

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Fakulta životního prostředí**

**Katedra aplikované ekologie**



**Možnosti uplatnění vybraných kritických surovin v průmyslu**

Bakalářská práce

Autor: **Lukáš Vraný**

Vedoucí práce: **prof. Ing. Zdeňka Wittlingerová, CSc.**

© 2022 ČZU v Praze

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Lukáš Vraný

Aplikovaná ekologie

Název práce

**Možnosti uplatnění vybraných kritických surovin v průmyslu**

Název anglicky

**Possibilities of application of selected critical raw materials in industry**

---

### Cíle práce

Hlavním cílem práce je zpracování rešerše na téma uplatnění vybraných netradičních nerostných surovin (zlato, nikl, baryt, zirkonium, hafnium, rubidium a cesium) v moderním průmyslu a novodobých technologiích.

### Metodika

Bakalářská práce rešeršního typu přehledně představí nové možnosti uplatnění vybraných netradičních nerostných surovin (zlato, nikl, baryt, zirkonium, hafnium, rubidium a cesium) v moderním průmyslu a novodobých technologiích. Komodity patří do skupiny tzv. evropských kritických nerostných surovin CRM (Critical Raw Materials). Bakalářská práce bude součástí projektu Horninové prostředí a nerostné suroviny (SS02030023), který je řešený v rámci programu Prostředí pro život. Projekt je prostřednictvím Technologické agentury ČR podporován Ministerstvem životního prostředí ČR. Hlavním řešitelem projektu je Česká geologická služba.

**Doporučený rozsah práce**

min. 30

**Klíčová slova**

vybrané netradiční nerostné suroviny, uplatnění

---

**Doporučené zdroje informací**

- JRC., 2020: Baryte. In: LATUNUSSA C., GEORGITZIKIS K., MATOS TORRES C., GROHOL M., EYNARD U., WITTMER D., MANCINI L., UNGURU M., PAVEL C., CARRARA S., MATHIEUX F., PENNINGTON D., BLENGINI G. A.: European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials, Factsheets on Critical Raw Materials. Luxembourg: Publications Office of the European: 24-33.
- JRC., 2020: Gold. In: EYNARD U., GEORGITZIKIS K., WITTMER D., LATUNUSSA C., MATOS TORRES C., MANCINI C., UNGURU M., BLAGOEVA D., BOBBA S., PAVEL C., CARRARA S., MATHIEUX F., PENNINGTON D., BLENGINI A. G.: European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials Factsheets on Non-critical Raw Materials. Luxembourg: Publications Office of the European Union :151-166.
- JRC., 2020: Hafnium. In: LATUNUSSA C., GEORGITZIKIS K., MATOS TORRES C., GROHOL M., EYNARD U., WITTMER D., MANCINI L., UNGURU M., PAVEL C., CARRARA S., MATHIEUX F., PENNINGTON D., BLENGINI G. A.: European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials, Factsheets on Critical Raw Materials. Luxembourg: Publications Office of the European:254-67.
- JRC., 2020: Zirconium. In: EYNARD U., GEORGITZIKIS K., WITTMER D., LATUNUSSA C., MATOS TORRES C., MANCINI C., UNGURU M., BLAGOEVA D., BOBBA S., PAVEL C., CARRARA S., MATHIEUX F., PENNINGTON D., BLENGINI A. G.: European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials Factsheets on Non-critical Raw Materials. Luxembourg: Publications Office of the European Union:574-584.
- STARÝ J. et al. 2019: Potenciál kritických surovin na území ČR. – MS Česká geologická služba Praha
- 

**Předběžný termín obhajoby**

2021/22 LS – FZP

**Vedoucí práce**

prof. Ing. Zdeňka Wittlingerová, CSc.

**Garantující pracoviště**

Katedra aplikované ekologie

Elektronicky schváleno dne 6. 5. 2021

**prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 6. 5. 2021

**prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.**

Děkan

V Praze dne 07. 03. 2022

---

## ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou/závěrečnou práci na téma: „Možnosti uplatnění vybraných kritických surovin v průmyslu“ vypracoval/a samostatně a citoval/a jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použil/a a které jsem rovněž uvedl/a na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů.

Jsem si vědom, že na moji bakalářskou/závěrečnou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědom, že odevzdáním bakalářské/závěrečné práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou, a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V ..... dne .....

.....  
(podpis autora práce)

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Zdeňce Wittlingerové, CSc., za velkou vstřícnost a ochotu. Dále bych rád poděkoval RNDr. Michalu Poňavičovi, Ph.D., za velmi cenné rady, připomínky, ochotu a poskytnutí mnoha užitečných informací. V neposlední řadě bych rád poděkoval svým dětem a manželce za jejich oporu a trpělivost po dobu celého studia.

## **Abstrakt**

Historie těžby nerostných surovin sahá v Evropě daleko do minulosti. Suroviny byly v Evropě využívány po dlouhá staletí a většina nerostných zdrojů, zejména rud, bylo v minulosti vyčerpáno. Nově je tak kladen důraz na surovinovou bezpečnost s důrazem na využívání domácích zdrojů a jejich recyklaci. Tyto okolnosti spolu s dalšími faktory, zejména o ochraně životního prostředí, silně ovlivňují surovinové strategie Evropské unie. Evropská komise proto každé tři roky přehodnocuje seznam kritických surovin, které jsou nezbytné pro fungování evropského hospodářství.

Seznam EU z roku 2020 zahrnuje 30 surovin (např. antimon, beryllium, fluorit, germanium, chróm, indium, kobalt, kovy platinové skupiny, magnesit, niob, prvky lehkých vzácných zemin, prvky těžkých vzácných zemin, přírodní grafit, wolfram, tantal, zirkonium a titan). Tyto suroviny jsou klíčové pro strategická průmyslová odvětví Evropské unie, ale jejich dodávka je spojena s určitými riziky.

## **Klíčová slova**

zlato, nikl, baryt, zirkonium, hafnium, rubidium, cesium, kritické suroviny, uplatnění, průmysl.

## **Abstract**

The history of mineral extraction in Europe goes back a long way. Raw materials have been exploited in Europe for many centuries and most mineral resources, especially ores, have been depleted in the past. The new emphasis is therefore on raw material security with an emphasis on the use of domestic resources and their recycling. These circumstances, together with other factors, particularly those relating to environmental protection, strongly influence the European Union's raw materials strategy. The European Commission therefore reassesses the list of critical raw materials that are essential for the functioning of the European economy every three years.

The EU 2020 assessment includes 30 critical raw materials (for example antimony, beryllium, fluorite, germanium, chromium, indium, cobalt, platinum group metals, magnesite, niobium, light rare earth elements, heavy rare earth elements, natural graphite, tungsten, tantalum, zirconium and titanium). These raw materials are key to the strategic industries of the European Union, but their supply carries certain risks.

## **Keywords**

Gold, Nickel, Barite, Zirconium, Hafnium, Rubidium, Caesium, Critical Raw Materials, Applications, Industry.

## OBSAH

1	Úvod.....	11
2	Cíl práce .....	13
3	Metodika .....	14
4	Literární rešerše.....	15
4.1	Co jsou to kritické suroviny .....	15
5	Charakteristika vybraných surovin .....	18
5.1	Zlato.....	18
5.1.1	Vlastnosti zlata .....	18
5.1.2	Výskyt .....	19
5.1.3	Výroba.....	19
5.2	Hafnium.....	20
5.2.1	Vlastnosti .....	20
5.2.2	Výskyt .....	21
5.2.3	Výroba.....	21
5.3	Nikl.....	22
5.3.1	Vlastnosti .....	22
5.3.2	Výskyt .....	23
5.3.3	Výroba.....	23
5.4	Baryt.....	24
5.4.1	Vlastnosti .....	24
5.4.2	Výskyt .....	25
5.4.3	Výroba.....	26
5.5	Zirkonium.....	27
5.5.1	Vlastnosti .....	27
5.5.2	Výskyt .....	27
5.5.3	Výroba.....	28



5.6	Rubidium .....	29
5.6.1	Vlastnosti .....	29
5.6.2	Výskyt .....	29
5.6.3	Výroba.....	30
5.7	Cesium.....	30
5.7.1	Vlastnosti .....	30
5.7.2	Výskyt .....	31
5.7.3	Výroba.....	31
6	Možnosti uplatnění vybraných surovin v průmyslu.....	33
6.1	Zlato.....	33
6.2	Hafnium.....	36
6.3	Nikl.....	36
6.4	Baryt .....	38
6.5	Zirkonium .....	40
6.6	Rubidium .....	43
6.7	Cesium.....	44
7	Výsledky .....	46
8	Diskuse.....	47
9	Závěr .....	48
10	Seznam literatury a použitých zdrojů.....	49
11	Seznam obrázků .....	53

## PŘEHLED POUŽITÝCH ZKRATEK

Au	Zlato
Cs	Cesium
BaSO <sub>4</sub>	Baryt
cca	Cirka / přibližně
EU	Evropská unie
Ni	Nikl
Hf	Hafnium
HT	High-tech
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
Př. n. l.	před naším letopočtem
Rb	Rubidium
Zr	Zirkonium

# 1 Úvod

Nerostné suroviny se vyskytují v téměř každé lidské činnosti od počátku existence lidstva. Bez existence nerostných zdrojů by nebylo dostatek energie, staveb, dopravních prostředků, strojů a nástrojů, léčiv a ani historických památek. Díky technické vyspělosti společnosti vzrůstá spotřeba i materiálová náročnost jejího zajištění. To vede k vyšším nárokům na zvyšování poznatků o neživé přírodě a jejich zákonitostech (například geologie, chemie, technologie i dopady na životní prostředí). Pro udržení vysoké kvality současného života v naší technicky vyspělé společnosti a jejího dalšího udržitelného vývoje jsou mimo energetické a stavební suroviny právě nerudní suroviny a rudy se svými relativně malými těžebními objemy velmi důležitými komoditami. Nebývalou poptávkou po HT surovinách vyvolal rozvoj nových materiálů, elektroniky i alternativních technologií, získávání elektrické energie a také současně ekonomický rozmach východoasijských zemí.

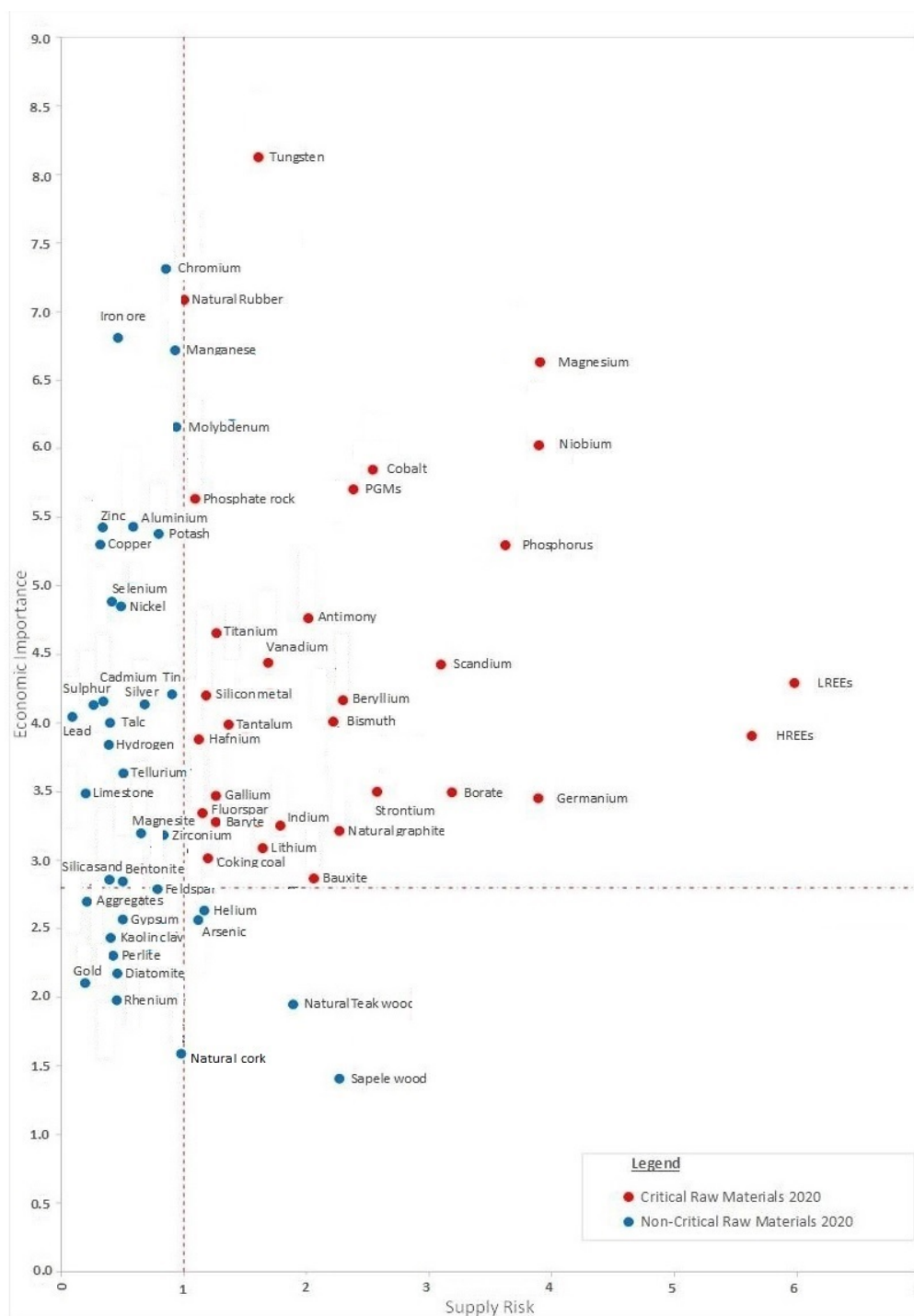
Kritické suroviny jsou klíčové pro strategická průmyslová odvětví zemí Evropské unie. Jedná se o materiály významné pro strategicky důležité sektory, jejich dodávka se ale spojuje s určitými riziky.

Evropská komise jednou za tři roky přehodnocuje seznam kritických surovin. První seznam byl zveřejněn v roce 2011 a aktualizován v letech 2014 a 2017. Posuzování probíhá podle údajů z posledních let a ukazuje, jak zásadně se seznam vyvinul od doby zveřejnění prvního seznamu. Budoucí trendy Komise nepředvídá. Komise proto také předkládá i prognostickou studii. Při posuzování seznamu z roku 2020 se používala shodná metodika jako v roce 2017. Uplatňuje se průměr za posledních 5 let, který platí pro Evropskou unii bez Spojeného království (EU-27). Zkoumalo se 83 látek, tedy o 5 více nežli v roce 2017. Pokud to bylo možné, oproti předcházejícím posuzovacím rokům se zkoumala podrobněji fáze, ve které v hodnotovém řetězci kritičnost nastává (těžba nebo zpracování).

Hlavní parametry pro určení kritičnosti surovin pro EU jsou hospodářský význam a riziko nedostatečných dodávek. Podle podrobné analýzy rozdělování konečného užití surovin, podle průmyslového uplatnění se určuje hospodářský význam.

Celostátní úroveň koncentrace globální produkce primárních surovin a získávání zdrojů pro EU, kvalita řízení v dodavatelských zemích, včetně environmentálních aspektů, podle recyklace (druhotných surovin), nahrazování surovin, mimo závislosti

EU na dovozu a obchodní omezení ze zemí mimo Evropskou Unii, rozhoduje o riziku nedostatečných dodávek. Seznam EU z roku 2020 zahrnuje 30 surovin nerostů (např. antimon, beryllium, fluorit, germanium, chróm, indium, kobalt, kovy platinové skupiny, magnesiť, niob, prvky lehkých vzácných zemin, prvky těžkých vzácných zemin, přírodní grafit, wolfram, tantal, zirkonium a titan).



Obrázek č.1: Graf hodnocení kritičnosti hospodářského významu a rizik dodávek pro rok 2020 (Evropa, 2020)

## 2 Cíl práce

Hlavním cílem této bakalářské práce je zpracování literární rešerše na téma „Možnosti uplatnění vybraných kritických surovin v průmyslu“. Účelem bakalářské práce je seznámit čtenáře v literární rešerši se základními vlastnostmi, výskytem a způsobem zpracování vybraných nerostných surovin. Rešerše se v druhé části věnuje samotnému uplatnění surovin v jednotlivých průmyslových odvětvích, výrobcích, nebo lékařských aplikacích. Pro účely této bakalářské práce byly vybrány kritické suroviny zlato, nikl, baryt, zirkonium, hafnium, rubidium a cesium, a to z toho důvodu, že tyto suroviny mohou být důležité i pro naše národní hospodářství (Starý et al. 2019). Tato práce je vstupní úvodní rešerší využitou při řešení Výzkumného tématu Nerostné suroviny projektu „SS02030023-Horninové prostředí a nerostné suroviny“, který je spolufinancován Technologickou agenturou ČR v rámci Programu Prostředí pro život.

### **3 Metodika**

Bakalářská práce na téma „Možnosti uplatnění vybraných kritických surovin v průmyslu“ byla zpracována z dostupných literárních a internetových zdrojů vztahujících se k danému tématu. Práce je rozdělena do dvou dílčích částí. První část bakalářské práce se věnuje jednotlivým vlastnostem, výskytu a způsobu zpracování daných surovin. Ve druhé části je pozornost věnována samotnému využití a vysvětlení, proč je daná surovina vhodná pro určité aplikace v průmyslových odvětvích.

## 4 Literární rešerše

### 4.1 Co jsou to kritické suroviny

Suroviny jsou pro světovou ekonomiku klíčové. Tvoří silnou průmyslovou základnu, která stojí za širokou škálou zboží a aplikací používaných v každodenním životě a v moderních technologiích. Spolehlivý a neomezený přístup k některým surovinám je v rámci Evropské unie stále větším problémem. Kritické suroviny jsou suroviny, které jsou strategicky klíčové pro evropskou ekonomiku, výrobu a s jejich dodávkami je spojené vysoké riziko. Používají se v environmentálních technologiích, spotřebitelské elektronice, zdravotnictví, výrobě oceli, obraně, výzkumu vesmíru a letectví, jsou tyto materiály nejenom "kritické" pro klíčová průmyslová odvětví a budoucí aplikace, ale také pro udržitelné fungování světa. Důležité je, že tyto materiály nejsou považovány za kritické, protože jsou vzácné, ale protože mají značný hospodářský význam pro klíčová průmyslová odvětví. Existuje u nich velmi vysoká závislost na dovozu, ta je způsobena dodávkami relativně levných surovin především z Číny. Kritické suroviny jsou velmi důležité, protože jsou spojeny se všemi fázemi dodavatelských řetězců a s čistým životním prostředím. Jsou nenahraditelné v solárních panelech, větrných turbínách, elektrických vozidlech, ale také ke snížení spotřeby elektrické energie například při svícení. Kvalita našeho života tedy závisí na přístupu k rostoucímu počtu surovin. Příkladem nám může být chytrý telefon, který, aby byl co nejmenší, nejlehčí a funkční obsahuje přibližně 50 různých kovů (Ferro et Bonollo 2019).



Obrázek č.2: Prvky používané v moderních chytrých telefonech (Sputtertargets,2022)

Hospodářství a průmysl Evropské unie jsou závislé na mezinárodních trzích, které jsou schopny poskytnout přístup k mnoha surovinám ze zemí EU. Ačkoliv v Evropské unii existuje i domácí výroba, ve většině případů je Evropská unie závislá na dovozu. Například Čína poskytuje Evropské unii 98 % vzácných zemin, z Turecka je do Evropské unie dováženo 98 % dodávek boritanu. Jižní Afrika zajišťuje pro Evropskou unii 71 % potřeb platinových kovů. Riziko spojené s koncentrací výroby je v mnoha případech umocněno nízkou mírou substituce a recyklace. Evropská unie proto vytvořila seznam kritických surovin, který podléhá pravidelnému přezkumu a aktualizacím. První seznam vytvořila Evropská komise v roce 2011 jako „iniciativu EU v oblasti surovin“. První seznam obsahoval 14 surovin, které jsou pro Evropskou unii a její hospodářství klíčové. Seznamy podléhají přezkoumání každé 3 roky a stále se rozšiřují. Čtvrtý seznam z roku 2020 obsahuje 30 materiálů (antimon, hafnium, fosfor, baryt, těžké vzácné prvky, skandium, beryllium, lehké vzácné prvky, silikonový kov, vizmut, indium, tantal, boráty, hořčík, wolfram, kobalt, přírodní grafit, vanadium, koksovateľné uhlí, přírodní guma, bauxit, fluorspar, niob, lithium, galium, platinové kovy, titan, germanium, stroncium a fosfáty), ve srovnání se 14 surovinami z roku 2011, 20 surovinami z roku 2014 a 27 surovinami z roku 2017. Seznamy by měly pomoci zvýšit konkurenceschopnost evropského průmyslu, stimulovat výrobu

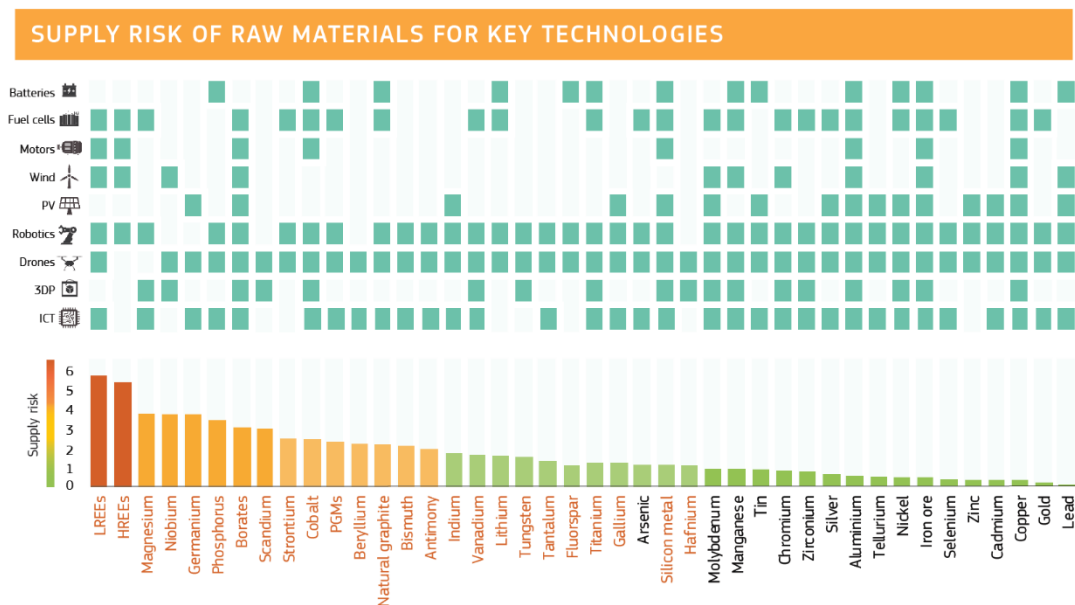


kritických surovin posílením nových těžebních a recyklačních metod v Evropské unii. Prioritní oblastí oběhového hospodářství v Evropské unii je účinné využívání a recyklace kritických surovin, ale také zvýšení povědomí o potenciálním riziku dodávek surovin (European Commission ©2022).

Státní strategie využívání nerostného bohatství České republiky je definována zejména v Surovinové politice ČR v oblasti nerostných surovin a jejich zdrojů. Tato strategie je prosazována v úvodních fázích osvojování výhradních ložisek nerostných surovin. Konkrétně při stanovování průzkumných území pro provedení geologických průzkumů a při vydávání souhlasu k vytvoření dobývacích prostor (HKČR ©2017).

Dokument Surovinová politika ČR v oblasti nerostných surovin a jejich zdrojů byl schválen Vládou České republiky v roce 2017.

V posledních letech je tendence o doplnění nových kategorií dokumentu již definovaných nerostů (antimon, beryllium, fluorit, germanium, chróm, indium, kobalt, kovy platinové skupiny, magnesit, niob, prvky lehkých vzácných zemin, prvky těžkých vzácných zemin, přírodní grafit, wolfram, tantal, zirkonium a titan) jako kritické nerosty. Další doplnění dokumentu spočívá v kategorizaci nerostů, u nichž má stát zvláštní zájem na zkoumání potenciálních ložiskových výskytů na českém území. Doplnění spočívá v nové kategorii tzv. superkritických vyhrazených nerostů (zlato, uran, lithium, rubidium a cesium), které jsou využívány v moderních HT technologiích (MŽP ©2022).



Obrázek č.3: Tabulka zobrazující suroviny používané v klíčových technologiích a jejich relativní riziko dodávek do EU (Evropa,2020)

## 5 Charakteristika vybraných surovin

### 5.1 Zlato

#### 5.1.1 Vlastnosti zlata

Zlato je chemický prvek (latinsky *Aurum*, chemická značka Au) žluté barvy, který je lesklý, měkký (dobře opracovatelný) drahý kov. Vyznačuje se zejména velmi dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí. Zlato je také chemicky mimořádně odolný prvek, řadíme ho mezi tzv. ušlechtilé kovy. Termín „ušlechtilý“ označuje schopnost odolávat vnějším vlivům zejména oxidaci ve vlhkém prostředí, je také rezistentní vůči kyselinám, zásadám i solím. Díky své stálosti představuje skvělou komoditu pro uchování hodnoty. Zlato se rozpouští v roztocích kyanidu a v lučavce královské, což je směs kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné (Greenwood et al. 1997).

Zlato řadíme mezi takzvané inertní kovy, nemůže způsobit žádné zdravotní a bezpečnostní problémy. Přesto jeho zpracování by mohlo zahrnovat nebezpečné látky, které mohou být škodlivé pro člověka i přírodu. Zvláště pokud se při jeho úpravě, při maloobjemové divoké těžbě, používá rtuť, potom může být okolí silně kontaminováno rtutí (Eisler 2003).

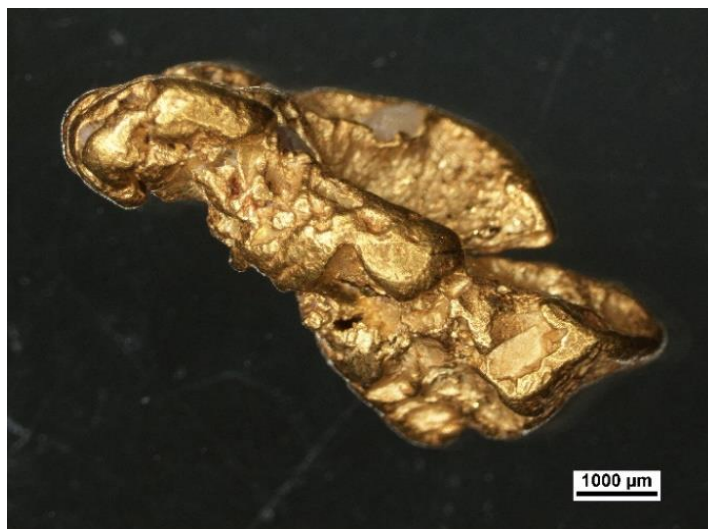
### 5.1.2 Výskyt

V přírodě se zlato vyskytuje zejména v ryzí formě, mívá tvar malých šupinek, zrněk anebo valounků. Nachází se nejen v žilách (jako primární mineralizace), ale také v naplaveninách (sekundární tzv. rozsypová ložiska). Běžně se také vyskytuje ve formě pevných roztoků (amalgámů) společně se stříbrem, bismutem atd. Méně často se zlato vyskytuje v minerálech jako sloučenina, nejčastěji s telurem. Zlato je nejčastěji těženo z křemenných žil, které prochází různými horninami. Díky své rezistenci je zlato při procesech zvětrávání a následnému rozplavování zlatonosných hornin transportováno říčním tokem a postupně ukládáno do říčních sedimentů. Z nich je také ve velké míře těženo. Tím, jak řeky stále omílají, rozrušují a prosévají zlatonosné horniny, dohází k vyplavování zlata do vody a postupnému unášení do moří a oceánů (Struž et Studýnka 2005).

### 5.1.3 Výroba

Těžba zlata je velice náročný a zdoluhavý proces s nejistými výsledky. Zlato je těženo ve všech jeho formách. Ve většině případů jde o těžbu roztroušených forem zlata (šupinky, nugetky), ať už z podpovrchových nalezišť (hlubinné šachty a doly), nebo jako naplavenina v korytech řek a potoků. Zpracovatelské procesy zlata jsou velmi složité a zahrnují veliké použití mnoha nebezpečných chemikálií a dalších toxických sloučenin jako jsou například rtuť a kyanid. Používání velkého množství při zpracování může mít za následek poškození okolních ekosystémů a zdraví člověka. V Evropě jsou tyto procesy přiměřeně regulovány, aby se při zpracování zamezilo vedlejším problémům. Vedle zpracování těženeho zlata, funguje v Evropě

také funkční recyklace, která je celkem dobře zavedená a přispívá k dodávkám zlata ze sekundárních zdrojů (Eynard et al. 2020).



Obrázek č.4: Přírodní zlato, Sázava u Jílového ( M. Poňavič, 2019)

## 5.2 Hafnium

### 5.2.1 Vlastnosti

Hafnium je chemický prvek (latinsky Hafnium, chemická značka Hf), který byl objeven v roce 1923 chemikem Dirkem Costerem a Goergem de Hevesy. Hafnium společně se zirkoniem patří do 4. skupiny periodické tabulky prvků. Jde o prvek šedé až stříbrně bílé barvy, který je velmi lesklý, kujný a tažný (Lenntech ©2016).

Hafnium svým vzhledem připomíná nerezovou ocel. Svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi je velice příbuzné zirkoniu. Hafnium se vyznačuje mimořádnou chemickou stálostí, je odolné vůči působení vody, většiny minerálních kyselin a roztoků alkalických hydroxidů. V přírodě je hafnium vždy vázáno se sloučeninami zirkonia, ze kterých je potřeba jej extrahovat pomocí pokročilého metalurgického procesu zpracování (Latunussa et al. 2020).

Nejlepším rozpouštědlem hafnia je kyselina fluorovodíková, nebo její směsi s různými minerálními látkami. Jako sloučeninu dokážeme hafnium skoro vždy nalézt jako čtyřmocné, redukce na trojmocné anebo dvojmocné je velmi obtížná. V podobě prášku je hafnium samozápalné (Greenwood et al. 1997).

### 5.2.2 Výskyt

V přírodní formě lze nalézt hafnium pouze jako formu sloučeniny, a to vždy v přítomnosti zirkonia. Přírodní hafnium je směsí pěti izotopů a radioaktivního izotopu  $^{174}\text{Hf}$  s poločasem rozpadu  $2 \cdot 10^{15}$  let. V laboratorních podmínkách bylo vytvořeno dalších 27 radioaktivních izotopů hafnia s nukleonovými čísly 154-185. Jediným zatím známým samostatným minerálem hafnia je vzácný nerost hafnon ( $\text{HfSiO}_4$ ), většina zásob hafnia se vyskytuje jako izomorfní příměs nerostu zirkonia (Bedinger 2012).

V České republice bychom našli hafnium v cenomanských a turonských vrstvách Strážského bloku české křídové pánve a ve fenitech v lokalitě okolo Hůrky (Starý et al. 2019).

### 5.2.3 Výroba

Komerční výroba hafnia je řízena poptávkou v jaderném průmyslu po vysoce čistých slitinách zirkonia (Moss et al. 2011).

Hafnium se získává ze zirkoniových rud. Vzhledem k tomu, že poptávka je větší po zirkoniu než po hafniu, a vzhledem k poměru mezi cenou hafnia a zirkonia se hafnium vždy získává jako vedlejší produkt při zpracování zirkonia. Hafnium se obvykle nachází v zirkoniových rudách s poměrem zirkonia k hafniu přibližně 50:1. Po drcení a mletí se materiál vyluhuje a podrobí extrakci pomocí rozpouštědla. Z tohoto roztoku se extrahuje zirkonium a hafnium a případně se získává i niob. Hafnium se pak převede na oxid hafnia ( $\text{HfO}_2$ ). Oddělení zirkonia a hafnia je velice obtížné kvůli podobnosti jejich chemických vlastností, jako je stejná velikost atomu, iontový poloměr a elektronegativita. K oddělení hafnia a zirkonia je používáno několik metod. Mezi tyto metody patří frakční krystalizace, iontová výměna, frakční destilace,

tepelná difúze, extrakce rozpouštědlem a elektrochemická separace (Latunussa et al. 2020).



Obrázek č.5: Hafnium-kov, ( Prvky, 2017)

## 5.3 Nikl

### 5.3.1 Vlastnosti

Chemický prvek nikl (latinsky *Niccolum*, chemická značka Ni) je lesklý stříbrobílý kov, s typickými kovovými vlastnostmi. Jde o dobře zpracovatelný, kujný a tažný kov, který můžeme vysoce vyleštit. Nikl můžeme zařadit mezi tzv. feromagnetické kovy, což jsou kovy, které ve svém krystalickém stavu mají nepatrný elektrický náboj. Při uvedení do kapalného stavu o tuto vlastnost přicházejí. Nikl se velmi pomalu rozpouští ve zředěných kyselinách za vzniku vodíku a nikelnaté soli dané kyseliny. Za normálních podmínek velice dobře odolný vůči vzduchu a vodě (Greenwood et al. 1997).

Jde o prvek, který je velice dobrým vodičem tepla a elektřiny. Jako jeden z mála prvků patří do skupiny, které mohou být pro stav a zdraví člověka velice nebezpečné. Při doteku může nikl způsobit kožní problémy tzv. niklový svrab, což se projevuje zarudnutím kůže, ale může to vyústit až v alergickou reakci. Nikl je také těžkým karcinogenem, jeho dlouhodobé působení na lidské tělo může způsobit rakovinu plic. Častějšími problémy pro lidské tělo vlivem delšího působení niklu jsou poškození

srdce, jater a záněty kůže. Nejohroženější skupinou jsou kuřáci, protože v cigaretovém kouři se vyskytuje velice toxický tetrakarbonyl niklu. Ve vodním prostředí může nikl vyvolat velice nepříznivé podmínky, je tedy proto jeho koncentrace ve vodních tocích velice pečlivě monitorována obzvláště v zařízeních na výrobu pitné vody (IRZ ©2021).

### 5.3.2 Výskyt

V přírodě se většinou vyskytuje v kombinované a ryzí formě pěti stabilních izotopů často doprovázený kobaltem. Nejhojněji je zastoupen izotop  $^{58}\text{Ni}$ . Uměle bylo vytvořeno dalších 18 izotopů niklu s hmotnostními čísly 52 až 76. Nikl se na zemi vyskytuje jako sloučenina téměř 200 známých nerostů. Za největší zdroje niklu jsou považovány sorbované koncentrace v oxidech železa a manganu na dně Indického oceánu. V současné době je největším světovým těženým nalezištěm niklu kanadské Sudbury v provincii Ontario, pochází odsud až  $\frac{1}{4}$  světové produkce. Další zemí bohatou na nikl je Rusko, zejména okolí sibiřského města Norilsk, Austrálie, Kuba nebo Indonésie (ISE ©2022).

V současné době se na území české republiky nenacházejí žádné evidované zdroje Niklu. Nikl se v České republice těžil naposledy koncem 20. století ve dvou malých dolech u Šluknova (Starý et al. 2015). V období mezi lety 1940–1945 probíhala těžba a pokusné zpracování hydrosilikátových Ni-Co rud z lateritů v okolí Křemže. Těžba byla pro problémy s technologickou úpravou suroviny ukončena (Mátl 1982).

### 5.3.3 Výroba

Výroba surového niklu je nám známa už od roku 1751, kdy jej dokázal připravit švédský chemik a mineralog Fredrick Cronstedt pomocí redukce oxidu uhlí a mouky. V dnešní době je nejběžnějším způsobem výroby niklu ze sulfidických niklových rud Orfordův proces, tento proces spočívá v tavení niklové rudy za přítomnosti síranu sodného a koksu. Nikl následně ze sulfidu přechází na oxid, který je redukován na surový kov. Rafinace surového niklu pak spočívá v elektrolytické rafinaci. Starším způsobem výroby niklu byl tzv. Mondův proces, který spočíval v tepelném rozkladu těkavého tetrakarbonylu  $\text{Ni}(\text{Co})_4$ . Druhým nejběžnějším způsobem výroby niklu je tzv. mokrý způsob výroby. Mokrý způsob spočívá v redukcí niklové rudy vodním plynem, což je směs vodíku a oxidu uhelnatého, kdy vodík tvoří cca 48 % směsi.

Po následné redukci se zpracovávaná surovina louží v amoniakálním roztoku uhličitanu amonného. Celý vzniklý nikelnatý komplex se rozkládá vodní parou na zásaditý uhličitan nikelnatý, ze kterého se po rozpuštění v kyselině sírové získá čistý kovový nikl. Odpadní kaly vzniklé při elektrolytické rafinaci niklu jsou nedílným zdrojem kobaltu, iridia, rutheria a dalších prvků (Greenwood et al. 1997).



Obrázek č.6: Nikl-kov, ( Lpdental, 2022)

## 5.4 Baryt

### 5.4.1 Vlastnosti

Minerál baryt (řecky *barys* neboli těžký, chemická značka  $\text{BaSO}_4$ ) je přirozeně vyskytujícím se minerálem síranu barnatého. Dříve se v našich zemích nazýval těživec, nejčastěji bývá bílý, bezbarvý, nažloutlý, světle modrý, žlutý, červený, hnědý, černý ale i jinak zbarvený v závislosti na přítomnosti nečistot. Od ostatních minerálů se baryt liší zejména svou hustotou, oproti ostatním minerálům je nápadně těžký. Často tvoří tlustě tabulkovité velmi dobře omezené krystaly s hladkými, lesklými plochami. Krystaly barytu bývají čiré, průhledné, průsvitné ale i neprůhledně zbarveny různými barvami. Jde velmi dobře štěpit ve dvou směrech (Velebil ©2021).

Baryt je inertní, netoxický a téměř nerozpustný ve vodě. Má vysokou hustotu  $4,5\text{g/cm}^3$  a vysoký bod tání  $1580^\circ\text{C}$ . Jde o přirozený zdroj chemického prvku baryum (Ba), ovšem baryum je samo o sobě dost toxické jak pro člověka, tak přírodu. Baryt



jako první určil v roce 1925 James & Wood, rafinaci provedl v roce 1963 Saht, později byla rafinace provedena ještě v roce 1967 Colvillem a Staudhammerem, ti uvedli pouze izotropní parametry. V roce 1975 Hawthorne a Ferguson vylepšili strukturu barytu pomocí anizotropních parametrů tepelné vibrace (Hill 1977).

#### 5.4.2 Výskyt

Baryt je v přírodě hojně se vyskytujícím minerálem. Často bývá na hydrotermálních ložiscích, ale i sedimentárních prostředích konkrétně ve vápencích a dolomitech. Největší možné množství barytu se těží v Číně, USA, Indii a Maroku. V Čechách se Baryt vyskytoval například ve stříbrných a olověných dolech v okolí Příbrami, v železnorudném dole u Komárova a do nedávné doby také v lomu u Teplic a dalších měst jako je Harrachov, Horní Benešov v Hrubém Jeseníku, nebo okolí Tišnova. Zbytky bílého barytu lze v dnešní době nalézt a velmi lehce sbírat fragmenty na starých důlních haldách mimo jiné, například u Stříbrné Skalice (Velebil ©2021).

Ložiska barytu jsou řazena do tří hlavních typů: stratiformní, žilní a reziduální. Dominantním zdrojem barytu pro průmyslové účely jsou ložiska stratiformní neboli vrstvená. Vznikají srážením barytu na mořském dně nebo v blízkosti mořského dna sedimentárních pánví. Tato ložiska jsou spojena s masivní vulkanickou činností. Jednotlivá lůžka se mohou pohybovat od masivních po laminované a mohou mít obsah barytu mezi 50 až 90 %, který bývá často naředlý až tmavě šedý. V žilných ložiskách vzniká baryt srážením z hydrotermálních tekutin, nebo hluboko uložených zlomech a dutinách. Tento typ bývá bílý až nažloutlý, často zbarvený od železa. Zbytková ložiska vznikají rozpuštěním hostitelské horniny stratiformních nebo žilných usazenin a zanechávají nepravidelné masy barytu v jílové matici (BGS ©2005).

Baryt rovněž vzniká hydrotermálními procesy. K těmto procesům dochází, když horká voda, která zbyla pod zemí po ztuhnutí magmatu, stoupá vzhůru k povrchu a v jejím roztoku je rozpuštěno mnoho složek. Tyto složky po cestě směrem vzhůru krystalizují a reagují už ostatními ztuhlymi nerosty. Takto vzniklý hydrotermální baryt tvoří hojně žíly. Dalším způsobem, jak může baryt vzniknout je v sedimentárním prostředí, zejména na vápencích a dolomitech. Sedimentární ložiska barytu se nazývají pouštní růže, vznikly nejspíše při odpařování slaných vod. Baryt vzniklý jedním, nebo druhým způsobem můžeme ještě dále dělit na stronciobaryt, který má vyšší obsah stroncia, chemický vzorec  $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$ , hokutolit s vyšším obsahem olova, chemický

vzorec  $(\text{Ba,Pb})\text{SO}_4$  a nakonec radiobaryt, který obsahuje stopové množství radia, chemický vzorec  $(\text{Ba,Ra})\text{SO}_4$ . Baryt je těžen na mnoha místech na světě s roční produkcí okolo 5 milionů tun. Mineralogicky jsou zajímavá těžební místa v Ardenách ve Francii, v Polsku, Mansfeldu, Röstlerberg v Harzu. Nejrozsáhlejší těžba probíhá v Číně, Indii, USA a Maroku (Sklenářová ©2013).

### 5.4.3 Výroba

Baryt jako třeba zlato, nebo stříbro je těžen z hlubinných dolů. Poté, co je přírodní baryt vytěžen je obvykle tříděn fyzikální separací od jiných sloučenin. Užívají se dva typy separací, a to gravitační anebo flotační. Po vyseparování barytu je v místě těžby anebo její blízkosti vyčištěný baryt rozdrcen za účelem dostat mletý, mikronizovaný baryt, nebo barytové agregáty. Pokud je potřeba, je v místě těžby provedeno další zpracování za účelem dostat požadovaný baryt různé kvality a barvy, které jsou vyžadovány konkrétními aplikacemi použití (Latunussa et al. 2020).

V recyklačním procesu je baryt sotva kdy znovu používán. Důvod nerecyklování barytu je takový, že baryt tvoří zanedbatelné náklady při jakémkoliv vrtném projektu. Jeho těžba je tedy závislá přímo na světových nově otevíraných vrtných ložiscích ropy. Výjimku při recyklaci tvoří jeho použití ve skle při recyklaci skla (Bleiwas et al. 2015).



Obrázek č.7: Baryt- minerál (Geology, 2022)

## 5.5 Zirkonium

### 5.5.1 Vlastnosti

Zirkonium je chemický prvek (latinsky *zirkonium*, chemická značka Zr), který je získáván z křemičitanu zirkoničitého ( $ZrSiO_4$ ) extrahovaného z minerálních písků a alkalických komplexů. Zirkonium je šedé až stříbřitě bílé barvy, poměrně tvrdý a lehký kov mimořádně odolávající korozi. Jde o mimořádně chemicky stálý prvek, který je zcela netečný vůči působení vody a většiny běžných minerálních kyselin a alkalických hydroxidů. Dá se ovšem rozpouštět v lučavce královské, kyselině fluorovodíkové (HF) nebo jejích směsích. Zirkonium ve formě prášku i při jemném rozptýlení dokáže na vzduchu samovolně vzplanout, především za zvýšené teploty. V pevné podobě (dráty, plechy) je na vzduchu naprosto stálé. Chemické a fyzikální vlastnosti zirkonia a všech jeho sloučenin jsou téměř naprosto identické s vlastnostmi hafnia (Hf) (Eynard et al. 2020).

### 5.5.2 Výskyt

Přírodní zirkonium se v přírodě vždy nalézá v doprovodu hafnia v různých minerálech, které jsou rozptýleny po celém zemském povrchu. Nejčastěji se vyskytuje jako směs čtyř stabilních izotopů, z nichž největší zastoupení má izotop  $^{90}Zr$  (Greenwood et al. 1997).

Zdroje zirkoniové rudy jsou v podstatě koncentrovány ve stabilních kratonech na pobřežích, kde se nacházejí písky, které byly po dlouho dobu působení vln obohaceny těžkými minerály. Zirkon je na těchto ložiscích vždy spojen s titanovými minerály, které jsou hlavním důvodem těžebních operací, což má za následek, že výroba zirkonia je primárně závislá na poptávce po titanu. Z ekonomického hlediska jsou nejvíce využívána ložiska s koncentrací zirkonu ( $ZrSiO_4$ ), popřípadě baddeleyitu ( $ZrO_2$ ). Další zirkoniové minerály jako jsou např. vlasovit ( $Na_2ZrSi_4O_{11}$ ) jsou vzácné a nedosahují tak vysoké koncentrace. Mezi hlavní oblasti těžby zirkoniových písků patří Austrálie, Jižní Afrika, Mosambik, Keňa, Senegal, Indie, Rusko, a USA. V Evropské unii jsou zásoby zirkonia zanedbatelné (Eynard et al. 2020).

### 5.5.3 Výroba

Zpracování zirkoniových písků probíhá v několika na sebe navazujících fázích. Pro těžbu písků se využívá bagrování anebo suché těžební techniky (Murphy et Frick 2006).

Písky se následně promývají a za pomoci mokrých gravitačních technik se oddělí koncentráty obsahující 90-95 % těžkých minerálů od oxidu křemičitého. K získání samotných zirkonových písků se následně využívají specifické procesy. Pomocí elektrostatické separace lze oddělit zirkon od rutilu. Magnetická separace nám pomůže oddělit zirkon od leukoxenu, monazitu a ilmenitu. Gravitační separací oddělíme zirkon od kyanitu, živce a křemene. Zirkonová zrna mají občasný povlak tvořený oxidem železa anebo hliníku, povlaku se lze zbavit tzv. kyselým loužením. V některých případech je konečný zirkonový písek kalcinován přibližně při 900 °C, aby byl bělejší (Eynard et al. 2020).

V současné době se pro přeměnu zirkonové rudy na kov využívá Krollova procesu. Průmyslová výroba čistého zirkonia je tedy velmi nákladný proces. Při Krollově procesu se nejprve pyrolýzou získá chlorid zirkoničitý ( $ZrCl_4$ ), následně se za pomoci frakční destilace oddělí chlorid železitý ( $FeCl_3$ ). Dalším krokem Krollova procesu je redukce hořčíkem v inertní argonové nádobě při vysoké teplotě. Takto vzniklé zirkonium, ale stále obsahuje část hafnia. Hafnium v zirkovém kovu není na překážku při běžných aplikacích jako jsou zirkonové slitiny anebo povrchová úprava

kovů. Avšak pro využití v jaderné energetice je potřeba hafnium od zirkonia oddělit (Greenwood et al. 1997).



Obrázek č.8: Zirkonium-kov, ( Prvky, 2017)

## 5.6 Rubidium

### 5.6.1 Vlastnosti

Chemický prvek rubidium (latinsky *rubidium*, chemická značka Rb) patřící mezi neušlechtilé kovy je měkký, lehký stříbrolesklý kov, který lze krájet nožem. Rubidium společně s dalšími prvky jako jsou lithium, draslík anebo sodík řadíme mezi alkalické kovy. Alkalické kovy jsou mimořádně reaktivní a rubidium toho není výjimkou. Rubidium je na vzduchu velice nestálé, společně s kyslíkem reaguje mimořádně rychle až explozivně. Lze jej ale dlouhodobě uchovávat pod vrstvou nafty anebo petroleje, se kterými je nereaktivní. Pokud se rubidium dostane do vody, začne se velice rychle uvolňovat vodík, který samovolně reakčním teplem explozivně vzplane (Greenwood et al. 1997).

### 5.6.2 Výskyt

Obsah rubidia v zemské kůře je poměrně vysoký, ve srovnání výskytu ho lze zařadit vedle niklu, mědi nebo zinku. V přírodě se rubidium samovolně nevyskytuje,

znám je pouze výskyt ve sloučeninách, kde se vyskytuje výhradně jako kation  $\text{Rb}^+$ . Ve stopovém množství rubidium doprovází ostatní alkalické kovy např. cesium v polucitu. Rubidium je obsaženo v několika známých minerálech jako je averjevit, nebo rubiclin. Největší obsah rubidia bychom našli v minerálu ramanit (Greenwood et al. 1997).

### 5.6.3 Výroba

Průmyslová výroba rubidia je prováděna elektrolýzou roztavené směsi chloridu vápenatého a chloridu rubidného při teplotě  $750^\circ\text{C}$ . Při elektrolýze dochází k tuhnutí vápníku, jeho teplota tání je vyšší než rubidia a tím dochází k jeho oddělování. Elektrolýza probíhá na železné katodě a grafitové anodě. Druhou průmyslovou možností výroby rubidia, která je pro výrobu kovů vhodnější je příprava chemickou cestou. Chemicky se rubidium připravuje zahříváním hydroxidu rubidného nebo oxidu rubidného s kovovým hořčíkem v proudu vodíku nebo s kovovým vápníkem ve vakuu. Jako nejlepší redukční činidlo je považováno zirkonium (Greenwood et al. 1997).



Obrázek č.9: Rubidium, ( Chemistry learner, 2022)

## 5.7 Cesium

### 5.7.1 Vlastnosti

Chemický prvek cesium (latinsky *Caesium*, chemická značka Cs) patřící do skupiny alkalických kovů je stříbrozlatý, lesklý, měkký kov. Cesium je ze všech kovů nejměkčí, kapalného stavu dosáhne při  $28,4^\circ\text{C}$ . Na vzduchu je cesium velmi nestálé, reakce společně s kyslíkem jsou až explozivního charakteru. Společně s vodou jsou

reakce cesia natolik exotermní, že unikající vodík z vody vlivem reakčního tepla samovolně exploduje (Greenwood et al. 1997).

Cesium je velmi dobrým vodičem tepla a elektřiny, toxikologicky je podobné sodíku (Marhold 1980).

Tvoří sloučeniny s různými anionty a slitinami, s ostatními alkalickými kovy a se zlatem. Kvůli své reaktivitě je cesium klasifikováno jako nebezpečný materiál a musí být skladováno a přepravováno odděleně od možných reaktantů (Tuck 2021).

### 5.7.2 Výskyt

Cesium díky své vysoké reaktivitě se ve své elementární podobě nevyskytuje, vyskytuje se pouze jako sloučenina, která ve stopovém množství doprovází ostatní alkalické kovy. Největší obsah cesia ze známých minerálů má polucit, další známé minerály s obsahem cesia jsou pautovit, avogadrit a další. Celosvětově nejsou zásoby cesia zatím prozkoumány (Greenwood et al. 1997).

V České republice se zásoby cesia nacházejí v okolí hory Cínovec v Krušných Horách, společně se zásobami rubidia, lithia, cínem, wolframem niobem a tantalem v tzv. greisenech (Starý et al. 2015). Jde o poměrně neobvyklý prvek, který lze těžit jen na několika místech na světě. Největší světové ložisko polucitu, který je hlavní rudou cesia, se nachází v zónovém pegmatitu u Bernského jezera v Kanadě a představuje více než dvě třetiny světových zásob reaktantů (Tuck 2021).

### 5.7.3 Výroba

V současné době se těžební zdroje cesiových zdrojů dělí především do dvou kategorií pevných nerostů a kapalných nerostů. Zásadité (žulové) zdroje cesiových rud pegmatitového typu (cesiový granát, lepidolit atd.), cesiumsilikátové a karnalitové rudy v pevných minerálech jsou po vytěžení rozdrčeny, převážně reverzní flotací anebo pozitivní flotací. Kapalné minerály, jako jsou solné roztoky, obsahují nízkou čistotu cesia a obvykle se pro úpravy používají metody adsorpce a extrakce. Původně obohacené zdroje cesia se louhují kyselou metodou (pomocí kyseliny chlorovodíkové, kyseliny sírové, kyseliny hydroxidové atd.), nebo metodou alkalického rozkladu (sintrování uhličitanem sodným, slinování oxidem vápenatým, chloridem vápenatým). Tavení a čištění pomocí srážecí metody probíhá za účelem výroby různých sloučenin

cesia (jodid cesný, fluorid cesný, bromid cesný, chlorid cesný, uhličitan cesný, síran cesný, dusičnan cesný, mravenčan cesný, octan cesný, chroman cesný). Sloučeniny cesia se nakonec vyrábějí jako kovové cesiové produkty tavné elektrolýzy, vakuové tepelné elektrolýzy, tepelným rozkladem, srážením, iontovou výměnou, extrakcí pomocí rozpouštědla, těkáním, membránovou a fázovou separací v redukčním prostředí (Xiaowei et al. 2021)

Chlorid cesný potřebný pro elektrolýzu se připravuje loužením polucitu kyselinou chlorovodíkovou s malým přídavkem kyseliny fluorovodíkové a bromovodíkové. Dalším způsobem přípravy kovového cesia je přímá redukce polucitu pomocí sodíku, draslíku, vápníku nebo zirkonia. Redukce probíhá ve vakuu nebo ve velmi zředěné atmosféře argonu při teplotách mezi 640–700°C. Produktem je kovové cesium o čistotě přesahující 98 %, hlavní znečišťující příměsí je rubidium (Jursík 2002).

Recyklace cesia, tedy znovu využití je prováděno při ropných vrtech. Neradioaktivní cesium je zde využíváno jako vodní roztok společně s kyselinou mravenčí. Tento roztok mravenčanu cesného (HCOOCs) slouží jako mazadlo vrtáku a pomáhá pro unášení úlomků hornin na povrch (Brooks et al. 2005).

Po dokončení vrtu, se použitá solanka mravenčanu cesného vrací a znovu zpracovává pro další vrtné práce. Mravenčanové solanky se recyklují s odhadovanou mírou výtěžnosti 85 %, které lze znovu zpracovat pro další použití (Tuck 2021).



Obrázek č.10: Cesium, ( Chemistry learner, 2022)



## 6 Možnosti uplatnění vybraných surovin v průmyslu

### 6.1 Zlato

#### Zlato ve šperkařství

Zlato bylo a bude vždy spojováno se slovem šperk. Již v dávných dobách měli lidé potřebu se nějakým způsobem zvýraznit a používali k tomu všechno, co upoutávalo pozornost druhých. Zlato zářivě žluté barvy odpradávná přitahovalo pozornost, na ženách zvýrazňovalo krásu a prohlubovalo obdiv. Vladaři zlatem reprezentovali svou moc a sílu vůči nepřátelům i poddaným. Byl to prostředek, který podtrhoval jejich moc a společenské postavení. Například ve starém Římě mohli zlaté prsteny nosit pouze členové senátu, svobodní občané mohli nosit prsteny stříbrné a otroci pouze železné. Mykénští vladaři nosili čelenky, jež byly zdobeny slunci a měsíci. Řecké ženy nosily náušnice ve tvaru spirály, které byly zakončeny zvířecí hlavou. Každý národ měl specifický design. Jedno však bylo společné, a to společenské postavení. Nejpoužívanějšími zlatými šperky, které zůstaly do dnešní doby, jsou zlaté prsteny. Módní trend nošení zlata už přetrvává tisíciletí, což dokládá i odhad spotřeby vytěženého zlata šperkařským průmyslem. Dle odhadů spotřeboval šperkařský průmysl okolo 47 % všech vytěžených zásob (Struž et Studýnka 2005).

Výrobci neustále hledají způsoby, jak snížit množství zlata potřebné k tomu, aby byl předmět nebo náhrada levnější. Ve špercích nemá zlato čistě technickou funkci a mohlo by být teoreticky nahrazeno jinými drahými kovy, jako je stříbro, platina, nebo levnější slitiny. Pravděpodobnost nahrazení zlata je však minimální, protože význam zlata ve šperkařství je již dlouho zaveden a je nepravděpodobné, že by se změnil.

Zlato je také celosvětově používáno k peněžnímu použití. Národy si ve zlatě ukládají své bohatství, užívá se pro investice a rezervy centrálních bank. V tomto případě nemůže být zlato nahrazeno žádnou alternativou, protože je to právě zlato, které je k tomuto účelu určené. Na burze se sice obchoduje s mincemi či cihlami na bázi platiny, stříbra nebo paladia, ale jejich tržní podíl ve srovnání se zlatem zůstává velmi malý (Eynard et al. 2020).

## **Zlato v medicíně**

Zlato se využívá v medicíně a stomatologii, protože je chemicky inertní, nealergenní a tvárné. První záznamy o použití zlata v medicíně jsou z doby zhruba před 4500 lety ve starém Egyptě. Etruskové v době cca 700 let př. n. l. byli celkem zruční ve výrobě zubních protéz. Z pásku zlata o šířce 5 mm vytvořili kruh, do kterého malými zlatými nitkami připevnili obroušené zvířecí zuby, tyto protézy byli velmi kvalitní a vydrželi nositeli až do smrti. Staří Římané posunuli techniku výroby protéz ještě dále, zlatými drátky provrtali náhradní zuby a zlatými kruhovými sponami je připevňovali k okolním zubům (Struž et Studýnka 2005).

V dnešní stomatologii a ortodoncii se zlato používá buď jako čistý kov, nebo ve slitinách s ušlechtilými a obecnými kovy. Většinou se používají slitiny na bázi 65-75 % zlata, které splňují mezinárodní normu EN ISO 1562:1995. Pokud za nejdůležitější požadavky považujeme dlouhou životnost, funkčnost, estetiku a biokompatibilitu spolu se snadnou výrobou, je optimálním materiálem pro zubní náhrady stále nejlepší slitina s vysokým obsahem zlata (Knosp et al. 2003).

Radioterapie zůstává stále nejlepším pomocníkem v léčbě rakoviny. Stále se zlepšují metody ozáření, které dokážou zabránit poškození kůže a koncentrovat dávku záření v rámci tvaru nádoru. Navzdory těmto technologickým pokrokům nemůže radioterapie zlikvidovat nádory, které jsou rezistentní, mimo cílovou oblast anebo nedostatečně ozářené, přitom dostatečná dávka záření může zlikvidovat každou nádorovou buňku. Radioterapeutické dávky jsou ale omezeny potenciální radiotoxicitou pro zdravé buňky tkáně v dráze paprsku. Zlato je výborným pohlcovačem rentgenového záření, a pokud bychom mohli nádory zatížit zlatem, vedlo by to k vyšší dávce záření do rakovinotvorných buněk. V některých případech se radioizotop zlata-<sup>198</sup>Au s poločasem rozpadu 2,69 dne používá k radioterapii při různých léčbách rakoviny (Hainfeld et al. 2008).

## **Zlato v technice**

S vývojem dnešní doby díky výzkumu a vývoji techniky, je kladen důraz na materiály, které dnešní nároky budou co nejlépe splňovat. V mnoha případech je v tomto ohledu zlato stále nepřekonaným materiálem a je pro dnešní průmysl nepostradatelné (Struž et Studýnka 2005).

Asi 11 % celosvětové poptávky po zlatě je využito v technických aplikacích. Většina zlata se používá v elektronických zařízeních, kde je velice žádaná vodivost a odolnost zlata vůči korozi, to z něj činí materiál pro výrobu mnoha kvalitních komponentů (Eynard et al. 2020).

Zlato je hojně používáno na konektorech a kontaktech, protože má nejen skvělou elektrickou vodivost (lepší je snad už jen měď a stříbro), ale také odolnost vůči oxidaci. Jako slitina s malým obsahem niklu, nebo kobaltu je velmi odolné i vůči opotřebení. Je to nejlepší materiál při aplikacích s nízkým napětím, proudem a nízkou kontaktní silou. Užitečným ukazatelem k náchylnosti kovů v těchto ohledech je jejich standardní elektrodový potenciál, ačkoliv ani ten není úplně spolehlivým vodítkem pro určení k náchylnosti dehtování v sulfidickém prostředí, kde je například stříbro velmi náchylné k napadení. Některé kovy jako hliník a nikl vytvářejí při oxidaci velmi tenké vysoce ochranné oxidy, které zabrání další hlubší oxidaci materiálu, ale obvykle jsou tyto zoxidované vrstvy izolátory. Pro konektory lze použít širokou škálu materiálů a volba závisí na několika kritériích, jako je proud, napětí, kontaktní síla, opotřebení, podmínky prostředí (teplota, vlhkost, korozivní plyny atd.) a samozřejmě náklady. U konektorů je celková plocha, která vytváří kontakt obvykle velmi malá, ve srovnání s rozměry konektoru. To má za následek zvýšení odporu mezi kontakty a následné vytváření tepla, což může vést k oxidaci povrchu, ale ne u zlata. Oxidace ovlivní méně ušlechtilé kovy, které se v konektorech používají. Spolehlivou ochranou je tzv. pokovení zlatem, kdy se na kontakt nanese velmi tenká vrstva zlata, která ho chrání před nepříznivými vlivy. Tloušťka vrstvy zlata na kontaktu se dle prostředí mění. Elektrické konektory se používají k připojení široké škály zařízení, jako jsou počítače, mobilní telefony a automobily. V počítačích jsou desky s plošnými spoji, které mají pozlacené kontakty z důvodu stabilního elektrického spojení a tím lepšího přenosu dat. Automobily mají stále více součástí, které potřebují spolehlivé elektrické připojení. Patří sem např. připojení řídicích jednotek, akcelerometry airbagů, různé tlakové a jiné snímače. Je proto kladen velký důraz na spolehlivost elektrických komponentů, a to zejména v blízkosti motoru, kde je prostředí velmi agresivní s velkou mírou rizika, zejména vysoké a nízké teploty, ale i vlhkosti. Pro tyto podmínky je často jediným vhodným materiálem zlato, většina ostatních kovů rychle podléhá oxidaci. Dalším kritériem vhodnosti použití zlata v automobilech je, že většina konektorů je používána pro velmi nízké napětí a proud, a proto zvýšení oxidace v důsledku

nepříznivých vlivů může ovlivnit funkčnost součástí. Dalším příkladem vhodnosti použití zlata v elektronice je internet. Internetová komunikace využívá pro přenos dat vysokofrekvenční signály, což vyžaduje velmi dobré a spolehlivé elektrické spojení, a proto se pro pokovení kontaktů a zásuvek v telekomunikacích obecně využívá zlato (Goodman 2002).

## 6.2 Hafnium

Hafnium se v dnešní době používá ve vysokoteplotních slitinách, řídicích tyčích reaktorů a keramice, jelikož se vyznačuje vysokou žáruvzdorností, má vysoký bod tání a taví se až v těch nejextrémnějších teplotách (Lenntech ©2016).

Využití hafnia se také nachází v leteckém a kosmickém průmyslu, kde se využívá hlavně jako přísada do tzv. superslitin. Tyto slitiny se v leteckém průmyslu používají k výrobě lopatek leteckých turbín. Pro výrobu těchto superslitin je vyžadována čistá forma hafnia, s minimálními zbytky zirkonia. V energetice je hafnium využíváno na výrobu plynového potrubí a lopatek v průmyslových plynových turbínách, v jaderném sektoru bychom hafnium našli v regulačních tyčích jaderného reaktoru. Hafnium spolu se zirkoniem se využívají nejen v jaderných elektrárnách, ale i jaderných ponorkách. V tomto případě musí být jak hafnium, tak zirkonium v té nejčistší formě, aby fungovali efektivně, to vede k výrobě čistého zirkonia a čisté hafnium je vedlejším produktem. Hlavním důvodem použití hafnia v řídicích tyčích reaktoru je vysoký činný průřez zachycení neutronů. Superslitiny hafnia bychom mohli také použít ke snížení hmotnosti vyráběných vozidel a tím přispět ke zvýšení energetické účinnosti. Ovšem otázkou zůstává, kde a jak superslitiny hafnia ve vozidlech použít, protože jejich cena je příliš vysoká. Hafnium se využívá také k výrobě elektrod určeným sváření měkkých kovů v ochranné atmosféře. Další využití hafnia je v žáruvzdorných keramických materiálech, mikročipech a tryskách pro řezání plazmovým obloukem (Latunussa et al. 2020).

## 6.3 Nikl

Hlavní využití niklu je ve výrobě nerezových ocelí a jako legující příměs do různých legovaných ocelí, které jsou využívány ve strojírenství, stavebních materiálech, trubkách, elektrotechnice, elektroinstalaci, dopravě, spotřebních výrobcích a dalších výrobcích. Nerezová ocel převládá ve využití jak primárního, tak

odpadního niklu, následně je využíván ve slitinách, speciálních ocelích, galvanickém pokovování, bateriích a slévárnách (INSG ©2018). Nikl se ale, také používá i jako katalyzátor v široké škále chemických procesů, včetně hydrogenace rostlinných olejů, výroby hnojiv, pesticidů a fungicidů. Slévárenské produkty pak zahrnují niklové odlitky pro čerpadla, ventily a armatury (BGS ©2008). V dnešní době se těší nikl i velké oblibě ve šperkařství. Velmi oblíbené je bílé zlato, které je obvykle právě slitinou zlata, niklu mědi a zinku (IRZ ©2021).

### **Nerezová ocel**

Nikl je v nerezové oceli používán pro zvýšení její pevnosti, houževnatosti a schopnosti kalení. Struktura uhlíkové oceli se ochlazením mění z austenitické (pevný roztok železa a legujícího prvku) na směs feritu (měkká a tažná fáze oceli, která pojme jen minimální množství uhlíku) a austenitu (sloučenina železa a uhlíku, která je tvrdá a měkká). Přidáním niklu (8-10 %) do oceli s vysokým obsahem chromu (17-25 %) tomu zabrání a výsledkem bude nejdůležitější třída korozivzdorných a žáruvzdorných ocelí. Tato ocel se pak vyznačuje vynikající tažností s nižší mezí kluzu, ale vyšší pevností při vysokých i nízkých teplotách než klasická uhlíková ocel. Nerezová ocel je pak vhodná pro použití ve velice agresivním prostředí, jako je chemický průmysl. Protože se nerezová ocel snadno čistí a je odolná proti korozi, tak se běžně používá v přístrojích, přípravcích jídel, mycích a lékařských zařízeních. Často je ale také využívána pro mechanické aplikace jako je opláštění potrubí, dopravu a také pro stavební průmysl (BGS ©2008).

### **Slitiny oceli a niklu**

Zhruba asi 10 % niklu se používá v slitinách oceli. Nikl je velmi důležitou přísadou slitiny, ve které zlepšuje kujnost, tvrdost a blízkost zrna. Slitiny niklu a železa se vyznačují vlastnostmi s nízkou roztažností. Tyto slitiny nikl-železo jsou vhodné pro výrobu skladovacích nádrží kapalných plynů, u kterých jsou vyžadovány nízké teploty (BGS ©2008).

### **Neželezné slitiny**

Asi 12 % niklu je využíváno v neželezných slitinách. Nejznámější a nejběžnější je neželezná slitina cupronickel (slitina Cu-Ni-Fe-Mn), která je široce využívána v mincích, protože je odolná vůči korozi. Cupronickel lze na elektroodovém potenciálu upravit tak, aby byl odolný proti mořské vodě a mohl být použit pro námořní aplikace

a odsolovací zařízení. Slitiny niklu se také hojně používají k opláštění, nebo obložení součástí, kde chceme dosáhnout zvýšené odolnosti proti korozi. Příkladem může být opláštění vnitřku jednotek, které slouží k odsíření spalin. Dalším příkladem neželezných slitin niklu je slitina nikl-titan. Jde o moderní neželeznou slitinu použitelnou ve specifických aplikacích, tyto slitiny se mohou vrátit zpět do svého původního stavu, aniž by pod tlakem zůstali plasticky deformované. Mezi další velmi rychle se rozvíjející oblast použití neželezných niklových slitin jsou baterie. Nejznámější jsou nikl-kadmiové dobíjecí baterie, modernější jsou ovšem nikl-hydridové baterie, které jsou dnes používány v různých zařízeních, jako jsou přenosné počítače a bezdrátová elektrická zařízení (BGS ©2008). Nikl-kadmiové baterie jsou stále ještě používány pro zdroje s vyšší elektrickou kapacitou, ale vzhledem k prokázané toxicitě kadmia se od výroby těchto baterií upouští (IRZ ©2021).

### **Superslitiny niklu**

Nikl je důležitou součástí mnoha superslitin. Superslitiny jsou životně důležité specializované slitiny pro energetiku, letectví, armádu, a hlavně pro výrobu turbín. Superslitiny s příměsí niklu mohou zvýšit produkci energie z turbín v elektrárnách až o 18 procent, a to zlepšením výkonu turbíny. V turbínách mohou krystalické fáze niklu napomoci zastavení mechanického namáhání, které je způsobené vysokými teplotami a tlakem (BGS ©2008).

### **Pokovování**

Pokovování povrchu niklem má široké uplatnění, a to zejména v odolnosti pro korozi. Při pokovování se nikl nanáší v tenké vrstvě pomocí elektrolýzy nebo roztoku bez použití elektrického proudu. Důležité je pro lékařské vybavení a stavební materiály, ale také pro běžné užívání jako jsou přístroje. Počítačové pevné disky jsou závislé na bezproudovém poniklování, protože nanosený povlak poskytuje stabilní jednotný nemagnetický základ pro magnetickou záznamovou vrstvu. Další použití je u dnes už tolik nevyužívaných CD a DVD nosičů, které se vyrábějí pomocí galvanoplastických niklových forem (BGS ©2008).

## **6.4 Baryt**

Hlavní celosvětové použití barytu je jako zatěžovací činidlo při vyplachování ropných a plynových vrtů. Jemně mletý baryt se přidává do vrtné kapaliny společně

s vodou a dalšími chemikáliemi pro zvýšení hustoty sloupce kapaliny nad vrtákem. Ačkoliv existují i jiné alternativy, baryt je nejpoužívanějším zatěžovacím činidlem, protože je nekorozivní, neabrazivní, nerozpustný a netoxický. Je také relativně levný a dostupný (BGS ©2005).

Baryt je široce používán i v dalších odvětvích, kde jsou ceněné jeho vlastnosti, jako je bělost, vysoká hustota, chemická odolnost, pohlcování rentgenových a gama paprsků. Používá se při výrobě odstředivých desek, nebo jako přísada do ochranných omítek proti rentgenovému a radioaktivnímu záření. Přidává se i do betonu při stavbách reaktorů (Starý et al. 2020).

Baryt má své zastoupení i v lékařství. Suspenze barytu rozpuštěná ve vodě se dá vypít pacientovi a lze tak provést během několika minut kvalitní rentgenový snímek trávicího traktu, protože pohlcuje rentgenové záření, za normálních okolností nejsou na rentgenu vnitřní orgány vidět. Baryt je také složkou bílého pigmentu nátěrů a malířských barev, pro umělce je to takzvaná permanentní běloba. Baryt ale slouží také jako plnivo do gumy, plastů a papírů v papírenském a gumárenském průmyslu. Lze ho používat při výrobě skla, smaltů a glazur. Ve strojírenské metalurgii se baryt nanáší potahem do vnitřku odlévacích forem, lze tak předejít nalepení odlévaného kovu na stěnu formy. Baryt je také zdrojem barya (Ba), oproti minerálu barytu je baryum toxické. Baryum a jeho sloučeniny se využívají při výrobě pyrotechniky, zbarvují plamen do zelenožluté až zelené. Lze takto vyrábět jak zábavní pyrotechniku, tak ale i různé signální rakety a rozbušky. Toxicita barya je využívána při výrobě různých deratizačních a dezinfekčních přípravků, příkladem může být peroxid barnatý. Využívá se ale také jako bělidlo rostlinných textilií nebo odbarvování olovnatých skel. Při výrobě baterií je využíváno titaničitanu barnatého. Pro změkčování kotelních vod se používá chlorid barnatý (Sklenářová ©2013).

Automobilový průmysl většinou používá baryt jako zvukotěsný materiál v lisovaných součástech, podlahových rohožích a třecích produktech, jako jsou brzdy a spojkové destičky. Uhličitan barnatý ( $\text{BaCO}_3$ ) se stále více používá v elektronických součástkách, jako je elektronická keramika a kondenzátory. Další sloučenina barya, baryová moučka (síran barnatý –  $\text{BaSO}_4$ ), se používá v radiodiagnostice (Latunussa et al. 2020).

## 6.5 Zirkonium

Sloučeniny zirkonia nacházejí speciální využití v několika výrobních sektorech, a to zejména proto, že ve většině případů alternativní suroviny nesplňují nároky na vyšší kvalitu, cenu anebo nejsou těženy v takovém objemu (Eynard et al. 2020).

### Keramika

Zirkonium nachází své hlavní využití v keramice při výrobě podlahových a nástěnných obkladů, dlažeb, sanitární keramiky, stolního nádobí a glazur (Eynard et al. 2020). Zirkonium je v keramickém průmyslu využíváno hlavně kvůli vysoké tepelné roztažnosti, vynikající tepelné izolaci, velmi dobré schopnosti zabránit šíření prasklin, ale také schopnost vést kyslíkové ionty. Dalšími skvělými vlastnostmi zirkonia je velice nízká tepelná vodivost a vysoká pevnost (CeramTec ©2022).

Uplatnění nachází i při výrobě technické keramiky, jako je výroba brusných materiálů a v zubním lékařství (Eynard et al. 2020). Oblíbenost náhrad zubních implantátů vyrobených z keramiky na bázi zirkonia stále více roste. Je to zejména díky skvělé biokompatibilitě a zlepšení estetického vzhledu. Keramický implantát vypadá jako skutečný bílý zub a u pacientů citlivých na kovy je to schůdné řešení, je nepravděpodobné, aby keramický implantát spouštěl imunitní reakce. (CeramTec GmbH ©2022). Keramika z oxidu zirkoničitého ( $ZrO_2$ ) nachází své uplatnění i dalších průmyslových odvětvích. Keramické nože se například používají v textilním průmyslu pro řezání přízí a textilií. Je zde záruka bezproblémového chodu řezaček, trvale dobré kvality řezu, prodloužení intervalu údržby a univerzální možnosti čištění nožů pomocí kyselin, alkalických roztoků a organických rozpouštědel (CeramTec GmbH ©2022). V automobilovém průmyslu jsou kladeny na těsnicí materiály velmi vysoké požadavky. Technická keramika je schopna v tomto odvětví zajistit odolnost proti opotřebení, odolnost odolávat tepelnému namáhání a vysokou stabilitu ve velice agresivním prostředí. Technická keramika se osvědčila v konstrukci motorů, výfukových systémů, ale také v kapalinových nebo plynových okruzích. Rozsah použití sahá od ventilů, těles snímačů přes těsnicí kroužky, těsnění a válečky pro palivová čerpadla, vodní čerpadla nebo válečková ložiska až po kluzná ložiska a hřídele. Přejít na technickou keramiku jako materiál používaný pro těsnicí kroužky a ložiska v automobilovém průmyslu přináší četné výhody. Vynikající odolnost proti opotřebení, rozměrová stabilita a snížení pohyblivé hmoty zvyšují



výkon při současném snížení hladiny hluku a prodloužení životnosti všech typů čerpadel ve vozidlech například v čerpadlech chladicí kapaliny, elektronických palivových čerpadlech nebo vysokotlakých čerpadlech pro dieselové motory. Technická keramika se také velmi osvědčila v tělesech čerpadel a krytech čerpadel s magnetickou spojkou bez hřídelových ucpávek. Oxid zirkoničitý se osvědčil jako ideální materiál pro výfukové ventily a klapky. Jeho vynikající povrchové vlastnosti, vysoká pevnost a vysoká odolnost proti otěru jsou spárovány s koeficientem tepelné roztažnosti srovnatelným s ocelí, což z něj činí ideální materiál pro kompozitní ocelová ložiska pracující při vysokých teplotách. Ložisková pouzdra výfukových klapek dnes fungují bez známek opotřebení při provozních teplotách dosahujících 500 °C, tedy v prostředí, kde běžné materiály selhávají nebo vykazují výrazně kratší životnost (CeramTec GmbH ©2022).

### **Slévárenství**

Zirconium je široce využíváno i ve slévárenském průmyslu. Jde o ideální formovací materiál pro lití do písku. Lze ho také použít jako povlak forem pro tlakové lití a žáruvzdorných barvách, nebo oplach pro snížení smáčivosti jiných slévárenských písků. Ve slévárenství je ceněn pro několik svých jedinečných vlastností, jako je nízká kyselost, čistá a kulatá vlákna, vysoký bod tání 2100-2300°C. Nízká smáčivost, stálá jemnost zrna a schopnost tvořit jemná zrna umožňuje vytváření vysoce přesných odlitků s dobrou povrchovou úpravou, zabraňuje přilnutí minerálu k litému kovu a pronikání kovu do formy. Jeho vysoká tepelná vodivost umožňuje vyšší rychlost ochlazování než u jiných formovacích materiálů, což také vede k lepší povrchové úpravě a vyšší rozměrové přesnosti. Vyšší rozměrová přesnost a lepší povrchová úprava dosažená použitím zirkonu minimalizuje operace po odlévání, jako je obrábění a čištění odlitku. Nízká smáčivost zirkonu roztaveným kovem zvyšuje šance recyklovatelnosti materiálu. Jeho chemická stabilita zajišťuje jednotné výsledky i při znovupoužití recyklovaného písku (Zircon Industry Association ©2022).

### **Žáruvzdorné materiály**

Vlastnosti zirkonia, které jej činí skvělým materiálem pro slévárenský průmysl, umožňují jeho využití také v průmyslu žáruvzdorných materiálů. Žáruvzdorné materiály jsou navrženy tak, aby si i při vysokých teplotách zachovali svou pevnost, rozměrovou stálost a chemickou odolnost. Výhody dosažené přidáním zirkonu nebo

oxidu zirkoničitého do žáruvzdorných materiálů zvyšuje odolnost materiálu proti tepelným šokům. Nízká tepelná vodivost zirkonu se promítá do velmi nízkých tepelných ztrát. Jeho odolnost proti korozi spolu s nízkým potenciálem tvorby defektů činí žáruvzdorné materiály na bázi zirkonu zvláště vhodné pro žáruvzdorné vyzdívky pro sklářské a ocel tavící pece. Žáruvzdorné materiály na bázi zirkonu či oxidu zirkoničitého jsou uplatnitelné v široké škále aplikací jako žáruvzdorné malty a šamotové cihly (Zircon Industry Association ©2022).

### **Chemické aplikace**

Existují řady průmyslových chemických aplikací zirkonia a oxidu zirkoničitého. Nejznámější se stala výroba kubických zirkonů neboli umělých drahokamů. Kubické zirkony jsou klasifikovány jako měkké až polotvrdé drahokamy v několika barevných provedeních. Slitiny zirkonia jsou také široce používány v jaderném průmyslu jako konstrukční části reaktorů. Lze ho uplatnit na výrobu tlakových trubek, palivových kanálů, rozpěrných mřížek, pro opláštění paliva, ale také pro výrobu palivových nádob. Slitiny své uplatnění nachází dokonce jako konstrukční materiál vodou chlazených jaderných reaktorů. Kovové zirkonium používané ve slitinách je získáváno ze zirkonu procesem karbochlorace při 2000°C. Slitiny jsou legovány materiály, jako je cín, pro zlepšení mechanických a tepelných vlastností, odolnosti proti korozi a radiaci. Své uplatnění nachází zirkonium i v kosmetice kde se společně s hliníkem běžně používají v antiperspirantech, pomáhají rozpouštět pot a zastavovat jeho stékání na povrch pokožky. Další možnost použití zirkonia je v papírenském průmyslu jako nátěry, které dodávají papíru pevnost a odolnost proti vodě. Zirkonové chemikálie se používají jako přísady do barev a inkoustů, podporují přilnavost k podkladu a zvyšují jejich odolnost vůči teplu, otěru, vodě a rozpouštědlům. Sloučeniny zirkonia se také používají v automobilovém průmyslu jako katalyzátory kontroly znečištění výfukovými plyny. Zirkonový prášek je vysoce hořlavý a lze jej snadno zapálit. Tato vlastnost vedla k jeho použití v zapalovacích náplních, zapalovacích mechanismech pro nafukovače automobilových airbagů, pyrotechnice a vojenských aplikacích, jako jsou zápalné náložky. Zirkonium je také velice dobrým absorbentem a váže se s téměř jakýmkoliv druhem plynu, své využití tedy nachází k odstraňování malých stop z vakuových systémů (Zircon Industry Association ©2022).

## Další možnosti použití

Mezi další možné aplikace zirkonia a jeho derivátů je možné například zařadit 3D tisk. Výroba součástí 3D tiskem se nabízí jako velmi efektivní, s velmi malými ztrátami tisknutého materiálu. Suspenze oxidu zirkoničitého jsou velmi vhodné pro jednu z nejslibnějších technologií 3D tisku zvanou injekt, která nabízí zejména u zubních náhrad velice dobré výsledky. Oxid zirkoničitý lze využít i v plastech, příkladem mohou být elastomerové rukavice. Zirkonium a jeho deriváty se dnes uplatňují i v běžně doma používaných výrobcích, příkladem mohou být LCD a plazmové obrazovky televizí (Zircon Industry Association ©2022).

## 6.6 Rubidium

V minulosti nemělo rubidium nikterak velký praktický význam. Soli rubidia se v minulosti využívali v pyrotechnice pro barvení plamene na fialovo. Rubidium se v současné době k běžnému průmyslovému použití nevyužívá. Ve své kovové formě je používáno k výrobě fotočlánků a odstraňování zbytků plynů z vakuových trubic. Důležité využití rubidia je jako součást přesných atomových hodin a v satelitech GPS. Dalším příkladem může být přidávání oxidu rubidného ( $\text{Rb}_2\text{O}$ ) jako přísady ve sklářském průmyslu pro zvýšení tvrdosti skla. Svě perspektivní zastoupení získává rubidium jako pohonná hmota pro iontové raketové motory. Stále stoupá význam rubidia ve výzkumu supravodivých materiálů (Butterman et al. 2005).

Své zastoupení si rubidium získává i na poli medicíny. Radioaktivní izotop rubidia –  $^{82}\text{Rb}$ , je jedním z nejpoužívanějších prvků vyšetření myokardu. S poločasem rozpadu 75 sekund je  $^{82}\text{Rb}$  vpraveno do těla pacienta a s pomocí zobrazovací techniky jsou zjišťovány poškozené tkáně a srdeční onemocnění (Live Science ©2016).

Rubidium se v lidském těle nachází v malých stopách, ale nemá žádný biologický význam. Sloučeniny rubidia vykazují v těle obdobné účinky jako sloučeniny draslíku, ale za žádných okolností nelze draslík rubidiem nahradit. Svůj potencionální význam uplatnění má rubidium také jako lék v psychiatrii. Význam pro budoucí použití rubidia tak stále stoupá (Marhold 1980).

## 6.7 Cesium

V počátcích nemělo cesium výrazný význam v praktickém využití, po 1. světové válce se začalo používat jako látka, která sloužila k odstraňování zbytků kyslíku ze skleněných trubic. Ve srovnání s jinými neželeznými kovy, drahými kovy a železnými kovy velikost trhu cesia malá, ale rozsah jeho použití je stále širší a poptávka po kovovém cesiu v nově vznikajících aplikačních oblastech roste (Xiaowei et al. 2021).

### Ropný průzkum

Rozpuštěním hydroxidu cesného v kyselině mravenčí lze připravit roztok mravenčanu cesného ( $\text{HCOOCs}$ ), který je využíván k přípravě velmi hustých roztoků pro výplachy podmořských ropných vrtů. Zejména protože má mazací schopnosti, nízkou korozivitu a je šetrný pro životní prostředí (Xiaowei et al. 2021). Tato metoda byla vyvinuta v polovině 90. let 20. století. Vhodnost použití roztoku cesia při ropných průzkumech stoupá zejména v aplikacích, kde jsou vysoké teploty a tlaky v prováděných vrtech. Hustota samotné kapaliny je nesmírnou výhodou, nejsou pak tedy zapotřebí váhová činidla, jako je baryt, který může poškozovat vrtné nástroje (Brooks et al. 2005).

### Chemické použití

Ve formě oxidu  $\text{Cs}_2\text{O}$  je součástí katalyzačních procesů některých chemických reakcí, jako je výroba styrenu, kyseliny akrylové, methanolu atd. Cesiem dopované katalyzátory oxidů kovů se využívají při oxidaci  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  při výrobě kyseliny sírové. Hydroxid cesný ( $\text{CsOH}$ ), který je velmi agresivní, je hlavní složkou leptacích lázní při výrobě polovodičů a také ho lze použít při odsíření některých druhů těžké ropy. Kovové cesium má schopnost pohlcovat plyny a jiné nečistoty je proto využíváno metalurgii železných a barevných kovů a při čištění oxidu uhličitého. Soli cesia se někdy používají jako náhrada draselných nebo sodných solí v mnoha organických syntézách, jako je cyklizace, esterifikace a polymerace (Brooks et al. 2005).

### Výroba elektrické energie

Oxid cesný ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ) se používá k pokrytí světlo citlivých povrchů solárních fotovoltaických článků, protože zvyšuje účinnost článků díky své široké spektrální odezvě od blízkého infračerveného záření přes viditelné až po střední ultrafialové záření. V minulosti bylo cesium použito v termionických generátorech s cesiovými

parami, což jsou zařízení s nízkým výkonem, která přeměňují tepelnou energii na elektrickou. Ve dvouelektrodovém elektronkovém konvertoru se neutralizuje prostorový náboj, který se hromadí v blízkosti katody, a tím zvyšuje průtok proudu (Brooks et al. 2005).

### **Elektronika**

Cesium, často v intermetalické sloučenině (KCsSb), se používá ve fotoemisích zařízeních, v nichž se světelná energie přeměňuje na tok elektronů. Patří mezi ně zařízení pro optické rozpoznávání znaků, fotonásobiče, přístroje pro noční vidění a obrazové trubice televizních kamer. Cesium se také používá jako getr neboli odstraňovač zbytkových stop kyslíku v elektronkách. Další využití nachází cesium ve vysokoenergetických laserech, parních žárovkách a parních usměrňovačích (Brooks et al. 2005).

### **Cesium v medicíně**

Cesium  $^{137}\text{Cs}$  má však také široké praktické využití v medicíně, používá se při léčbě rakoviny radioterapií. V těle absorbovaný  $^{137}\text{Cs}$  je rovnoměrně rozložený v měkkých tkáních, což se podobá fyziologickému rozložení, s mírně vyššími hladinami ve svalech a nižšími hladinami v kostech a tuku. Vylučuje se ven z těla močí, počáteční vyloučení frakce s biologickým poločasem trvá pouze 3 dny, zatímco větší část absorbovaného množství se vylučuje téměř 3 měsíce (Aaseth et al. 2019).

## 7 Výsledky

V bakalářské práci bylo představeno sedm nerostných surovin, které se řadí mezi tak zvané kritické nerostné suroviny. V první části bakalářské práce byly u každé suroviny představeny základní fyzikální vlastnosti, vzhled a způsoby zpracování s ohledem na životní prostředí. Práce se ve své první části u některých nerostů v rámci části zpracování dotýká i recyklace, nebo znovu využití nerostu.

V druhé části bakalářské práce jsou představeny suroviny už v jednotlivých průmyslových aplikacích. Zlato (Au), které je asi nejznámější surovinou na zemi je v bakalářské práci představováno ve svých tradičních, ale i netradičních způsobech použití. Největší zastoupení mělo vždy zlato ve své kovové formě jako šperk. V dnešní době tomu není výjimkou a stalo se i žádaným investičním kovem. Na druhé straně je zlato velmi skvělým kovem, který lze využívat od lékařských aplikací až po aplikace v miniaturních elektro součástkách. Další běžněji používanou surovinou, která je představena v bakalářské práci je nikl (Ni). Nikl má nepostradatelné zastoupení v nerezových slitinách, u kterých lze různě velkým přídavkem niklu a dalších legujících prvků docílit požadovaných vlastností kovu. Nikl má také nedílné zastoupení v superslitinách anebo jako prvek, který se využívá k poniklování náchylnějších kovů k okolnímu prostředí. Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) je těžkým minerálem, který je pro tuto svou vlastnost využíván hlavně vrtnými společnostmi. V bakalářské práci je zmíněna i méně známá využitelnost barytu v lékařských aplikacích, a to zejména při vyšetření vnitřních orgánů. Zirkonium (Zr), které se na zemské kůře vyskytuje vždy v doprovodu hafnia (Hf) je představeno v několika aplikacích. Největší zastoupení má zirkonium při výrobě keramických výrobků, které jsou skvělou náhražkou tradičnějších kovových dílů například v motorech automobilů a řezacích strojů. Hafnium (Hf) je skvělým rozvíjejícím se prvkem využitelným v superslitinách a atomových reaktorech. Rubidium (Rb) a Cesium (Cs) nebyly v minulosti příliš využívány. Jejich povědomí stoupá v dnešní době ve výrobě různých foto článků, které jsou čím dál více využívány v obnovitelných zdrojích výroby energie.

## 8 Diskuse

Přístup ke zdrojům a udržitelnost má důležitý význam pro dosažení odolnosti EU v oblasti využívání surovin. Pro zabezpečení zdrojů je potřeba přijmout opatření, která diverzifikují dodávky jak z primárních, tak i ze sekundárních zdrojů, sníží závislost na dovozu ze zemí mimo EU a zlepši účinné a oběhové využívání zdrojů. Toto pravidlo se vztahuje na všechny suroviny, včetně obecných kovů, průmyslových nerostů, stavebních surovin, avšak ještě více to platí u surovin, které mají pro EU kritický význam.

Kromě tohoto samotného problému, krize způsobena onemocněním COVID-19 navíc nyní ukázala, jak hluboce a rychle je možné narušit globální dodavatelské řetězce. To vedlo k nedostatku kritických surovin v EU a evropský průmysl tak stál tváří v tvář problému při zajišťování přístupu ke zdrojům.

Přes to, že vzrůstá poptávka po kritických surovinách, budou i dále mít zásadní roli primární suroviny.

Krize COVID ukázala, že v případě kritických surovin je Evropa ve velké míře odkázána na dodavatele ze zemí mimo EU a také, že narušení dodávek může mít špatné účinky na hodnotové řetězce průmyslu i na jiná odvětví. Využití kritických surovin je potřeba v mnoha stěžejních evropských odvětvích, jako automobilový průmysl, ocelářství, letectví, IT, zdravotnictví a obnovitelné zdroje energie. Potřeba surovin se mění a zvyšuje v souvislosti s produkty a technologiemi orientovanými na budoucnost, jako je elektromobilita, digitalizace nebo průmysl 4.0 a transformace energetiky.

Evropská komise zřídila také Evropskou alianci pro suroviny, jejímž cílem je propojit průmysl, členské státy a občanskou společnost za účelem snížení závislosti Evropy na získávání kritických surovin mimo Evropskou Unii.

## 9 Závěr

Výčet sedmi uvedených nerostných surovin v bakalářské práci, které se řadí mezi kritické, není konečný. Evropská komise, která se zabývá touto problematikou, v posledních letech stále další suroviny na seznam kritických přidává. Je až zarážející, jak moc naše běžné žití ovlivňují nerostné suroviny, které nejsme schopni v Evropě těžít a jsme nuceni je kupovat ze zemí mimo EU. Tato bakalářská práce se snažila přiblížit tuto problematiku na uvedených příkladech běžného i netradičního využívání sedmi kritických, avšak velice zásadních průmyslově zpracovávaných prvků. Problémem tedy zůstává udržitelné využívání a rentabilní recyklace nerostných surovin. Důkazem závislosti EU na dovozu surovin ze zemí mimo EU je současná situace na trhu způsobená krizí na Ukrajině.



## 10 Seznam literatury a použitých zdrojů

### MONOTEMATICKÉ PUBLIKACE

AASETH J., NURCHI V.M., ANDERSEN O., 2019: Medical Therapy of Patients Contaminated with Radioactive Cesium or Iodine. *Biomolecules* 9:856.

BEDINGER G. M., 2012: 2012 Minerals Yearbook – Zirconium and Hafnium. U.S. Geological Survey 2012. 9.

BLEIWAS D. I., MILLER M. M., 2015: Barite—A Case Study of Import Reliance on an Essential Material for Oil and Gas Exploration and Development Drilling. U.S. Geological Survey 2014-5230. 14.

BUTTERMAN W. C., REESE J., 2005: MINERAL COMMODITY PROFILES Rubidium. U.S. Geological Survey 2005-03-045. 10.

BROOKS W. E., REESE R. G., 2005: MINERAL COMMODITY PROFILES Cesium. U.S. Geological Survey 2005-1432. 10.

EISLER R., 2003: Health Risks of Gold Miners: A Synoptic Review. *Environmental Geochemistry and Health* 25:325–345.

FERRO P., BONOLLO F., 2019: Materials selection in a critical raw materials perspective. *Materials & Design* 177:1-9.

GOODMAN P., 2002: Current and future uses of gold in Electronics: *Gold Bulletin* 35:21–26.

GREENWOOD N. N., EARNSHAW A., 1997: *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Butterworth Heinemann, Oxford Boston, 1341 s.

HAINFELD J., DILMANIAN F., SLATKIN D., SMILOWITZ H., 2010: Radiotherapy enhancement with gold nanoparticles. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 60:977–985.

HILL R. J., 1977: A further refinement of the barite structure: *The Canadian Mineralogist* 15: 522-526.

JURSÍK F., 2002: *Anorganická chemie kovů*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Praha, 152 s.

JRC., 2020: Baryte. In: LATUNUSSA C., GEORGITZIKIS K., MATOS TORRES C., GROHOL M., EYNARD U., WITTMER D., MANCINI L., UNGURU M.,

PAVEL C., CARRARA S., MATHIEUX F., PENNINGTON D., BLENGINI G. A.: European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials, Factsheets on Critical Raw Materials. Luxembourg: Publications Office of the European: 24-33.

JRC., 2020: Gold. In: EYNARD U., GEORGITZIKIS K., WITTMER D., LATUNUSSA C., MATOS TORRES C., MANCINI C., UNGURU M., BLAGOEVA D., BOBBA S., PAVEL C., CARRARA S., MATHIEUX F., PENNINGTON D., BLENGINI A. G.: European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials Factsheets on Non-critical Raw Materials. Luxembourg: Publications Office of the European Union :151-166.

JRC., 2020: Hafnium. In: LATUNUSSA C., GEORGITZIKIS K., MATOS TORRES C., GROHOL M., EYNARD U., WITTMER D., MANCINI L., UNGURU M., PAVEL C., CARRARA S., MATHIEUX F., PENNINGTON D., BLENGINI G. A.: European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials, Factsheets on Critical Raw Materials. Luxembourg: Publications Office of the European:254-67.

JRC., 2020: Zirconium. In: EYNARD U., GEORGITZIKIS K., WITTMER D., LATUNUSSA C., MATOS TORRES C., MANCINI C., UNGURU M., BLAGOEVA D., BOBBA S., PAVEL C., CARRARA S., MATHIEUX F., PENNINGTON D., BLENGINI A. G.: European Commission, Study on the EU's list of Critical Raw Materials Factsheets on Non-critical Raw Materials. Luxembourg: Publications Office of the European Union:574-584.

KNOSP H., HOLLIDAY R., CORTI C., 2003: Gold in dentistry: Alloys, uses and performance. Gold Bulletin 36:93–102.

MARHOLD J., 1980: Přehled průmyslové toxikologie – anorganické látky. Nakladatelství Avicenum, Praha, 522 s.

Mátl V., 1982: Orientační přepoččet Ni – Co rud hydrosilikátového typu j. Čech a jz. Moravy. -Geologický průzkum Ostrava, n.p. –MS Česká geologická služba, Praha.

MURPHY PH., FRICK L., 2006: Zirconium and Hafnium, in Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets and Uses Littleton Colorado, Society of Mining, Metallurgy and Exploration, 1065-1071.

STARÝ J., KAVINA P., SITENSKÝ I., MAŠEK D., HODKOVÁ T., VANĚČEK M., NOVÁK J., HORÁKOVÁ A., KAVINA P., MAN O., RICHTEROVÁ L., VOLÁK B., KACHLÍKOVÁ R., 2015: Surovinové zdroje České republiky – Nerostné suroviny 2015. Česká geologická služba, Praha, 402 s.

STARÝ J., BOHDÁLEK P., GODÁNY J., MAŠEK D., NOVÁK J., POŇAVIČ M., RÝDA K., VEČEŘA J., LUKEŠ I., ZÍTKO V., VANĚČEK M., 2019: Potenciál kritických surovin na území ČR. Česká geologická služba, Praha, 177 s.

STARÝ J., SITENSKÝ I., MAŠEK D., GABRIEL Z., HODKOVÁ T., VANĚČEK M., NOVÁK J., HORÁKOVÁ A., KAVINA P., MAN O., RICHTEROVÁ L., VOLÁK B., KACHLÍKOVÁ R., 2020: Surovinové zdroje České republiky – Nerostné suroviny 2020. Česká geologická služba, Praha, 466 s.

STRUŽ J., STUDÝNKA J. B., 2005: ZLATO Příběh neobyčejného kovu. GRADA Publishing, Praha, 344 s.

TUCK C. CH., 2021: Cesium—Mineral commodity summaries 2021: U.S. Geological Survey. U.S. Geological Survey 2021. 200.

XIAOWEI Z., TIANYU X., JIAXING L., JIANGCHENG O., WANYI Z., HONGJING W., 2021: Analysis on the Current Situation of Global Cesium Resources and its Comprehensive Utilization Technology. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 41(5): 7-11.

## **ELEKTRONICKÉ ZDROJE**

BGS – British geological survey, ©2005: Mineral profiles: Barytes (online) [cit.2021.11.27], dostupné z<[https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/baryte\\_profile.pdf](https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/baryte_profile.pdf)>.

BGS – British geological survey, ©2008: Mineral profiles: Nickel (online) [cit.2022.2.14], dostupné z<[https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/nickel\\_profile.pdf](https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/nickel_profile.pdf)>.

CeramTec, ©2022: Oxidová keramika – oxid zirkoničitý (ZrO<sub>2</sub>) (online) [cit.2022.2.16], dostupné z <<https://www.ceramtec.cz/ceramic-materials/zirconium-oxide/>>.

CeramTec GmbH, ©2022: Innovative Ceramic Dental Solutions (online) [cit.2022.2.16], dostupné z <<https://www.ceramtec-medical.com/en/densilox>>.

CeramTec GmbH 2022, ©2022: Technical Cutters for the Textiles Industry (online) [cit.2022.2.16], dostupné z <<https://www.ceramtec-industrial.com/en/industries/textile-machinery/cutters>>.

CeramTec GmbH 2022, ©2022: Enhancing Performance in the Automotive Industry (online) [cit.2022.2.16], dostupné z <<https://www.ceramtec-industrial.com/en/industries/bearings-and-sealing-technology/automotive-engineering>>.

European Commission, ©2022: Critical raw materials (online) [cit. 2022.2.20], dostupné z <[https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials\\_cs](https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_cs)>.

HKČR - Hospodářská komora České republiky ©2017: Zpráva o využití kritických superstrategických surovin EU a některých dalších surovin (online) [cit.2022.2.26], dostupné z <<https://komora.cz/legislation/13217-zprava-vyuziti-kritickyh-superstrategickyh-surovin-eu-nekterych-dalsich-surovin-t-8-9-2017/>>.

INSG-International Nickel Study Group, ©2022: Production, Usage and Price (online) [cit.13.2.2022], dostupné z <<https://insg.org/index.php/about-nickel/production-usage/>>.

ISE-Institut für Seltene Erden und Metalle, ©2022: Nickel Preis, Vorkommen, Gewinnung und Verwendung (online) [cit.2022.2.18], dostupné z <<https://cs.institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/basismetalle/nickel/>>.

IRZ – Integrovaný registr znečišťování, ©2021: 22 – Nikl a sloučeniny (jako Ni) (online) [cit.2021.11.27], dostupné z <[https://www.irz.cz/sites/irz.env.cz/files/latky/Nikl\\_Karta\\_latky\\_11012019.pdf](https://www.irz.cz/sites/irz.env.cz/files/latky/Nikl_Karta_latky_11012019.pdf)>.

Lenntech, ©2016: Hafnium (online) [cit.2022.2.13], dostupné z <<http://www.lenntech.com/periodic/elements/hf.htm>>.

Live Science ©2016: Facts About Rubidium (online) [cit.2022.2.18], dostupné z <<https://www.livescience.com/34519-rubidium.html>>.

MŽP – Ministerstvo životního prostředí ©2022: Závěr zjišťovacího řízení (online) [cit.2022.2.26], dostupné z <<https://www.plzensky-kraj.cz/Framework/Document.ashx?ID=159614>>.

Sklenářová, D., 2013: Baryt (online) [cit.2021.11.27], dostupné z <<https://www.priroda.cz/lexikon.php?detail=2535>>.

Velebil D., Národní muzeum v Praze, mineralogicko-petrologické oddělení, 2021: Baryt (online) [cit.2021.11.27], dostupné z <<http://www.velebil.net/minerally/baryt>>.

Zircon Industry Association 2022, ©2022: Emerging Research and Development (online) [cit.2022.2.17], dostupné z <<https://www.zircon-association.org/emerging-research-and-development.html>>.

Zircon Industry Association 2022, ©2022: Foundry Sands and Coatings (online) [cit.2022.2.17], dostupné z <<https://www.zircon-association.org/foundry-sands-and-coatings.html>>.

Zircon Industry Association 2022, ©2022: Chemical Applications (online) [cit.2022.2.17], dostupné z <<https://www.zircon-association.org/chemical-applications.html>>.

Zircon Industry Association 2022, ©2022: Refractories (online) [cit.2022.2.17], dostupné z <<https://www.zircon-association.org/refractories.html>>.

## 11 Seznam obrázků

Obrázek č.1: Graf hodnocení kritičnosti hospodářského významu a rizik dodávek pro rok 2020 (online)[cit.2022.2.26], dostupné z <<https://rmis.jrc.ec.europa.eu/?page=crm-list-2020-e294f6>>.

Obrázek č.2: Prvky používané v moderních chytrých telefonech (Sputtertargets,2022) (online)[cit.2022.2.26], dostupné z <<https://www.sputtertargets.net/application-of-tantalum-and-molybdenum-in-mobile-phones.html>>.

Obrázek č.3: Tabulka zobrazující suroviny používané v klíčových technologiích a jejich relativní riziko dodávek (online)[cit.2022.2.26], dostupné z <<https://rmis.jrc.ec.europa.eu/?page=crm-list-2020-e294f6>>.

Obrázek č.4: Přírodní zlato, Sázava u Jílového (Autor: M. Poňavič, 2019)

Obrázek č. 5: Hafnium(online)[cit.2022.2.26], dostupné z <<http://www.prvky.com/72.html>>.

Obrázek č. 6: Nikl-kov, (online)[cit.2022.2.26], dostupné z <<http://www.lpdental.cz/p310/nikl-ni-niccolom>>.

Obrázek č. 7: Obrázek č.4: Baryt- minerál (online)[cit.2022.2.26], dostupné z <<https://geology.com/minerals/barite.shtml>>.

Obrázek č. 8: Zirkonium (online)[cit.2022.2.26], dostupné z <<http://www.prvky.com/40.html>>.

Obrázek č. 9: Rubidium (online)[cit.2022.2.26], dostupné z <<https://www.chemistrylearner.com/rubidium.html>>.

Obrázek č. 10: Cesium (online)[cit.2022.2.26], dostupné z <<https://www.chemistrylearner.com/cesium.html>>.