

*BOŻENA GOŁĘBIOWSKA*

**STRASHIMIRITE AND CORNWALLITE (COPPER ARSENATES) FROM  
RĘDZINY (LOWER SILESIA, POLAND)**

Two rare copper arsenates, strashimirite and cornwallite, have been found in the dolostone quarry in Redziny. They occur in zones of dispersed ore mineralization, first of all in tyrolite veins, where form aggregates of very fine, intergrown fibrous individuals up to 20 mm long, developed as white-green and light green spherulites. Both minerals have been identified on the basis of X-ray and chemical microprobe analyses. The composition of strashimirite corresponds to:  $(\text{Cu}_{3.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{Ca}_{0.02}\text{Zn}_{0.01})[(\text{AsO}_4)_{1.99}(\text{OH})_{2.00}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ; the mineral reveals typical values of the unit-cell parameters:  $a=9.719(2) \text{ \AA}$ ,  $b=18.806(5) \text{ \AA}$ ,  $c=8.937(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta=97.31(3)^\circ$ . Also the composition of cornwallite does not depart from the theoretical formula, its formal unit is  $(\text{Cu}_{4.92}\text{Mg}_{0.02}\text{Fe}_{0.04}\text{Ca}_{0.03}\text{Zn}_{0.01})[(\text{AsO}_4)_{2.09}(\text{OH})_{3.67}]$ , and the unit-cell parameters are:  $a=4.603(3) \text{ \AA}$ ,  $b=5.785(3) \text{ \AA}$ ,  $c=17.34(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta=91.66(5)^\circ$ . Both minerals are the products of reaction of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$  ions in the zone of weathering of dispersed sulphide and sulphide-arsenide mineralization, present in the Redziny dolostones.

*BOŻENA GOŁĘBIOWSKA*

**STARASZIMIRYT I CORNWALLIT (ARSENIANY MIEDZI) Z RĘDZIN (DOLNY  
ŚLĄSK, POLSKA)**

W kopalni dolomitu w Rędzinach napotkano dwa rzadkie arseniany miedzi - staraszimiryt i cornwallit. Minerale te występują w strefach mineralizacji kruszcowej, przede wszystkim w żyłkach tyrolitowych tworząc niewielkie, do około 1 mm wielkości, biało-zielone i jasnozielone sferolity, zbudowane z bardzo drobnych, włóknistych, poprzerastanych z sobą osobników o długości dochodzącej do 20  $\mu\text{m}$ . Identyfikacji obu minerałów dokonano na podstawie badań rentgenowskich oraz chemicznych. Skład chemiczny staraszimirytu określony mikrosondą elektronową odpowiada jednostce formalnej  $(\text{Cu}_{3.90}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{Ca}_{0.02}\text{Zn}_{0.01})[(\text{AsO}_4)_{1.99}(\text{OH})_{2.00}] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ; minerał ten charakteryzuje się też

typowymi wartościami stałych sieciowych:  $a=9.719(2)$  Å,  $b=18.806(5)$  Å,  $c=8.937(3)$  Å,  $b=97.31(3)^\circ$ . Podobnie cornwallit nie odbiega chemicznie od składu teoretycznego, jego jednostka formalna jest następująca  $(\text{Cu}_{4.92}\text{Mg}_{0.02}\text{Fe}_{0.04}\text{Ca}_{0.03}\text{Zn}_{0.01})[(\text{AsO}_4)_{2.09}(\text{OH})_{3.67}]$ , a parametry komórki elementarnej są równe:  $a=4.603(3)$  Å,  $b=5.785(3)$  Å,  $c=17.34(1)$  Å,  $b=91.66(5)^\circ$ . Obydwa minerały są produktami reakcji zachodzącej pomiędzy jonami  $\text{Cu}^{2+}$  i  $[\text{H}_2\text{AsO}_4]^-$  obecnymi w strefie utleniania rozproszonej mineralizacji siarczkowej i siarczkowo-arsenkowej znajdujących się w dolomitach rędzińskich.

*KRZYSTOF BAHRANOWSKI*

**PILLARED MONTMORILLONITES DOPED WITH CATALYTICALLY ACTIVE  
TRANSITION METAL IONS**

**PART 1. SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION**

The paper summarizes authors' experience in designing, preparation and characterization of Al-, Ti-, and Zn-pillared montmorillonites doped with transition metal elements such as copper and vanadium. Various doping procedures are described and the resulting materials characterized with XRD, nitrogen adsorption studies, chemical analysis, CEC measurements, thermal analysis and ESR. Structural model of the Cu- or V-containing pillared clays are proposed, presenting the textural properties of the samples and location of transition metal dopants within the pillared clay structure.

*KRZYSTOF BAHRANOWSKI*

**PODPIERANE MONTMORILLONITY DOTOWANE KATALITYCZNIE  
AKTYWNYMI METALAMI PRZEJŚCIOWYMI**

**CZĘŚĆ 1. SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA**

Praca podsumowuje dorobek autora w zakresie projektowania, preparatyki i charakteryzowania montmorillonitów podpieranych glinem, tytanem i cyrkonem oraz dotowanych miedzią lub wanadem. Opisane zostały różnorodne procedury dotowania, a do charakteryzacji fizykochemicznej preparatów wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej, adsorpcję azotu, analizę chemiczną, pomiar pojemności wymiany kationów, analizę termiczną i spektroskopię EPR. Zaproponowano strukturalne modele podpieranego montmorillonitu dotowanego miedzią lub wanadem uwzględniające zarówno właściwości teksturalne próbek, jak i lokalizację centrów Cu i V w strukturze podpieranego minerału.

*KRZYSTOF BAHRANOWSKI*

**PILLARED MONTMORILLONITES DOPED WITH CATALYTICALLY ACTIVE  
TRANSITION METAL IONS**

**PART 2. CATALYTIC PROPERTIES**

Versatile catalytic properties of Cu- and V-doped Al-, Ti-, and Zr-pillared montmorillonite clays are presented and the results related to the physico-chemical properties of the resulting materials. Examples of catalytic reactions include conversion of isopropanol, ammoxidation of m-xylene, selective catalytic reduction of NO with ammonia, oxidative dehydrogenation of propane, hydroxylation of phenol, and oxidation of toluene and xylenes with hydrogen peroxide.

*KRZYSTOF BAHRANOWSKI*

**PODPIERANE MONTMORILLONITY DOTOWANE KATALITYCZNIE  
AKTYWNYMI METALAMI PRZEJŚCIOWYMI**

**CZEŚĆ 2. WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE**

Praca przedstawia różnorodne właściwości katalityczne montmorillonitów podpieranych Al, Ti i Zr oraz dotowanych miedzią lub wanadem. Wyniki testów katalitycznych odniesione są do właściwości fizykochemicznych otrzymanych katalizatorów. Przykłady reakcji katalitycznych obejmują konwersję izopropanolu, utleniającą amoniak m-ksylenu, selektywną katalityczną redukcję NO amoniakiem, utleniającą odwodornienie propanu, hydroksylację fenolu oraz utlenianie toluenu i ksylenów nadtlaniem wodoru.

*MAREK MUSZYŃSKI, JERZY CZERNY, TADEUSZ LEŚNIAK*

**FOOTWALL ENDOCONTACT ROCK FROM THE DIABASE SILL OF  
NIEDŹWIEDZIA GÓRA NEAR KRZESZOWICE**

A new exposure of the endocontact rock was found in the footwall of the diabase sill in Niedźwiedzia Góra near Krzeszowice. The rock reveals the apointersertal texture, fluidal and amygdaloidal structure, and encloses xenoliths derived from the basement of the intrusion. Its essential components include secondary minerals: adular, dolomite, siderite, smectite, kaolinite as well as titanium and iron oxides. The amygdales and mineral veins are composed of chalcedony, siderite, dolomite, calcite, kaolinite, smectite, pyrite and lepidocrocite. The endocontact rock and the major diabase body formed from the same portion of magma as their chemical compositions indicate, but the former crystallized under conditions of rapid quenching at the contact with wet sediments of the intrusion envelope. Then, it underwent intensive metasomatic alterations, among which adularization, argilitization and carbonatization were particularly strong.

*MAREK MUSZYŃSKI, JERZY CZERNY, TADEUSZ LEŚNIAK*

**SPAĞOWA SKAŁA ENDOKONTAKTOWA Z SILLU DIABAZOWEGO Z  
NIEDŹWIEDZIEJ GÓRY KOŁO KRZESZOWIC**

Przeprowadzono badania skały endokontaktowej z nowego odsłonięcia w spażu sillu diabazowego w Niedźwiedziej Górze koło Krzeszowic (fig. 1). Stwierdzono, że skała ta ma strukturę apointersertalną zaś teksturę fluidalną i migdałowcową oraz zawiera porwaki skał podłoża intruzji. Jej zasadniczymi składnikami są minerały wtórne: adular, dolomit, syderyt, smektyt, kaolinit oraz tlenki tytanu i żelaza (tab. 1, fig. 2, 3). Treść migdałów i żyłek mineralnych stanowią: chalcedon, syderyt, dolomit, kalcyt, kaolinit, smektyt, piryty i lepidokrokit (tab. 2, 3, fig. 4). Badana skała powstała z tej samej porcji magmy co zasadnicza masa diabazu intruzji, na co wskazuje jej skład chemiczny (zbliżone udziały glinki, pierwiastków niekompatybilnych: REE, HFSE i części kompatybilnych: Cr, V, Sc, Co - tab. 4, fig. 5), lecz w warunkach raptownego stygnięcia przy zetknięciu z wilgotnymi skałami osadowymi osłony intruzji. W następnym etapie została ona objęta intensywnymi przeobrażeniami metasomatycznymi, a zwłaszcza adularyzacją, argilityzacją i karbonatyzacją. Badana skała endokontaktowa reprezentuje typowy utwór facji brzeżnej intruzji subwulkanicznej. Jednocześnie jest kolejnym przykładem wśród wulkanitów okolicy Krzeszowic skały wtórnie wzbogaconej w potas w wyniku hydrotermalnej K-metasomatozy (adularyzacji), świadcząc o powszechności tego procesu w tym rejonie i obejmowaniu przez niego szerokiego spektrum skał - od zasadowych po kwaśne.

ALEKSANDRA GAWĘDA, ARTUR DEDITUS, ANNA PAWLIK

## **METAMORPHIC ENVELOPE OF TWO GRANITIC INTRUSIONS IN THE WOŁOWIEC-ŁOPATA MASSIF (WESTERN TATRA MTS, CENTRAL WESTERN CARPATHIANS)**

The Wołowiec-Łopata massif in the Polish Western Tatra Mts is a place where the relationships of metamorphic envelope of two granitic bodies: alaskite and Rohače Granite can be observed. The presence of all three  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  polymorphs with specific mineral assemblages provided the possibility to calculate the P-T path of metamorphic evolution of the massif. Progressive mineral reactions produced by the syntectonic alaskite intrusion occurred during shearing at  $660\text{-}669^\circ\text{C}$  while the pressure dropped slightly from 8.3-8.8 to 6.9-7.4 kbars. Local heating to  $800^\circ\text{C}$ , stimulate by the alaskite intrusion, caused metastable blastesis of fibrolitic sillimanite as the result of biotite decomposition. The retrogressive changes started under late magmatic conditions ( $T = 680\text{-}700^\circ\text{C}$ ,  $P = 5\text{-}6$  kbars) and continued down during cooling of the massif. The retrogressive P-T path was broken by the intrusion of Rohače Granite. It was emplaced into the complex in the extensional regime (4-6 kbars,  $650\text{-}700^\circ\text{C}$ ). The Rohače intrusion was screened by the older alaskite, so the influence of the granodiorite body on the metamorphic host rocks was restricted to the zones of tectonic softening and/or its immediate vicinity. Further cooling continued to the temperatures below  $500^\circ\text{C}$  and pressure slightly above 2 kbars. The Wołowiec-Łopata massif represents the unusual place where the Rohače granodiorite intrusion caused retrogressive changes when compared with the peak metamorphic conditions.

ALEKSANDRA GAWĘDA, ARTUR DEDITUS, ANNA PAWLIK

## **OSŁONA METAMORFICZNA DWU INTRUZJI GRANITOIDOWYCH W MASYWIE WOŁOWCA-ŁOPATY (TATRY ZACHODNIE, CENTRALNE KARPATY WEWNĘTRZNE)**

Wzajemne relacje skał osłony metamorficznej Tatr Zachodnich (Dolny Kompleks Strukturalny) oraz intruzji alaskitów i granitu Rohačy są możliwe do obserwacji w masywie Wołowca-Łopaty. Skały w tym rejonie zawierają też unikatowe paragenezy mineralne, w tym wszystkie trzy polimorfy  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , pozwalające na oszacowanie przebiegu zmian w warunkach temperatury i ciśnienia panujących w tym rejonie Tatr Zachodnich. Pierwsze progresywne reakcje mineralne związane z intruzją alaskitów:  $1,7\text{Bt} + 2\text{Pl}_1 + 1,35\text{Mn}^{+2} + 0,24\text{Na}^+ \hat{=} 2\text{Grt} + 2\text{Pl}_2 + 1\text{Ms}_1 + \text{Fe}_{1,49}\text{Ti}_{0,51}\text{O}_3 + 0,58\text{Fe}^{+2} + 2,4\text{Mg}^{+2} + 0,22\text{Ca}^{+2} + 1,33\text{K}^+$  oraz  $\text{Ann} + \text{Py} \hat{=} \text{Alm} + \text{Phl}$  zaszły w warunkach niemal stabilnej temperatury  $T = 660\text{-}669^\circ\text{C}$  i spadającego ciśnienia  $P = 8,3\text{-}8,8 \text{ @ } 6,9\text{-}7,4$  kbarów. Lokalne izobaryczne podgrzanie na kontakcie z intruzją do temperatur powyżej  $800^\circ\text{C}$  spowodowało przekroczenie zarówno

pierwszej jak i drugiej izogrady sillimanitowej oraz fibrolityzację biotyту. Przemiany retrogresywne rozpoczęły się w warunkach późnomagmowych ( $T = 680-700^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 5-6$  kbarów) i kontynuowały się przy sukcesywnym spadku temperatury i ciśnienia. Intruzja Granitu Rohačy (ok.  $700^{\circ}\text{C}$  przy  $P = 4-5,5$  kbarów) przerwała stygnięcie kompleksu, zaś ekran alaskitu stanowił osłonę uniemożliwiającą powstanie rozległych zmian przyintruzyjnych. Jedynie w strefach zluźnień tektonicznych doszło do spadku ciśnienia i blastezy andalazytu oraz K-skalenia. Dalsza ewolucja przebiegała do temperatury około  $500^{\circ}\text{C}$  przy ciśnieniu około 2 kbarów. Biorąc pod uwagę różnicę warunków P-T w skałach metamorficznych oraz warunków P-T intruzji Rohačy, w badanym rejonie obserwujemy sytuację, w której warunki intruzji granodiorytowej mieszczą się w retrogresywnej części ścieżki ewolucji temperatur i ciśnień kompleksu krystalicznego Tatr Zachodnich.

*ADAM PIESTRZYŃSKI, JOANNA SKAMRA, MARIOLA MARSZAŁEK*

## **SULPHIDE MINERALIZATION IN DIABASES FROM NIEDŹWIEDZIA GÓRA NEAR CRACOW**

Trace of sulphide mineralization were for the first time found in the diabase (basaltic trachyandesite) sill in Niedźwiedzia Góra near Cracow. Using ore microscopy and scanning electron microscopy the authors have identified pyrite, chalcopyrite-like mineral (haycockite) and very rare pyrhotite. The form of occurrence of these sulphides in relation to the other rock-forming minerals of the diabase seems to indicate their post-magmatic, hydrothermal origin.

*ADAM PIESTRZYŃSKI, JOANNA SKAMRA, MARIOLA MARSZAŁEK*

## **MINERALIZACJA SIARCZKOWA W DIABAZACH Z NIEDŹWIEDZIEJ GÓRY KOŁO KRAKOWA**

W diabazach (bazaltowych trachyandezytach) z Niedźwiedziej Góry rozpoznano ślady mineralizacji siarczkowej. Na podstawie badań wykonanych za pomocą mikroskopu kruszcowego oraz elektronowego mikroskopu skanningowego (z przystawką do analizy chemicznej) zidentyfikowano piryt, chalkopiryt (haycockit), a także występujący w bardzo niewielkiej ilości pirotyn. Sposób występowania tych siarczków w stosunku do minerałów otaczających zdaje się wskazywać na ich pomagmowe, hydrotermalne pochodzenie.