

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie
Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Ondřej Kulakowski

Indium v životním prostředí
Indium in the environment

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Petr Drahota, PhD.

Praha, 2015

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 25. 05. 2015

Podpis

Poděkování:

Úvodem práce děkuji svému školiteli Mgr. Petru Drahotovi, PhD. za přátelský a trpělivý přístup, podnětné připomínky a cenné rady, které mi udělil během konzultací bakalářské práce. Nesmím zapomenout ani na svoje nejbližší, bez jejichž pomoci a podpory během celé doby studia bych se neobešel.

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá výskytem, vazbou a chováním india v jednotlivých sférách životního prostředí. Udává ucelený přehled o výskytu india v horninovém prostředí, ve vodách, ovzduší a v organismech. Pojednává o zdrojích v jednotlivých složkách, koncentracích, formě výskytu a mobilitě. Je také zmíněna toxicita india a následky jeho působení. Dále uvádí základní chemické a fyzikální vlastnosti india a jeho sloučenin. Podává přehled o geochemii a mineralogii india. Pojednává o českých a významných světových ložiscích tohoto prvku. Nakonec se věnuje signifikantním světovým producentům india, jeho využití a zmiňuje se také o recyklaci.

Summary:

This bachelor thesis is focused on the presence, bonds and concentration of indium in various spheres of the environment. It presents a comprehensive overview of the distribution of indium in rocks, waters, air and organisms, its concentrations, speciation, mobility and refers to its toxicity. It also provides the basic physical and chemical properties of indium and its compounds, mineralogy and geochemistry. The major Czech and world deposits are reported. At the end it devotes significant world producers of indium, and also mentions recycling procedures of this element.

OBSAH

1. ÚVOD.....	1
2. CHEMIE A SLOUČENINY INDIA	2
2.1. Historie	2
2.2. Chemické vlastnosti	2
2.3. Sloučeniny india	2
2.3.1. Anorganické sloučeniny.....	3
2.3.2. Organické sloučeniny.....	5
3. GEOLOGIE INDIA	6
3.1. Minerály india	6
3.2. Zbylé minerály bohaté na indium	7
3.3. Koncentrace india v horninách	8
3.4. Klasifikace ložisek	10
3.4.1. Žilná - žilníkovitá ložiska cínu a wolframu, porfyrická ložiska cínu.....	10
3.4.2. Magmatická ložiska	11
3.4.3. Sedimentárně–exhalační ložiska masivních sulfidů	11
3.4.4. Polymetalická žilná ložiska.....	11
3.4.5. Epitermální ložiska	12
3.4.6. Porfyrická ložiska mědi	12
3.4.7. Skarnová ložiska	12
4. INDIUM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ	13
4.1. Indium ve vodách	13
4.2. Indium v ovzduší	15
4.3. Indium v organismech	16
4.3.1. Toxicita.....	16
5. TĚŽBA A VYUŽITÍ INDIA.....	17
5.1. Ložiska	17
5.2. Ložiska v České republice	17
5.2.1. Cínovec	17
5.2.2. Kaňk.....	17
5.2.3. Krásno (Horní Slavkov).....	18
5.2.4. Měděnec.....	18
5.2.5. Pohled (Havlíčkův Brod).....	18
5.2.6. Příbram	18
5.2.7. Žulová	19

5.3. Světová ložiska	19
5.3.1. Kidd Creek, Kanada.....	19
5.3.2. Maranda J, Jihoafrická republika.....	19
5.3.3. Mount Pleasant, Kanada.....	20
5.3.4. Neves – Corvo, Portugalsko	20
5.3.5. Toyoha, Japonsko	20
5.4. Výroba	20
5.5. Produkce	21
5.6. Využití	23
5.6.1. Oxid india a cínu (ITO)	23
5.6.2. Pokovování.....	23
5.6.3. Slitiny	24
5.6.4. Sloučeniny.....	24
5.6.5. Substituce	24
5.7. Recyklace	24
6. ZÁVĚR	25
7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	26

1. ÚVOD

Indium je vzácný kovový prvek, který byl prvně popsán roku 1863 ve Freibergu v Německu. Nejčastěji se nachází v sulfidických minerálech zinku a mědi, vlastní minerály tvoří pouze výjimečně. Je znám díky svým kvalitním vlastnostem, které neztrácí ani v extrémních podmínkách, proto je hojně využíván v různých průmyslových odvětvích. Po desítky let se přidával zejména do slitin a používal se k pokovávání různých povrchů, ale až s rozvojem moderních technologií výrazně stoupla jeho celosvětová spotřeba. Zvýšená produkce tohoto prvku sebou nese rizika spojená s uvolňováním india do životního prostředí spolu s odpadními produkty z těžebního a zpracovatelského průmyslu.

V minulosti vědci zaznamenali přítomnost india ve větším množství v sulfidických ložiskách a vznikaly tak práce detailně se zabývající geochemií a mineralogií india. Jakkoliv byly tyto práce obsáhlé, nebyl věnován větší prostor informacím o chování a výskytu india v dalších sférách životního prostředí. Myšlenka shrnout dosavadní poznatky o obsazích a vazbě india v životním prostředí vznikla v důsledku zjištěných vysokých koncentrací v důlních vodách na lokalitě Kaňk u Kutné Hory a určité absence souhrnných informací na dané téma.

Cílem této práce bylo zmapovat dosud známé poznatky o výskytu, vazbě a chování india v různých sférách životního prostředí, zjistit průměrné a extrémní koncentrace, identifikovat aktuální a potenciální environmentální rizika a jejich zdroje. Současně se má jednat o komplexní shrnutí dosavadních informací o chemismu india a jeho sloučeninách. Obsáhle jsou zmíněna významná světová ložiska a potenciální zdroje tohoto prvku v České republice; prostor je také věnován produkci a využití india.

2. CHEMIE A SLOUČENINY INDIA

2.1. Historie

Indium bylo objeveno roku 1863 německými fyziky Ferdinandem Reichem a Hieronymusem Theodorem Richterm z Freiberské univerzity, kteří emisní spektrální analýzou (plamennou fotometrii) studovali přítomnost thallia ve Freiberském sfaleritu obsahujícím ve stopovém množství pyrit, arzenopyrit, galenit, chalkopyrit a stanin. Ve výsledném spektru na detektoru nezaznamenali očekávané zelené čáry typické pro thallium, ale intenzivní indigově modré čáry dosud neznámého prvku, který pojmenovali podle specifické barvy těchto čar Indium. Izolováno bylo indium o 4 roky později (Reich a Richter 1863a, b).

2.2. Chemické vlastnosti

Indium je velice vzácný kovový prvek, patřící do 13. skupiny periodické tabulky prvků společně s borem, hliníkem, galiem a thalliem. Protonové číslo je 49 a relativní atomová hmotnost 115, jeho elektronovou konfiguraci zapíšeme jako $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$. Z toho vyplývá, že ionty india bývají nejčastěji trojmocné (In^{3+}), což naznačuje inertnost $5s^2$ elektronového páru (Figueiredo a kol. 2012). Možné a v přírodě se jen výjimečně vyskytující iontové mocenství +1 je značně nestálé. Bylo také izolováno mocenství +2, jehož výskyt je naprosto zanedbatelný. Pouze In^{3+} je hydrofobní (Cotton a Wilkinson 1972; Carson a kol. 1978).

Indium má dva přírodní izotopy ^{113}In a ^{115}In ; těžší izotop ^{115}In je na Zemi běžnější a tvoří 96% veškerého india. Je známo zhruba 30 radionuklidů india včetně ^{115}In s poločasem rozpadu 6×10^{14} roku (Sunderman a Townley 1960). Některé izotopy vznikají během štěpení izotopu uranu ^{235}U (Carson a kol. 1978).

Tento stříbřitě-bílý kov je jedním z nejměkčích a nejvíce plastických kovů. Je snadno ohybatelný, dobře se formuje tlakem a přitom při deformaci neztrácí své vlastnosti, nestlačuje se a nestává se křehkým. Indium si zachovává svou tvárnost i za teplot blízkých absolutní nule. Indium si udržuje své kvalitní vlastnosti díky vysoké duktilitě. V tekutém stavu má In velice nízkou viskozitu, proto velmi dobře vyplňuje formy, z kterých se vyrábějí kvalitní odlitky. Teplota tání je $156,6 \text{ }^\circ\text{C}$ a bod varu nastává při $2072 \text{ }^\circ\text{C}$ (Liang a kol. 1968).

Pokud přidáme indium do slitin s jinými kovy, zvýšíme tím jejich tvrdost, pevnost v tahu a odolnost vůči korozi; zároveň indium snižuje míru opotřebení a únavu materiálu (Carson a kol. 1978).

U india není dost dobře znám biologický účinek, ačkoliv v malých dávkách může stimulovat organismus. Na buněčné a subcelulární úrovni může trojmocné indium podporovat rozklad některých látek, např. glycidů, nebo naopak procesy inhibovat (např. transport látek skrze membrány) (Carson a kol. 1978).

Některé sloučeniny india jsou toxické; o jejich vlivu na organismy a na životní prostředí pojednává kapitola 3. Indium a životní prostředí.

2.3. Sloučeniny india

Obecně bývá indium ve sloučeninách trojmocné, dvojmocné indium lze nalézt ve sloučeninách s halogeny a v jednomocné formě známe některé sloučeniny hydridů a nitridů. Jak tvrdí Remy (1971): „Pro sloučeniny india odvozené od nižších mocenství je charakteristické, že se rozpadají na sloučeniny indité a volný kov; rozpad nastává ve vodném roztoku.“

Ve studeném, slabě mineralizovaném a kyselém roztoku se indium mírně rozpouští, ale zahřátí

způsobuje rychlé rozpuštění india za vzniku vodíku a odpovídajících solí india. Alkalické roztoky naopak indium obecně nerozpouštějí, ale existují určité výjimky. Pro rozpuštění india je tedy ideální zahřátí v slabě kyselém prostředí.

Soli india jsou, s určitými výjimkami, ve vodě snadno rozpustné. Tvoří také poměrně často podvojně soli s jinými kovy, hlavně s kovy alkalických zemin. Sloučeniny india jsou obecně stálejší než sloučeniny prvků ze stejné skupiny periodické tabulky galia a thallia.

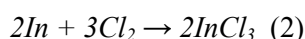
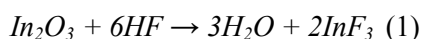
2.3.1. Anorganické sloučeniny

Stabilní sloučeniny india sahají od hydridů (InH) a nitridů (InN), které konfigurují dvě stabilní valenční vrstvy (1+) a (3+), po fosfidy (InP) a arsenidy (InAs), kde tvoří indium kationty In^{3+} . V kyselých roztocích může tvořit některé druhy iontů např. InCl^{2+} nebo $\text{In}(\text{OH})^{2+}$ (Figueiredo a kol. 2012).

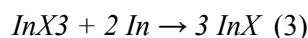
Halogenidy

Halogenidy india zahrnují sloučeniny InX , In_2X_3 , In_4X_7 , In_5X_9 , InX_2 a InX_3 . Nejčastěji se v přírodě vyskytující je jednoduchý trihalogenid InX_3 . Tyto halogenidy se připraví nejčastěji z roztoků oxidu ve zředěné kyselině halogenvodíkové nebo reakcí kovu s dehydratovaným hydrohalogenidem. V organických sloučeninách tvoří InX_3 aniontové komplexy.

Odpařením roztoku oxidu india (In_2O_3) ve zředěné kyselině fluorovodíkové (HF) se získá ve vodě rozpustný InF_3 (reakce 1), který má nízkou rozpustnost v organických rozpouštědlech. Smícháním kovového india se suchým chlorem získáme dehydratovaný InCl_3 (reakce 2), který je nejvíce rozpustný ze všech halogenidů jak ve vodě, tak v organických rozpouštědlech. InCl_3 můžeme získat také smícháním kovu s kyselinou chlorovodíkovou (HCl). InBr_3 vytvoříme z kovu a bromu nebo bezvodého bromovodíku. Reakcí jodu s indiem v uzavřené zkumavce v proudu dusíku nebo ve formě roztoku v éteru (C_2H_5)₂O dostaneme InI_3 (Carty a Tuck 1975).



Monohalogenidy se připraví nejlépe smícháním trihalogenidu s indiem (reakce 3) nebo reakcí india se základním halogenidem ve stechiometrickém poměru. Monohalogenid fluorid indný InF je nejméně stabilním halogenidem. Odůvodněním může být, že stabilita roste s iontovým poloměrem – velikostí aniontu (Liang a kol. 1968).

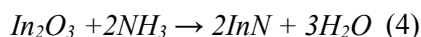


Dihalogenidy InX_2 bývají velmi stálé. Dihalogenid InCl_2 se připraví reakcí přebytečného india s InCl_3 , india s plynným chlorovodíkem (HCl) nebo reakcí InCl_3 s chlorovodíkem a kationtem vodíku H^+ . Nejpravděpodobnější strukturou těchto sloučenin (zvláště v případech, kde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ nebo CN) jsou smíšené halogenidy $\text{In}^{\text{I}}[\text{In}^{\text{III}}\text{X}_4]$ (Carty a Tuck 1975).

Oxidy a hydroxidy

Za běžných podmínek indium ve vzduchu neoxiduje, (1) ledaže je vzduch vlhký a zároveň obsahuje velké množství oxidu uhličitého (CO_2) a (2) v případě, kdy bývá tento kov kontaminován železem. Pokud je indium zahřáno těsně nad bodem tání, tvoří se na jeho povrchu tenký povlak, který při zahřátí na teplotu cca 1000 °C zoxiduje na In_2O_3 . Bod tání In_2O_3 je přibližně 2000 °C; pokud oxid inditý zahřejeme zhruba na teplotu 700 °C, dojde k jeho přeměně na In_2O . In_2O_3 je rozpustný v kyselinách, v zásadách se naopak nerozpouští, např. reaguje s amoniakem za vysokých teplot za

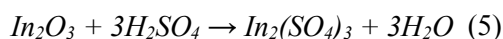
vzniku nitridu india (InN) (reakce 4). Při zahřívání nad teplotu 800 °C získává In₂O₃ červeno-hnědou barvu, která se po ochlazení změní na žlutou (Filyand a Semenova 1968; Downs 1993; Holleman a Wiberg 2001).



Hydroxidy india se tvoří zejména v kyselém prostředí. Hydroxid inditý (In(OH)₃), který vzniká ve vodných roztocích při pH nad 3,4, je poměrně stabilní a pouze lehce rozpustný v bázích (Banister a Wade 1973). Rozpuštěné komplexy In(OH)²⁺ a In(OH)₂ mohou vznikat hydrolyzou za nízkých hodnot pH ≥ 1 (Lasztity 1977).

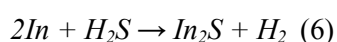
Sulfáty

Sírany india získáme výparem roztoku india a kyseliny sírové. Nejběžnější, síran inditý In₂(SO₄)₃, se připraví reakcí kyseliny sírové s dehydratovaným oxidem inditým (reakce 5). In₂(SO₄)₃ se velmi snadno rozpouští ve vodě, při 20 °C se rozpustí více než polovina soli. Síran inditý, také tvoří se sírany alkalických kovů tzv. kamence. Kamence jsou podvojně soli kyseliny sírové zapisované ve tvaru M⁺In³⁺(SO₄)₂·12H₂O, kde jako M⁺ označujeme alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs) nebo amonný aniont NH₄⁺. Kamence se využívají ve zdravotnictví a kosmetice. Slabým žiháním In₂(SO₄)₃ dostáváme bazické soli, jako je In(OH)SO₄·H₂O, které jsou špatně rozpustné ve vodě, silným žiháním dostaneme In₂O₃ a SO₃. Pokud je třeba eliminovat nečistoty při získávání india, zvláště pak příměsí jiných kovů jako železo a cín, možností je vylučování z koncentrovaného roztoku síranu v podobě sloučeniny InH(SO₄)₂·3,5H₂O (Remy 1971; Carson a kol. 1978).



Sulfidy

Sulfidy india InS, In₆S₇ a In₂S₃ jsou stabilní při pokojové teplotě. Žlutý In₂S₃ se vysráží z velmi slabých kyselin nebo z alkalických roztoků. Sulfid inditý lze odpařováním ve vakuu odvodnit, přesto zůstává hygroskopickým, může tedy pohlcovat vzdušnou vlhkost. Rozpouští se v koncentrované kyselině. Černý a pevný In₂S s bodem tání 653 °C se připravuje smícháním kovového india s In₂S₃ nebo sirovodíkem H₂S (reakce 6). Rozkládá se na červený InS a kovové indium. InS, který je také pevného skupenství, se při procesu destilace za teploty 850 °C rozkládá na síru a plynný In₂S (Khvorostukhina a Rumyanstev 1965; Banister a Wade 1973).



Nitridy, fosfidy, arsenidy a antimonidy

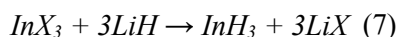
Nitridy india mohou být připraveny termálním rozkladem dusíkatého derivátu přímou reakcí india s tekutým dusíkem v elektrickém oblouku. Nitrid india (InN) v pevném skupenství se taví při teplotě 1200 °C a rozkládá se ve vzduchu za teplot v rozmezí 350 – 700 °C na dvě složky: tekuté indium a plynný dusík. (Khvorostukhina a Rumyanstev 1965)

Antimonid india (InSb) a arsenid india (InAs) jsou dvě velmi důležité složky pro výrobu některých galvanických článků. Dále se dají využít ve fotovoltaice, diodách nebo v termovizních kamerách, kde nachází své uplatnění také fosfid india (InP). Podrobněji o využití píší v kapitole 4. Těžba a využití india. InSb se začíná tavit při teplotě 520 °C, zatímco InAs se taví při 942 °C a oxiduje ve vzduchu přibližně za teplot 450 °C. Tavba InP nastává za teploty 1070 °C a oxidace cca při 700 °C. Fosfid india je možné připravit reakcí bílého fosforu s jodidem indným (InI) za teploty 400 °C (Banister a Wade 1973).

Hydridy

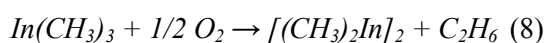
Většina sloučenin z této skupiny je poměrně reaktivních a nestabilních. Stability dosahují pouze

v éteru za teplot nižších než 0 °C. Přípravují se reakcí halogenidu (InX_3) s hydridem lithným (LiH) (reakce 7) (Banister a Wade 1973).



2.3.2. Organické sloučeniny

Z hlediska životního prostředí není natolik podstatné sledovat organické sloučeniny india. Jejich výskyt není tak hojný jako u anorganických sloučenin. První a pravděpodobně nejlépe známou a popsanou sloučeninou je trimethylindium $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, což je bezbarvá krystalická látka schopná silné refrakce světla. Ve vodě je trimethylindium rozpustné, snadno se rozpouští také v organických rozpouštědlech. Ani na vzduchu nebývá stálé a za nízkých teplot reaguje se suchým kyslíkem (reakce 8) (Remy 1971).



V poslední době se začalo indium používat jako činidlo v organických syntézách. Zvláště zajímavá je aplikace allylindia ($\text{In}_2\text{R}_{13}\text{X}_3$), protože jím katalyzované reakce mohou být provedeny ve vodním prostředí. Katalytické výhody india v syntézách byly zkoumány na reakci karbonylových sloučenin s allylbromidem. Značnou výhodou je, že při reakcích již neunikají vysoce hořlavá nebo toxická bezvodá organická rozpouštědla. Možnost provádět reakce ve vodním prostředí je velmi užitečná například při syntéze sacharidů (Chan a Yang 1999).

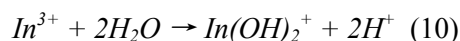
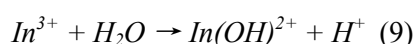
3. GEOLOGIE INDIA

Indium je chalkofilní prvek, jež se během tavení pláště chová jako vysoce neslučitelný (Sun 1982). Klark india v zemské kůře je odhadována okolo 0,05 ppm pro kontinentální, respektive 0,072 ppm pro oceánickou kůru (Taylor a McLennan 1985). Byla také odvozena průměrná koncentrace v meteoritech, konkrétně chondritech, kde se hodnoty pohybují okolo 0,08 ppm (Anders a Grevesse 1989). Z toho vyplývá, že se indium vyskytuje ve větší míře v kosmických tělesech.

Výskyt india v minerálech není příliš běžný. Vzhledem ke skutečnosti, že indium vykazuje zřetelné chalkofilní chování, nejčastěji lze tento prvek nalézt v sulfidických rudách, zejména v zinečnatých sulfidech - sfaleritu (ZnS) a ve stopovém množství v sulfidech bohatých na měď, cín, olovo nebo železo, například v bornitu (CuFeS₄), chalkopyritu (CuFeS₂), staninu (Cu₂FeSnS₄) nebo kasiteritu (SnO₂).

Při zvětrávacích procesech se indium oxiduje na In³⁺. V půdách se váže na organický materiál a z tohoto důvodu lze usuzovat, že nejvyšší koncentrace india jsou ve svrchní části půdního profilu. Průměrné hodnoty v půdách jsou velmi nízké, pohybují se lehce nad 0,01 ppm, nejvyšší naměřené jsou v kontaminovaných půdách v blízkosti průmyslových objektů nakládajících s olovem a zinkem, kde mohou překročit koncentrace 4 ppm (v okolí těžebního závodu na zinek a olovo The Bunker Hill Company v Kellongu, Idaho, USA) a v půdách s podílem organické složky 85 – 90%, kde lze naměřit hodnoty přes 2 ppm (půdy v oblasti Holland Marsh u Toronta, Ontario, Kanada) (Carson a kol. 1978).

Hydrolýzou v půdním profilu mohou vznikat hydroxidové ionty In(OH)²⁺ (reakce 9) a In(OH)₂⁺ (reakce 10), který je hlavní sloučeninou india, která může migrovat půdními horizonty a přecházet z půd do organických látek skrze půdní roztoky (Bidar a kol. 2013).



3.1. Minerály india

Tento prvek tvoří minerály jen výjimečně, prvním, který byl popsán, byl roquezit (CuInS₂), poté indit (FeIn₂S₄), následován džalinditem, což je hydroxid india (In(OH)₃) a sakuraiitem s obecným vzorcem (Cu,Zn,Fe)₃(In,Sn)S₄. Dále jsou známy minerály damiaoit (In₂Pt), yixunit (InPt₃), kadmoindit (CdIn₂S₄), abramovit (Pb₂SnInBiS₇), laforetit (AgInS), tolovkit (InSbS), petrukit ((Cu,Fe,Zn)₃(Sn,In)S₄) a yanomamit (InAsO₄·2H₂O). Celkem je tedy v současné době známo a popsáno dvanáct minerálů india. Nejvyšší obsah india ze všech známých minerálů má džalindit, kde může dosahovat až 69 %. Ryzí indium bylo objeveno v ložiscích greisenizovaného granitu před cca 60 lety na východní Sibiři na nalezišti Orlovskoje v Rusku (Figueiredo a kol. 2012).

Roquezit (CuInS₂) byl vůbec prvním minerálem india, který byl popsán. Nalezen byl na lokalitě Charier ve Francii jako uzavřeniny v polymetalických sulfidech (např. bornit (Cu₃FeS₄)) v karbonátové žíle. Roquezit je nejdůležitějším a nejvíce se vyskytujícím minerálem india. Přesto je jeho výskyt obecně velmi vzácný a tvoří jen stopové množství mezi rudními minerály. Formuje tetraedry a je izostrukturální s chalkopyritem. Obvykle tvoří mikroskopické inkluze v jiných minerálech, např. bornitech, chalkopyritech, sfaleritech a příležitostně galenitech. Dále se vyskytuje podél minerálních kontaktů a na jejich okrajích (Herzig a Schwarz – Schampera 2002; Wittmann 1974).

Sakuraiit ((Cu,Zn,Fe)₃(In,Sn)S₄) byl poprvé popsán Katem (1965), který tento minerál objevil na jedné polymetalické žíle na Cu-Pb-Zn-Sn-W ložisku Ikuno, v prefektuře Hyogo v centrálním Japonsku.

Sakurait zde byl nalezen v mírně alterovaném felsickém tufu vyskytujícím se ve velmi jemnozrnné asociaci se staninem ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), sfaleritem a kesteritem ($\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$). Použití mikrosondy odhalilo substituci $(\text{Zn,Fe})\text{In} - \text{CuSn}$ párů se staninem a kesteritem (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

Džalindit ($\text{In}(\text{OH}_3)$) je považován za supergenní minerál (sekundárně vysrážený minerál pod úrovní podzemní vody, v tzv. cementační zóně, zatlačující primární minerály). Název je odvozen od ložiska, kde byl objeven a popsán – Džalinské ložisko nacházející se v Rusku. Vyskytuje se jako žluto hnědá alterace inditu, a stejně tak v asociacích se sfaleritem, galenitem (PbS) a digenitem (Cu_9S_5). Jako supergenní minerál se nachází v oxidačních zónách a ložiscích vzniklých laterizací, např. ložiscích bauxitu, z důvodu své nízké rozpustnosti. Jeho rozpustnost je opravdu extrémně nízká a to v celém rozsahu teplot pozorovaných v supergenních zvětralinových profilech, a zvyšuje se pouze v poměrně silně kyselém nebo naopak alkalickém prostředí. Akumulace džalinditu v lateritech nebo bauxitech může být vysvětlena tak, že pH v bauxitových zónách a na vodní hladině se vždy pohybuje v rozmezí 4 – 9 a indium tedy díky své nízké rozpustnosti nepřechází do roztoku a zůstává v pevné fázi (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

Indit (FeIn_2S_4) byl identifikován roku 1963 na ložisku Džalinds v Rusku jako první z minerálů india. V těchto zinek – wolfram greisenových rudách tvoří indit asociace se sfaleritem a arsenopyritem (FeAsS). Indit má kovový lesk a černou až kovovou barvu. Mikro-spektrální analýzou bylo zjištěno jeho složení: železo 8,84%; indium 59,30%; síra 31,86% (Genkin a Murav'eva 1963; Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

Laforetit (AgInS) byl popsán hned na dvou ložiscích. Prvním bylo polymetalické olovo-zinečnaté žilné ložisko v oblasti Montgros ve Francii a druhé epitermální ložisko Pb-Zn-Ag rud v oblasti Toyoha v Japonsku, kde byl objeven o několik let dříve jako bezejmenný minerál, který získal svůj název až později ve Francii. V Montgros se vyskytuje ve velmi malém množství jako inkluze $<30 \mu\text{m}$ v galenitech. V Japonsku se v žilách bohatých na stříbro objevuje spolu s cínem. Laforetit úzce asociuje s galenitem, pyritem (FeS_2), hocartitem ($\text{Ag}_2\text{FeSnS}_4$) a pyrargyritem (Ag_3SbS_3). Laforetit je šedo hnědé barvy se silnou anizotropií (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

Petrukít ($(\text{Cu,Fe,Zn})_3(\text{Sn,In})\text{S}_4$) byl nalezen na polymetalických žilných ložiscích v granitoidních komplexech na více místech po světě. Konkrétně v oblasti Cassiar v Britské Kolumbii, Mount Pleasant a New Brunswick (obojí v Kanadě), v dole Ikuno v Japonsku a v masivních sulfidických zónách Kidd Creeku v Kanadě jako uzavřeniny v bornitech (Cu_5FeS_4). Složení petrukitu je variabilní a je možná substituce párů $\text{CuSn} - \text{InZn}$ (Bleeker a kol. 1999).

3.2. Zbylé minerály bohaté na indium

Výskyt minerálů india je velmi vzácný, častějším jevem je substituce india za jiné prvky v sulfidických minerálech. Indium nahrazuje zejména ty kovové prvky, které mají velmi podobný iontový poloměr, zvláště pak ty, které mají tetraedrické uspořádání s ohledem na elektronovou konfiguraci centrálního atomu. K začlenění india a vytvoření sulfidů s obsahem india, může dojít diadochickým nahrazením (zastupování jednoho iontu druhým v mřížce minerálu) a/nebo párovou substitucí železa, mědi, arsenu, cínu a zinku. Dalšími variantami jsou vytvoření mikroskopických inkluzí minerálů india v sulfidických minerálech, např. v chalkopyritu nebo kasiteritu nebo zformování tuhých roztoků s jinými kovy za určitých teplot. Vytvoření minerálů se zvýšeným obsahem india probíhá v několika prostředích, a to primárním srážením z mineralizujících hydrotermálních fluid, rekrystalizací v hydrotermálních zónách a obohacením díky nahrazení primárních nízkoteplotních sulfidů v rámci difuzních procesů a párovou substitucí za vysokých teplot (Burke a Kieft 1980; David a kol. 1991; Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

Indium bylo detekováno ve více než 100 minerálech. Signifikantních koncentrací dosahuje v minerálech sfaleritu, chalkopyritu, staninu a kasiteritu; v mnoha dalších minerálech je možné indium detekovat ve stopovém množství. Z analýz provedených Ivanovem a kol. (1963) statisticky vychází, že koncentrace india v polymetalických ložiscích jsou dvakrát vyšší v chalkopyritech než ve sfaleritech téhož ložiska. Z toho vyplývá, že pokud již chalkopyrit obsahuje indium, dosažené koncentrace jsou nejvyšší se vyskytující. Vysoké koncentrace jsou spjaty s vysokým obsahem mědi. Přesto jsou sfalerity nejdůležitějšími a nejčastějšími minerály obsahující indium a indium je nejvíce získáváno právě ze zinečnatých sulfidů. Další změnu v obsahu ve sfaleritech zaznamenal Fleischer (1955). Zjistil, že sfalerity bohaté železem a vzniklé za vyšších teplot obsahují ve zvýšené koncentraci indium.

Damman a Kieft (1990) zaznamenali mírně negativní korelaci mezi indiem a manganem. Anomální výskyt manganu snižuje rozpustnost india ve sfaleritech, což naznačuje, že rozpustnost india může být ovlivňována koncentrací manganu v minerálu.

V chalkopyritech indium častěji zastupuje železo než měď, ve staninech primárně substituuje cín a sekundárně železo, např. v kesteritech ($\text{Cu,Zn,Fe,Ag}_3\text{SnS}_4$) zastupuje pouze cín. Častá substituce india za zinek ve sfaleritech (vznik In_2S_3) je dána tím, že mají podobný iontový poloměr, In^{3+} má poloměr 81 pikometrů (pm), zatímco Zn^{2+} má poloměr 74 pm. Nahrazování Zn ve sfaleritech závisí na teplotě, tlaku, času, rozpustnosti, těkavosti síry a kyslíku, Cu-Fe a Cu-In poměru během difúze a na obsahu železa ve sfaleritu. Experimentálně bylo zjištěno, že rozpustnost india ve sfaleritech je nejvyšší při cca 600 °C (240 ppm), zatímco při 500 °C je pouze 25 ppm a při 650 °C opět klesá na 50 ppm (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

3.3. Koncentrace india v horninách

Většina analýz na přítomnost india v horninách, rudách a minerálech byla provedena v období mezi 50. – 80. lety minulého století pomocí spektrálních metod, zejména pak optickou emisní spektrometrií, a rentgenovou fluorescencí. Z důvodu nižší přesnosti a relativně vysoké detekce u těchto obou metod, jsou starší analýzy často ovlivněny nižší kvalitou a vyšší variabilitou dat. Z moderních metod se využívá neutronová aktivační analýza (NAA), hmotnostní spektrometrie s termální ionizací (TIMS), která je velmi přesná a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – MS). Tento nástroj pro analýzu dat je velmi vhodný pro stopové prvky, protože jeho spodní detekční limit je přibližně 50 ppb a zároveň je to metoda přesná (Bleeker a kol. 1999). Z těchto důvodů je to metoda ideální a je také v průmyslu nejvíce využívaná (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

Indium se vzácně vyskytuje v běžných horninotvorných minerálech, kde tvoří inkluze nebo se váže v krystalové mřížce minerálu. Koncentrace dosahuje nízkých hodnot mg/kg. Z tabulek 1 – 5 lze vyčíst průměrné hodnoty india v jednotkách ppb v jednotlivých typech hornin na lokalitách, kde byly prováděny analýzy Ivanovem a kol. (1963), Schrollem (1999), Schwarz – Schamperou (2000), Vinogradovem (1962) a Vollandem (1969). Pokud porovnáme obsah india v mafických horninách (cca 0,01 mg/kg) s horninami felsickými (více jak 0,2 mg/kg), zjistíme, že felsické mají tendenci obsahovat větší množství In. Nejvyšší obsahy india zaznamenáváme obecně v granitech a rjolitech, zvláště v těch spojených s mineralizací kovů. Podle Vinogradova (1962) je průměrná koncentrace In v sedimentárních horninách 0,05 mg/kg, data představena Schrollem (1999c) vykazují průměrnou hodnotu 0,06 mg/kg. Obecně obsahují jíly okolo 0,07 mg/kg india, jílovité břidlice 0,05 – 0,06 mg/kg (Wedepohl 1978), zatímco Volland (1969) zaznamenává koncentrace ve vápencích < 0,009 mg/kg.

Tab. 1. Koncentrace india v ultramafických horninách (Herzig a Schwarz – Schampera 2002)

Hornina	Počet analýz	Průměrná koncentrace (ppb)
Dunit	3	13,00
Komatit	5	23,25
Periodit	7	34,00
Pyroxenit	4	45,67
Ultramafické h.	19	28,98

Tab. 2. Koncentrace india v mafických horninách (Herzig a Schwarz – Schampera 2002)

Hornina	Počet analýz	Průměrná koncentrace (ppb)
Gabro	27	45,00
Bazalt	200	67,00
Lamprofyr	6	81,10
Spilit	9	90,50
Olivinický bazalt	5	157,67
Mafické h.	247	88,25

Tab. 3. Koncentrace india v intermediálních horninách (Herzig a Schwarz – Schampera 2002)

Hornina	Počet analýz	Průměrná koncentrace (ppb)
Fonolit (Znělec)	2	43,00
Hornblendit	3	56,50
Andezit	9	64,00
Diorit	3	65,34
Syenit	7	86,00
Bazaltický andezit	10	99,33
Monzonit	1	130,00
Intermediální h.	35	77,74

Tab. 4. Koncentrace india ve felsických horninách (Herzig a Schwarz – Schampera 2002)

Hornina	Počet analýz	Průměrná koncentrace (ppb)
Aplit	30	25,50
Alaskit	3	36,00
Granodiorit	16	58,50
Dacit	9	70,00
Ryolit	38	82,33
Granit	838	115,13
Pyroxen-chudé ryolity	3	230,00
Pyroxen-bohaté ryolity	2	640,00
Felsické h.	939	157,18

Tab. 5. Koncentrace india v sedimentárních horninách (Herzig a Schwarz – Schampera 2002)

Hornina	Počet analýz	Průměrná koncentrace (ppb)
Vápenec	2	9,00
Rohovec	3	10,00
Břidlice	118	56,86
Kaolin	14	69,50
Pelagické jíly	13	73,67
Droby	3	104,00
Bauxit	2	310,00
Sedimentární h.	155	90,43

3.4. Klasifikace ložisek

Indium se vyskytuje ve více typech ložisek. Ve zvýšené míře ho lze nalézt ve vulkano-exhalačních a vulkano-sedimentárních sulfidických ložiscích, epitermálních ložiscích, ložiscích porfyrických rud (mědi a cínu), polymetalických hydrotermálních (žilných) ložiscích, greisenových ložiscích cínu a skarnových ložiscích. Většina ložisek zinku je mezotermálního nebo epitermálního původu, substituce india za zinek probíhá zejména v ložiscích epitermálních.

3.4.1. Žilná - žilníkovitá ložiska cínu a wolframu, porfyrická ložiska cínu

Strukturně pestrá ložiska cínu a wolframu zahrnují jednoduché žíly, násobné žilné systémy, žilné roje, žilníky, systémy puklin, brekcie a zóny alterovaných hornin přiléhajících k žilám. Ložní žíly jsou uloženy konkordantně s okolními vrstevnatými horninami a tzv. pravé žíly diskordantně pronikají

okolními horninami. Ložiska se ve zvýšené míře vyskytují v granitoidních intruzích nebo v jejich těsném okolí v relativně mělkých vrstvách zemské kůry. Udává se hloubka 1 – 4 km. Intruze prošly intenzivní frakcionací a jsou obohaceny o horninotvorné prvky jako rubidium, lithium, beryllium, molybden, tantal, wolfram, cín, niob, uran, thorium, prvky vzácných zemin a velmi těžké prvky jako fluor nebo bor. Porfyrická ložiska vznikají na konvergentních rozhraních litosférických desek až po skončení kolizních procesů. Jsou vázána na hypabysální pně intermediálních až kyselých intruziv (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

Tato ložiska jsou signifikantní pro mineralizaci india. Rudní komplexy jsou poměrně malé a nepravidelné. Granitické intruze vznikly během proterozoického, hercynského a třetihorního vrásnění. Ložiska jsou spojována s centrálními subvulkanickými intruzemi a s magmatickou hydrotermální aktivitou se silnou greisenizací. Ložiska obohacena o indium mají velký ekonomický potenciál; zřejmě nejbohatší na výskyt india je ložisko Mount Pleasant v oblasti New Brunswick v Kanadě. Mineralizovaná oblast je částí pozdně devonské kaldery vyplněné vulkanickými intruzemi granitoidních hornin (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

3.4.2. Magmatická ložiska

Masivní ložiska sulfidických rud magmatického původu se nachází v suboceánských vulkanických oblastech formovaných již před 3,4 miliony let, ale vyskytují se i v oblastech stále aktivních. Jsou důležitým zdrojem běžných a vzácných kovů, zejména však skupiny zinku, olova a mědi, které dominují ve felsických horninách, zatímco v mafických horninách jsou vzácné nebo zcela chybí. Obsahy stopových prvků (např. stříbro, bismut, kobalt a indium) jsou obvykle vysoké, a proto jsou ložiska sulfidických rud magmatického původu velmi důležitá jako zdroj india. Dle velikosti zásob jsou podstatná ložiska v Kanadě, konkrétně ložisko Bathurst v provincii New Brunswick a Kidd Creek v provincii Ontario a ložiska v Iberském pyritovém pásu v Portugalsku a Španělsku s jednou z nejvyšších koncentrací kovů na světě. Ze stále magmaticky aktivních oblastí jsou známé pánve Manus a Lau v jihozápadním Pacifiku s predikcí velkých zásob india (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

Rozlehlá a variabilní ložiska sulfidů mědi a zinku jsou obvykle silně vertikálně stratigraficky zonální. Na indium bohatá sulfidická ložiska se vyskytují na suboceánských vulkanických riftech a jsou spjata s alkalickými, vysoce diferencovanými ryolity a s vulkanoklastickými horninami. Tyto ložiska obsahují obvykle ve zvýšené míře stříbro, kobalt, bismut a selen.

3.4.3. Sedimentárně–exhalační ložiska masivních sulfidů

Stratimorfnní sedimentární ložiska jsou konkordantní, semi-masivní až masivní akumulace sulfidických a sulfátových minerálů ukládaných na oceánském dně. Převažují tu sedimentární horniny, zatímco vulkanické jsou zastoupeny pouze lokálně. Primárně se z těchto ložisek získává zinek, olovo a stříbro, dále pak cín a měď, stopové prvky se vyskytují z ekonomického a průmyslového hlediska obvykle v dostatečných koncentracích (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

3.4.4. Polymetalická žilná ložiska

Sulfidická ložiska bohatá na kovy jsou zejména uloženy v deformacích a puklinových systémech. Ložní žíly jsou obecně bohaté na běžné a drahé kovy, mohou dosahovat délky stovek metrů a šířky desítky metrů. Zahrnují dominantní mineralizace kovů olovo – zinek – stříbro, měď – zinek – olovo – stříbro – cín a cín – wolfram. Z hlediska okolní litologie převažují intruze felsického, subvulkanického materiálu. Polymetalická žilná ložiska často obsahují značné koncentrace india a zahrnují velmi

heterogenní skupiny rudních ložisek od plutonických ložisek a porfyrických ložisek bohatých na cín až po epitermální ložiska běžných kovů, která jsou vázána na postkolizní a subdukční metalogenetické procesy v období proterozoikum – terciér. Polymetalická ložiska se zvýšeným obsahem india jsou charakteristická žilnou mineralizací a zonálností: indium se váže do rud mědi, zinku a cínu a vyskytuje se ve větších hloubkách vzniklých za teplot 250 – 380 °C. Mineralizace india je spjata s formováním tuhých roztoků se sfaleritem, staninem, chalkopyritem a tetraedritem ((Cu, Fe, Ag, Zn)₁₂(Sb, As)₄S₁₃) (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

3.4.5. Epitermální ložiska

Epitermální ložiska mají dva význačné podtypy, které rozhodují o konečném složení rudních minerálů v ložisku. Typ s vysokým výskytem sulfidů a s nižším výskytem sulfidů. Rozdíl je v oxidačních stavech a hodnotách pH. Prostředí vysokého výskytu sulfidů je kyselé a dochází zde k oxidaci, prostředí nízkého výskytu je spíše neutrální s redukčním potenciálem. Epitermální ložiska se běžně formují v malých hloubkách za teplot 50 – 200 °C. Důležitými složkami rudních ložisek jsou zlato a stříbro. Mineralizace india převládá v podtypu s nízkým výskytem sulfidů za vyšších teplot, zvláště souvisí s formováním kalder, vulkanických dómů a vznikem trhlin na vulkanických aktivních obloucích a je spjata s ryolity, dacity a andezity, ale vyskytuje se také v sedimentárních horninách. Asociace india v rudách mědi, stříbra, zinku, arsenu a olova probíhá substitučními procesy, roquezit tvoří se sfaleritem tuhé roztoky (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

3.4.6. Porfyrická ložiska mědi

Ložiska mědi jsou geneticky spjata s felsickými a intermediálními porfyrickými intruzemi, obecně jsou porfyrické rudy spjata s periplutonickými, mělce uloženými při kyselých intruziv. Mineralizace mědi probíhá formou vtroušenin, žil, žilníků a intruzí do vulkanických systémů. Porfyrické ložiska mědi bývají bohatá na molybden, zlato a stříbro. Rudy s indiem tvoří komplexy žilných systémů; korelace mezi obsahem india a přítomností inkluzí chalkopyritu ve sfaleritech indikuje substituční procesy v pozdějších fázích a formování tuhých roztoků za vyšších teplot (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

3.4.7. Skarnová ložiska

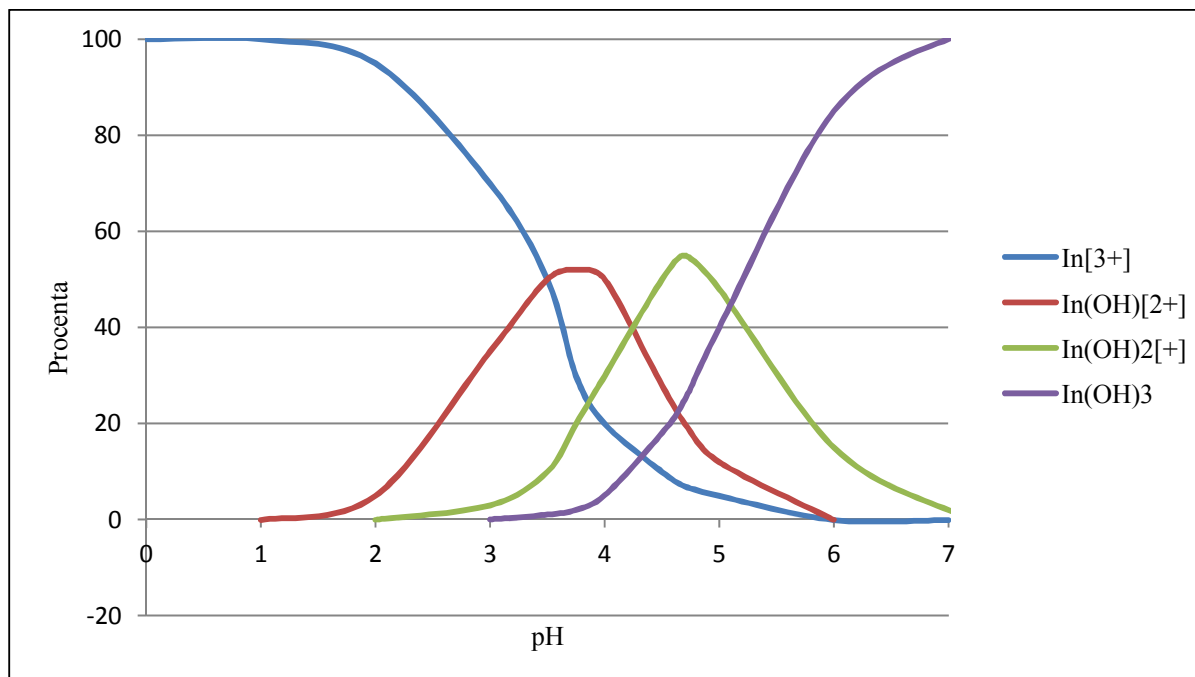
Skarnová ložiska jsou hlavním zdrojem wolframu a velmi důležitým zdrojem železa, molybdenu, mědi, zinku, cínu a zlata. Dominantně jsou tvořena vápenatými a hořečnatými silikáty formovanými regionální a kontaktní metamorfózou. Ložiska železa vznikla rekrystalizací sedimentárních a magmatických hornin. Rekrystalizace často zapříčiní nárůst koncentrace rudních minerálů; vzrůstající koncentrace india ve skarnech je úzce spjata s vysokým obsahem běžných kovů – cínu, mědi a zinku. Na indium bohaté rudy vznikají v blízkosti granitů, ve vysokoteplotních částech ložiska. Podstatnými minerály india jsou sfalerit a roquezit. Sfalerit tvoří tuhé roztoky s chalkopyritem, roquezit je v asociaci s bornitem, chalkopyritem a tetraedritem. Skarnová ložiska jsou důležitým zdrojem india (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

4. INDIUM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

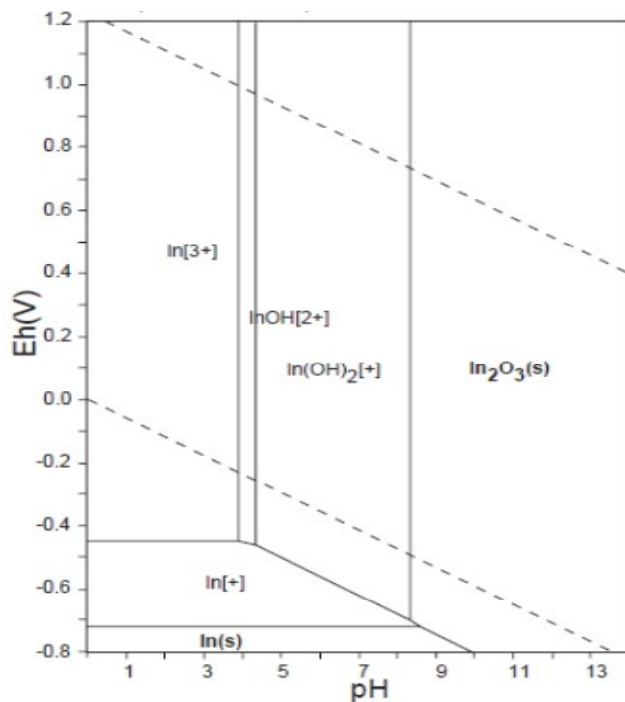
Indium není zdaleka tak rozšířeno ve složkách životního prostředí jako jiné kovové prvky a obecně lze považovat jeho vliv na životní prostředí za zanedbatelný. Přesto byla jeho přítomnost detekována v půdách, ovzduší, vodě a živých organismech. V přirozených složkách prostředí jsou jeho koncentrace obecně velmi nízké, ale zóny ovlivněné antropogenní činností mohou vykazovat zvýšené koncentrace. Všudypřítomné je v okolí lidských sídel – v půdách, městském ovzduší a odpadních vodách, obvykle však v koncentracích o mnoho nižších než které se vyskytují v okolí průmyslových zón. Těžební průmysl je považován za největšího znečišťovatele životního prostředí indiem.

4.1. Indium ve vodách

Forma v jaké se bude indium ve vodách vyskytovat je závislá na hodnotě pH (obr. 1), přítomnosti komplexotvorných látek a redoxním potenciálu prostředí (obr. 2). Jednomocné a dvoumocné indium se ve vodním prostředí vyskytuje v mizivých koncentracích. Hlavní formou india, která je průmyslově vypouštěna do sladkovodních toků, je $\text{In}(\text{OH})_3$. Tato amorfnní fáze vzniká vysrážením ze solí india (zejména síranů), začíná se srážet při pH 3,4. Tato hodnota pH se může zvýšit přítomností velkého množství komplexotvorných prvků, jako jsou například halogenidy alkalických kovů. Se vzrůstajícím pH dochází k imobilizaci forem india. Sorpční chování india je také řízeno pomocí pH, při zvýšení pH nad 4,0 se rozpustnost sníží z 90% na cca 30%. Pro adsorbování iontů india rozpuštěných v kyselé vodě lze využít hydratovaný oxid železitý nebo chitosan. Další sloučeniny vypouštěné do vod z průmyslové výroby jako oxidy, silikáty a sulfidy jsou také převážně nerozpustné. Největší množství india vypouštěného do vodních toků pochází z červených kalů při zpracování bauxitu, z pevných odpadních látek hutnického průmyslu, strusek a popílků. Významným zdrojem znečištění jsou také městské odpady (Carson a kol. 1978; Ishiyama a kol. 2012).

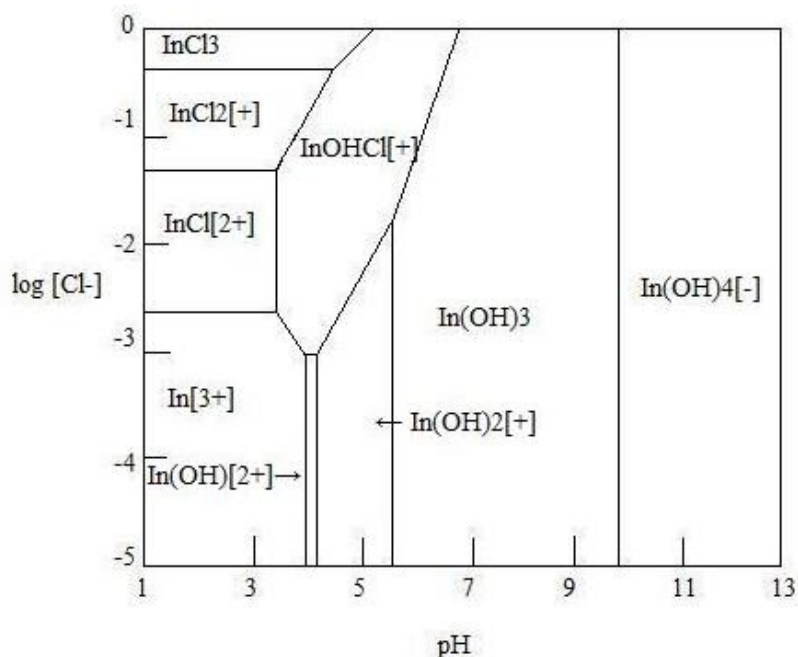


Obr. 1. Závislost distribuce rozpuštěných komplexů india na pH při iontové síle roztoku 0,1 (Biryuk a kol. 1969)



Obr. 2. Eh-pH diagram india ve vodném prostředí při 25 °C (Takeno 2005)

Dešťová voda obsahuje velmi malé množství india, průměrně 0,002 ppb, pouze srážková voda v kontaminovaném ovzduší v industriálních oblastech může obsahovat až 2 ppb india. V mořské vodě byly naměřeny velmi zanedbatelné hodnoty v rozmezí 0,00002 – 0,007 ppb. Experimentálně bylo zjištěno, že při salinitě mořské vody 3% a pH nižším než 4 je indium zastoupeno primárně v iontu InCl_2^+ , při pH 4 – 5 v hydroxokationtech $\text{In}(\text{OH})^{2+}$ a $\text{In}(\text{OH})_2^+$ (Obr. 3.). V hlubokých vodách s pH 7,8 a ve vodách o pH 10 – 12 se předpokládá dominantní zastoupení kationtu $\text{In}(\text{OH})_4^-$ a ve slaných vodách s pH 6 - 10 by mělo být indium zastoupeno převážně elektroneutrálním hydroxidem inditým (Carson a kol. 1978).



Obr. 3. Speciální diagram rozpuštěných forem india v systému $\text{In}^{3+} - \text{OH}^- - \text{Cl}^-$ za teploty 25 °C v 3M NaClO_4 (Baes a Mesmer 1974)

Určit typické hodnoty pro povrchové sladkovodní prostředí není zcela možné, protože data jsou velmi variabilní. Například horské a vysokohorské vody neobsahují téměř žádné indium, zatímco vody v blízkosti určitých průmyslových objektů vykazují vysoké koncentrace india. Povrchové vody v USA v blízkosti těžebního a zpracovatelského průmyslu přesahují průměrné koncentrace 0,5 ppm. V kalech těchto kontaminovaných vod se ukládá velké množství india, obsah zde může činit až 45 ppm. Obecně lze říci, že v přírodních tocích se indium vyskytuje ve stopovém množství, především ve formě malých koloidních částic, které jsou účinně odstraňovány v ústích řek a příbřežních zónách flokulací a usazováním (Carson a kol. 1978).

Zvýšené koncentrace india v podzemních vodách souvisí zejména s interakcí vody s rudním ložiskem. Rozpustností některých rudních minerálních fází může být podzemní voda obohacována o relativně vysoké koncentrace india. Geotermální vody obvykle žádné indium neobsahují, ale jsou známy výjimky, například v Bulharsku obsahují některé prameny kolem 40 ppb india.

Důlní vody na Kaňku u Kutné hory dosahují koncentrace až 10 ppb india a jedná se tak nejspíše o nejvyšší zjištěné koncentrace india ve vodách v České republice (Řáhová 2014). K nárůstu koncentrací kovů včetně india došlo v důsledku přítoku podzemních vod do prostor po hlubinné těžbě a rozpouštění sekundárních minerálních fází vzniklých z oxidace sulfidů. Po zaplavení dolu se na dně vytvořili redukční podmínky, při kterých se indium a další kovy uvolňovaly do vodního prostředí. Při dosažení úrovně odvodňovací štoly, se začaly kontaminované důlní vody dostávat do okolního prostředí. Proto byla roku 2001 na Kaňku vystavěna čistička vod. Lokalita je známá zejména díky vysokým koncentracím arsenu ve vodách, který se při těžbě oxidoval a adsorboval na amorfní oxid železitý. Později se v redukčních podmínkách arsen a železo uvolňovaly a jejich koncentrace rostly do stávajících hodnot (Řáhová 2010). Ačkoliv informace o vazbě india v sekundárních fázích na této lokalitě není známa, lze předpokládat, že bude obdobná jako u zinku, dalších kovů a arsenu, bude tedy zejména vázán na amorfní oxidy trojmocného železa.

Čistírenské kaly jsou pevné produkty čištění odpadních vod, které mohou obsahovat vysoké koncentrace india dosahující hodnot až 4 ppm. Nejvyšší koncentrace mají kaly v čističkách odpadních vod těch měst, ve kterých se nachází elektrotechnický a aviatický průmysl. V USA skončí každým rokem několik tun india z průmyslové výroby v čistírenských kalech. Přes silná omezení končí velké množství kalů v zemědělství, což má za následek již zmíněné vysoké koncentrace india v antropogenních půdách (Carson a kol. 1978).

4.2. Indium v ovzduší

Indium se jeví jako všudypřítomná složka v ovzduší. Jeho koncentrace, i když naprosto nevýznamná, byla naměřena na obou geografických pólech. Největším zdrojem uvolňování india do ovzduší je metalurgický průmysl, avšak dosažené hodnoty jsou podstatně nižší než u většiny ostatních emitovaných kovů. Nejvyšší naměřenou hodnotou byla 4,3 ppm ve státě Idaho v USA. V Evropě byly naměřeny nejvyšší hodnoty v Belgii a v Maďarsku u Budapešti v blízkosti výzkumného jaderného reaktoru. Ve městech je do ovzduší emitováno větší množství india v důsledku velmi intenzivní dopravy. Předpokládá se, že indium je přítomno jako nečistota v oxidu zinečnatém, který je obsažen v pneumatikách vozidel a který se opotřebováním materiálu spolu s indiem uvolňuje do ovzduší. Dalším zdrojem může být spalování čistírenských kalů. Ty mohou obsahovat ve zvýšené míře indium, které se za vysokých teplot uvolňuje a tvoří s těžkými kovy aerosoly (Carson a kol. 1978).

Kovové indium se oxiduje na vzduchu pouze za vysokých teplot. Při zahřátí na 1000 °C se na jeho povrchu vytvoří tenký povlak oxidu inditého, který je velmi těkavý a pokud tento oxid zahřejeme na teplotu 700 °C přemění se na In_2O .

Indium se může využít jako stopovací látka pro atmosférické trasování. Několikrát byl v minulosti

využit oxid inditý ke studování rozptylu plynných nečistot z továrních komínů, kde byl záměrně emitován do ovzduší. Stopovací plyn byl připraven spalováním roztoku nitrátu inditého v olejovém hořáku (Dahl 1968).

4.3. Indium v organismech

V nekontaminovaném prostředí se vyskytuje stálé, ale nepatrné množství india. V rostlinách a organismech živočichů se proto nachází určité množství india, které obvykle nepřekročí hranici 0,05 ppm. V kontaminovaném prostředí jsou koncentrace india samozřejmě vyšší. V rostlinách byla naměřena hodnota přes 21 ppm india. Koncentrační faktor (koncentrace v organismu dělená koncentrací v přijímané potravě) pro indium v těle člověka se pohybuje v rozmezí 1 – 3. Z toho lze soudit, že lidský organismus přijímá většinu india ve stravě. Denně takto jedinec přijme méně jak 8 μg india. Expozice z pitné vody je také možná. Jedním ze zdrojů může být vyplavování india z pozinkovaných železných trubek (vodovodů). Požití indium je ovšem člověk schopen vstřebat pouze z 2 %, zatímco inhalací je člověkem absorbováno alespoň 30 % přijaté látky v následujících osmi dnech. Nejrychleji se vstřebává InCl_3 , jehož poločas rozpadu v plicích je < 1 hodina, poločas rozpadu ostatních sloučenin india bývá cca 2 měsíce. Ledviny, slezina a játra akumulují nejvyšší koncentrace. Kůži se indium absorbuje velmi rychle, přijatý InCl_3 se při $\text{pH} > 4$ hydrolyzuje na $\text{In}(\text{OH})_3$ a chová se jako koloidní částice, která se velmi ochotně akumuluje v krvi (Carson a kol. 1978).

4.3.1. Toxicita

Parametr LD_{50} určuje dávku, při které zahyne 50% testovaných zvířat a byl použit pro zjištění toxicity některých sloučenin india. Na pokusných myších, krysách, králících a psech byly zjištěny následující hodnoty. LD_{50} hodnota pro koloidní $\text{In}(\text{OH})_3$ je 0,3 – 0,6 ppm, pro sloučeniny ve vodě rozpustné 2 – 13 ppm, pro nerozpustné sloučeniny (In_2O_3 , InSb) 400 – 1800 ppm, pro InCl_3 1 100 ppm. U testovaných zvířat exponovaných vyššími koncentracemi došlo zejména k masivnímu poškození ledvin a jater. Konkrétně InCl_3 dále způsoboval paralýzu končetin a svalstva, krvácení, křeče, úbytek hmotnosti, dušnost a abnormální růst srsti. Smrtelná dávka oxidu inditého zapříčinila plicní edém a vážné respirační potíže vedoucí k udušení jedince. U solí india studie prokázaly, že dlouhodobé předávkování má zhruba stejně negativní vliv jako krátkodobé. Soli ohrožují organismus zejména na úrovni buněčné. In_2O snižuje kapacitu plic a zvětšuje lymfatické uzliny, InSb způsobuje změny v krevním složení a dystrofii některých orgánů. Žádný z experimentů neprokázal, že by indium bylo rakovinotvorné nebo nějakým způsobem ovlivnil genetický kód jedince. V běžném životě je organismus vystaven působení více kovových sloučenin nejen india, proto nelze vždy jednoznačně určit původce toxicity. Některé kovy mohou být katalyzátory reakcí india v organismech (Carson a kol. 1978).

5. TĚŽBA A VYUŽITÍ INDIA

5.1. Ložiska

Indium se primárně získává z ložisek zinečnatých rud, zejména sulfidických rud jako je sfalerit. Obsah india v zinečnatých sulfidech, ze kterých se získává, je v rozmezí ≤ 1 ppm – 100 ppm. Kromě zinečnatých, se indium vyskytuje v ostatních sulfidech např. mědi a cínu, jako je chalkopyrit nebo stanin, ve stopovém množství, přesto má těžba těchto rud subekonomický potenciál. Hlavní zdroje zinečnatých rud lze nalézt v zemích jako Čína, Peru, Austrálie, Kanada a USA. Těchto pět zemí vytěží ročně přes 60% veškeré celosvětové produkce zinku. Zatímco Kanada, Čína a Peru jsou dominantními zeměmi v získávání india, Austrálie a Spojené státy americké i přesto, že jsou významnými producenty zinku, neprodukují žádné indium. Ve Spojených státech jsou v současnosti dvě ložiska, na kterých je činná těžba, a která obsahují indium. Jsou to West Desert Project v Utahu, což je ložisko zinku, mědi, stříbra a india. A Jefferson gold-silver-tellurium-indium deposit v Nevadě, jak už z názvu ložiska vyplývá, ložisko bohaté na zlato, stříbro, tellur a indium. Ani v jednom ložisku se netěží v současné době indium (USGS).

V České republice v současné době není indium těženo, přesto se u nás potenciální zdroje nacházejí. Využití těchto potenciálních zdrojů je vázáno na obnovení těžby zinečnatých rud. Na našem území se vyskytuje několik ložisek s koncentrací india v takové anomální míře, aby bylo možno tyto zdroje potenciálně využít.

5.2. Ložiska v České republice

5.2.1. Cínovec

Ložisko nacházející se v Krušných horách na hranici s Německem. Jeho větší jižní část zasahuje na české území. Správcem ložiska je státní podnik Diamo, který zde provádí v současné době dlouhodobý monitoring. Oblast je bohatá na cín, wolfram a lithium, dále na olovo, zinek a měď. Ložisko je spjato s mělkou elevací albitické žuly, která v hloubce kolem 750 m přechází do biotitické monzonitické žuly a která prostupuje teplickým ryolitem. Žilné pásmo je tvořeno čtyřmi plochými a strmými hlavními žilami. Žilná ložiska jsou doprovázena greisenizací postraních hornin, těles v podloží a greisenovými čočkami, které se v jižní části ložiska hromadí a jsou tak ekonomicky významné. Mineralizace probíhala ve čtyřech stádiích, ve stádiu greisenizace okolních hornin došlo k ukládání minerálů cinvalditu, topazu, wolframitu, scheelitu a kasiteritu. Sulfidická mineralizace probíhala zejména v posledním stádiu. Greisenové rudy tvoří circa 11% obsahu ložiska, převažujícím typem rud jsou rudy granitové s vysokým obsahem cinvalditu a wolframitu. Průměrný obsah india na tomto ložisku je 10 ppm. Indium je vázáno v kasiteritech převládajících v greisenových rudách (Bernard a kol. 1986; Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

5.2.2. Kaňk

Ložisko Kaňk se nachází u Kutné hory na pomezí kutnohorského a čáslavského krystalinika. Jedná se o polymetalické ložisko cínu, železa, zinku, olova a stříbra. Horninové prostředí se skládá zejména z vápenatých pararul a z ortorul, částečně migmatizovaných. Hydrotermální žíly procházely do rozrušených zón, zpeřených trhlin a brekciových útvarů, kde docházelo k mineralizaci a k zrudnění. Hlavními minerály jsou křemen, sfalerit a železo nosné minerály, v některých částech se v anomálním množství vyskytuje galenit, chalkopyrit, stanin a stříbrné rudy. Průměrný obsah india v ložisku je 10

ppm, ve sfaleritech zaujímá indium 0,1 – 0,18 hmotnostních %. Rozložení india ve sfaleritech je homogenní (Hak a kol. 1983). Významnými rudními pásmy na Kaňku s ohledem na zvýšené koncentrace india jsou Staročeské a Turkaňské pásmo (Bernard a kol. 1986; Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

V roce 1991 zde byla ukončena těžba žilných kyzových ložisek.

5.2.3. Krásno (Horní Slavkov)

Rudní revír Krásno leží 17 km jihozápadně od Karlových Varů a je geologicky spjat s mělkými granitoidními intruzemi. Jedná se o greisenové ložisko složené z křemene, cinvalditu a topazu. Svrchní část ložiska je tvořena převážně křemennými greiseny, ve spodní se vyskytují lithné slídy a cínové minerály. Hlavním rudním minerálem je kasiterit. Indium je zde vázáno na chalkopyrity. Koncentrace india na ložisku činí 10 ppm (Bernard a kol. 1986; Táborský 1997).

Těžba cínu a wolframu zde byla ukončena roku 1991, ale dobývací prostor není stále zrušen. Odhad nebilančních zásob rud cínu a wolframu činí 13 655 kilotun. Správcem ložiska je státní podnik Diamo (Diamo).

5.2.4. Měděnec

Skarnová ložiska v měděneckém souvrství jsou rozčleněna do čtyř fází mineralizace: dominantní na magnetity, kasiterity, skarny a sulfidy. V důsledku zvýšených koncentrací cínu, železa a mědi byly zdejší rudy předmětem těžby. Na železo chudé sfalerity v magnetitových skarnových rudách obsahují průměrně 0,23 hmot. % india, ve zbylých sfaleritech dosahuje koncentrace india hodnot mírně vyšších než 0,1 hmot. % (Bernard a kol. 1986; Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

5.2.5. Pohled (Havlíčkův Brod)

Polymetalická žilná ložiska nevelkých rozměrů bohatá na železo, zinek, olovo jsou hluboká pouze 500 m o maximální mocnosti až 1 m. Hlavní směr uložení žil je severojižní. Od kutnohorských ložisek se liší nízkým obsahem stříbrných rud, nejvyšší koncentrace rud jsou na křížení dislokací. Běžnými minerály jsou křemen a sfalerit, dále se zde vyskytují galenity a železité rudy. Těžba zde byla provozována zejména ve 13. století, ale postupně upadala. Dnes se ložisko netěží a zásoby se odhadují jako malé s tím, že některé křemenné žíly obsahují černý sfalerit bohatý na indium. Obsah india v ložisku je 5 ppm, ve sfaleritech, ve kterých je vázán, obsahuje 90 – 2150 ppm. (Bernard a kol. 1986; Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

5.2.6. Příbram

Jedná se o žilné polymetalické ložisko bohaté na kovy. Těžba započala již ve 14. století a získávalo se zde po dlouhou dobu zejména stříbro hlubinným způsobem. Roku 1875 bylo jako první na světě dosaženo svislé hloubky 1000 m. Dalšími kovy, které se dolovaly, jsou olovo, zinek a cín; zejména se tu v hojné míře vyskytuje stříbrnosný galenit. Na zinečnaté rudy v Příbramském revíru, v tomto případě na sfalerit, se váže indium. Průměrná koncentrace india v ložisku činí méně než 10 ppm. Geologicky je ložisko velmi rozmanité, nachází se při hranici tepelsko – barrandienské jednotky a středočeského plutonu. Žíly procházejí podél tektonických linií skrze křemenné pískovce, slepence, droby a břidlice, jsou posttektonické a požulové. Těžba ukončena roku 1994, je zde stanoveno chráněné ložiskové území (Bernard a kol. 1986).

5.2.7. Žulová

Ložisko Žulová se nachází v olomouckém kraji v Jeseníkách. Hydrotermální žilné polymetalické ložisko prochází metamorfovaným komplexem devonských vrbenských vrstev. Významnými sulfidy ve zdejších křemeno – sideritových žilách jsou sfalerit, galenit, chalkopyrit a pyrit. Ložisko je bohaté na akcesorické minerály, nalezneme zde v anomálním množství kovy vzácných zemin. Také indium dosahuje svou koncentrací vysokých hodnot. Nejvyšší zjištěná hodnota ze dvou analýz činila až 63 ppm (Bernard a kol. 1986). Indium se v tomto ložisku váže na chalkopyrity a sfalerity (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

V současné době se zde nachází poslední aktivní lom, kde se těží drobnozrnná slezská žula. Těžbu provádí firma Ralux. Zbylé, již zavřené lomy, jsou zatopené.

5.3. Světová ložiska

Vybraná současná i bývalá světová ložiska india s velkým ekonomickým potenciálem, nejčastěji se jedná o žilná polymetalická ložiska. Existuje předpoklad, že v Číně se nachází masivní sulfidická ložiska, zejména v oblasti Dachang, která zde nejsou uvedena, z důvodu absence dat.

5.3.1. Kidd Creek, Kanada

Toto kanadské polymetalické ložisko se nachází v blízkosti města Timmins v provincii Ontario. Vzniklo vulkanickými procesy v období Archaika a je tvořeno primárně ultramafickými horninami, zejména komatity a také mafickými bazalty s minoritním podílem ryolitů. Rudní tělesa jsou vyvinuta v rámci felsických hornin (zejména ryolitu), které jsou přibližně 2,72 miliardy let staré. Nachází se zde dvě hlavní rudní tělesa, jedno je v současné době těženo, druhé bylo objeveno průzkumnými vrty v hloubce 2,4 – 3 km pod tělesem prvním. Jedná se o masivní sulfidické ložisko uložené na vrcholu sopečného kužele. Těženými surovinami jsou zejména rudy zinku, mědi, stříbra, dále olova a cínu. Minerály obsahující indium jsou roquezit, sfalerit, chalkopyrit, stanin, kasiterit a tenantit (Cu_3AsS_3). Průměrný obsah india činí 106 ppm, ale dosahuje maximálních hodnot až 870 ppm. Zásoby india se odhadují na 3400 tun této komodity, zásoby veškeré rudniny na 19 megatun. Vlastníkem je těžařská společnost Xstrata plc. (Herzig a Schwarz – Schampera 2002; Kable 2015).

5.3.2. Maranda J, Jihoafrická republika

“The Murchison greenstone belt“ je archeozoický pás metamorfovaných hornin bohatých na epidot, chlorit nebo aktinolit v Jižní Africe, který byl zformován před 3,07 – 2,97 mld. let. V této oblasti se nachází 12 zinečnato - měďnatých ložisek a také jedno z největších ložisek antimonu na světě. Maranda J náleží mezi masivní sulfidická ložiska bohatá na měď a zinek, jejichž rudní tělesa dosahují délky 1100 metrů. Ložisko Maranda J je charakteristické vertikální zonálností s alteračními zónami chloritu, mineralizací mědi v podloží a nadložními sulfidy bohatými na zinek. Poměr výskytu zinku a mědi (v poměru až 8:1) dokazuje bohaté zastoupení minerálů zinku, zejména sfaleritu. Průměrný obsah india v ložisku, vycházející z 26 provedených analýz, činí 320 ppm, přičemž v některých zónách byly zjištěny koncentrace až 640 ppm. Indium se váže do sfaleritů a kasiteritů, kde tvoří 0,14 respektive 0,1 hmotnostních %. Těžba byla v roce 2005 utlumena; zásoby sulfidických rud se stále odhadují na 1,1 megatuny. Rudy zinku z toho tvoří 23% podíl (Boulvais a kol. 2012; Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

5.3.3. Mount Pleasant, Kanada

Ložisko Mount Pleasant leží v okrese Charlotte v jižním New Brunswicku v Kanadě. Doly jsou vlastněné společností Adex Mining inc. Zásoby činní cca 16 megatun a ročně se vytěží přes 800 tisíc tun rudy (Adex). Mineralizovaná oblast je částí kaldery devonského stáří, která je vyplněna vulkanickými intruzemi granitoidních hornin. Intruzivními horninami jsou nejčastěji ryolity a dacity. V poslední fázi magmatické aktivity vznikla ložiska porfyrická, která jsou významná z hlediska mineralizace kovů. Horniny byly alterované a mineralizované ve třech oblastech, které nazýváme North Zone, Fire Tower Zone a Saddle Zone. Poslední jmenovaná oblast mineralizace je velmi bohatá na indium, které se tu vyskytuje v ložiscích Sn-W spjatých s intruzemi granitu. Průměrný obsah In dosahuje hodnot 450 ppm. Signifikantně je zde zastoupen minerál roquezit, který jako jeden z mála obsahuje indium jako hlavní komponentu ve své krystalové mřížce. Zbylé minerály, kde se již v nižších koncentracích vyskytuje indium, jsou chalkopyrit, petrukrit, sfalerit, stanin, kasiterit, pyrit a džalindit (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

5.3.4. Neves – Corvo, Portugalsko

Sulfidické ložisko Neves – Corvo představuje enormně rozsáhlé polymetalické ložisko vulkanického původu ležící jihovýchodně od města Castro Verde a je součástí Iberského pyritového pásu (IPB). IPB se rozprostírá na portugalsko – španělských hranicích. Je to 250 km dlouhý a 35 – 50 km široký pás východo - západního směru s odhadovanými zásobami sulfidických rud na 1 765 Mt. Masivní sulfidická ložiska jsou součástí devonského vulkanosedimentárního komplexu tvořeného alkalickými felsickými a mafickými vulkanity (ryolity, dacity, pyroklastiky, tufy, bazické lávy) a sedimenty (břidlice, pískovce). Neves – Corvo je ložisko zvláště bohaté na měď a cín, které zahrnuje šest masivních sulfidických čoček uložených v antiklinále vykazujících žilnou vertikální mineralizaci v podložních horninách. Indium nabývá průměrných hodnot okolo 190 ppm, ale v zinečnatých zónách dosahuje hodnot až 960 ppm. Minerály s obsahem india jsou roquezit, chalkopyrit, tenantit, stanin a sfalerit, který obsahuje více než 5,5 hmt. % In. Zásoby se odhadují na 7 000 tun india. Vlastníkem ložiska je a těžbu provádí společnost Somincor, dceřiný podnik společnosti Lundin Mining Corporation. Ročně se zde vytěží 3,5 megatun zinečnatých, cínových a měďnatých rud, z kterých se získá cca 110 tisíc tun kovů (Herzig a Schwarz – Schampera 2002; Lundin Mining).

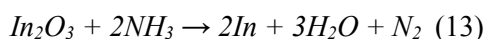
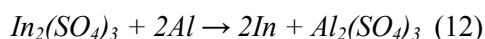
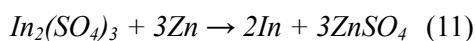
5.3.5. Toyoha, Japonsko

Kdysi největší ložisko na olovo, stříbro a zinek v Japonsku ležící jihovýchodně od Sappora. V 90. letech minulého století drželo dokonce prvenství v produkci india na světě, vytěžilo se ho zde až 30 t/rok, což mohla být až 1/5 celosvětové produkce. V roce 2006 bylo z důvodu vyčerpání zásob zavřeno. Jedná se o polymetalické epitermální ložisko formované při kolizi tektonických desek v geologickém období pliocén – pleistocén. Z hornin převládají vulkanity a vulkanoklastika neogéního stáří, zatímco křídové a paleogenní granity a ryolity a sedimenty jsou zastoupeny pouze lokálně (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

5.4. Výroba

Indium se získává z odpadních produktů po destilační rafinaci kovů. Z těchto produktů se získává průmyslově elektrolýzou, kde je elektrolytem roztok chloridu inditého (InCl_3). Výsledným produktem je kovové indium o čistotě 99,97% a více. Nejčastěji se logicky získá po destilační rafinaci zinku, dále cínu, mědi nebo olova. Dalším způsobem, jak získat indium, je loužení kyselinou sírovou (H_2SO_4). Ze vzniklého výluhu se indium získává srážením pomocí oxidu zinečnatého (ZnO). Výsledkem je

sraženina, která se promyje roztokem hydroxidu sodného (Na(OH)) a poté se znovu rozpustí kyselinou sírovou. Z výsledného roztoku je indium odděleno cementací a to za pomoci zinku (reakce 11) nebo hliníku (reakce 12). Alternativou může být vysrážení pomocí sulfanu. Starší metoda, jak získat surové indium, spočívala v redukci oxidu inditého (In₂O₃) plynným amoniakem (NH₃) při teplotě 250°C (reakce 13) (George a Jorgenson 2005).



5.5. Produkce

Indium se v poslední době stává strategickou surovinou pro fungování lidské společnosti. S vývojem nových a moderních technologií se indium stalo nedílnou součástí běžného života a je tudíž logické, že poptávka po jeho produkci výrazně stoupá. Do budoucna se očekává, že produkce india bude na zhruba podobné úrovni, jako je produkce prvků, jejichž obsah v zemské kůře je na identické úrovni india. Příkladem může být stříbro s koncentrací v zemské kůře 0,07 ppm (Wedepohl 1995), jehož produkce činila za rok 2013 cca 26 000 tun (USGS 2014) oproti 800 tunám india. Současná produkce india ve světě je představena v Tab. 6. Tato tabulka představuje osm největších producentů india na světě a souhrnně produkci ve zbylých státech světa za rok 2000, 2005 a za posledních pět let v tunách. Údaje za rok 2014 ještě nejsou kompletní, hodnota celkové produkce za rok 2014 je pouze potencionální (data: USGS). Z tabulky jasně vyplývá, že Čína vyprodukuje přes polovinu veškeré komodity a spolu s Jižní Koreou obstarají 70% veškeré produkce.

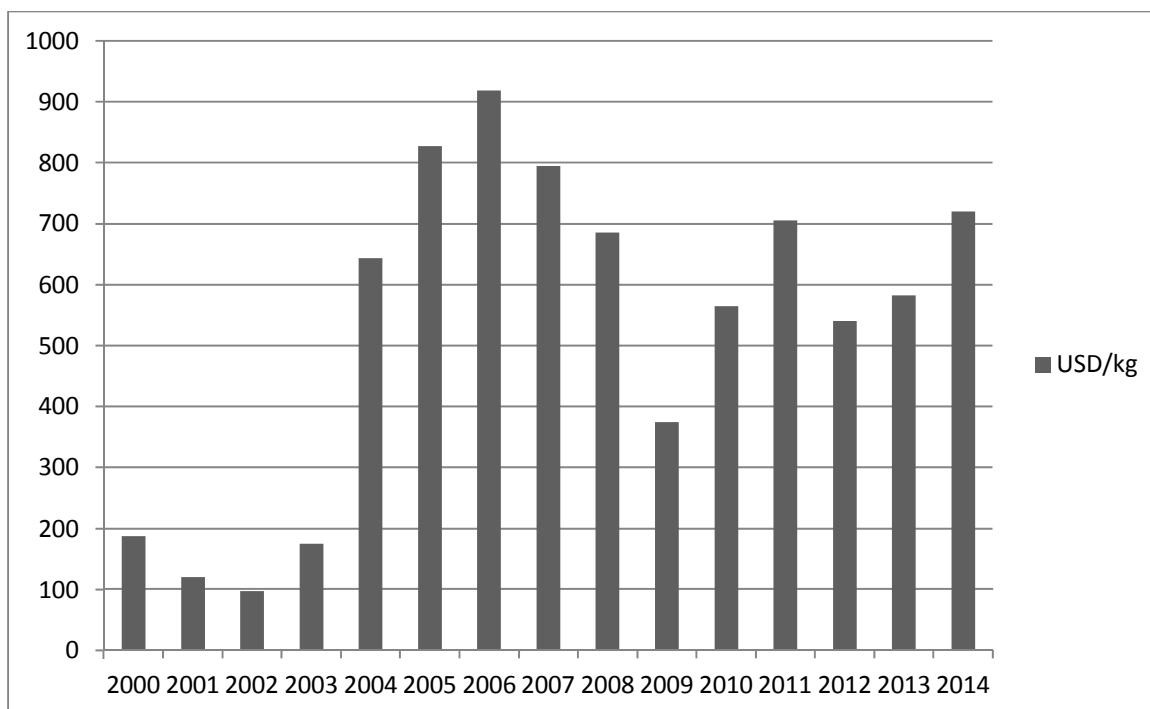
Z Obr. 4. můžeme vyčíst (data USGS), že došlo roku 2004 ke skokovému zdražení komodity s vrcholem v roce 2006. Zdůvodnění je v rozvoji nových technologií. Vzrůstající poptávku po indiu zapříčinila zejména výroba nových LCD produktů, které jsou vyráběny z oxidů cínu a india (ITO). Dostupnost primárních zdrojů india byla postupně snižována, ale díky nárůstu těžby a sekundárním zdrojům se situace ustálila. Za výkyvy v letech 2011 respektive 2014 stojí zvýšená poptávka po komoditě ze strany Japonska. V prvním období z důvodu navýšení výroby ITO, v druhém období díky stavbě rozlehlé solární elektrárny v regionu Tohoku v Japonsku.

Česká republika v současné době nulovou produkci nahrazuje importem. S indiem se obchoduje v surové formě v podobě prášků. Situace zahraničního obchodu s touto komoditou v České republice je zobrazena v Tab. 7. Největšími importéry na světě jsou Japonsko, J. Korea, Čína a USA.

Celosvětové zásoby india nejsou v současné době známy. Vysvětlením může být, že dva největší producenti této komodity, Jižní Korea a Čína od roku 2007, respektive 2008 interní údaje o odhadu zásob nezveřejňují. Posledním rokem, ve kterém byly zveřejněny odhady celosvětových zásob india, je rok 2007 (USGS 2008). Minimální rezervy v daném roce byly odhadnuty na 16 000 tun. Předpokládá se, že Čína má v současnosti největší zásoby india na světě, konkrétně vzbuzují největší očekávání ložiska bohatá na kovy v oblasti Dachang na severovýchodě země.

Tab. 6. Světová produkce india v tunách (USGS)

Stát/rok	2000	2005	2010	2011	2012	2013	2014
Čína	95	300	340	380	405	415	420
Jižní Korea	-	-	70	70	165	150	150
Japonsko	50	70	70	70	71	72	72
Kanada	45	50	67	75	62	65	65
Francie	65	10	-	2	10	33	48
Belgie	40	30	30	30	30	30	30
Rusko	15	15	5	5	13	13	13
Peru	5	5	-	3	11	11	11
Zbytek světa	20	20	27	27	25	25	---
Celková produkce	335	500	609	662	782	799	820



Obr. 4. Vývoj průměrné ceny india na světových trzích v amerických dolarech

Tab. 7. Indium - zahraniční obchod České republiky (Česká geologická služba)

	2009	2010	2011	2012	2013
Import v kg	2	9	97	14	13
Průměrné ceny (kč/kg)	1 500	9 556	12 990	5 786	14 767
Export v kg	0	0	96	85	0
Průměrné ceny (kč/kg)	-	-	12 534	7 659	-

5.6. Využití

Poptávka po indiu v posledních letech prudce roste, zejména ze zemí Asie. Japonsko a Jižní Korea jsou největšími spotřebiteli india na světě, využijí přibližně 50% veškeré produkce india. Důvodem je příprava oxidů india a cínu (ITO), což je odvětví, kde skončí většina zásob. Spotřeba india nadále poroste s vývojem nových technologií a s rozšiřováním odvětví vhodných pro využití india. Dalším důležitým faktorem je vzrůstající spotřeba Číny. Ve výstavbě se zde nacházejí dva rozsáhlé projekty na ITO, které by v dohledné době měly spustit výrobu. Jeden z těchto závodů by měl mít kapacitu 200 tun/rok, u druhého nebyla kapacita specifikována. Kromě vzrůstající poptávky po primárních zdrojích, roste také využití sekundárních zdrojů – díky recyklačním technologiím (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

5.6.1. Oxid india a cínu (ITO)

Směs oxidu india a cínu ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) tzv. ITO (indium tin oxide). Na získání této směsi se spotřebují přibližně 2/3 veškeré produkce india. ITO je využíván pro své tři základní vlastnosti: je průhledný, elektricky vodivý a odráží tepelné záření. Zejména spojení průhlednosti s vodivostí je velmi vzácné, protože vedení a absorpce světelného záření jsou determinovány volnou elektronovou hustotou materiálu. Tenký film ITO tlustý 5 μm absorbuje méně než 20% emitovaného viditelného záření. Další výhodou je, že ITO dokáže vést elektrickou energii v malém množství. Velmi tenká vrstva zajišťuje kontinuální vodivost po celé ploše. Také nereaguje s některými čistícími prostředky, jako je toluen nebo aceton. Odrazivost infračerveného záření umožňuje regulovat teplotu tekutých krystalů, protože snižuje množství záření přenášeného do těchto krystalů. Oxid india je doplňován zhruba 10% oxidu cínu ke zvýšení elektrické vodivosti a tepelné odrazivosti, aniž by ovlivnil negativně průhlednost.

Díky této nezvyklé a užitečné kombinaci vlastností nalezneme pro ITO spoustu vhodných využití. Nejčastěji se využívají v plochých panelech, konkrétně v LCD (liquid crystal display – displej z tekutých krystalů). Tenká vrstva ITO se nanese na tzv. substrát (tekuté krystaly vměstnané mezi dva kusy skla nebo plastu) přes odpařovací systém a poté je tato sendvičovitá struktura utěsněna.

Dále se ITO využívá v elektroforetických displejích (tzv. e-papír), elektroluminiscenčních (ELD), plasmových (PDP) a elektrochromických (EC) displejích; v nízkotlakých sodíkových výbojkách; v solárních kolektorech nového typu (měď-indium-galium-selen); v katodových trubiciích. Z důvodu tepelné odrazivosti se zase aplikuje do skel k zabránění zamlžení nebo namrznutí v letadlech.

S rozvojem OLEDs – organických světlo emitujících diod se využívá i zde. Tyto diody začínají pomalu nahrazovat LCD. S přechodem na novější a úspornější technologie dochází k efektivnějšímu využití india, např. LCD novějšího typu spotřebují pouhou 1/3 india při výrobě než starší typy (Brown 1999; Herzig a Schwarz – Schampera 2002; So 2010).

5.6.2. Pokovování

Indium, stejně tak slitiny india se používají na pokovování spousty povrchů. Velmi důležité je pokovování indiem u motorových ložisek v automobilovém a aviatickém průmyslu. Indiem se pokovují také kvalitní zrcadla, díky vysoké odrazivosti. Pokovení se připraví z kyselých nebo bazických roztoků soli india na celé škále kovových podkladů. Nejpoužívanější je sulfamát inditý, který je velmi nenáročný na údržbu, fluoborát india se aplikuje jako hustý povlak na předměty typu těsnící kroužky a kyanid inditý zvyšuje účinnost elektrodepozice (Roskill information system 1996).

5.6.3. Slitiny

Indium tvoří slitiny se spoustou jak vzácných, tak běžných kovů. Indium má výhodu, že si zachovává vlastnosti i za nízkých teplot. Přidáním india do slitin obsahující bismut, cín, olovo a kadmium snížíme jejich teplotu tání. Tyto slitiny se dají využít k pájení nebo tavení v elektrotechnickém průmyslu a dalších odvětvích jako optickém broušení, do spínacích přístrojů na bázi tekutých kovů atd. Potenciál se nachází v bezolovnatém pájení, kde se využívají slitiny cínu, india a stříbra, protože olovnaté pájky jsou v USA a Evropské unii legislativou zakázány.

Slitiny zlata a palladia s příměsí india se zase využívají ve stomatologických nástrojích. Slitiny se stříbrem a kadmiem absorbují volné elektrony, a proto se využívají v regulačních tyčích pro regulaci nukleárních řetězových reakcí. Slitiny se zlatem nebo olovem dobře smáčejí sklo a mohou posloužit k výrobě těsnění skleněných průzorů pro vakuum nebo nízké teploty využitelné např. u kosmických lodí. Obecně se indium přidává do slitin pro zvýšení odolnosti vůči korozi a opotřebení. Okolo 20% veškerého india je využito do slitin (Carson a kol. 1978; Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

5.6.4. Sloučeniny

Třetí největší konečné využití pro indium jsou sloučeniny. Fosfid inditý, arsenid inditý a antimonid inditý se používají jako tenké filmy nebo monokrystalické destičky v polovodičích. Využívá se zde velmi ušlechtilé indium s čistotou 99,9999% nebo vyšší. Sloučeniny india se zde využívají jako činidla pro arsenidy galia a germania. Fosfid, arsenid galium-indiový a selenid indium-měďnatý se využívají ve fotovoltaice. Další využití sloučeniny s galiem zahrnuje LED, optické kabely, laserové diody a optoelektronické integrované obvody (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

5.6.5. Substituce

Indium lze v některých sloučeninách nahradit jinými prvky. Děje se tak z důvodu vysoké ceny india na trzích a z důvodu snížené dostupnosti. Ve fotovoltaice a v polovodičích lze fosfid inditý nahradit arsenidem galia. V nukleárním průmyslu, jak tvrdí Brown (1999), může indium zastoupit hafnium (Hf) v regulačních tyčích. Také sloučeniny ITO již nenahradit jinými. Alternativy byly spěšně vytvořeny z důvodu obavy o nedostupnost india. Indium lze nahradit antimonem v LCD, uhlíkové nanotrubičky se staly alternativou v dotykových a ohebných displejích. Grafen byl vyvinut, aby nahradil ITO v solárních panelech nebo dotykových obrazovkách a nanoprášek oxidu zinečnatého s vysokou adhezí můžeme použít v LCD (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

5.7. Recyklace

S poptávkou po indiu roste sekundární využití prvku. Roku 1996 se stala recyklace významnou v získávání a používání india. Recyklace snižuje ceny primární komodity na trhu. Mezi významné recyklátory india patří Spojené státy americké, Evropská unie, Jižní Korea a Japonsko, tedy bohaté a vyspělé státy. Například Japonsko v roce 2000 dovezlo 91 tun india, zatímco pouze 20 tun vytěžilo a celých 55 tun získalo z recyklace odpadů, tzn., že třetina spotřebovaného india pochází z recyklačních procesů. Evropa se spoléhá zejména na sekundární zdroje, které činní desítky tun ročně. Sekundární indium se získává hlavně z elektroniky (ze sloučenin ITO) a slitin kovů (Herzig a Schwarz – Schampera 2002).

6. ZÁVĚR

V přirozeném prostředí se indium vyskytuje v zanedbatelných koncentracích, které rostou pouze v důsledku antropogenní činnosti. Hlavním zdrojem india v životním prostředí jsou odpadní produkty z průmyslové těžby a zpracování sulfidických rud. Významným zdrojem znečištění mohou být také městské odpady, zvláště čistírenské kaly a pevné produkty z čističek odpadních vod. Většina těchto odpadů končí v povrchových vodotečích a v půdách, které tak obsahují nejvyšší koncentrace india. Vzhledem k faktu, že indium tvoří ve vodách primárně nerozpustné sloučeniny, které nemohou přecházet do organismů přímo, vzhledem k nízké bioakumulační schopnosti india a také nízkým koncentracím, je indium pro vodní ekosystémy velmi málo toxické. Ostatní toxické prvky, jako olovo, kadmium, arsen nebo thalium, se často vyskytují v kontaminovaném prostředí ve vyšších koncentracích než indium, takže mohou maskovat nebo umocnit potencionální dopady na zdraví nebo na životní prostředí způsobené indiem. Z hlediska toxického působení na zdraví jedince je nejškodlivější koloidní $\text{In}(\text{OH})_3$. Jak bylo experimentálně zjištěno úhyn 50 % testovaných živočichů do 24 hodin od expozice touto látkou nastává při dávce 0,3 – 0,6 mg.

V návaznosti na zjištěné vysoké koncentrace india v důlních vodách na lokalitě Kaňk u Kutné Hory, by bylo ideální pokračovat ve studiu této lokality, zvláště se zaměřit na chování india ve vodách a během dekontaminačních procesů. Studium tohoto prvku bylo prozatím upozaděno z důvodu vyskytujících se výrazně vyšších koncentrací arsenu, zinku, kadmia, železa a síranů, které jsou předmětem zájmu veškerých prací.

Indium, jako velmi vzácný prvek, se v minulosti nejevilo jako podstatné a významné, a proto stálo stranou zájmu. Díky svým specifickým fyzikálním vlastnostem, zvláště vysoké plasticitě při které neztrácí své vlastnosti a zachování tvárnosti při nízkých teplotách, začíná být důležitou komoditou v průmyslovém využití. Zejména sloučenina oxidu india a cínu (ITO), která je elektricky vodivá, odráží tepelné záření a zároveň je průhledná, našla využití v moderních technologiích jako součást plochých displejů a stala se tak nedílnou součástí běžného života. Míra využití india je velmi limitována jeho nízkou dostupností, která koresponduje s vysokými cenami na světových trzích. Velkým příslibem do budoucnosti jsou bohatá ložiska india v Číně.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Anders E., Grevesse N., 1989. Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 197-214.
- Baes C.F., Mesmer R.E., 1974. *The hydrolysis of cations. A critical review of hydrolytic species and their stability constants in aqueous solution*. U.S. Government printing, Oak Ridge 748 str.
- Banister A.J., Wade K., 1973. *The chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium*. Pergamon press, New York.
- Bernard J.H., Čadek J., Čadková Z., Havelka J., Hettler J., Chrt J., Klomínský J., Koutek J., Legierski J., Lomozová V., Morávek P., Mrázek P., Mrňa F., Pertold Z., Petránek J., Pokorný J., Pouba Z., Reichamnn F., Rus V., Sattran V., Skácel J., Šmejkal V., Šorf F., Tenčík I., Vaněček M., 1986. *Rudní ložiska a metalogeneze československé části Českého masívu*. Academia, Praha, 320 str.
- Bidar G., Douay F., Fourier H., Pelfrene A., Roussel H., Waterlot C., 2013. Contamination, fractionation and availability of metals in urban soils in the vicinity of former lead and zinc smelters, France. *Pedosphere* 23(2): 151-153.
- Biryuk E.A., Nazarenko V.A., Ravitskaya R.V., 1969. Spectrophotometric determination of the hydrolysis constants of indium ions. *Chem. Abstr.*, 71, 16402j.
- Bleeker W., Hannington M.D., Kjaersgaard I., 1999. Sulfide mineralogy, geochemistry, and or genesis of the Kidd Creek deposit. *Econ. Geol. Monograph*, 10: 225-230.
- Boulvais P., Jaguin J., Paquette J.L., Poujol M., 2012. Metallogeny of precious and base metal mineralization in the Murchison Greenstone Belt, South Africa. *Mineralium Deposita*, 47: 739-747.
- Burke E.A.J., Kieft C., 1980. Roquesite and cu-in-bearing sfalerite from Langban, Begsladen. *Swed. Can. Mineral.* 18: 361-363.
- Carson B.L., Hoffmeister F., Smith I.C., 1978. *Trace metals in the environment: Volume 5, Indium*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 552 str.
- Carty A.J., Tuck D.G., 1975. Coordination chemistry of indium. *Prog. Inorg. Chem.*, 19: 243-337.
- Cotton F.A., Wilkinson G., 1972. *Advanced inorganic chemistry. A comprehensive text*, 3rd ed., Interscience Publishers, New York, str. 286-293.
- Dahl J.B., 1968. Study of air pollution by using trace elements. *Tidsskr. Kjemi. Bergvesen Met.*, 28(5): 109-111.
- Damman A.H., Kieft K., 1990. Indium-bearing chalcopyrite and sfalerite from the Gasborn area, West Bergslagen, central Sweden. *Mineral. Mag.* 54: 109-112.
- David J., Jansa J., Novák F., 1991. Roquesit from Sn-W deposit of Cínovec in the Krušné hory mountains. *Věstník Ústřed. Ústavu geol.* 66/3: 173-181.
- Downs A.J., 1993. *Chemistry of aluminium, gallium, indium, and thallium*. Springer, Berlin, 453 str.
- Figueiredo M.-O., de Oliviera D., Rosa D., da Silva T.P., 2012. Indium – Carrier minerals in polymetallic sulphide ore deposits: a crystal chemical insight into an indium binding state supported by X-ray absorption spectroscopy data. *Minerals* 2012, 2: 426-434.
- Filyand M.A., Semenova E.I., 1968. *Handbook of the rare elements, I, trace elements and light elements*. Boston technical publishers, Cambridge, 428 str.

- Fleischer M., 1955. Minor elements in some sulfide minerals. *Econ. Geol. 50th Anniver. Vol.:* 970-1024
- Genkin A.D., Murav'eva I.V., 1963. Indite and jalindite, new indium minerals. *Zap. Vses. Mineralog. Obshchestva* 92: 445.
- George M., Jorgenson J., 2005. Indium. In: U. S. department of the interior, U. S. geological survey. *Mineral commodity profile*.
- Hak J., Kvaček M., Watkinson D.H., 1983. Indium content of sphalerite from Turkaňk zone in the Kutná hora base metal deposit (Bohemia). *Časopis pro mineral. a geol.*, 26(1): 65-68.
- Herzig P.M., Schwarz-Schampera U., 2002. *Indium: Geology, Mineralogy and Economics*. Springer, Berlin, 257 str.
- Holleman A.F., Wiberg E., 2001. *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 289 str.
- Chan T.H., Yang Y., 1999. Indium-mediated organometallic reactions in aqueous media: The nature of the allylindium intermediate. *J. Am. Chem. Soc.*, 121: 3228-3229.
- Ishiyama D., Iwane K., Kajiwara M., Ogawa Y., Shikazono N., Tsuchiya N., 2012. The role of hydrous ferric oxide precipitation in the fractionation of arsenic, gallium and indium during the neutralization of acidic hot spring water by river water in the Tama river watershed, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 86: 367-383.
- Ivanov V.V., Rodinov D.A., Tarkhov Y.A., 1963. Character of the distribution and the average content of indium in some minerals deposits of various genetic types. *Geochem.*, 11: 1056-1067.
- Khvorostukhina N.A., Rumyanstev Y.V., 1965. *Physicochemical principles of the pyrometallurgy of indium*. Nauka, Moscow, 132 str.
- Lasztity S., 1977. Determination of the hydrolysis constants of indium(III) ions by liquid ion exchange and tracer indication. *Radiochem. Radionucl. Lett.*, 29(4): 215-221
- Liang S.C., King R.A., White C.E.T., 1968. Indium. In: Hampel C.A. (ed.) *Encyclopedia of the chemical elements*. Reinhold book corp., New York, 876 str.
- Reich F., Richter H.T., 1863a. Vorläufige Notiz über ein neues Metall. *J. Prakt. Chem.*, 89: 441 str.
- Reich F., Richter H.T., 1863b. Über das Indium. *J. Prakt. Chem.*, 90: 172 str.
- Remy H., 1971. *Anorganická chemie I*, SNTL, Praha, 405 str.
- Robertson D.E., 1968. The Adsorption of trace elements in sea water on various container surfaces. *Int. Anal. Chim. Acta.*, 42(3): 533-536.
- Roskill information services, 1996. The economics of indium. *Roskill information services ltd., 6th ed.*, London.
- Schroll E., 1999c. V. Geochemische und geochronologische Daten und Erläuterungen. In: Weber L. (ed.) *Archiv für Lagerstättenforschung, Bd. 19, Handbuch der Lagerstätten der Erze*. Geologische Bundesanstalt Wien, str. 395-396.
- So F., 2010. *Organic electronics: materials, processing, devices and applications*. CRC Press, Londýn, 567 str.
- Sun S., 1982. Chemical composition and origin of the Earth's primitive mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46: 179-192.
- Sunderman D.N., Townley C.W., 1960. *The radiochemistry of indium*. NAS-NS-3014, U.S. Atomic energy commission.

- Táborský Z., 1997. *Challenges to chemical geology '97*. ČGÚ, Praha, 253 str.
- Taylor S.R., McLennan S.M., 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Science, Oxford, 128 str.
- Vinogradov, A.P., 1962. Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the Earth's crust. *Geochemistry* 7: str. 641-664.
- Voland B., 1969. *Die Verteilung des Indiums in Eruptivgesteinen. Ein Beitrag zur Geochemie des Indiums*. Freiburger Forschungsheft, Freiberg, 246 str.
- Wedepohl K.H., 1978. *Handbook of Geochemistry. Volume 2, Part 5*. Springer-Verlag, Berlin 468 str.
- Wedepohl K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59/7: 1217-1232
- Witmann A., 1974. Indium. 49-A crystal chemistry. In: Wedepohl K.H. (ed.) *Handbook of geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, str. 49.

Internetové zdroje

- (ADEX) <http://www.adexmining.com/overview.php>, 2. 5. 2015
- (DIAMO) <http://www.diamo.cz/lokalita-sul/>, 2. 5. 2015
- (Česká geologická služba) http://www.geology.cz/extranet/publikace/online/surovinove-zdroje/SUROVINOVE_ZDROJE_CESKE_REPUBLIKY_2014.pdf, 12. 3. 2015
- (is.muni.cz) <https://is.muni.cz/el/1431/podzim2009/C1441/publikace/ch15s02.html>, 28. 4. 2015
- (Lundin mining) <http://www.lundinmining.com/s/Neves-Corvo.asp>, 5. 5. 2015
- (Takeno)
http://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical%20Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf, 19. 04. 2015
- (USGS 2008) U. S. Geological survey – Mineral commodity summaries 2008,
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2008-indiu.pdf>, 28. 4. 2015
- (USGS 2014) U. S. Geological survey – Mineral commodity summaries 2014,
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silver/mcs-2014-silve.pdf>, 28. 4. 2015
- (USGS 2015) U. S. Geological survey – Mineral commodity summaries 2015,
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indiummcs-2015-indiu.pdf>, 4. 4. 2015