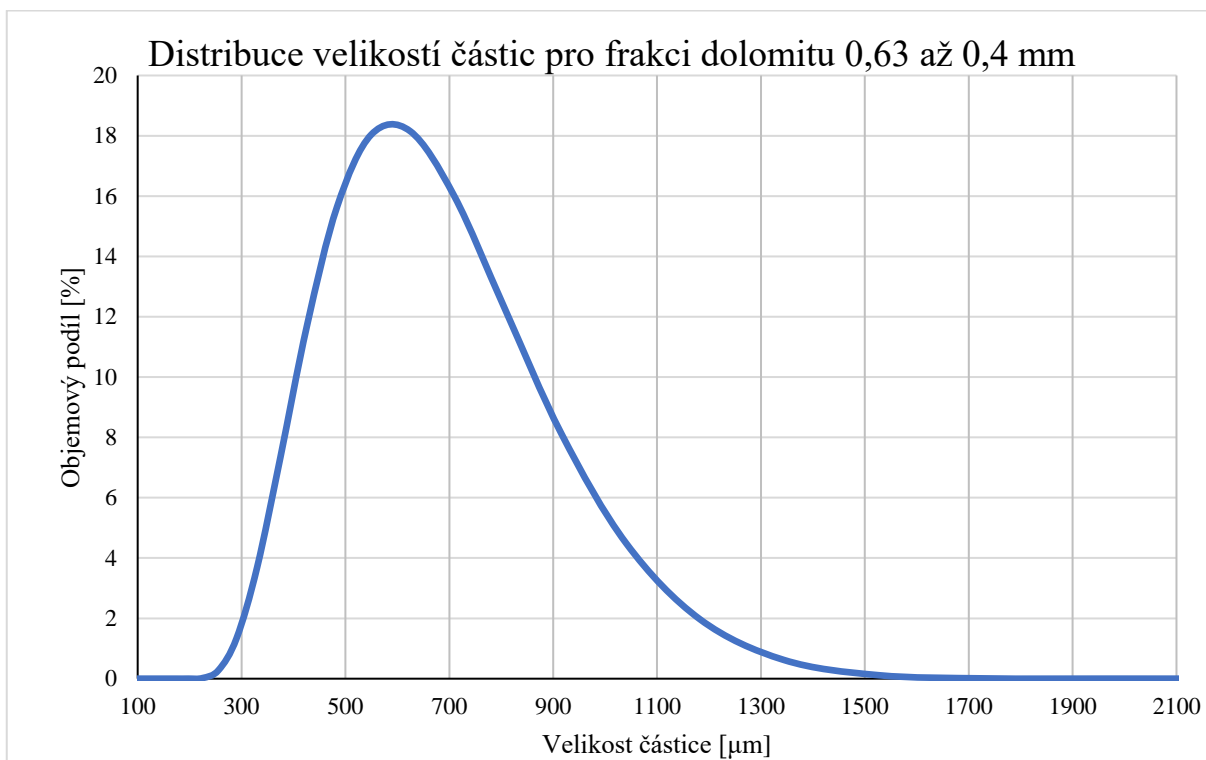
**Obrázek 11:** distribuce velikostí částic pro frakci dolomitu 1,6 až 1,125 mm



**Obrázek 12:** distribuce velikostí částic pro frakci dolomitu 1,125 až 0,8 mm



**Obrázek 13:** distribuce velikostí částic pro frakci dolomitu 0,8 až 0,63 mm



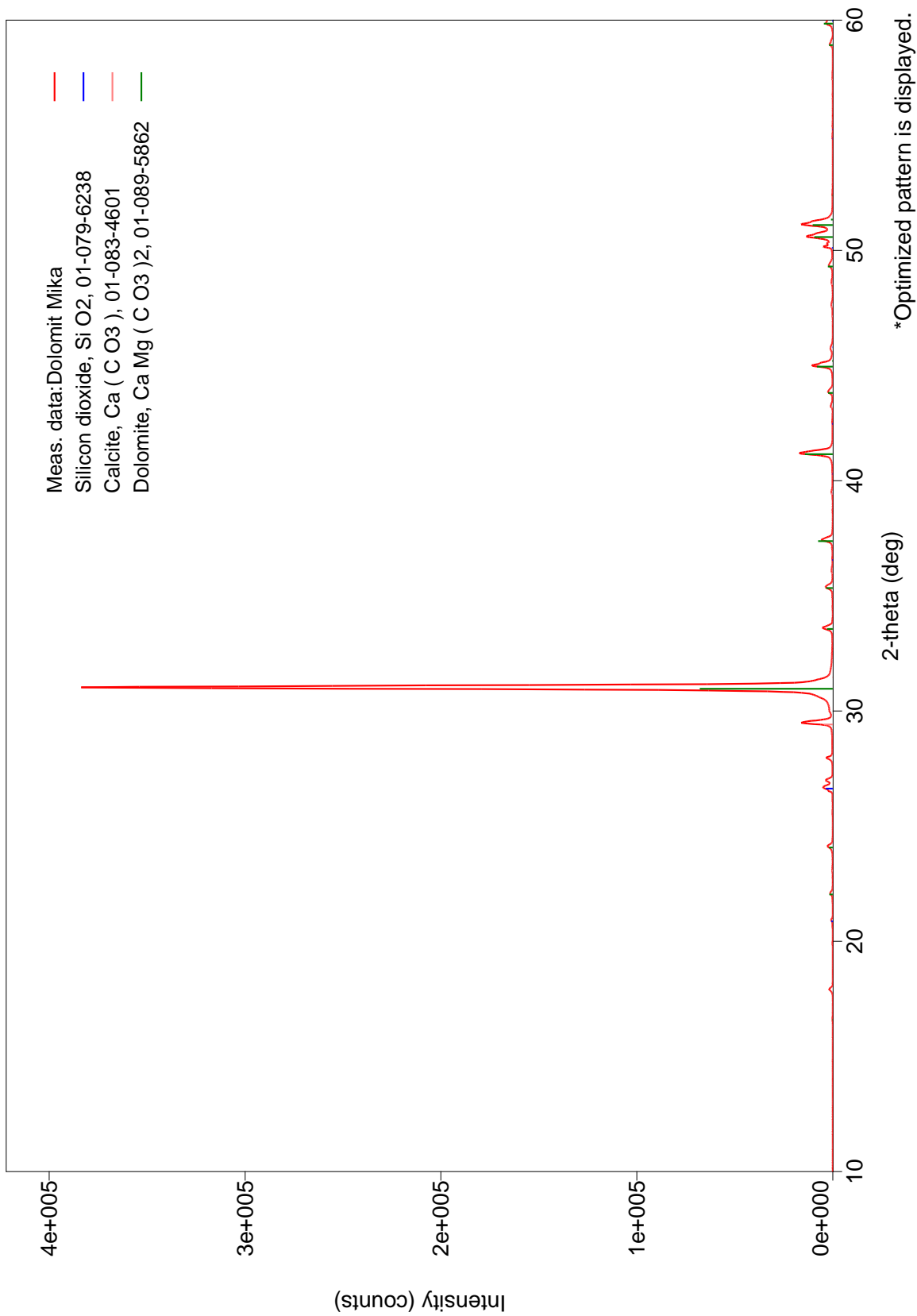
**Obrázek 14:** distribuce velikostí částic pro frakci dolomitu 0,63 až 0,4 mm

### 5.1.2 Výsledky rentgenové difrakční analýzy

Výsledky rentgenové difrakce byly vyhodnoceny metodou RIR (Reference Intensity Ratio), která porovnává naměřené hodnoty (intenzity píků) se standardním referenčním materiálem. Naměřené difraktogramy byly porovnány s databází PDF2 – ICDD®. Na difraktogramu (obr. 15) odpovídají dolomitu píky označené zelenou přímkou včetně největšího, ostatní píky pak značí další přítomné sloučeniny – hlavně kalcit a oxid křemičitý. Rentgenová analýza vzorku dolomitu ukázala, že použitý dolomit obsahuje přibližně 95,6 % dolomitu, zbytek připadá na kalcit a oxid křemičitý (tab. 3).

**Tabulka 3:** přibližné zastoupení nejpočetnějších složek ve vzorku používaného dolomitu

Složka:	Obsah [%]
Oxid křemičitý	1,23
Kalcit	3,21
Dolomit	95,60

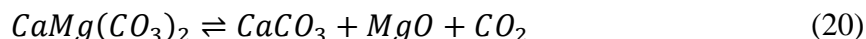


**Obrázek 15:** difraktogram fázového složení lánovského dolomitu (zelená – dolomit, oranžová – kalcit, modrá – oxid křemičitý)

### 5.1.3 Výsledky termogravimetrické analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie

Z výsledků TGA vyplývá, že k výrazné změně složení vzorku dochází přibližně mezi teplotami 640 °C až 875 °C. V uvedeném teplotním rozmezí dochází k rozkladu dolomitu, což odpovídá dvěma píkům v křivce dTG (obr. 16), která značí změnu hmotnosti vzorku v čase.

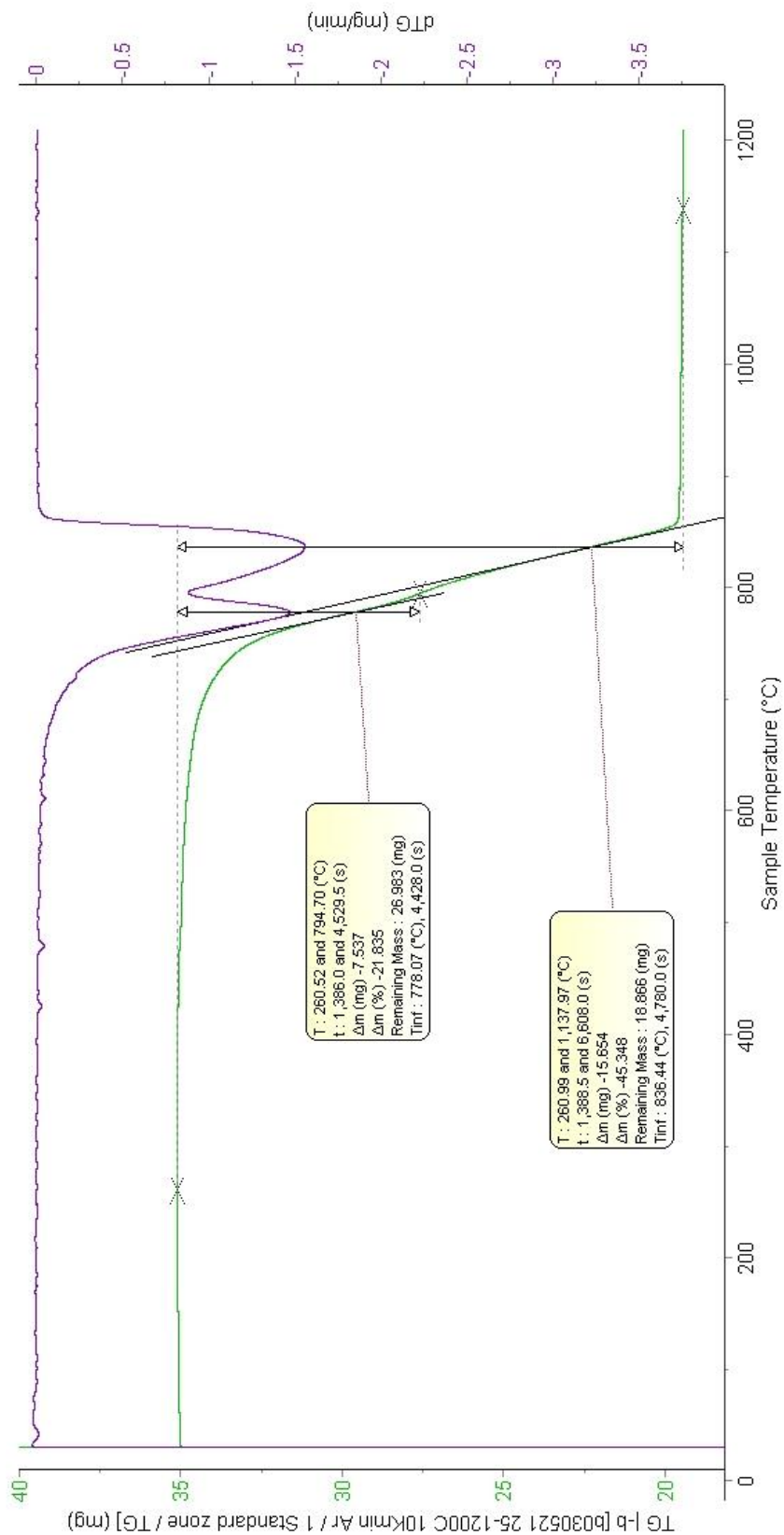
Z dostupných zdrojů lze usoudit, že první pík odpovídá termickému rozkladu dolomitu na uhličitan vápenatý, oxid hořečnatý a oxid uhličitý dle rovnice 20 (49, 50).



Druhý pík odpovídá termickému rozkladu uhličitanu vápenatého na oxid vápenatý a oxid uhličitý dle rovnice 21 (49, 50).

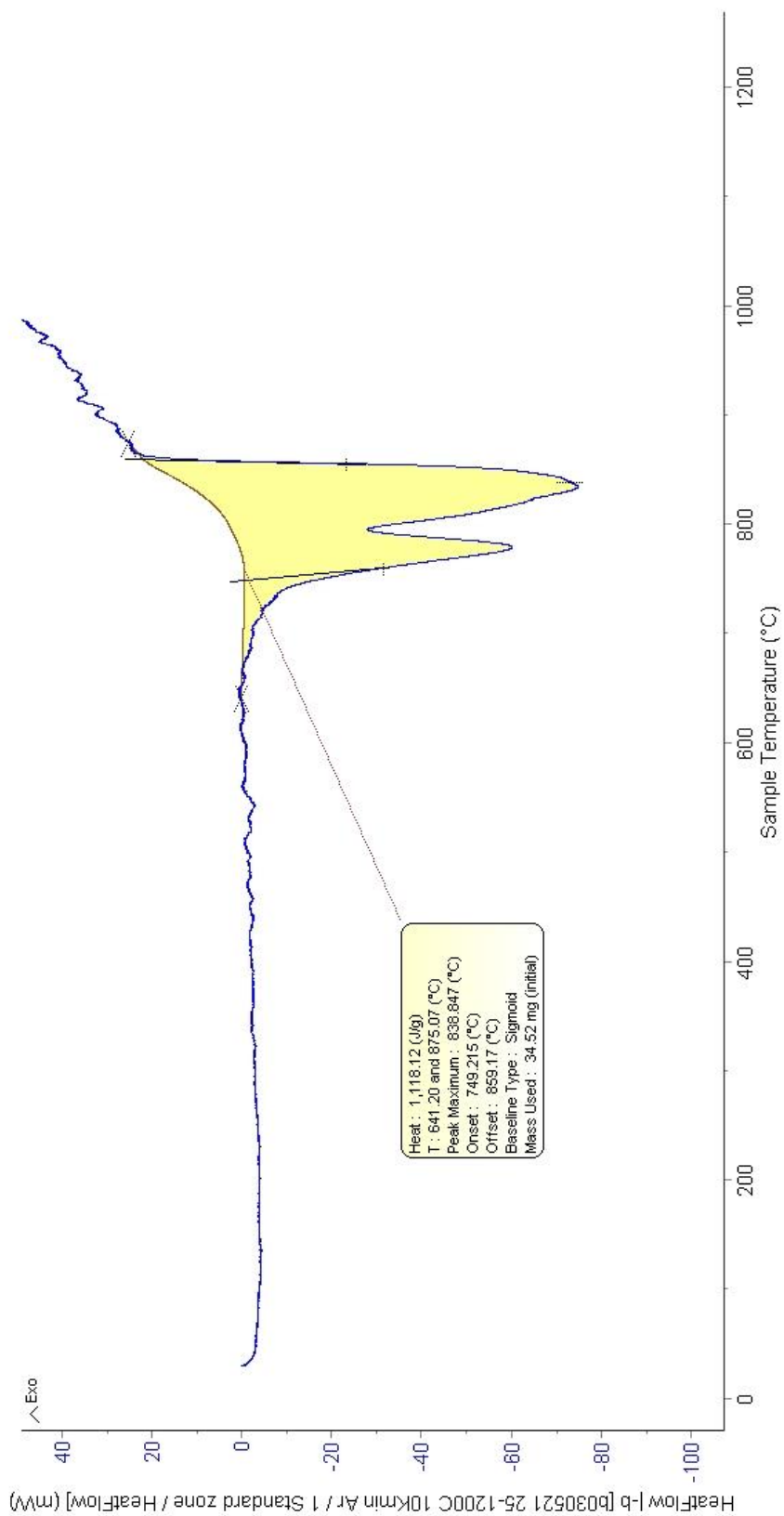


Minimum píků odpovídají teploty 778 °C a 836 °C. Celkový úbytek hmotnosti dolomitu lze odečíst z TG křivky (obr. 16). Celkem během TGA došlo k úbytku 45,35 hm.% původní látky.



**Obrázek 16:** výsledky TGA – závislost změny hmotnosti vzorku na teplotě a celková hmotnost vzorku za dané teploty

Z výsledků DSC vyplývá, že k výrazné změně složení vzorku dochází opět mezi teplotami 640 °C až 875 °C. V uvedeném teplotním rozmezí dochází k rozkladu dolomitu, což odpovídá dvěma píky v křivce DSC (obr. 17). Hodnota tepelného toku klesá, dodávané teplo je spotřebovááno k uskutečnění rozkladné reakce. Rozklad dolomitu je tedy endotermní reakcí. Teplo, které je potřeba k rozkladu dodat, je 1118,12 J/g. Minimum prvního píku odpovídá teplotě 779 °C, minimum druhého píku odpovídá teplotě 839 °C.



**Obrázek 17:** výsledky DSC – závislost tepelného toku na teplotě



## 5.2 Výsledky stanovení hmotnostního úbytku dolomitu kalcinací

Kalcinací pěti vzorků dolomitu za teploty 1000 °C po dobu 60 minut došlo průměrně k úbytku 42,84 hm.% kalcinované látky. Směrodatná odchylka je 0,07 a relativní směrodatná odchylka 0,17 %. Přesné hodnoty pro jednotlivé vzorky obsahuje tab. 4. Pro výpočet teoretického úbytku hmotnosti dolomitu kalcinací se vycházelo z reakce popsané rovnicí 19 a z molárních hmotností látek, které se této reakce účastní. Teoretický úbytek během kalcinace dolomitu by měl činit 47,73 hm.%, tedy o více než 5 hm.% více, než činily hodnoty získané kalcinací. Úbytek dolomitu během TGA činil 45,35 hm.%, tedy o přibližně 2 % více, než činily hodnoty získané kalcinací. Tyto rozdíly je možné přisoudit přítomným nečistotám v dolomitu, hlavně SiO<sub>2</sub>, který kalcinací nepodléhá a nedochází tak u něj k úbytku hmotnosti. Dále je také nutné brát v potaz, že pro výpočet teoretického úbytku z molární hmotnosti dolomitu se vycházelo ze vzorce CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ve kterém je poměr vápníku a hořčíku 1:1. Což pravděpodobně neodpovídá použitému vzorku.

**Tabulka 4:** úbytek hmotnosti dolomitu kalcinací

Vzorek č.:	Hm. před kalcinací [g]	Hm. po kalcinaci [g]	Úbytek [hm.%]
1	1,0038	0,5733	42,89
2	1,0017	0,5720	42,90
3	1,0029	0,5726	42,91
4	1,0036	0,5740	42,81
5	1,0000	0,5728	42,72
<b>Průměrný úbytek [hm.%]:</b>			42,85
<b>Směrodatná odchylka:</b>			0,07
<b>Relativní směrodatná odchylka [%]:</b>			0,17

## 5.3 Výsledky rozpouštění dolomitu v minerální kyselině

### 5.3.1 Vliv velikosti částic dolomitu

Rozpouštění frakcí dolomitu všech připravených velikostí probíhalo za teploty 20 °C. Z naměřených hodnot (tab. 5) vyplývá, že nejrychleji do roztoku přecházela nejmenší frakce, což lze odůvodnit její větší reakční plochou, oproti ostatním frakcím. Rozdíl mezi frakcí s velikostí 0,63 – 0,4 mm a frakcí s velikostí 0,8 – 0,63 mm je však poměrně malý a lze z toho

usuzovat, ze drcení na nejnižší velikost nepřináší významný efekt při rozpouštění v kyselině dusičné.

**Tabulka 5:** úbytek hmotnosti dolomitu pro jednotlivé frakce

<b>Frakce:</b>	<b>Hm. před reakcí [g]</b>	<b>Hm. po reakci [g]</b>	<b>Čas reakce:</b>	<b>Úbytek [hm.%]</b>
1,6 - 1,125 mm	0,5005	0,4273	29 min, 53 s	14,63
1,125 - 0,8 mm	0,5015	0,4083	30 min, 3 s	18,58
0,8 - 0,63 mm	0,5006	0,3648	30 min, 13 s	27,13
0,63 - 0,4 mm	0,5008	0,3471	29 min, 58 s	30,69

Pro ověření přesnosti naměřených výsledků byl celý postup rozpouštění čtyřikrát zopakován s nejmenší frakcí dolomitu o velikosti částic 0,63 mm až 0,4 mm a za teploty 20 °C. Tato frakce byla zvolena proto, že je u ní hmotnostní úbytek nejvýraznější. Zjištěné hodnoty pro tuto frakci (tab. 6) se jen zanedbatelně lišily od výsledků z předchozího rozpouštění. Průměrný hmotnostní úbytek u této frakce činil 31,90 % se směrodatnou odchylkou 0,91 a relativní směrodatnou odchylkou 2,84 %.

**Tabulka 6:** úbytek hmotnosti dolomitu pro frakci 0,63 mm až 0,4 mm

<b>Vzorek č.:</b>	<b>Hm. před reakcí [g]</b>	<b>Hm. po reakci [g]</b>	<b>Čas reakce</b>	<b>Úbytek [hm.%]</b>
1	0,5002	0,3476	29 min, 57 s	30,51
2	0,5010	0,3418	29 min, 53 s	31,78
3	0,5003	0,3350	29 min, 55 s	33,04
4	0,5017	0,3439	29 min, 58 s	31,45
<b>Průměrný úbytek [hm.%]:</b>				31,90
<b>Směrodatná odchylka:</b>				0,91
<b>Relativní směrodatná odchylka [%]:</b>				2,84

### 5.3.2 Vliv teploty reakce

Pro frakci dolomitu 0,63 mm až 0,4 mm byla rovněž zkoumána závislost teploty reakce na hmotnostním úbytku dolomitu při rozpuštění v kyselině dusičné. Reakce tedy probíhaly za stejných podmínek jako reakce předchozí, vždy však za jiné teploty. Teploty byly zvoleny v rozsahu 10 až 50 °C vždy s nárůstem o 10 °C. Ze získaných hodnot (tab. 6) vyplývá, že s rostoucí teplotou roste množství dolomitu, které přechází do roztoku. Za teploty 50 °C přešlo do roztoku 94,07 hm.% původní navážky. Lze tedy předpokládat, že při dalším zvýšení teploty při stejných ostatních podmínkách by došlo k téměř kompletnímu rozpuštění dolomitické složky horniny a nerozpuštěny by zůstaly jen nečistoty.

**Tabulka 7:** úbytek hmotnosti dolomitu pro frakci 0,63 mm až 0,4 mm za různých teplot (\* značí průměrný hm. úbytek za teploty 20 °C z předchozích měření)

Vzorek č.:	Hm. před reakcí [g]	Hm. po reakci [g]	Čas reakce	T [°C]	Úbytek [hm.%]
1	0,5006	0,4314	30 min, 12 s	10	13,82
-	-	-	-	20	31,69*
2	0,5000	0,2242	29 min, 54 s	30	55,16
3	0,5002	0,0893	29 min, 55 s	40	82,15
4	0,5012	0,0297	30 min, 10 s	50	94,07

## 6 ZÁVĚR

Úkolem této práce bylo experimentálně ověřit vliv velikosti částic dolomitu na rychlost jeho rozkladu pomocí kyseliny dusičné. Dále byl zkoumán vliv teploty na rychlost rozkladu dolomitu opět kyselinou dusičnou. Před vlastními rozkladnými reakcemi, byl dolomit zpracován na frakce potřebné velikosti a proběhla jeho charakterizace.

Pro experimentální část práce tedy bylo připraveno pět frakcí dolomitu z lokality Lánov pomocí síťového rozdělení o velikostech 2,5 – 1,6 mm; 1,6 – 1,125 mm; 1,125 – 0,8 mm; 0,8 mm – 0,63 mm a 0,63 – 0,4 mm, z nichž největší frakci nebylo možné použít pro její velikost. U zbývajících frakcí byla stanovena distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce.

Z výsledků měření distribuce velikostí částic laserovou difrakcí vyplynulo, že většina částic v každé frakci dolomitu svými rozměry přesahuje velikosti, které by odpovídaly rozdělení podle velikostí ok sít. To lze vysvětlit tak, že pro průchod sítím musí mít částice jen dva ze tří rozměrů menší, než je průměr síta. Dále je nutné si uvědomit, že samotná metoda laserové difrakce zkresluje skutečný tvar částic, a tedy i jejich rozměry, navíc vyhodnocení probíhá pomocí pravděpodobnostních modelů.

Podsítný podíl byl podroben rentgenové difrakční analýze, pomocí které bylo zjištěno složení vzorku – dominantní byl obsah dolomitu, zbytek tvořily příměsi – kalcit a oxid křemičitý. Termogravimetrickou analýzou vzorku dolomitu pak byl určen hmotnostní úbytek dolomitu během tepelného rozkladu, který činil 45,35 hm.% původní látky. Diferenční skenovací kalorimetrií bylo určeno teplo potřebné k tepelnému rozkladu dolomitu, jehož hodnota byla 1118,12 J/g. Složení vzorku bylo potvrzeno také pomocí teplot rozkladu, které odpovídají literárním údajům pro dolomit. Hmotnostní úbytek dolomitu během tepelného rozkladu byl ještě prověřen pomocí kalcinace, během které došlo k průměrnému úbytku 42,84 hm.% původní látky.

Rozkladem dolomitu v kyselině dusičné bylo zjištěno, že se snižující se velikostí částic roste množství dolomitu, které přechází do roztoku. Za teploty 20 °C a za reakční doby 30 min přešlo do roztoku 30,69 hm.% dolomitu frakce 0,63 – 0,4 mm, což je o přibližně 15 % více, než u frakce 1,6 – 1,125 mm za stejné teploty a za stejný čas reakce. Nabízí se tedy, že pro největší výtěžek reakce je třeba mít co nejmenší částice. Je však nutné brát v úvahu také ekonomické náklady, které by bylo nutné vynaložit na úpravu částic dolomitu na velmi malé velikosti.

Provedením několika rozkladů dolomitu frakce 0,63 – 0,4 mm za teplot 10, 20, 30, 40 a 50 °C a reakční doby 30 min bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou reakce roste i množství dolomitu, které přejde do roztoku. Za teploty 50 °C přešlo do roztoku 94,07 hm.% původního dolomitu. Je tedy jasné, že pro vyšší výtěžek reakce je výhodnější vyšší reakční teplota. Zde však také budou činit potíže ekonomické náklady, které by byly spojené s ohřevem reakční směsi na vysoké teploty, které mohou být nižší při prodloužení reakčního času za nižší teploty.

Uvedená zjištění platí pro laboratorní měřítko celého procesu. Pro důslednou optimalizaci procesu rozkladu dolomitu kyselinou dusičnou by bylo vhodné provést optimalizační experimenty ve větším měřítku.

## 7 POUŽITÁ LITERATURA

- 1 YAROSHEVSKY, A. A. Abundances of chemical elements in the Earth's crust. *Geochemistry International* [online]. 2006, **44**(1), 48-55 [cit. 2021-04-23]. ISSN 0016-7029. Dostupné z: doi:10.1134/S001670290601006X
- 2 KLIKORKA, Jiří, Bohumil HÁJEK a Jiří VOTINSKÝ. *Obecná a anorganická chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1985.
- 3 PULTAR, Martin. Studium rozpouštění přírodních hořčnatých surovin minerálními kyselinami. Praha, 2019. Disertace. Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta chemické technologie, Ústav anorganické technologie.
- 4 *Surovinové zdroje České republiky: Nerostné suroviny 2020* [online]. Praha: Česká geologická služba, 2020 [cit. 2021-04-23]. ISBN 978-80-7673-001-4. Dostupné z: <http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/surovinove-zdroje-ceske-republiky-2020.pdf>
- 5 FRIEDRICH, Horst E. *Magnesium technology: metallurgy, design data, applications*. Editor Barry L. MORDIKE. Berlin: Springer, 2006. ISBN 978-3-540-30812-6.
- 6 SHAND, Mark A. *The chemistry and technology of magnesia* [online]. Hoboken (New Jersey): Wiley, 2006 [cit. 2021-04-23]. ISBN 978-0-471-65603-6. Dostupné z: <https://www.wiley.com/en-us/The+Chemistry+and+Technology+of+Magnesia-p-9780471980568>
- 7 CHINELLATO, Matteo. Mineralienatlas Lexikon: Magnesite. *Mineralienatlas: Fossilienatlas* [online]. Kirchseeon: Schorn, c1999-2021 [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Magnesite>
- 8 SCAPIN, Giovanni. Bischofite. *Mindat: Mines, Minerals and More* [online]. Keswick (Virginia): The Hudson Institute of Mineralogy, c1993-2021 [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/photo-717692.html>
- 9 DIETHER, Doc. Mineralienatlas Lexikon: Carnallite. *Mineralienatlas: Fossilienatlas* [online]. Kirchseeon: Schorn, c1999-2021 [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Carnallite>
- 10 SEPP, Siim. Serpentine: Metamorphic Rock. *Sandatlas* [online]. [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <https://www.sandatlas.org/serpentine/>
- 11 WARREN, J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews* [online]. **52**(1-3), 1-81 [cit. 2021-04-23]. ISSN 00128252. Dostupné z: doi:10.1016/S0012-8252(00)00022-2
- 12 MCKENZIE, JUDITH A. a CRISOGONO VASCONCELOS. Dolomite Mountains and the origin of the dolomite rock of which they mainly consist: historical developments and new perspectives. *Sedimentology* [online]. 2009, **56**(1), 205-219 [cit. 2021-04-23]. ISSN 00370746. Dostupné z: doi:10.1111/j.1365-3091.2008.01027.x
- 13 BONEWITZ, Ra. *Kameny a drahokamy: [obsáhlý atlas hornin, minerálů, drahých kamenů a fosílií]*. V Praze: Slovart, 2007. ISBN 978-80-7209-967-2.

- 14 SCHÄFER, Klaus. Mineralienatlas Lexikon: Dolomit. *Mineralienatlas: Fossilienatlas* [online]. Kirchseeon: Schorn, c1999-2021 [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&language=german&mineral=Dolomit>
- 15 FISCHER, Lars. Mineralienatlas Lexikon: Dolomit. *Mineralienatlas: Fossilienatlas* [online]. Kirchseeon: Schorn, c1999-2021 [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&language=german&mineral=Dolomit>
- 16 SPERBER, Christine M., Bruce H. WILKINSON a Donald R. PEACOR. Rock Composition, Dolomite Stoichiometry, and Rock/Water Reactions in Dolomitic Carbonate Rocks. *The Journal of Geology* [online]. 1984, **92**(6), 609-622 [cit. 2021-04-23]. ISSN 0022-1376. Dostupné z: doi:10.1086/628901
- 17 FRIEDMAN, Gerald M. a John E. SANDERS. Chapter 6 Origin and Occurrence of Dolostones. *Carbonate Rocks Origin, Occurrence and Classification* [online]. Elsevier, 1967, 1967, s. 267-348 [cit. 2021-04-23]. Developments in Sedimentology. ISBN 9780444533159. Dostupné z: doi:10.1016/S0070-4571(08)71114-2
- 18 DUNCAN F. SIBLEY, JAY M. GREGG (2). Classification of Dolomite Rock Textures. *SEPM Journal of Sedimentary Research* [online]. 1987, **57** [cit. 2021-04-23]. ISSN 1527-1404. Dostupné z: doi:10.1306/212F8CBA-2B24-11D7-8648000102C1865D
- 19 WRIGHT, Kate, Randall T CYGAN a Ben SLATER. Impurities and nonstoichiometry in the bulk and on the (1014) surface of dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2002, **66**(14), 2541-2546 [cit. 2021-04-23]. ISSN 00167037. Dostupné z: doi:10.1016/S0016-7037(02)00846-3
- 20 SEPP, Siim. Dolomite Rock: Sedimentary Rocks. *Sandatlas* [online]. [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <https://www.sandatlas.org/dolomite-rock/>
- 21 Dolomite Mineral: Uses and Properties. *Geology and Earth Science News, Articles, Photos, Maps and More* [online]. Geology.com, c2005-2021 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://geology.com/minerals/dolomite.shtml>
- 22 Dolomite: Occurance, Properties and Distribution. *AZoMining: Mining Information* [online]. Manchester: AZoNetwork, c2000-2021 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.azomining.com/Article.aspx?ArticleID=279>
- 23 Dolomite: Mineral information, data and localities. *Mindat: Mines, Minerals and More* [online]. Keswick (Virginia): The Hudson Institute of Mineralogy, c1993-2021 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-1304.html>
- 24 Mineral Mining and Processing Effluent Guidelines. *United States Environmental Protection Agency* [online]. Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency, [2021] [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/eg/mineral-mining-and-processing-effluent-guidelines>
- 25 LAMAR, J. E. *Uses of Limestone and Dolomite* [online]. 2nd ed. Urbana (Illinois): Illinois State Geological Survey, 1961 [cit. 2021-04-23]. ISBN 978-1517282325. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/10208934.pdf>

- 26 BOYD, Claude E. The importance of liming materials in aquaculture. *Global Aquaculture Alliance* [online]. Portsmouth (New Hampshire): Global Aquaculture Alliance, c2016-2021 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.aquaculturealliance.org/advocate/the-importance-of-liming-materials-in-aquaculture/>
- 27 Dolomites. *Encyclopedia.com: Free Online Encyclopedia* [online]. Chicago (Illinois): HighBeam Research, c2019 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.encyclopedia.com/places/spain-portugal-italy-greece-and-balkans/italian-physical-geography/dolomites>
- 28 Dolomite - Uses. *Encyclopedia Britannica* [online]. London: Encyclopædia Britannica, c2021 [cit. 2021-04-23]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/dolomite-mineral/Uses>
- 29 MORTVEDT, J. J. a J. J. KELSOE. Crop response to fine and granular magnesium fertilizers. *Fertilizer Research* [online]. 1988, **15**(2), 155-161 [cit. 2021-04-23]. ISSN 0167-1731. Dostupné z: doi:10.1007/BF01050677
- 30 GRZEBISZ, Witold. Magnesium – food and human health. *Journal of Elemntology* [online]. 2011, (2/2011) [cit. 2021-4-24]. ISSN 16442296. Dostupné z: doi:10.5601/jelem.2011.16.2.13
- 31 GUO, Wanli, Hussain NAZIM, Zongsuo LIANG a Dongfeng YANG. Magnesium deficiency in plants: An urgent problem. *The Crop Journal* [online]. 2016, **4**(2), 83-91 [cit. 2021-4-24]. ISSN 22145141. Dostupné z: doi:10.1016/j.cj.2015.11.003
- 32 RICHTER, Rostislav. Multimediální učební texty z výživy rostlin. *Webhost.mendelu.cz: projektové weby* [online]. Brno: Mendelova univerzita v Brně, c2020 [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: [https://web2.mendelu.cz/af\\_221\\_multitext/vyziva\\_rostlin/html/biogenni\\_prvky/mg.htm](https://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/biogenni_prvky/mg.htm)
- 33 CHEN, Zhi Chang, Wen Ting PENG, Jian LI a Hong LIAO. Functional dissection and transport mechanism of magnesium in plants. *Seminars in Cell & Developmental Biology* [online]. 2018, **74**, 142-152 [cit. 2021-4-24]. ISSN 10849521. Dostupné z: doi:10.1016/j.semcdb.2017.08.005
- 34 The role of magnesium in crops. *Fertilizers and plant nutrition solutions: ICL Fertilizers* [online]. Tel Aviv: ICL Group, c2017 [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <https://www.iclfertilizers.com/magnesium>
- 35 SHAUL, Orit. Magnesium transport and function in plants: the tip of the iceberg. *BioMetals* [online]. 2002, **15**(3), 307-321 [cit. 2021-4-24]. ISSN 09660844. Dostupné z: doi:10.1023/A:1016091118585
- 36 TRÄNKNER, Merle, Ershad TAVAKOL a Bálint JÁKLI. Functioning of potassium and magnesium in photosynthesis, photosynthate translocation and photoprotection. *Physiologia Plantarum* [online]. 2018, **163**(3), 414-431 [cit. 2021-4-24]. ISSN 00319317. Dostupné z: doi:10.1111/ppl.12747



- 37 KOTYK, Arnošt. Měď nahrazuje železo v přenosu elektronů při fotosyntéze. *Akademon* [online]. Praha: Akademon, [2001] [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <https://archiv.akademon.cz/Article/Detail?name=Med%20nahrazuje%20zelezo%20v%20prenosu%20elektronu%20pri%20fotosynteze&source=0606>
- 38 CAMMACK, Richard, ed. *Oxford dictionary of biochemistry and molecular biology*. Rev. ed. New York: Oxford University Press, 2011. ISBN 978-0-19-852917-0.
- 39 Types of fertilizer: Fertilizers Europe. *Home: Fertilizers Europe* [online]. Brussels: Fertilizers Europe, c2019 [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <https://www.fertilizerseurope.com/fertilizers-in-europe/types-of-fertilizer/>
- 40 HÄRDTER, Rolf, Martin REX a Kristian ORLOVIUS. Effects of different Mg fertilizer sources on the magnesium availability in soils. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* [online]. 2005, **70**(3), 249-259 [cit. 2021-4-24]. ISSN 1385-1314. Dostupné z: doi:10.1007/s10705-005-0408-2
- 41 GAUTELIER, Maud, Eric H. OELKERS a Jacques SCHOTT. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80°C. *Chemical Geology* [online]. 1999, **157**(1-2), 13-26 [cit. 2021-4-24]. ISSN 00092541. Dostupné z: doi:10.1016/S0009-2541(98)00193-4
- 42 CHOU, Lei, Robert M. GARRELS a Roland WOLLAST. Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology* [online]. 1989, **78**(3-4), 269-282 [cit. 2021-4-24]. ISSN 00092541. Dostupné z: doi:10.1016/0009-2541(89)90063-6
- 43 BUSENBERG, E. a L. N. PLUMMER. The kinetics of dissolution of dolomite in CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O systems at 1.5 to 65 degrees C and 0 to 1 atm PCO<sub>2</sub>. *American Journal of Science* [online]. 1982, **282**(1), 45-78 [cit. 2021-4-24]. ISSN 0002-9599. Dostupné z: doi:10.2475/ajs.282.1.45
- 44 ROYANI, Ahmad, Eko SULISTIYONO, Agus Budi PRASETIYO a Rudi SUBAGJA. Extraction of magnesium from calcined dolomite ore using hydrochloric acid leaching. In: *AIP Conference Proceedings* [online]. Melville (New York): AIP Publishing, c2018, 2018, s. 020017-020017-6 [cit. 2021-4-24]. ISBN 978-0-7354-1669-7. ISSN 1551-7616. Dostupné z: doi:10.1063/1.5038299
- 45 ZANBAK, Caner. Heap Leaching Technique in Mining. *Euromines* [online]. Brussels: Euromines, 2012 [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <http://www.euromines.org/files/mining-europe/mining-techniques/batforheapleaching-feb2013-c.zanbak-euromines.pdf>
- 46 BARTHELMY, David. Dolomite Mineral Data. *Mineralogy Database* [online]. Barthelmy, c1997-2014 [cit. 2021-4-24]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Dolomite.shtml#.YIRBfJAzaUI>
- 47 KIPOUROS, G. J. a Donald R. SADOWAY. The chemistry and electrochemistry of magnesium production. *Advances in Molten Salt Chemistry*. 1987, (6).

- 48 BABA, Alafara A., Aramide O. OMIPIDAN, Folahan A. ADEKOLA, Obalowu JOB, Abdul G. F. ALABI, Ayonbala BARAL a Rashmirekha SAMAL. Optimization Study of a Nigerian Dolomite Ore Dissolution by Hydrochloric Acid. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2014, **49**(3), 280-287.
- 49 GUNASEKARAN, S. a G. ANBALAGAN. Thermal decomposition of natural dolomite. *Bulletin of Materials Science* [online]. 2007, 30(4), 339-344 [cit. 2021-6-18]. ISSN 0250-4707. Dostupné z: doi:10.1007/s12034-007-0056-z
- 50 MCINTOSH, R.M., J.H. SHARP a F.W. WILBURN. The thermal decomposition of dolomite. *Thermochimica Acta* [online]. 1990, 165(2), 281-296 [cit. 2021-6-18]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/0040-6031(90)80228-Q