

# Pilsenit z Poruby pod Vihorlatom, Vihorlatské vrchy (Slovenská republika)

## Pilsenite from Poruba pod Vihorlatom, Vihorlat Mts. (Slovak Republic)

TÍMEA BÁLINTOVÁ-ŠTEVKOVÁ<sup>1)</sup>, MARTIN ŠTEVKO<sup>2)\*</sup>, DANIEL OZDÍN<sup>2)</sup> A FRANTIŠEK BAKOS<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Agentúra na podporu výskumu a vývoja, Mýtna 23, 811 07 Bratislava, Slovensko

<sup>2)</sup>Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava IV, Slovensko; \*e-mail: stevko@fns.uniba.sk

<sup>3)</sup>Konopiská 43, 851 10 Bratislava - Čunovo, Slovensko

BÁLINTOVÁ-ŠTEVKOVÁ T., ŠTEVKO M., OZDÍN D., BAKOS F. (2014) Pilsenit z Poruby pod Vihorlatom, Vihorlatské vrchy (Slovenská republika). *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha) 22, 2, 308-310. ISSN: 1211-0329.*

### Abstract

Pilsenite, ideally  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ , was found in the body of hydrothermal metasomatites, which is located near Poruba pod Vihorlatom, Vihorlat Mts., Slovak Republic. It forms lead-grey, subhedral grains up to 7 mm in size with typical perfect cleavage. Pilsenite grains are often grouped into the aggregates and clusters up to  $3 \times 2$  cm, which are embedded in brownish metasomatite. Its refined unit-cell parameters from the powder X-ray diffraction data (for the trigonal space group  $R\bar{3}m$ ) are  $a = 4.430(4)$ ,  $c = 41.834(3)$  Å with  $V = 710.971(1)$  Å<sup>3</sup>. The chemical composition of pilsenite is close to the end member and apart from Bi and Te only minor contents of Pb (up to 0.06 *apfu*), Se (up to 0.03 *apfu*) and S (up to 0.03 *apfu*) were detected. Its average empirical formula is  $(\text{Bi}_{3.95}\text{Pb}_{0.05})_{\Sigma 4.00}(\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.02})_{\Sigma 3.00}$  on the basis of 7 *apfu*.

**Key words:** pilsenite, bismuth tellurides, chemical composition, Poruba pod Vihorlatom, Vihorlat Mts., Slovak Republic

Obdrženo: 12. 10. 2014; přijato: 14. 11. 2014

### Úvod

Pilsenit,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  patrí k zriedkavým členom tetradymitovej skupiny. Jeho typovou lokalitou je epitermálne Au-Ag-Pb-Zn ložisko Nagybörsöny (Deutsch Pilsen) v Maďarsku (Ozawa, Shimazaki 1982; Papp 2004). V Slovenskej republike bol pilsenit doteraz identifikovaný na troch lokalitách: na Au-W ložisku Jasenie - Kyslá (Beňka, Suchý 1983; Blaha et al. 1992), ako súčasť sulfidickej mineralizácie na mastencovom ložisku Hnúšťa - Mútnik (Ferenc 2004) a v skarnoch zistených pri vrtných prácach na lokalite Gemerská Poloma - Dlhá dolina (Malachovský et al. 1983).

Tento krátky príspevok je venovaný mineralogickej charakteristike nového výskytu pilsenitu, ktorý zistil jeden z autorov (F. B.) pri mapovaní v oblasti Poruby pod Vihorlatom.

### Lokalizácia a geologická situácia výskytu

Výskyt pilsenitu bol zistený v sutinách na jv. svahu kóty Malé Trstie, tesne nad údolím Lomockého potoka, približne 6 km na SSV od obce Poruba pod Vihorlatom. V mieste výskytu boli zistené staré banské práce (dve zavalené štôlne s haldami a viacero píng a rýh). GPS súradnice výskytu sú: 48° 52' 42.98" severnej šírky, 22° 08' 26.02" východnej dĺžky, nadmorská výška 587 m. n. m.

Študovaná lokalita je situovaná v neogénnych vulkani- toch Vihorlatských vrchov, v periférnej zóne stratovulkánu Morské oko. V mieste výskytu pilsenitu je v prostredí propylitizovaných lávových prúdov pyroxénických andezitov

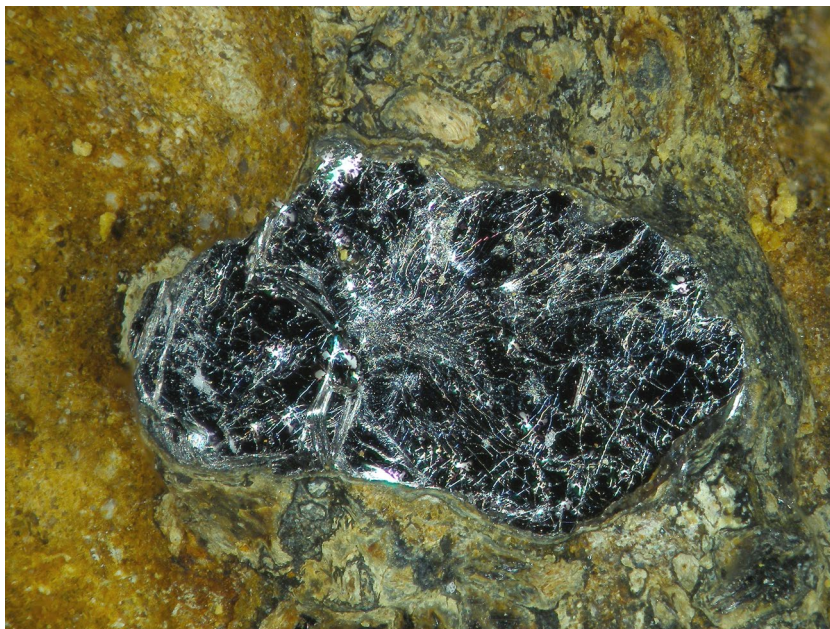
vyvinuté rozsiahle teleso sekundárnych kvarcítov, hydrotermálnych brekcií a metasomatitov s rozmermi 400 × 800 m (Žec et al. 1997). Ide o horniny zložené prevažne z kremeňa, diasporu, andaluzitu, mullitu a kaolinitu a ich vznik súvisí s intruzívnou aktivitou (Bacsó et al. 1994). Pre telesá sekundárnych kvarcítov v oblasti Porubského a Lomockého potoka je charakteristická prítomnosť sulfidickej mineralizácie, ktorá je reprezentovaná pyritom, pyrotitom, arzenopyritom a Bi-Te-Se-S fázami ako je teluronevskit a vihorlatit (Bacsó et al. 1994; Řídkošil et al. 2001; Skála et al. 2007).

### Metodika

Röntgenové práškové difrakčné údaje pilsenitu z Poruby pod Vihorlatom boli získané pomocou práškového difraktometra Bruker D8 Advance (Katedra mineralógie a petrológie, PrIF UK, Bratislava) s polovodičovým pozíčne citlivým detektorom LynxEye s využitím  $\text{CuK}\alpha$  žiarenia za nasledovných podmienok: napätie 40 kV, prúd 40 mA, krok 0.01 °2θ, čas 3 s/krok. Pripravený práškový preparát bol pre zníženie pozadia záznamu nanosený v acetónovej suspenzii na nosič zhotovený z monokryštálu Si. Získané difrakčné údaje boli vyhodnotené pomocou softvéru Bruker DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA a boli indexované na základe teoretického práškového záznamu, ktorý bol vypočítaný z publikovaných údajov o kryštálovej štruktúre syntetického  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  (Yamana et al. 1979). Mriežkové parametre pilsenitu boli vypočítané a spresnené Rietveldovou metódou pomocou programu Bruker DIFFRAC<sup>plus</sup> TOPAS s využitím profilovej funkcie Pearson VII.

Chemické zloženie pilsenitu bolo kvantitatívne študované pomocou elektrónového mikroanalyzátoru Cameca SX100 (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava) za týchto podmienok: WDS analýza, 20 kV, 20 nA, priemer elektrónového lúča 3  $\mu\text{m}$ , použité štandardy: Ag (AgL $\alpha$ ), Bi (BiL $\alpha$ ), CuFeS<sub>2</sub> (SK $\alpha$ ), PbS (PbM $\alpha$ ), Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (SeL $\beta$ ), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (TeL $\alpha$ ), Sb (SbL $\alpha$ ) a Au (AuL $\alpha$ ). Obsahy

vyššie uvedených prvkov, ktoré nie sú zahrnuté v tabuľke, boli kvantitatívne analyzované, ale zistené koncentrácie boli pod detekčným limitom elektrónovej mikroanalýzy (cca 0.03 - 0.05 hm. % pre jednotlivé prvky). Získané údaje boli korigované pomocou softvéru PAP (Pouchou, Pichoir 1985).



Obr. 1 Zrno pilsenitu s charakteristickou výbornou štiepatelnosťou. Šírka záberu je 7 mm, foto M. Števkó.



Obr. 2 Agregáty pilsenitu (biely) zatlačané supergennými Bi-Te fázami (sivé). Šírka záberu je 1.2 mm, BSE foto D. Ozdín.

Tabuľka 1 Röntgenové práškové údaje pilsenitu z Poruby pod Vihorlatom

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>
0	0	3	13.945	7	13.980
0	0	6	6.972	8	6.978
0	0	9	4.648	25	4.655
1	0	1	3.820	16	3.839
0	1	2	3.774	18	3.793
1	0	4	3.602	17	3.618
0	1	5	3.487	18	3.501
1	0	7	3.226	100	3.241
0	1	8	3.093	20	3.103
1	0	10	2.8275	20	2.8366
0	0	15	2.7889	21	2.7921
0	1	11	2.7009	24	2.7090
1	0	13	2.4655	18	2.4719
0	1	14	2.3574	42	2.3635
1	1	0	2.2150	26	2.2261
1	1	3	2.1875	16	2.1974
1	1	6	2.1110	14	2.1201
1	1	9	1.9996	19	2.0078
0	2	1	1.9162	11	1.9257
2	0	2	1.9102	11	1.9194
0	2	4	1.8867	10	1.8954
2	0	5	1.8697	11	1.8780
1	1	12	1.8695	10	1.8780
0	2	7	1.8264	14	1.8343
2	0	8	1.8009	11	1.8084
0	2	10	1.7437	10	1.7512
1	1	15	1.7345	9	1.7408
2	0	11	1.7127	10	1.7196
2	0	14	1.6142	15	1.6203
1	2	2	1.4466	8	1.4535
2	1	4	1.4363	8	1.4433

Tabuľka 2 Mriežkové parametre pilsenitu z Poruby pod Vihorlatom (indexované v trigonálnej priestorovej grupe R-3m) a ich porovnanie s publikovanými údajmi

lokality	citácia	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
Poruba pod Vihorlatom	táto práca	4.430(4)	41.834(3)	710.971(1)
Nagybörzsöny	Ozawa, Shimazaki (1982)	4.446(2)	41.940(2)	717.94
synt. Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>	Yamana et al. (1979)	4.451(1)	41.888(5)	718.68

Tabuľka 3 Chemické zloženie pilsenitu z Poruby pod Vihorlatom (hm. %)

	mean	1	2	3	4	5	6	7
Pb	0.89	0.56	1.09	1.06	0.94	1.10	0.82	0.68
Bi	68.46	68.72	68.06	67.49	68.91	68.46	68.63	68.98
Se	0.13	0.12	0.10	0.07	0.20	0.11	0.15	0.18
Te	31.37	31.40	31.56	31.67	31.56	31.33	31.83	30.21
S	0.06	0.04	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06
Σ	100.92	100.84	100.86	100.34	101.68	101.07	101.49	100.13
Pb	0.052	0.033	0.064	0.062	0.054	0.064	0.047	0.041
Bi	3.945	3.966	3.922	3.905	3.938	3.939	3.925	4.022
Σ	3.997	3.999	3.986	3.967	3.992	4.003	3.972	4.063
Se	0.020	0.018	0.015	0.010	0.031	0.017	0.023	0.028
Te	2.960	2.968	2.978	3.001	2.954	2.953	2.981	2.885
S	0.022	0.015	0.021	0.022	0.023	0.027	0.023	0.024
Σ	3.003	3.001	3.014	3.033	3.008	2.997	3.028	2.937

koeficienty empirických vzorcov vypočítané na bázu 7 apfu

## Výsledky

Pilsenit tvorí makroskopické do 7 mm veľké hypidiomorfné zrná s olovenosivou farbou, výbornou štiepaťnosťou a výrazným kovovým leskom (obr. 1). Jednotlivé zrná sú zoskupené do agregátov a vytvárajú zhľuky na plochách 3 × 2 cm, ktoré sú zarastené v okrovohnedom až žltoranžovom sekundárnom kvarcite. Pilsenit je po okrajoch a puklinách intenzívne zatláčaný svetložltými až žltohnedými PXRD amorfnými supergénymi Bi-Te minerálmi (obr. 2), pričom niektoré agregáty pilsenitu sú nimi už úplne pseudomorfované. V BSE je chemicky homogénny.

Röntgenové práškové údaje pilsenitu z Poruby pod Vihorlatom (tab. 1) sú v dobrej zhode s údajmi publikovanými pre túto minerálnu fázu ako aj s teoretickým záznamom, ktorý bol vypočítaný zo štruktúrnych dát, ktoré publikovali Yamana et al. (1979) pre synteticky pripravený pilsenit. Rozdiely pozorované v intenzitách difrakčných maxím sú zapríčinené výraznou prednostnou orientáciou študovanej fázy. Spresnené mriežkové parametre študovaného pilsenitu sú v tabuľke 2 porovnané s publikovanými údajmi.

Chemické zloženie pilsenitu z Poruby pod Vihorlatom (tab. 1) zodpovedá teoretickému zloženiu tejto minerálnej fázy. V kationovej pozícii boli okrem dominantného Bi zistené len minoritné obsahy Pb (do 0.06 apfu). V aniónovej pozícii okrem Te vystupujú aj minoritné obsahy Se (do 0.03 apfu) a S (do 0.03 apfu). Empirický vzorec študovaného pilsenitu (priemer 7 bodových analýz) je možné na bázu 7 apfu vyjadriť ako  $(\text{Bi}_{3.95}\text{Pb}_{0.05})\text{Te}_{4.00}(\text{Te}_{2.96}\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.02})\text{S}_{3.00}$ .

## Záver

V údolí Lomockého potoka pri obci Poruba pod Vihorlatom bol v sekundárnych kvarcitoch zistený makroskopický výskyt pilsenitu. Tento nález rozširuje doterajšie poznatky o minerálnom zložení a rozsahu Bi-Te-Se-S mineralizácie v oblasti Vihorlatských vrchov.

## Literatúra:

Bacsó Z., Kaličiaková E., Velgosová L. (1994) Prognózne zdroje nerastných surovín Slovenska - východoslovenské neovulkanity. *MS, archív ŠGÚDŠ-Geofond, Bratislava, 1-243, 82594.*

- Beňka J., Suchý Š. (1983) Mineralogická charakteristika volfrámového zrudnenia v Kyslej pri Jasení. *Scheelito-vo-zlatonosné zrudnenie v Nízkych Tatrách. ŠGÚDŠ, Bratislava, 71-84.*
- Blaha M., Vitásek A., Minko J., Vybíral V., Pramuka S., Vozár J., Dvoršťák J., Adamják M. (1992) Jasenie-sever, VP. *MS, archív ŠGÚDŠ-Geofond, Bratislava, 1-145, 78647.*
- Ferenc Š. (2004) Nové výskyty minerálov telúru v západnej časti Slovenského rudohoria. *Miner. Slov. 36, 317-322.*
- Malachovský P., Dianiška I., Matula I., Kamenický J., Kobluský J., Hodermarský J., Fabian M., Radvanec M., Kozáč J., Vlasák M., Mihalič A., Šerbáková A., Seliga J., Novoveský M. (1983) Záverečná správa: SGR-vysokotermálna mineralizácia, surovina: Sn, W, Mo rudy. vyhadávací prieskum, stav k 18.8.1983. *MS, archív ŠGÚDŠ-Geofond, Bratislava, 1-248, 56500.*
- Ozawa T., Shimazaki T. (1982) Pilsenite re-defined and wehrlite discredited. *Proc. Jpn. Acad. Ser. B, 58, 291-294.*
- Papp G. (2004) History of Minerals, Rocks and Fossil Resins Discovered in the Carpathian Region. 1-215, *Studia Naturalia 15, Hungarian National History Museum, Budapest.*
- Pouchou J. L., Pichoir F. (1985) "PAP" (φρΖ) procedure for improved quantitative microanalysis. In: *Microbeam Analysis (J. T. Armstrong, ed.). San Francisco Press, San Francisco, 104-106.*
- Řídkašil T., Skála R., Johan Z., Šrein V. (2001) Telluronevskite,  $\text{Bi}_3\text{TeSe}_2$ , a new mineral. *Eur. J. Mineral. 13, 177-185.*
- Skála R., Ondruš P., Veselovský F., Táborský Z., Ďuďa R. (2007) Vihorlatite,  $\text{Bi}_{24}\text{Se}_{17}\text{Te}_4$ , a new mineral of the tetradymite group from Vihorlat Mts., Slovakia. *Eur. J. Mineral. 19, 255-265.*
- Yamana K., Kihara K., Matsumoto T. (1979) Bismuth Tellurides:  $\text{BiTe}$  and  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . *Acta Cryst. B35, 147-149.*
- Žec B., Kaličiak M., Konečný V., Lexa J., Jacko S., Karoli S., Baňacký V., Potfaj M., Rakús M., Petro L., Spišiak Z. (1997) Geologická mapa Vihorlatských a Humenských vrchov. 1:50 000. *GSSR, Bratislava.*