

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 učebnice (např. Slavík a kol. 1974) řadí sulfidy 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 izostrukturální 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 (ZnCO_3), hydrozinkit

Chalkopyrit – 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 – Cu_5FeS_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 Ag₂ 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)₉ S₈ – nejdůležitější ruda Ni

- *struktura je tvořena tetraedry /Fe, Ni / S₄ a oktaedry /Fe, Ni / S₆*
- *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 Ag_2S

Kubický argentit je stabilní modifikací Ag_2S za teploty nad 179°C , jednoklonný (pseudokubický) akantit vzniká za teplot nižších než 179°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 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 lupínků).

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)

Chalkozín Cu₂S

- *krystaluje v romboické soustavě, krystaly jsou tlustě tabulkovité a pseudohexagonální. 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 FeS₂

Rombická soustava

----- Markazit FeS₂
Arzenopyrit FeAsS

Pyrit- nejhojnější ze sulfidů

- *krystaluje v krychlové soustavě, Krystalovým tvarem krychle a pentagon-dodekaedr – viz modely (krystalové plochy rýhované). Agregáty kusové - zrnité až celistvé.*
- *struktura blízká halitu (S₂ molekuly).*

Fyzikální vlastnosti:

- *Barva mosazně žlutá, kovový lesk, někdy náběhové barvy*
- *Tvrdość 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),*

- *metamorfnní a metamorfované typy ložisek (Zlaté Hory, Smolník - Slovensko)*
- *sedimentární geneze (černé uhlí, konkrece v jílech) – Kladno*
- *akcesorický opaknní 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) S₂*

Fyzikální vlastnosti:

- *Barva mosazná – bledší než u pyritu, kovový lesk (navětráním se ztrácí), někdy náběhové barvy*
- Tvrdost 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)

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 As_2S_2 **Auripigment** As_2S_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.