

## SULFIDY

Sulfidy jsou sloučeniny  $S^{2-}$  s kovy (jedním nebo více). *Do skupiny sulfidů řadíme i takové minerály, kde síra je zčásti nebo úplně zastoupena As (arzenidy), Se (selenidy), Te (teluridy), zřídka též Sb a Bi.*

Sulfidy mají velký ekonomický význam jako hlavní suroviny většiny kovů. Geneze sulfidů je především hydrotermální (žilná a metasomatická ložiska).

Chemické vazby v sulfidech jsou převážně kovalentní nebo kovové, často smíšené.

Většina sulfidů má kovový lesk, na rozdíl od kovů nejsou většinou kujné ale jsou křehké (kruché), mají vesměs vysokou hustotu.

### **System sulfidů**

- starší (např. Slavík a kol. 1974) a některé novější učebnice (Chvátal 2005) řadí sulfidy do skupin podle klesajícího poměru kov : síra /  $Ag_2S$ ,  $PbS$ ,  $Sb_2S_3$ ).
- dělení na *sulfidy kovů* (kovy + S) a *sulfosole* (kov + polokov /As, Sb obsazují některé z pozic kovů ve struktuře/ + S)

### **Dnes přirozenější krystalochemická klasifikace:**

- *sulfidy s tetraedrickou strukturou*
- *sulfidy s oktaedrickou strukturou*
- *kombinované tetraedrické + oktaedrické struktury*
- *struktury s jiným uspořádáním*
- *sulfidy s komplexními strukturami*

Struktury sulfidů (kromě komplexních) si můžeme představit jako nejtěsnější uspořádání velkých atomů S, kationty obsazují různým způsobem vzniklé dutiny.

### **Sulfidy s tetraedrickou strukturou (sfalerit, chalkopyrit, bornit)**

**Sfalerit – ZnS (příměs Fe až několik %, stopy Cd, Mn, In, Ge, ...)**

- *krystaluje v soustavě krychlové, krystalovým tvarem je tetraedr a rombický dodekaedr (viz modely). Agregáty jsou zrnité, s dobře viditelnou výbornou štěpností podle rovin rombického dodekaedru – (110) (6 rovin štěpnosti!)  
pozn. hexagonální modifikace ZnS je minerál wurtzit*
- *sfalerit je izostrukturní s diamantem, 1/2 tetraedrických dutin je obsazena kovem, vazby kovalentní*

**Fyzikální vlastnosti sfaleritu jsou ovlivněny konkrétním chemismem:**

- zbarvení žluté – oranžové – medové - hnědé – černé (s přibýváním Fe), černá varieta sfaleritu se nazývá „marmatit“
- štěpnost výborná dle (110), tvrdost a hustota asi 4, polokovový lesk

**Geneze: hydrotermální rudní žíly (nejčastěji v asociaci s galenitem) – Příbram, Kutná Hora, Jihlava, Banská Štiavnica, metasomatická Pb -Zn ložiska – Mežica (Slovinsko), polymetalická sulfidická ložiska jiné geneze (Zlaté Hory)**  
Sekundární minerály: smithsonit ( $\text{ZnCO}_3$ ), hydrozinkit

## Chalkopyrit – $\text{CuFeS}_2$

- *krystaluje v soustavě tetragonální v poloplochých tvarech (tetragonální disfenoid a sklenoedr) (viz modely). Agregáty masivní, vtroušená zrna.*
- *Struktura blízkce příbuzná sfaleritu (viz Obr.). 1/2 tetraedrických dutin je obsazena kovem- střídavě Fe, Cu, souměrnost proto snížena na tetragonální*

### Fyzikální vlastnosti:

- *barva kovově žlutá (s odstínem do zelena) – vzhledem k pyritu mnohem sytější, vzhledem ke zlatu bledší. Chalkopyrit na povrchu často pestře nabíhá – modrofialově (povlak covellinu)*
- *neštěpný, tvrdost a hustota asi 4.5, kovový lesk*

**Geneze:** *hydrotermální rudní žíly (samostatně nebo v asociaci s pyritem, sfaleritem) – Kutná Hora, Ludvíkov u Vrbna, Borovec u Štěpánova, Banská Štiavnica, polymetalická **sulfidická ložiska jiné geneze** (Zlaté Hory)*

Sekundární minerály: malachit, azurit, limonit

## Bornit – $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$

- *krystaluje v soustavě krychlové, krystaly řídké, obyčejně kusový (masivní agregáty)*

### Fyzikální vlastnosti:

- *barva kovově červenofialová, na povrchu rychle nabíhá pestrými barvami (fialový, hnědý)*
- *neštěpný, tvrdost 3, hustota 5, kovový lesk*

**Geneze:** *hydrotermální rudní žíly* – Vrančice u Příbrami (s chalkozímem), polymetalická *sulfidická ložiska jiné geneze* (Zlaté Hory) – s chalkopyritem, sfaleritem, galenitem, pyritem  
- *sedimentární Cu-rudy* (Vernéřovice) – asociace s chalkopyritem, chalkozímem, covellinem.

### **Sulfidy s oktaedrickou strukturou (galenit, pyrhotin, nikelín)**

#### ***Struktury:***

- atomy síry v nejtěsnějším uspořádání se symetrií krychlovou či hexagonální
- atomy kovů obsazují jen oktaedrické dutiny
- ve většině případů jsou všechny oktaedrické dutiny obsazeny

#### **Galenit – PbS ( izomorfní příměs Ag v 0.X - 1 %) – nejdůležitější ruda Pb a Ag**

- *krystaluje v soustavě krychlové, krystalovým tvarem je krychle a oktaedr, rombický dodekaedr (viz modely). Agregáty jsou zrnité, s dobře viditelnou výbornou štěpností podle rovin krychle*
- *galenit je izostrukturální s halitem,*

#### **Fyzikální vlastnosti galenitu:**

- *barva stříbrobílá (čerstvý), časem šedne a tmavne, ztrácí lesk – pokrývá se vrstvičkou Ag<sub>2</sub> S*

- *štěpnost výborná dle krychle, tvrdost 2.5, je velmi křehký, hustota 7.5, kovový lesk*

**Geneze:** hojný sulfid :

*hydrotermální rudní žíly (nejčastěji v asociaci se sfaleritem)* – Příbram, Kutná Hora, Jihlava, Stříbro, Nová Ves u Rýmařova, Oloví, Banská Štiavnica, *metasomatická Pb -Zn ložiska* – Mežica (Slovinsko),

polymetalická *sulfidická ložiska jiné geneze* (Zlaté Hory, Horní Benešov, Horní Město)

*Sekundární minerály:* anglesit, cerusit, pyromorfit

**Pyrhotin – FeS ( přesněji  $Fe_{1-x} S$  ),**

stechiometrický FeS – je minerál **troilit** (vyskytuje se v meteoritech)

- *krystaluje v soustavě hexagonální, více polytypů (i monoklinické),*
- *krystaly vzácné – tabulkovité dle báze, většinou kusový („litá ruda“)*  
*agregáty někdy zrnité*

**Struktura:** *oktaedrická, vrstevní (viz. Obr.),* nejtěsnější uspořádání atomů síry je hexagonálního typu

**Fyzikální vlastnosti pyrhotinu:**

- *velmi typická bronzově hnědá barva ( čerstvý stříbrohnědý), kovový lesk*
- *časem tmavne, ztrácí lesk*
- *neštěpný, tvrdost 3.5, křehký, hustota 4, je magnetický*

**Geneze:** hojný sulfid :

*hydrotermální výšeteplotní rudní žíly (nejčastěji v asociaci se sfaleritem) – Kutná Hora, likvační ložiska v bazických intruzívech (parageneze pyrhotin – chalkopyrit- pentlandit) – Staré Ransko, Sudbury (Kanada), metamorfovaná sulfidická ložiska jiné geneze (Zlaté Hory), akcesorický opakní minerál v horninách (amfibolity, bazalty, mramory, ...)*

*Sekundární minerály: limonit*

## **Nikelín – NiAs**

- *krystaluje v soustavě hexagonální,*
- *krystaly vzácné, většinou kusový - masivní („litá ruda“)*

*Struktura: izostrukturní s pyrhotinem*

### **Fyzikální vlastnosti nikelínu:**

- *velmi typická barva světle kovově červená (čerstvý), kovový lesk*
- *časem tmavne, ztrácí lesk*
- *neštěpný*

### **Geneze:**

*hydrotermální rudní žíly pětiprvkové formace (Ag-U-Co-As-Ni-Bi) – Jáchymov, Zálesí u Javorníka, vzácný byl v Příbrami*

*Sekundární minerály: annabergit – zelené práškové povlaky*

## Sulfidy s kombinovanou tetraedrickou a oktaedrickou strukturou

- atomy kovů obsazují tetraedrické i oktaedrické dutiny

### **Pentlandit – (Fe, Ni)<sub>9</sub> S<sub>8</sub> – nejdůležitější ruda Ni**

- *struktura je tvořena tetraedry /Fe, Ni / S<sub>4</sub> a oktaedry /Fe, Ni / S<sub>6</sub>*
- *krystaluje v soustavě krychlové, krystaly vzácné, většinou drobná zrnka v horninách.*

*Makroskopicky je velmi podobný pyrhotinu, je však nemagnetický*

#### **Geneze:**

Společně s pyrhotinem a chalkopyritem *na likvačních ložiskách v bazických a ultrabazických intruzivních horninách (Staré Ransko, Sudbury v Kanadě),* v těchto horninách je jinde akcesorickým opakním minerálem

## Sulfidy s jiným uspořádáním struktury

- **argentit - akantit**
- **molybdenit**
- **cinabarit**
- **covellin**
- **chalkozín**

## Argentit - akantit $\text{Ag}_2\text{S}$

*Kubický argentit je stabilní modifikací  $\text{Ag}_2\text{S}$  za teploty nad  $179^\circ\text{C}$ , jednoklonný (pseudokubický) akantit vzniká za teplot nižších než  $179^\circ\text{C}$ .*

Krystalovými tvary argentitu je krychle a osmistěn. *Akantit (ev. argentit) však nejčastěji tvoří dendrity, celistvé hmoty nebo povlaky a pseudomorfuje drátky stříbra.*

*Je černošedý*, na čerstvém povrchu má silný kovový lesk, rychle však tmavne a černá. *Je kujný*.  $T= 2-2.5$ ,  $h= 7.3$ ,

**Geneze:** *Argentit je pozdním hydrotermálním minerálem (Pb-Zn-Ag žilná formace) a minerálem cementačních procesů.* Asociuje s galenitem a Ag-minerály (pyrargyritem, proustitem, stefanitem). Lokality: Příbram, menší krystaly ve Staré Vožici a Ratibořických Horách. Na Slovensku je znám z Hodruše (v paragenezi Ag-minerálů) a Banské Štiavnice (krystaly až 3 cm velké).

*Typický je pro pětivrzkovou formaci rudních žil.* V Jáchymově se vyskytoval v drúzách krystalů a kusech o hmotnosti až několika kg, často v asociaci s proustitem. V Ag-Co-Ni asociaci je znám z Andreasbergu (Harc, Německo) a Kongsbergu (Norsko).

## Molybdenit $\text{MoS}_2$

Pravidelně obsahuje stopové množství Re (max. 0.3 %).

*- hexagonální minerál, vytváří však několik polytypů (zejména 2H - hexagonální, 3R - trigonální). Struktura je vrstevního typu (obr.).*



***Krystaly tabulkovité s hexagonálním obrysem***, většinou s nedokonale vyvinutými krystalovými plochami. ***Agregáty jsou šupinkaté až lupenité***, někdy růžicovité (s radiálním uspořádáním lupínek).

***Fyzikální vlastnosti molybdenitu:***

- ***je modravě stříbrošedý, má silný kovový lesk***
- ***štěpnost dokonalé dle báze***. Je ohebný, dá se krájet a dobře vede elektřinu.
- ***Tvrдость 1, hustota 5***.

***Geneze: vysokoteplotní hydrotermální mineralizace*** – greiseny (Cínovec, Horní Slavkov, Krupka)

- pukliny granitoidů a pegmatitů (Černá Voda u Žulové)
- Cu-Mo porfyrové rudy

**Význam : ruda Mo a Re**

**Cinabarit HgS („rumělka“)**

- ***krystaluje v trigonální soustavě. Krystaly hojnoploché, čočkovité (obr. ).***  
***Agregáty kusové, zrnité i práškovité.***

Fyzikální vlastnosti:

- ***Barva vínově červená (krystaly), agregáty světlejší, lesk diamantový (na krystalech).***
- ***Tvrдость 3, hustota 8***
- ***Odolnost vůči zvětrávání***

**Geneze:** *nízkoteplotní hydrotermální žíly* (Merník u Prešova, Nižná Slaná, Idria – Slovinsko)

- *druhotně se koncentruje v náplavech*

**Význam:** ruda Hg

**Covellin** CuS

- *krystaluje v hexagonální soustavě, struktura vrstevního typu. Většinou tvoří jen tenké povlaky na jiných sulfidech mědi (chalkopyritu, bornitu), vzácněji kusový - celistvý*

Fyzikální vlastnosti:

- *Barva tmavě modrá až tmavě červená, kovový lesk*
- *Tvrdość 3, hustota 8*

**Geneze:** *Cu-ložiska různé geneze – většinou sekundární* (drobné výskyty ve Zlatých Horách, Horní Rokytnici), vzácněji primární (ložisko Bor v Srbsku – ruda Cu)

**Význam:** lokálně ruda Cu

**Chalkozín** Cu<sub>2</sub>S

- *krystaluje v romboické soustavě, krystaly jsou tlustě tabulkovité a pseudo-hexagonální. Agregáty kusové, jemnozrnné až celistvé.*

Fyzikální vlastnosti:

- *Barva kovově černošedá, kovový lesk*
- *Tvrdość 3, hustota 6*

**Geneze:** *hydrotermální žilná ložiska (Vrančice u Příbrami),*

- *v sedimentárních Cu-rudách* (drobné výskyty ve Vernéřovicích u Trutnova, ložiska u Mansfeldu v Německu)

**Význam:** *ruda Cu*

### **Sulfidy s komplexními strukturami**

- **pyrit - markazit**
- **arzenopyrit**
- **antimonit**
- **skupina sulfosolů (boulangerit, jamesonit, tetraedrit, proustit, pyrargyrit)**
- **realgar a auripigment**

## Sulfidy Fe – pyrit, markazit, arzenopyrit

### ***Krychlová soustava***

Pyrit                      FeS<sub>2</sub>

### ***Rombická soustava***

----- Markazit                      FeS<sub>2</sub>  
Arzenopyrit                      FeAsS

**Pyrit**- nejhojnější ze sulfidů

- *krystaluje v krychlové soustavě, Krystalovým tvarem krychle a pentagon-dodekaedr – viz modely (krystalové plochy rýhovány). Agregáty kusové - zrnité až celistvé.*
- *struktura blízká halitu (S<sub>2</sub> molekuly).*

Fyzikální vlastnosti:

- *Barva mosazně žlutá, kovový lesk, někdy náběhové barvy*
- *Tvrdoost 6, hustota 5*
- *Není štěpný*
- *Snadno zvětrává za uvolnění kyseliny sírové (druhotně vzniká limonit a sírany)*

**Geneze:** *sulfidická ložiska různé geneze – hydrotermální* (Kutná Hora, Nová Ves u Rýmařova, Banská Štiavnica),

- *metamorfní a metamorfované typy ložisek* (Zlaté Hory, Smolník - Slovensko)
- *sedimentární geneze (černé uhlí, konkréce v jílech) – Kladno*
- *akcesorický opakní minerál v horninách*

Význam: dříve výroba kyseliny sírové a železa

## **Markazit - hojný**

- *krystaluje v rombické soustavě, krystaly sloupcovité a tabulkovité, agregáty stébelnaté, tabulkovité, zrnité.*
- *Ve struktuře opět molekuly (komplexy) S<sub>2</sub>*

Fyzikální vlastnosti:

- *Barva mosazná – bledší než u pyritu, kovový lesk (navětráním se ztrácí), někdy náběhové barvy*
- *Tvrdość 5, hustota 5*
- *Není štěpný*
- *Velmi rychle zvětrává za uvolnění kyseliny sírové (druhotně vzniká limonit a sírany)*

**Geneze:**

- *většinou druhotný v horních partiích sulfidických ložisek (Zlaté Hory)*
- *sedimentární geneze (hnědé uhlí, konkrce v jílech) – SHR*

## **Arzenopyrit - Fe As S**

- *krystaluje v rombické soustavě, krystaly krátce sloupcovité, plochy rýhované, agregáty zrnité*
- *struktura typu markazitu*

Fyzikální vlastnosti:

- *Barva kovově šedobílá – postupně tmavne, kovový lesk (navětráním se ztrácí)*

- Tvrdost 6, hustota 6
- Není štěpný

**Geneze:**

- *typický nerost hydrotermálních žil* (Příbram, Jáchymov, Kutná Hora),  
v *greisenech* (Horní Slavkov)

**Antimonit  $Sb_2 S_3$**

- *krystaluje v rombické soustavě, krystaly prizmatické - dlouze sloupcovité, až jehlicovité, agregáty kusové nebo stébelnaté*

Fyzikální vlastnosti:

- *Barva ocelově šedá, kovový lesk*, tavit se již v plameni svíčky
- Tvrdost 2, hustota 5
- **Štěpnost podélně sloupců** (rovnoběžně s vertikálou – 010)

**Geneze:**

- *typický nerost hydrotermálních žil* (Příbram, Kremnica), typická asociace  
Sb-As sulfidy, případně se zlatem (Magurka)

*Význam:* hlavní minerál a ruda Sb

## Komplexní sulfidy s As, Sb a Bi – „Sulfosole“ – vzácné minerály

- relativně velká skupina minerálů s asi 100 minerálními fázemi, **výskyt na hydrotermálních žilách** (Příbram, Jáchymov)
- sulfosoli mohou být považovány za podvojně sulfidy:

**Boulangerit**       $5.PbS \cdot 2 Sb_2S_3$       (**plstnaté rudy, kovově šedé**)

**Jamesonit**       $4.PbS \cdot FeS \cdot 3 Sb_2S_3$

(tvoří vláknité - vlasovité agregáty)

**Bournonit**       $CuPbSbS_3$  -----  $2 PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$       - **rombic.**

- šedý, kovově lesklý, tabulkovitý, typický v Příbrami

**Proustit**       $Ag_3AsS_3$       - **trigonální**

**Pyrargyrit**       $Ag_3SbS_3$

(světle červený, resp. tmavě červený, lesk diamantový

- na vzduchu a světle se stávají ocelově šedé s kovovým leskem)

**Tetraedrit – tennantit** (příměsí Ag - freibergit, Hg - schwazit)

$Cu_{12} Sb_4 S_{13}$       ---       $Cu_{12} As_4 S_{13}$

- **krystalují v soustavě krychlové, na krystalech převládá tetraedr** a tvary odvozené od tetraedru
- **barva kovově šedá, tvrdost a hustota asi 4**
- není štěpný, ale je velmi křehký

**Geneze : minerál hydrotermálních žil** (Příbram, Ratibořice, Rožňava, Slovinky, Rudňany)

**Průmyslový význam:** ruda Cu, Sb, Ag, Hg

## Sulfidy polokovů

**Realgar**             $\text{As}_2\text{S}_2$                       **Auripigment**     $\text{As}_2\text{S}_3$

- oba jsou jednoklonné, na krystalech s diamantovým leskem

*Realgar je oranžový až červený, bez štěpnosti*

*Auripigment je temně žlutý, dokonale štěpný podle /010/*

*Geneze: oba minerály představují převážně druhotné fáze, vzniklé rozkladem arzenopyritu na jeho ložiskách (Jáchymov, Tajov u Banské Bystrice).*

Jde o vzácnější minerály bez ekonomického významu.