

## Załącznik 2: Autoreferat stanowiący opis dorobku i osiągnięć naukowych

---

### 1. Życiorys naukowy

#### 1.1. Dane osobowe

**Imię i nazwisko:** Bartosz Budzyń

#### 1.2. Wykształcenie i posiadane stopnie naukowe

- **26.05.2009 – doktor nauk o Ziemi w zakresie geologii**

Instytut Nauk Geologicznych UJ, Kraków.

Praca doktorska „*Monazite reactions and total U-Th-Pb geochronology in provenance studies of clastic material of sedimentary rocks: An example of the Western Outer Carpathians flysch*”.

Promotorzy: dr hab. inż. Marek Michalik (Instytut Nauk Geologicznych UJ), prof. dr Michael L. Williams (University of Massachusetts, Amherst, MA, USA).

- **17.06.2004 – magister inżynier**

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków.

Kierunek: Górnictwo i Geologia.

Specjalność: Mineralogia i Geochemia Stosowana.

Praca magisterska „*Rekonstrukcja warunków metamorfizmu skał Gór Sowich przy zastosowaniu geotermobarometrii*”.

Promotor: dr inż. Maciej Manecki.

- **1999 – matura**

VIII Liceum Ogólnokształcące im. Stanisława Wyspiańskiego w Krakowie.  
Profil matematyczno-chemiczno-informatyczny.

#### 1.3. Zatrudnienie i przebieg pracy zawodowej

- od 08.2009 – adiunkt, Instytut Nauk Geologicznych PAN, Ośrodek Badawczy w Krakowie.
- 03.2013–02.2015 – adiunkt, Instytut Nauk Geologicznych UJ w Krakowie.
- 06.2008–07.2009 – laborant chemik, Instytut Nauk Geologicznych PAN, Ośrodek Badawczy w Krakowie.

**2. Wskazanie osiągnięcia naukowego** wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

**2.1. Jako osiągnięcie naukowe przedstawiam cykl siedmiu publikacji pod zbiorczym tytułem**

Stabilność monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) oraz wpływ przeobrażeń na geochronologię monacytu w rekonstrukcjach procesów metamorficznych i pomagmowych

**2.2. Spis publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe**

Pełna treść artykułów oraz oświadczenia współautorów o ich udziale w powstanie tych prac przedstawione zostały w załącznikach 4, 5 i 6.

[A1] Budzyń B., Harlov D.E., Kozub-Budzyń G.A., Majka J. (2016 – w druku) Experimental constraints on the relative stabilities of the two systems monazite-(Ce) – allanite-(Ce) – fluorapatite and xenotime-(Y) – (Y,HREE)-rich epidote – (Y,HREE)-rich fluorapatite, in high Ca and Na-Ca environments under P-T conditions of 200–1000 MPa and 450–750 °C. *Mineralogy and Petrology*, doi: 10.1007/s00710-016-0464-0.

Lista “A” MNiSW 2015 = 25 pkt., IF2015 = 1.180; 5YearIF2015 = 1.399.

[A2] Budzyń B., Jastrzębski M. (2016) Monazite stability and the maintenance of Th-U-total Pb ages during post-magmatic processes in granitoids and host metasedimentary rocks: a case study from the Sudetes (SW Poland). *Geological Quarterly* 60, 1, 106–123. doi: 10.7306/gq.1254

Lista “A” MNiSW 2015 = 20 pkt., IF2015 = 0.858; 5YearIF2015 = 0.918.

[A3] Jastrzębski M., Budzyń B., Stawikowski W. (2016) Structural, metamorphic and geochronological record in the Goszów quartzites of the Orlica-Śnieżnik Dome (SW Poland): implications for the polyphase Variscan tectonometamorphism of the Saxothuringian terrane. *Geological Journal* 51, 455–479. doi: 10.1002/gj.2647.

Lista “A” MNiSW 2015 = 25 pkt., IF2015 = 2.338; 5YearIF2015 = 2.193.

[A4] Budzyń B., Jastrzębski M., Kozub-Budzyń G.A., Konečný P. (2015) Monazite Th-U-total Pb geochronology and P–T thermodynamic modelling in a revision of the HP–HT metamorphic record in granulites from Stary Gieraltów (NE Orlica-Śnieżnik Dome, SW Poland). *Geological Quarterly* 59, 700–717. doi: 10.7306/gq.1232.

Lista “A” MNiSW 2015 = 20 pkt., IF2015 = 0.858; 5YearIF2015 = 0.918.

[A5] Budzyń B., Konečný P., Kozub-Budzyń G.A. (2015) Stability of monazite and disturbance of the Th-U-Pb system under experimental conditions of 250-350 °C and 200-400 MPa. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 85, 405–424. doi: 10.14241/asgp.2015.016

Lista “A” MNiSW 2015 = 15 pkt., IF2015 = 0.909; 5YearIF2015 = 0.815.

[A6] Budzyń B., Kozub-Budzyń G.A. (2015) The stability of xenotime in high Ca and Ca-Na systems under experimental conditions of 250-350°C and 200-400 MPa: the implications for fluid-mediated low-temperature processes in granitic rocks. *Geological Quarterly* 59, 316–324. doi: 10.7306/gq.1223

Lista “A” MNiSW 2015 = 20 pkt., IF2015 = 0.858; 5YearIF2015 = 0.918.

[A7] Majka J., Pršek J., Budzyń B., Bačík P., Barker A.K., Łodziński M. (2011) Fluorapatite-hingganite-(Y) coronas as products of fluid-induced xenotime-(Y) breakdown in the Skoddefjellet pegmatite, Svalbard. *Mineralogical Magazine* 75 (1), 159–167. doi: 10.1180/minmag.2011.075.1.159

Lista “A” MNiSW 2012 = 20 pkt., IF2011 = 1.321; 5YearIF2011 = 1.270.

## 2.3. Komentarz autorski

### 2.3.1. Wprowadzenie

Tematyka moich prac naukowo-badawczych koncentrowała się głównie na rekonstrukcji ewolucji procesów metamorficznych z zastosowaniem geochronologii oraz na stabilności fosforanów pierwiastków ziem rzadkich (REE), tj. monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y), a także innych minerałów będących nośnikami REE. Przeobrażenia monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) indukowane przez działalność fluidów metamorficznych lub pomagmowych stanowiły istotną część problematyki badawczej. Z uwagi na złożoność procesów zachodzących w skałach krystalicznych, które potencjalnie mogą prowadzić do przeobrażeń monacytu-(Ce) (fosforanu, w którym dominują lekkie pierwiastki ziem rzadkich), istotnym aspektem prowadzonych przeze mnie prac było poznanie wpływu przeobrażeń na zmiany w składzie chemicznym monacytu-(Ce) w aspekcie geochronologii Th-U-Pb. Rozpoznanie efektów takich przeobrażeń nierzadko jest trudne i może prowadzić do błędnych interpretacji znaczenia uzyskanych wieków. Ponieważ monacyt-(Ce) jest powszechnie stosowanym narzędziem geochronologicznym, niezwykle ważne jest pełne zrozumienie procesów przeobrażeń, którym może podlegać. W związku z tym przeprowadziłem szereg badań eksperymentalnych, których wyniki mogą posłużyć w szerokim zakresie badań procesów obserwowanych w przyrodzie. Przeprowadziłem także badania eksperymentalne nad stabilnością ksenotymu-(Y), w którym dominują ciężkie pierwiastki ziem rzadkich. Informacje na temat przeobrażeń uzyskanych z prac eksperymentalnych umożliwiły lepsze zrozumienie procesów naturalnych, w tym stosując interpretacje dotyczące składu chemicznego i tekstur ziaren monacytu-(Ce). Zdobyte przeze mnie szerokie doświadczenie w petrologii skał krystalicznych, geochronologii i badaniach eksperymentalnych pozwoliło na zweryfikowanie i rozszerzenie dotychczasowych informacji geochronologicznych do rekonstrukcji ewolucji P-T-t wybranych elementów metamorfiku Łądko-Śnieżnika. Złożona historia tektonometamorficzna oraz zapis wydarzeń magmowych i wulkanicznych protolitu skał krystalicznych z tego rejonu prezentowały znaczny potencjał do zastosowania danych eksperymentalnych oraz doświadczenia w pracach nad stabilnością monacytu-(Ce) w skałach naturalnych stanowiących kluczową kwestię w interpretacjach geochronologicznych do szerszych rekonstrukcji historii P-T-t.

Przedstawiony zestaw artykułów [A1] – [A7] naświetla:

1) Rozpoznany dzięki przeprowadzeniu badan eksperymentalnych wpływ warunków ciśnienia, temperatur, składu chemicznego całej skały oraz charakteru fluidów na stabilność monacytu-(Ce), ksenotymu-(Y), allanitu-(Ce) i fluorapatytu będących jednymi z głównych nośników REE, Th i U w skałach magmowych i metamorficznych, jak również rozpoznanie dystrybucji REE, Th i U pomiędzy fosforanami a krzemianami (prace [A1], [A5], [A6]) (podrozdział 2.3.3);

2) Odtworzony na podstawie badan petrologicznych wybranych skał krystalicznych, charakter i przebieg przeobrażeń monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y), indukowanych przez fluidy podczas procesów metamorficznych i pomagmowych. Rezultaty badań nad stabilnością monacytu-(Ce) w granitoidzie jawornickim i sąsiadujących metaosadach strefy tektonicznej Złoty Stok – Skrzyńka w Sudetach (artykuł [A2]) oraz nad stabilnością ksenotymu-(Y) w pegmatycie ze Svalbardu (artykuł [A7]) stanowią nowe źródło wiedzy na temat wpływu fluidów na stabilność i rodzaj przeobrażeń tych minerałów, w tym możliwości zachowania podczas przeobrażeń monacytu-(Ce) zarejestrowanych wcześniej wieków (podrozdział 2.3.4);

3) Możliwości zastosowania geochronologii monacytu-(Ce) metodą Th-U-total Pb w skałach krystalicznych na przykładzie rekonstrukcji ewolucji P-T-t procesów metamorficznych w metamorfiku Łądka-Śnieżnika w Sudetach (artykuły [A3] i [A4]), wraz z interpretacjami w oparciu o uzyskane wcześniej dane eksperymentalne na temat stabilności monacytu-(Ce) (podrozdział 2.3.5).

### **2.3.2. Podstawowe informacje na temat stabilności monacytu i ksenotymu-(Y)**

Z uwagi na poruszane kwestie łączące badania eksperymentalne i badania procesów występujących w przyrodzie, poniżej przedstawię podstawowe kwestie dotyczące rozważań nad stabilnością monacytu i ksenotymu-(Y). Monacyt jest fosforanem lekkich pierwiastków ziem rzadkich [(LREE,Th,U)PO<sub>4</sub>], którego wzrost może zachodzić w szerokim zakresie P-T podczas procesów magmowych, metamorficznych, a także podczas diagenety. Monacyt jest jednym z powszechniej stosowanych minerałów w geochronologii. Oprócz metod izotopowych (U-Pb), z uwagi na znikomą inicjalną zawartość ołowiu (<1 ppm; Parrish 1990) wiek monacytu można określić metodą Th-U-total Pb przy użyciu mikrosondy elektronowej (Suzuki & Adachi 1991; Montel *et al.* 1996; Jercinovic & Williams 2005; Pyle *et al.* 2005; Williams *et al.* 2006). Analiza *in-situ* w mikroobszarze przy użyciu mikrosondy elektronowej i przy rozmiarze wiązki elektronowej skupionej na próbce rzędu kilku mikrometrów pozwala na wyznaczenia wieku w obrębie wewnętrznych domen ziaren monacytu. W kontekście teksturalnym umożliwia to szerokie interpretacje w aspekcie określenia bezwzględnego wieku procesów metamorficznych, magmowych, osadowych, a także deformacji (Williams & Jercinovic 2002; Williams *et al.* 2007), przy założeniu, że struktura minerału pozostała zamknięta na dyfuzję. Jednak działalność fluidów może prowadzić do zmian w składzie chemicznym monacytu w warunkach znacznie niższych niż temperatura zamknięcia wynosząca 800–900°C (Cherniak *et al.* 2004; Gardes *et al.* 2006).

Stabilność monacytu jest zależna od ciśnienia, temperatury, składu chemicznego całej skały oraz charakteru fluidów. Rozważając te kwestie należy także uwzględnić relacje pomiędzy stabilnością monacytu, allanitu a fluorapatytu, które nierzadko są ze sobą ściśle związane. W granitoidach zawartość CaO w całej skale znacząco wpływa na stabilność monacytu i allanitu: przy  $<0.7$  % wag. CaO (w całej skale) występuje monacyt,  $>1.8$  % wag. CaO – allanit, natomiast przy  $0.7$ – $1.8$  % wag. CaO występują monacyt i allanit (Lee & Dodge 1964). Jednym z najczęściej opisywanych przeobrażeń monacytu w granitoidach i metapelitach jest zastępowanie przez wtórny fluorapatyt, allanit, epidot i  $\text{ThSiO}_4$  lub  $\text{ThO}_2$ , często tworzące korony reakcyjne (Broska & Siman 1998; Finger *et al.* 1998). W procesach metamorficznych można wyróżnić naprzemienne pola stabilności monacytu oraz allanitu, z tzw. oknem allanitowym. Podczas progresywnego metamorfizmu pelitów monacyt może być zastępowany przez allanit w warunkach ok.  $400$ – $450^\circ\text{C}$  (Wing *et al.* 2003; Janots *et al.* 2008), a następnie zachodzi odwrotna reakcja zastępowania allanitu przez monacyt przy  $550$ – $650^\circ\text{C}$ , w zależności od składu chemicznego całej skały (głównie zawartości Ca i Na; Janots *et al.* 2008). Modelowanie termodynamiczne dla skał pelitowych wykazało, że wzrost zawartości CaO w całej skale z  $2.17$  do  $4.34$  % wag. wpływa na zmianę warunków P-T zastępowania allanitu przez monacyt z ok.  $400$ – $550^\circ\text{C}$ , do  $480^\circ\text{C}$  przy  $200$  MPa i  $750^\circ\text{C}$  przy  $1000$  MPa, znacznie rozszerzając zakres P-T stabilności allanitu w kierunku wysokich temperatur (Spear 2010). Wpływ zawartości CaO w całej skale na stabilność monacytu-(Ce), allanitu-(Ce) i fluorapatytu został także potwierdzony we wcześniej prowadzonych przez mnie badaniach eksperymentalnych (Budzyń *et al.* 2011), opisanych poniżej w omówieniu pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych. Eksperymenty te wykazały, że skład fluidów i minerałów towarzyszących mają większy wpływ na stabilność monacytu-(Ce), allanitu-(Ce) i fluorapatytu niż warunki P-T. Ponadto przeobrażenia monacytu-(Ce) w środowisku alkalicznym w eksperymentach z  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  doprowadziły do powstania tzw. plamistej zonalności będącej efektem procesu *dissolution-precipitation*, indukowanego przez fluid penetrujący sieć krystaliczną monacytu-(Ce) bez rozpuszczania całego ziarna (por. Putnis 2002). Remobilizacja wybranych pierwiastków w przeobrażonych strefach ziaren monacytu-(Ce) obejmowała m.in. niemal całkowitą utratę Pb, efektem czego było „wyzerowanie” wcześniej zarejestrowanych wieków Th-U-Pb w warunkach  $450^\circ\text{C}$  i  $450$  MPa – tj. znacznie poniżej temperatury zamknięcia (Williams *et al.* 2011). Rezultaty eksperymentów mają istotne implikacje w kontekście interpretacji geochronologii monacytu-(Ce) w skałach naturalnych.

Ksenotym-(Y) jest fosforanem itru zawierającym w swej strukturze ciężkie pierwiastki ziem rzadkich [(Y,HREE)PO<sub>4</sub>]. Ksenotym-(Y) jest minerałem akcesorycznym skał magmowych, metamorficznych oraz osadowych, przy czym jego występowanie jest znacznie rzadsze niż monacytu. Ze względu na zawartość Th i U, ksenotym-(Y) znajduje zastosowanie w geochronologii U-Pb przy użyciu metod izotopowych, w tym spektrometrii masowej z laserową ablacją (LA-ICP-MS) i spektrometrii masowej jonów wtórnych (SIMS), a także "chemiczną" metodą Th-U-total Pb przy użyciu mikrosondy elektronowej (Hetherington *et al.* 2008). Zastosowanie technik analitycznych *in-situ* umożliwia interpretacje uzyskanych dat w kontekście teksturalnym do wyznaczenia bezwzględnego wieku procesów geologicznych zarejestrowanych przez ksenotym. Pomimo wysokiej temperatury zamknięcia Pb

w ksenotymie-(Y) (890-980°C; Cherniak 2006), przeobrażenia pod wpływem działalności fluidów mogą prowadzić do zastępowania przez fluorapatyt wzbogacony w Y+HREE [określony w dalszej części jako (Y,HREE)-fluorapatyt] oraz epidot wzbogacony w Y+HREE [(Y,HREE)-epidot] w granitoidach w znacznie niższych warunkach (Broska *et al.* 2005). Jednak warunki P-T przeobrażeń ksenotymu-(Y) nie są szczegółowo poznane.

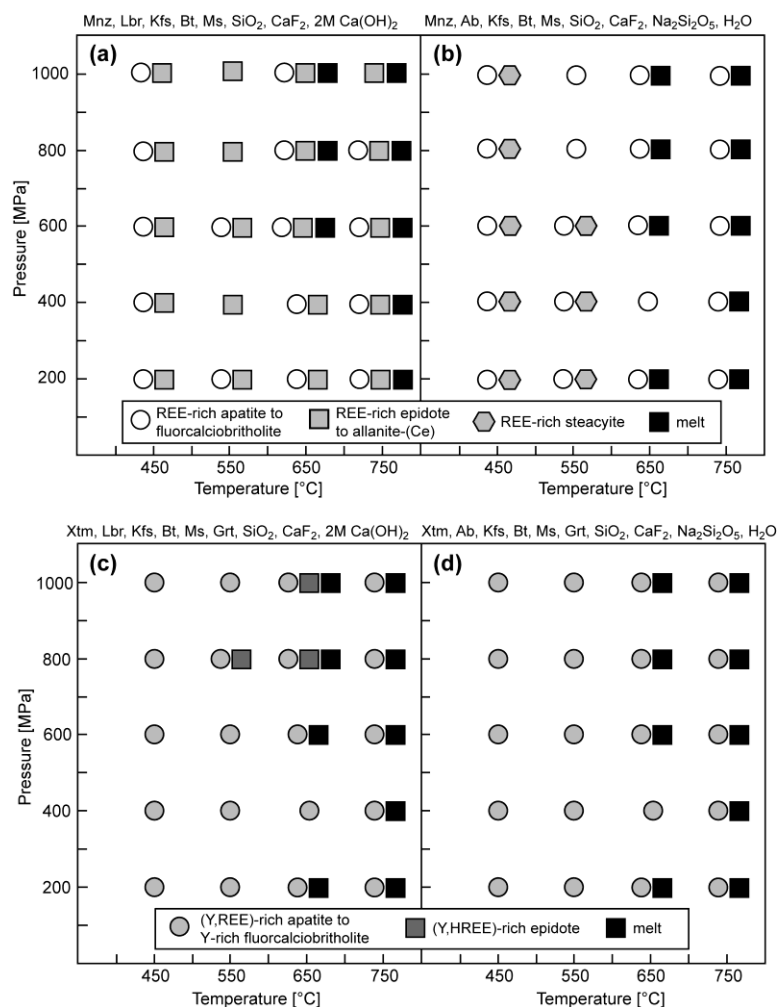
### 2.3.3. Stabilność monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) – badania eksperymentalne ([A1], [A5], [A6])

Przeprowadzone przeze mnie badania eksperymentalne miały na celu określenie stabilności monacytu-(Ce) oraz ksenotymu-(Y), głównie w relacjach monacyt-(Ce) – fluorapatyt – allanit-(Ce) oraz ksenotym-(Y) – (Y,HREE)-fluorapatyt – (Y,HREE)-epidot, w środowisku reprezentującym skład granitów lub pelitów o podwyższonej zawartości Ca lub Ca-Na oraz w szerokim zakresie warunków P-T od 200 do 1000 MPa i 450 do 750°C (artykuł [A1]). Ponadto wykonałem eksperymenty w warunkach 250°C, 200 MPa; 350°C, 200 MPa oraz 350°C, 400 MPa mające na celu poznanie wpływu fluidów alkalicznych na stabilność monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) w warunkach niskotemperaturowych (artykuły [A5] i [A6]). W czterech seriach eksperymentów użyte zostały następujące materiały wyjściowe: (1) monacyt-(Ce), labrador, sanidyn, biotyt, muskowitz, SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, 2M Ca(OH)<sub>2</sub>; (2) monacyt-(Ce), albit, sanidyn, biotyt, muskowitz, SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O; (3) ksenotym-(Y), labrador, sanidyn, biotyt, muskowitz, granat, SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, 2M Ca(OH)<sub>2</sub>; oraz (4) ksenotym-(Y), albit, sanidyn, biotyt, muskowitz, granat, SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>O. Szczegółowe opisy zastosowanych metod eksperymentalnych oraz analitycznych przedstawione zostały w artykułach [A1], [A5] i [A6].

Monacyt-(Ce) uległ przeobrażeniom w eksperymentach z serii (1) i (2) zakresie warunków P-T 200–1000 MPa i 450–750°C (Fig. 1). W eksperymentach z 2M Ca(OH)<sub>2</sub> monacyt-(Ce) został częściowo zastąpiony przez REE-epidot, allanit-(Ce), fluorapatyt wzbogacony w REE oraz fluorcalciobriholit. Wzrost allanitu-(Ce) i REE-epidotu w tym zakresie P-T wskazuje na znaczny wpływ aktywności Ca na relacje stabilności monacyt-(Ce)-allanit-(Ce), natomiast wysoka zawartość Ca w eksperymentach (ok. 10.08 % wag. CaO oraz stosunek CaO/Na<sub>2</sub>O ok. 13.3 w materiałach wyjściowych) wpłynęła na rozszerzenie pola stabilności allanitu-(Ce) w kierunku wysokich temperatur sięgających 750°C w całym zakresie ciśnień 200–1000 MPa. Przeobrażenia w obecności 2M Ca(OH)<sub>2</sub> nie wpłynęły na zmiany w składzie chemicznym pozostałego monacytu-(Ce), w tym na system Th-U-Pb. W eksperymentach niskotemperaturowych (250–350°C) monacyt-(Ce) pozostał stabilny w obecności 2M Ca(OH)<sub>2</sub>. Jedynie w jednym eksperymencie (350°C, 400 MPa) powstały niewielkie ilości REE-fluorapatytu (artykuł [A5]).

Monacyt-(Ce) w eksperymentach z Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O wykazał odmienne przeobrażenia w zależności od warunków P-T. REE-fluorapatyt i fluorcalciobriholit powstały we wszystkich eksperymentach, zarówno w niskotemperaturowych (250–350°C, 200–400 MPa; praca [A5]) jak i w szerokim zakresie 450–750°C i 200–1000 MPa (praca [A1]; Fig. 1b). W warunkach 250–350°C, 200–400 MPa oraz 450°C, 200–1000 MPa i 550°C, 200–600 MPa ziarna monacytu-(Ce) zostały częściowo rozpuszczone, powstały wżery na powierzchni.

Monacyt-(Ce) został częściowo zastąpiony przez steacyit wzbogacony w REE (REE-steacyit). Ponadto przeobrażenia prowadzą do remobilizacji REE, Th, U i Pb w strukturze monacytu-(Ce), co skutkuje znacznym odmłodzeniem wieków Th-U-Pb lub "wyzerowaniem" wieku (Fig. 6 w pracy [A5]). Należy zwrócić uwagę, że większość analiz wskazuje na częściową utratę Pb w przeobrażonych strefach monacytu-(Ce) (Fig. 4 w [A1] i Fig. 6 w [A5]). Nie można wykluczyć interpretacji, że brak całkowitego usunięcia Pb wskutek działalności fluidu może być rezultatem zbyt krótkiego czasu trwania eksperymentów. W przyrodzie, podobne przeobrażenia monacytu-(Ce) pod wpływem działalności fluidów prowadzące do częściowej utraty Pb mogą prowadzić do znacznych zmian w układzie Th-U-Pb, co ma istotne implikacje w interpretacjach geochronologii monacytu-(Ce) i błędne wyznaczenie chronologii rzeczywistych procesów. Jednak całkowite usunięcie Pb z przeobrażonych stref stwarza potencjał wyznaczenia wieku wydarzeń metasomatycznych i hydrotermalnych.



**Fig. 1.** Zestawienie wyników eksperymentów z monacytem (a, b) i ksenotymem-(Y) (c, d). REE-epidot lub allanit-(Ce) powstały w całym zakresie P-T eksperymentów z monacytem-(Ce) w obecności 2M Ca(OH)<sub>2</sub> (a), natomiast (Y,HREE)-epidot jest stabilny jedynie w wąskim zakresie wysokich P-T w eksperymentach z ksenotymem-(Y) w obecności 2M Ca(OH)<sub>2</sub> (c). W eksperymentach z Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O w warunkach 450°C, 200-1000 MPa i 550°C, 200-600 MPa monacyt-(Ce) uległ przeobrażeniom na drodze procesu *dissolution-precipitation* wskutek działania fluidu, prowadzącym do remobilizacji REE, Th, U i Pb w strukturze monacytu-(Ce) (częściowe odmłodzenie lub resetowanie wieków) i wzrostu REE-steacyitu, częściowo zastępującego monacyt-(Ce) (b). (Figura 2 w artykule [A1]).

W pozostałych eksperymentach z  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (zestaw (2) w [A1]), w warunkach 550°C, 800–1000 MPa oraz 650–750°C, 200–1000 MPa, powstały liczne wżery na powierzchni oraz równolegle zorientowana porowatość w monacycie, częściowo wypełniona wtórnym REE-fluorapatytem, fluorcalciobriholitem, a także niewielką ilością cheralitu. W produktach eksperymentów z  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  istotny jest brak allanitu i epidotu, które powinny powstać przy wysokiej zawartości CaO (ok. 5.91 % wag.) w materiałach wyjściowych. Rezultaty eksperymentów, charakteryzujących się stosunkiem ok. 1.0 CaO/Na<sub>2</sub>O w materiałach wyjściowych, wskazują na znaczny wpływ zawartości zarówno Ca jak i Na na stabilność monacytu-(Ce) względem allanitu. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje z metapelitów alpejskich, gdzie odnotowano wpływ CaO/Na<sub>2</sub>O w całej skale na stabilność tych minerałów (Janots *et al.* 2008).

Eksperymenty z ksenotymem-(Y) wykazały, że przeobrażenia fosforanu Y i HREE zachodzą w odmienny sposób niż fosforanu LREE w obecności fluidów alkalicznych. Ksenotym-(Y) w eksperymentach z 2M Ca(OH)<sub>2</sub> nie uległ przeobrażeniom w warunkach niskotemperaturowych (250–350°C i 200–400 MPa) (artykuł [A6]). Natomiast w całym zakresie warunków 450–750°C i 200–1000 MPa (artykuł [A1]) ziarna ksenotymu-(Y) zostały nieznacznie rozpuszczone wraz z częściowym zastępowaniem przez (Y,REE)-fluorapatyt i Y-fluorcalciobriholit. Jedynie w trzech eksperymentach powstał (Y,HREE)-epidot, w warunkach 550°C, 800 MPa; 650°C, 800 MPa; 650°C, 1000 MPa. Eksperymenty wykazały, że zastępowanie ksenotymu-(Y) przez (Y,HREE)-epidotu zachodzi w środowisku o wysokiej zawartości CaO (ok. 9.21 % wag.) i wysokim stosunku CaO/Na<sub>2</sub>O (ok. 13.7). Ponadto stabilność ksenotymu-(Y) i (Y,HREE)-epidotu jest w znacznym stopniu zależna od warunków P-T.

Przeobrażenia ksenotymu-(Y) w obecności fluidu  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  w warunkach 250–350°C i 200–400 MPa (praca [A6]) prowadzą do zastępowania przez (Y,REE)-fluorapatyt oraz nieznaną krzemian ze znaczną zawartością Y+HREE. Podobny proces prowadzący do zastępowania ksenotymu-(Y) przez nieznaną krzemian Y+HREE odnotowano w peralkalicznych granitach z Brazylii (Vilalva & Vlach 2010). Krystalizacja krzemianu Y i HREE wskazuje na preferencyjną substytucję tych pierwiastków w strukturze krzemianów względem fosforanów podczas niskotemperaturowych procesów metasomatycznych przy wysokiej aktywności Na. Natomiast w produktach eksperymentów w warunkach 450–750°C i 200–1000 MPa (praca [A1]) ziarna ksenotymu-(Y) zostały w znacznym stopniu zastąpione przez (Y,REE)-fluorapatyt oraz Y-fluorcalciobriholit. Niektóre ziarna ksenotymu-(Y) zostały zachowane bez przeobrażeń w warunkach 450–550°C. Skład chemiczny ksenotymu-(Y) pozostał niezmienny we wszystkich eksperymentach, nawet w przypadku ziaren w znacznym stopniu częściowo zastępowanych przez (Y,REE)-fluorapatyt oraz Y-fluorcalciobriholit.

Podsumowując, eksperymenty dostarczyły szereg nowych informacji na temat wpływu fluidów i warunków P-T na stabilność monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) w szerokim zakresie warunków metamorfizmu. W pracy eksperymentalnej wykazałem, że wysoka zawartość CaO w całej skale może przesunąć granicę stabilności allanitu i monacytu-(Ce) w kierunku wysokich temperatur (aż do 750°C przy ciśnieniach 200–1000 MPa). Ksenotym-(Y) charakteryzuje się większą odpornością na przeobrażenia względem monacytu-(Ce).



Dystrybucja REE pomiędzy fosforanami a krzemianami zachodzi w warunkach 250–550°C w przypadku monacytu-(Ce), oraz 250–350°C w przypadku ksenotymu-(Y). Ponadto wykazałem eksperymentalnie, że remobilizacja pierwiastków w strukturze monacytu-(Ce) może zachodzić w warunkach znacznie poniżej temperatury zamknięcia (250–550°C). Związana z tym częściowa utrata Pb ma diametralny wpływ na "odmłodzenie" zarejestrowanych wcześniej wieków Th-U-Pb. Artykuł [A5] jest jedną z pionierskich prac dotyczących stabilności monacytu-(Ce) w procesach niskotemperaturowych oraz implikacji geochronologicznych. Monacyt-(Ce) w temperaturach 650–750°C pomimo przeobrażeń prowadzących do częściowego zastępowania przez wtórne fazy zachował pierwotny skład chemiczny w pozostałych fragmentach ziaren. Dla kontrastu, analogiczne eksperymenty z ksenotymem-(Y), wykazały większą stabilność tego minerału i brak przeobrażeń prowadzących do zmian w składzie chemicznym wskutek działalności fluidów.

#### **2.3.4. Stabilność i przeobrażenia monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) w wybranych skałach krystalicznych ( [A2], [A7] )**

Prowadzone przeze mnie prace dotyczące stabilności monacytu-(Ce) i wpływu przeobrażeń na zachowanie wieków Th-U-Pb obejmowały przeobrażenia monacytów-(Ce) w granitoidzie jawornickim oraz towarzyszących skałach metaosadowych strefy tektonicznej Złoty Stok–Skrzynka (artykuł [A2]). W granitoidzie jawornickim wyróżniłem trzy rodzaje procesów o różnym przebiegu reakcji przeobrażeń: (1) rozpad monacytu-(Ce) i zastępowanie przez allanit-(Ce), REE-epidot oraz fluorapatyt; oraz rzadkie przeobrażenia monacytu-(Ce) związane z zastępowaniem przez (2) cheralit, allanit-(Ce) i mieszaninę minerałów ilastych, tlenków Fe oraz prawdopodobnie nieznaną fazę REE; oraz (3) przez skałęń potasowy, cheralit i towarzyszący tytanit. Zróznicowanie przeobrażeń odzwierciedlone różnicami w produktach zastępowania monacytu-(Ce) w obrębie płytki cienkiej wskazały na lokalny charakter przeobrażeń w mikroskali, indukowanych przez pomagmowe fluidy alkaliczne. Uzyskany wiek  $343 \pm 4$  mln lat dla ziaren przeobrażonych oraz nieprzeobrażonych jest porównywalny z wiekiem  $344 \pm 5$  mln lat z monacytów niezmienionych oraz częściowo zastępowanych przez allanit-(Ce) w paragnejisie na kontakcie z granitoidem jawornickim (w obrębie płytki cienkiej). Wyniki datowań, zgodne z wcześniejszymi pracami geochronologicznymi (Białek 2014; Skrzypek *et al.* 2014), wskazują, że przeobrażenia monacytu-(Ce) pod wpływem fluidów alkalicznych prowadzących do częściowego zastępowania przez wtórne fazy mineralne nie miały wpływu na wewnętrzne strefy w obrębie ziaren ani na zachowanie zarejestrowanych wieków. Rezultaty wskazują na potencjał zastosowania tej metody datowania dla skał objętych oddziaływaniem fluidów.

Kolejna praca dotyczyła pegmatytu ze Skoddefjellet (Svalbard), w którym udokumentowane zostały produkty wcześniej nieodnotowanych przeobrażeń ksenotymu-(Y) prowadzących do zastępowania przez korony reakcyjne zawierające fluorapatyt i hingganit-(Y) (artykuł [A7]). Obecność hingganitu-(Y) jest związana z dostarczeniem Be podczas rozpadu ksenotymu-(Y) poprzez udział berylu. Podobnie do przykładów odnotowanych w przyrodzie (Broska *et al.* 2005) i w badaniach eksperymentalnych (artykuł [A1]) dotyczących rozpadu ksenotymu-(Y) i zastępowania przez Y-fluorapatyt i (Y,HREE)-epidot, proces przeobrażeń w pegmatycie zachodził pod wpływem alkalicznego fluidu z wysoką

aktywnością Ca i F. Z uwagi na niewielką ilość minerałów zawierających Ca w pegmatycie, najprawdopodobniej głównym źródłem były bogatsze w Ca sąsiadujące metasedymenty. Ponadto występujące w pegmatycie allanit-(Ce) i REE-epidot zastępowane przez bastnäsynt-(Ce) i synchisynt-(Ce) wskazały na wysoką aktywność Ca i CO<sub>2</sub> we fluidzie podczas przeobrażeń. Ponieważ ksenotym-(Y) występuje w przyrodzie względnie rzadko, procesy kontrolujące jego stabilność i prowadzące do przeobrażeń są słabo poznane. Rozpoznane przeobrażenia ksenotymu-(Y) opisane w artykule [A7] rozszerzyły wiedzę na temat przeobrażeń ksenotymu-(Y) w środowisku alkalicznym oraz wpływu czynników kontrolujących te procesy.

### **2.3.5. Zastosowanie geochronologii Th-U-total Pb w rekonstrukcji ewolucji wybranych elementów metamorfiku Łądko-Śnieżnika ([A3], [A4])**

W prowadzonych przeze mnie badaniach geochronologicznych procesów metamorficznych w metamorfiku Łądko-Śnieżnika istotną rolę odegrało wcześniej zdobyte doświadczenie z badań eksperymentalnych nad stabilnością monacytu-(Ce). Szczególnie w przypadku zarejestrowanych w ziarnach monacytu-(Ce) odziedziczonych wieków wulkanicznych i młodszych wieloetapowych procesów tektonometamorficznych niezwykle istotne było rozpoznanie wpływu potencjalnych przeobrażeń prowadzących do remobilizacji Th, U i Pb w strukturze monacytu-(Ce). Do badań przedstawionych w pracy [A3] wybrane zostało ważne litologicznie wydzielenie jasnych kwarcytów występujących pomiędzy dwiema, tradycyjnie wyróżnianymi formacjami metawulkaniczno-osadowymi metamorfiku Łądko-Śnieżnika, tj. formacji Stronia i Młynowca. Zastosowana przeze mnie metoda datowania monacytu-(Ce) przy użyciu mikrosondy elektronowej została w znacznym stopniu rozwinięta w ubiegłej dekadzie stwarzając doskonałe narzędzie do weryfikacji, uzupełnienia i rozwinięcia danych dotychczas uzyskanych przy użyciu innych metod. Datowanie metodą *in-situ* w ziarnach o określonej pozycji strukturalnej (bezpośrednio w płytce cienkiej z próbką skały) posłużyło do opracowania istotnej części w rekonstrukcjach P-T-t-d (ciśnienie-temperatura-czas-deformacje) ewolucji tektonometamorficznej. Ziarna monacytu-(Ce) datowane w kwarcytach wskazały wiek wczesno-paleozoiczny ok. 494 mln lat, który dotychczas nie był odnotowany przy użyciu geochronologii monacytu-(Ce) w tej jednostce. Dzięki szczegółowej analizie składu chemicznego ziaren w powiązaniu z mineralogiczną zmiennością poszczególnych próbek skał, zinterpretowano te części ziaren monacytu-(Ce) jako zachowane relikty etapu przed-waryscyjskiego. Wiek ten jest najprawdopodobniej związany z depozycją protolitu jasnych kwarcytów, jako części metawulkaniczno-osadowej grupy Młynowca-Stronia. Młodsze, wieki późno-paleozoiczne wykazały zapis dwóch wydarzeń ok. 364 mln lat i 335 mln lat odpowiadały wydarzeniom tektonometamorficznym odnotowanym w sąsiadującej formacji Młynowca: regionalnemu metamorfizmowi ok. 361 mln lat oraz deformacjom i procesom metasomatycznym ok. 330 mln lat (Jastrzębski *et al.* 2014). Uzyskane dane poświadczają długotrwały przebieg orogenezy waryscyjskiej w tej części Sudetów.

Ponadto przeprowadziłem badania granulitów (nielicznych skał reprezentujących wraz z eklogitami zapis najwyższego stopnia metamorfizmu w metamorfiku Łądko-Śnieżnika), które wielokrotnie były celem wcześniejszych prac geochronologicznych wskazujących

odmienne wieki epizodu HP-HT (wysokich ciśnień – wysokich temperatur) metamorfizmu (od ok. 337 do ok. 382 mln lat; Štípská *et al.* 2004; Lange *et al.* 2005; Anczkiewicz *et al.* 2007; Kusiak *et al.* 2008; Bröcker *et al.* 2010). Po raz pierwszy zastosowane datowanie monacytów *in-situ* bezpośrednio w płycie cienkiej próbki granulitu umożliwiło szersze interpretacje w kontekście strukturalnym. Uzyskany wiek monacytu-(Ce)  $349 \pm 2.5$  mln lat jest związany z późnym stadium wydarzenia HP-HT oraz studzeniem poniżej  $900^\circ\text{C}$  podczas początkowej ekshumacji granulitów.

Przeprowadzone przeze mnie prace geochronologiczne dostarczyły kluczowych danych w rekonstrukcjach regionalnych metamorfizmu Łądko-Śnieżnika, istotnego elementu Masywu Czeskiego, a w szerszej skali – ewolucji północnej Gondwany we wczesnym paleozoiku oraz przebiegu kolizji fragmentów Gondwany z kontynentem Eurameryki w późnym paleozoiku. Potwierdziły one wulkanizm na przełomie kambry i ordowiku w basenie sedymentacyjnym grupy Młynowca-Stronia. Opracowanie geochronologiczne wskazało także na długotrwałą (od ok. 370 do ok. 330 mln lat) ewolucję środkowo-europejskiej gałęzi orogenu waryscyjskiego. Dzięki zastosowaniu badań geochronologii monacytu-(Ce) dla skał średniego i wysokiego stopnia metamorfizmu w metamorfiku Łądko-Śnieżnika, powiązано główny etap waryscyjskiej kolizji kontynentalnej z przełomem dewonu i karbonu, zaś retrogresja i wyniesienie skał – w tym ekshumacja ciał granulitowych – miała miejsce w wizenie.

### 2.3.6. Podsumowanie

Przedstawiony zestaw prac stanowi spójne połączenie badań eksperymentalnych nad stabilnością monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) z zastosowaniem uzyskanych danych w interpretacjach procesów w przyrodzie. Jako najważniejsze osiągnięcia prowadzonych przeze mnie badań naukowych przedstawionych w wyżej wymienionym cyklu artykułów uważam:

- Szczególny aspekt poruszany w pracach eksperymentalnych dotyczący wpływu fluidów na redystrybucję Th, U i Pb w strukturze monacytu-(Ce) podczas procesów niskotemperaturowych dostarczył cennych informacji na temat zmian w systemie Th-U-Pb wskutek częściowej lub całkowitej utraty Pb, znajdujących szerokie zastosowanie w interpretacjach geochronologii monacytu-(Ce).
- Eksperymentalne wyznaczenie stabilności monacytu-(Ce), ksenotymu-(Y), allanitu-(Ce) i fluorapatytu w obecności alkalicznych fluidów w szerokim zakresie warunków P-T w środowiskach o wysokiej zawartości Ca i Ca-Na. Wyniki badań eksperymentalnych znajdują szerokie zastosowanie od rozważań nad przebiegiem niskotemperaturowych procesów metamorficznych i pomagmowych do badań procesów metamorfizmu wysokich ciśnień i temperatur.
- Określenie przebiegu procesów prowadzących do rzadkich przeobrażeń monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) na przykładzie wybranych skał krystalicznych z Sudetów i Svalbardu, ze szczególnym uwzględnieniem roli fluidów kontrolujących przebieg przeobrażeń. Prace te stanowią cenny wkład w rozszerzenie wiedzy na temat stabilności monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) oraz redystrybucji REE.

- Dane eksperymentalne pozwoliły na pełniejsze zrozumienie i bardziej wnikliwe interpretacje geochronologii procesów metamorficznych podczas realizacji projektów związanych z zastosowaniem metody geochronologii monacytu-(Ce) w rekonstrukcji ewolucji skał metamorficznych wybranych jednostek w Sudetach. Opracowane przeze mnie dane geochronologiczne stanowią kluczowy element w rozważaniach nad ewolucją P-T-t-d metamorfiku Łądko-Śnieżnika. Przy użyciu datowania monacytu-(Ce) metodą *in-situ* zweryfikowałem wcześniejszą geochronologię metamorfiku Łądko-Śnieżnika, wykazałem długotrwały przebieg procesów metamorficznych z wyraźnymi dwoma wydarzeniami wieku 370–360 i 340–330 mln lat, a także określiłem wiek metamorfizmu HP-HT zarejestrowanego w granulitach ze Starego Gierałtowa związanego z procesami inicjalnej ekshumacji na ok. 349 mln lat. Ponadto, wyznaczyłem nieznaną dotąd z geochronologii monacytu-(Ce) wczesno-paleozoiczny wiek protolitu kwarcytów oraz określiłem wiek wydarzeń metamorficznych i metasomatycznych korelowanych z odpowiadającym zapisem wydarzeń w pozostałych elementach grupy Młynowca-Stronia.

### Literatura

- Anczkiewicz R., Szczepański J., Mazur S., Storey C., Crowley Q., Villa I.M., Thirlwall M.F., Jeffries T.E. (2007) Lu-Hf geochronology and trace element distribution in garnet: Implications for uplift and exhumation of ultra-high pressure granulites in the Sudetes, SW Poland. *Lithos* 95, 363–380.
- Białek D. (2014) SHRIMP U-Pb zircon geochronology of the Jawornik granitoids (West Sudetes, Poland). *Geologia Sudetica* 42, 4.
- Broska I., Siman P. (1998) The breakdown of monazite in the West-Carpathian Veporic orthogneisses and Tatric granites. *Geologica Carpathica* 49, 161–167.
- Broska I., Williams C.T., Janák M., Nagy G. (2005) Alteration and breakdown of xenotime-(Y) and monazite-(Ce) in granitic rocks of the Western Carpathians, Slovakia. *Lithos* 82, 71–83.
- Bröcker M., Klemd R., Kooijman E., Berndt J., Larionov A. (2010) Zircon geochronology and trace element characteristics of eclogites and granulites from the Orlica-Śnieżnik complex, Bohemian Massif. *Geological Magazine* 147, 339–362.
- Budzyń B., Harlov D.E., Williams M.L., Jercinovic M.J. (2011) Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *American Mineralogist* 96, 1547–1567.
- Cherniak D.J. (2006) Pb and rare earth elements diffusion in xenotime. *Lithos* 88, 1–14.
- Cherniak D.J., Watson E.B., Grove M., Harrison T.M. (2004) Pb diffusion in monazite: a combined RBS/SIMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 829–840.
- Finger F., Broska I., Roberts M.P., Schermaier A. (1998) Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *American Mineralogist* 83, 248–258.
- Gardes E., Jaoul O., Montel J., Seydoux-Guillaume A.M., Wirth R. (2006) Pb diffusion in monazite: an experimental study of  $Pb^{2+} + Th^{4+} \leftrightarrow 2Nd^{3+}$  interdiffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2325–2336.
- Hetherington C.J., Jercinovic M.J., Williams M.L., Mahan K. (2008) Understanding geologic processes with xenotime: Composition, chronology, and a protocol for electron microprobe microanalysis. *Chemical Geology* 254, 133–147.

- Janots E., Engi M., Berger A., Allaz J., Schwarz J.-O., Spandler C. (2008) Prograde metamorphic sequence of REE minerals in pelitic rocks of the Central Alps: implications for allanite-monazite-xenotime phase relations from 250 to 610°C. *Journal of Metamorphic Geology* 26, 509–526.
- Jastrzębski M., Stawikowski W., Budzyń B., Orłowski R. (2014) Migmatization and large-scale folding in the Orlica-Snieżnik Dome, NE Bohemian Massif: Pressure-Temperature-time-deformation constraints on Variscan terrane assembly. *Tectonophysics* 630, 54–74.
- Jercinovic M.J., Williams M.L. (2005) Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and Beam Irradiation Effects. *American Mineralogist* 90, 526–246.
- Kusiak M. A., Suzuki K., Dunkley D. J., Lekki J., Bakun-Czubarow N., Paszkowski M., Budzyń B. (2008) EPMA and PIXE dating of monazite in granulites from Stary Gierałtów, NE Bohemian Massif, Poland. *Gondwana Research* 14, 675–685
- Lange et al. 2005.
- Lee D.E., Dodge F.C.W. (1964) Accessory minerals in some granitic rocks in California and Nevada as a function of calcium content. *American Mineralogist* 49, 1660–1669.
- Montel J.M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C., Provost A. (1996) Electron microprobe dating of monazite. *Chemical Geology* 131, 37–53.
- Parrish R.R. (1990) U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Canadian Journal of Earth Sciences* 27, 1431–1450.
- Pyle J.M., Spear F.S., Wark D.A., Daniel Ch.D., Storm L.C. (2005) Contributions to precision and accuracy of monazite microprobe ages. *American Mineralogist* 90, 547–577.
- Putnis A. (2002) Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine* 66, 689–708.
- Skrzypek E., Lehmann J., Szczepański J., Anczkiewicz R., Štípská P., Schulmann K., Kröner A., Białek D. (2014) Time-scale of deformation and intertectonic phases revealed by P–T–D–t relationships in the orogenic middle crust of the Orlica-Snieznik Dome, Polish/Czech Central Sudetes. *Journal of Metamorphic Geology* 32, 981–1003.
- Spear F.S. (2010) Monazite–allanite phase relations in metapelites. *Chemical Geology* 279, 55–62.
- Suzuki K., Adachi M. (1991) Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon, and xenotime. *Geochemical Journal* 25, 357–376.
- Štípská P., Schulmann K., Kröner A. (2004) Vertical extrusion and middle crustal spreading of omphacite granulite: a model of syn-convergent exhumation (Bohemian Massif, Czech Republic). *Journal of Metamorphic Geology* 22, 179–198.
- Vilalva F.C.J., Vlach S.R.F. (2010) Major- and trace-element composition of REE-rich turkestanite from peralkaline granites of the Morro Redondo Complex, Graciosa Province, south Brasil. *Mineralogical Magazine* 74, 645–658.
- Williams M.L., Jercinovic M.J. (2002) Microprobe monazite geochronology: putting absolute time into microstructural analyses. *Journal of Structural Geology* 24, 1013–1028.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Goncalves P., Mahan K.H. (2006) Format and philosophy for collecting, compiling, and reporting microprobe monazite ages. *Chemical Geology* 225, 1–15.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Hetherington C.J. (2007) Microprobe monazite geochronology: understanding geologic processes by integrating composition and chronology. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 35, 137–175.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Harlov D.E., Budzyń B., Hetherington C.J. (2011) Resetting monazite ages during fluid-related alteration. *Chemical Geology* 283, 218–225.

Wing B.A., Ferry J.M., Harrison T.M. (2003) Prograde destruction and formation of monazite and allanite during contact and regional metamorphism of pelites: petrology and geochronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 145, 228–250.

### 3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

#### 3.1. Osiągnięcia naukowo-badawcze przed doktoratem

W trakcie **studiów magisterskich** (1999–2004) na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH obszar zainteresowań naukowo-badawczych koncentrował się głównie na petrologii i geotermobarometrii skał metamorficznych z Gór Sowich. W sezonach letnich 2002 i 2003 zrealizowane zostały prace terenowe w ramach szerszego projektu przy współpracy z moim promotorem pracy magisterskiej dr inż. Maciejem Maneckim oraz z dr David'em Schneider'em (Ohio University, Athens, Ohio, USA) i jego studentami. Badania przy użyciu mikrosondy elektronicznej przeprowadziłem w laboratorium przy Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Wyniki badań pozwoliły na wyznaczenie warunków ciśnień i temperatur na etapie inicjalnej ekshumacji skał Gór Sowich i towarzyszącego metamorfizmu facji amfibolitowej, co zostało przedstawione w pracy magisterskiej zatytułowanej „Rekonstrukcja warunków metamorfizmu skał Gór Sowich przy zastosowaniu geotermobarometrii”, a także w artykule Budzyń *et al.* (2004) opublikowanym w *Mineralogia Polonica*. Praca magisterska została wyróżniona przez Radę Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH oraz uzyskała pierwsze miejsce w konkursie Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego na najlepszą pracę magisterską z dziedziny nauk mineralogicznych w roku 2004.

Podczas **studiów doktoranckich** (2004–2009) na Wydziale Biologii i Nauk o Ziemi UJ brałem udział w realizacji projektów z zakresu tematyki mineralogii, petrologii i geochemii. Główny tok prac był związany z realizacją rozprawy doktorskiej „Monazite reactions and total U-Th-Pb geochronology in provenance studies of clastic material in sedimentary rocks: An example from the Western Outer Carpathians flysch”. Projekt obejmował badania klastów gnejsów i granulitu (tzw. "egzotyków") z warstw istebniańskich (jednostka śląska, zachodnie Karpaty zewnętrzne), których pochodzenie jest związane z domniemanym grzbieciem śląskim, jednym ze źródeł zasilających baseny karpackie materiałem klastycznym. Wcześniejsze prace geochronologiczne klastów skał krystalicznych pochodzących z tego źródła wykazały niemal ciągle spektrum wieków od 140 do 2740 mln lat dla monacytu-(Ce), cyrkonu i mik (Michalik *et al.* 2004; Poprawa *et al.* 2004, 2005). Głównym celem mojej pracy było bardziej precyzyjne wyznaczenie wieku zarejestrowanych w monacytach wydarzeń magmowych lub metamorficznych w skałach pochodzących z grzbiecia śląskiego przy użyciu rozwiniętej metodyki w ówczesnym okresie. W tym celu zastosowano datowanie monacytu-(Ce) metodą Th-U-total Pb przy użyciu mikrosondy elektronicznej Cameca Ultrachron o wysokiej rozdzielczości przestrzennej w Department of Geosciences, University of Massachusetts – Amherst (USA). Wyniki datowań skorelowane z obserwacjami mikroteksturalnymi pozwoliły wyróżnić cztery populacje wiekowe monacytu-(Ce), w których najstarsza wskazała wiek ok. 592 mln lat protolitu magmowego. Nie stwierdzono jednoznacznych dowodów na powiązanie wieków 372–368 mln lat ze wzrostem monacytu-(Ce) z gnejsów i granulitu podczas epizodu

magmowego lub metamorfizmu. Młodsze populacje wskazały na wiek metamorfizmu facji amfibolitowej 336–333 mln lat oraz na wiek ok. 315 mln lat prawdopodobnie odzwierciedlający epizod metamorfizmu w warunkach facji granulitowej. Rezultaty geochronologii zostały przedstawione w rozprawie doktorskiej (Budzyń 2009) oraz w artykule Budzyń *et al.* (2008) opublikowanym w *Chemical Geology*.

W klastach gnejsów stwierdzone zostały produkty procesów prowadzących do przeobrażeń monacytu-(Ce), co pozwoliło na rozwinięcie zagadnień związanych z problematyką stabilności monacytu-(Ce) podczas procesów metamorficznych. Jednym z przykładów jest odnotowana obecność wtórnego monacytu-(Ce) i kalcytu w kłaście gnejsu z Bukowca (rejon jeziora Rożnowskiego), które są interpretowane jako produkty przeobrażeń monacytu-(Ce) lub fluorapatytu podczas niskotemperaturowego metamorfizmu, z obszaru źródłowego materiału klastycznego – grzbietu śląskiego (Budzyń *et al.* 2005b). Powszechniej występujące mikrotekstury prezentujące częściowy lub całkowity rozpad monacytu-(Ce) w klastach gnejsów z Gródka nad Dunajcem pozwoliły na dokładniejsze udokumentowanie rzadkich procesów (Budzyń *et al.* 2006, 2007; Budzyń, 2009). Na podstawie mikrotekstur wyznaczone zostały reakcje prowadzące do rozpadu pierwotnego monacytu-(Ce) i zastępowania go przez korony reakcyjne złożone z wtórnego monacytu-(Ce), fluorapatytu, ThO<sub>2</sub> oraz minerałów ilastych lub przez częściej występujące w przyrodzie korony złożone z allanitu-(Ce), fluorapatytu i ThO<sub>2</sub>. Obecność różnych produktów rozpadu monacytu-(Ce) w skali płytki cienkiej wskazała lokalny wpływ sąsiadujących minerałów oraz fluidu na rozpad monacytu-(Ce). Należy podkreślić, że w nieznacznym stopniu przeobrażone ziarno monacytu-(Ce) zachowało wieki Th-U-total Pb związane z epizodem magmowym ok. 590 mln lat (Budzyń *et al.* 2008) zgodnego z wiekami cyrkonów pochodzących z tego samego źródła (Michalik *et al.* 2006), a więc częściowe zastępowanie przez wtórne fazy nie miało wpływu na zachowanie pierwotnego składu chemicznego i zmiany w systemie Th-U-Pb.

Przeobrażenia monacytu-(Ce) prowadzące do zastępowania przez wtórny monacyt-(Ce) są niezwykle rzadkie, w związku z czym warunki kontrolujące ten proces były niejasne. W tym celu przeprowadziłem badania eksperymentalne, które miały określić charakter fluidu powodującego ten typ przeobrażeń w warunkach 450–500°C i 450–610 MPa, odpowiadającym szacowanym warunkom P-T przeobrażeń w gnejsach podczas metamorfizmu retrogresywnego. Materiały wyjściowe eksperymentów zawierały monacyt-(Ce) + albit ± skaleń potasowy + muskowit ± biotyt + SiO<sub>2</sub> + CaF<sub>2</sub> oraz szereg fluidów: H<sub>2</sub>O, KCl + H<sub>2</sub>O, NaCl + H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O, 1M HCl, 2M NaOH, 2M KOH, 1M Ca(OH)<sub>2</sub>, 2M Ca(OH)<sub>2</sub> oraz CaCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Czas trwania eksperymentów wynosił 16 dni. Należy podkreślić, że zaproponowane i przeprowadzone przeze mnie eksperymenty były pierwszymi dotyczącymi stabilności monacytu w obecności krzemianów oraz fluidu, tworzących mikro-replikę skały, w przeciwieństwie do wcześniejszych nielicznych prac eksperymentalnych rozważających stabilność monacytu w prostym układzie głównie z fluidem. Monacyt-(Ce) uległ przeobrażeniom w różnym stopniu we wszystkich eksperymentach, potwierdzając założoną zależność rodzaju przeobrażeń od składu chemicznego fluidu. Jednocześnie eksperymenty wykazały, że stabilność monacytu-(Ce) jest bardziej zależna od rodzaju fluidu niż warunków P-T. Uzyskane wyniki dostarczyły oczekiwanych danych do interpretacji procesów przeobrażeń monacytu-(Ce) w klastach

gnejsów z Gródka. W produktach eksperymentu z 2M NaOH w warunkach 450°C i 450 MPa stwierdzona została obecność wtórnego monacytu-(Ce). Potwierdzono wcześniej założone warunki przeobrażeń zastępowania monacytu-(Ce) przez wtórny monacyt-(Ce), fluorapatyt i ThO<sub>2</sub>, a także określono rodzaj fluidu alkalicznego indukującego proces. Ponadto w eksperymentach charakteryzujących się nadmiarem Ca, w których użyto fluidów H<sub>2</sub>O (z uwagi na obecność CaF<sub>2</sub>), CaCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, 1M Ca(OH)<sub>2</sub>, 2M Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, przeobrażenia monacytu-(Ce) obejmowały zastępowanie przez fluorapatyt, britholit, allanit-(Ce) i/lub REE-epidot. Ponieważ analizy chemiczne w mikroobszarze były wykonane metodą EDS przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, pełna interpretacja z uwzględnieniem zawartości pierwiastków śladowych w monacycie oraz minerałach z grupy apatyty i epidoty nie była możliwa na tym etapie. Niemniej jednak eksperymenty potwierdziły wpływ zawartości Ca w całej skale na relacje stabilności pomiędzy monacytem-(Ce) a allanitem-(Ce) w wąskim zakresie warunków P-T. Rozprawa doktorska (Budzyń 2009) prezentująca powyższe wyniki została wyróżniona przez Radę Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi UJ oraz została nagrodzona Nagrodą Prezesa Rady Ministrów.

Oprócz wyżej wymienionej pracy eksperymentalnej brałem także udział w finalizacji projektu dotyczącego eksperymentów nad stabilnością monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) w obecności szeregu fluidów. Mój udział był związany z końcowym etapem polegającym na scharakteryzowaniu przy zastosowaniu skaningowego mikroskopu elektronowego przeobrażeń na powierzchni monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) z eksperymentów przeprowadzonych wcześniej przez dr Calluma J. Hetheringtona i dr Daniela E. Harlova. Eksperymenty wykazały wpływ szeregu fluidów na przeobrażenia monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y), w tym procesu *dissolution-precipitation* prowadzącego do zmian w składzie chemicznym monacytu-(Ce) i wzbogacenia w Th w przeobrażonych strefach ziaren w obecności fluidów alkalicznych. Rezultaty przedstawione zostały w artykule Hetherington *et al.* (2010) opublikowanym w *Mineralogy and Petrology* po uzyskaniu stopnia doktora.

Wśród prac dotyczących stabilności monacytu-(Ce) warto wymienić pracę nad przeobrażeniami monacytu-(Ce) w metapelitach z SW części ziemi Wedel Jarlsberga (Svalbard). W łupkach łuszczkowych facji amfibolitowej rozpoznano przeobrażenia monacytu-(Ce) prowadzące do zastępowania przez korony zawierające fluorapatyt, allanit-(Ce) i REE-epidot. Udokumentowano ponadto rzadki przypadek zrostu monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y), wspólnie zastępowanego przez allanit-(Ce). Procesy przeobrażeń były indukowane przez fluid wzbogacony w Ca i miały miejsce w trakcie niskotemperaturowego metamorfizmu podczas orogenezy kaledońskiej. Warto nadmienić, że przeobrażenia monacytu-(Ce) i ksenotymu-(Y) w metapelitach są udokumentowane w niewielu pracach i występują zdecydowanie rzadziej niż w granitoidach czy ortognejsach. Rezultaty opublikowano w artykule Majka & Budzyń (2006) w *Mineralogia Polonica*.

Kolejną pracą zespołową był projekt dotyczący charakterystyki minerałów akcesorycznych będących nośnikami pierwiastków ziem rzadkich w złożu magnetytu z rejonu Bacúch na Słowacji. Wyróżniono dwie populacje monacytu-(Ce). Do pierwszej należały monacyt-(Ce) I wzbogacony w Th, związany z magnetytem, oraz rzadko występujący w przyrodzie monacyt-(Nd) I, zawierający do 26.1 wt.% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Drugą populację stanowił



monacyt-(Ce) II o wyjątkowo wysokiej zawartości S (do 11.3 wt.% SO<sub>3</sub>) i Sr (do 8.7 wt.% SrO), występujący w formie wtórnych żył z hingganitem oraz występujący w formie ziaren narastających na monacycie-(Ce) I. Minerale REE są miejscami w znacznym stopniu wzbogacone w Nd o czym świadczy obecność wspomnianego monacytu-(Nd) oraz hingganitu-(Nd) zawierającego do 18.7 wt.% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wedle mojego stanu wiedzy, rejon Bacúch jest aktualnie jedynym odnotowanym miejscem występowania hingganitu-(Nd). Mineralizacja magnetytowa wraz z populacją monacytu-(Ce) I najprawdopodobniej są związane z metamorfizmem regionalnym, natomiast monacyt II i hingganit powstały podczas młodszego hydrotermalnego epizodu metamorficznego. Rezultaty pracy zostały zaprezentowane w artykule Pršek *et al.* (2010) opublikowanym w *Canadian Mineralogist* po uzyskaniu stopnia doktora.

Podczas prac nad materiałem klastycznym, tzw. "egzotykami" z fliszu karpackiego brałem udział w pracy zespołowej dotyczącej zastosowania geochronologii cyrkonu w badaniach proveniencji (Michalik *et al.* 2006). Datowanie U-Pb (metoda LA-ICP-MS) cyrkonów z klastów gnejsów z Gródka nad Dunajcem dostarczyło istotnych danych dotyczących materiału klastycznego z grzbietu śląskiego – obszaru źródłowego zasilającego baseny Karpat zewnętrznych. Wyniki datowań wskazały na co najmniej kilka epizodów magmowych –prekambryjskich (ok. 1250–2747 mln lat) oraz kadomskiego (ok. 572 mln lat) (Michalik *et al.* 2006). Datowanie cyrkonów z materiału klastycznego wskazały na obecność w grzbiecie śląskim kadomskich i prekambryjskich granitoidów, zdeformowanych lub zmetamorfizowanych w trakcie młodszego epizodu waryscyjskiego (Michalik *et al.* 2006), na co wskazuje datowanie monacytów w Budzyń *et al.* (2008).

Kolejne projekty zespołowe, w których uczestniczyłem, dotyczyły zastosowań geochronologii w rekonstrukcjach procesów magmowych i metamorficznych w masywach Sudetów. Pierwszy projekt dotyczył datowania procesów magmowych zarejestrowanych w cyrkonach z granitów karkonoskich (Kusiak *et al.* 2009). Datowanie U-Pb cyrkonów mikrosondą jonową SHRIMP wskazało wiek intruzji granitoidowej 314±8 mln lat, zgodny z wcześniejszymi badaniami innych autorów (Kröner *et al.* 1994; Marheine *et al.* 2002; Machowiak & Armstrong 2007). Część ziaren cyrkonów wykazała wewnętrzne przeobrażenia pod wpływem działalności fluidów, umożliwiając na określenie wieku zarejestrowanych procesów pomagmowych na 304±2 mln lat (Kusiak *et al.* 2009). Przeobrażenia cyrkonów pod wpływem działalności fluidów są rzadkie, w porównaniu np. do monacytu-(Ce), w związku z czym wyniki i interpretacje przedstawione w Kusiak *et al.* (2009) dostarczyły cennych informacji na temat stabilności cyrkonu. Drugi z projektów był związany z geochronologią procesów metamorficznych zarejestrowanych w granulitach ze Starego Gierałtowa (Masyw Śnieżnika, Sudety). Datowanie monacytu-(Ce) przy zastosowaniu mikrosondy elektronowej oraz mikrosondy protonowej wskazało wiek 347±13 mln lat, który został zinterpretowany wówczas na podstawie porównania z innymi pracami geochronologicznymi, jako związany z etapem metamorfizmu retrogresywnego w facji amfibolitowej. Rezultaty przedstawiono w Kusiak *et al.* (2008) w *Gondwana Research*.

Podczas studiów doktoranckich brałem ponadto udział w mniejszych projektach dotyczących m.in. późnojurajskiego – wczesnokredowego wulkanizmu w ukraińskiej części Karpat (Krobicki *et al.* 2005), zmian fazowych w trakcie obróbki termicznej serpentynitów

z Nasławic (Budzyń *et al.* 2005a), badań mineralogicznych skorupki jaj bociana białego i czarnego (Budzyń & Profus 2005), mineralogii tlenków żelaza ze strefy wietrzenia serpentynitów masywu Szklar (Rzepa *et al.* 2006), badań eksperymentalnych nad stabilnością skapolitów (Harlov & Budzyń 2008) oraz zastosowania komputerowej analizy obrazu dla określenia stopnia rozpadu monacytu-(Ce) (Dwornik & Budzyń 2008).

### Literatura

- Budzyń B., Manecki M., Schneider D.A. (2004) Constraints on P-T conditions of high-grade metamorphism in the Góry Sowie Mts., West Sudetes. *Mineralogia Polonica* 35 (2), 39–52.
- Budzyń B., Profus P. (2005) The structure and composition of the white and black storks' eggshells – preliminary results. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne* 25, 39–42.
- Budzyń B., Rzepa G., Bazarnik J. (2005a) Wstępne wyniki badań zmian fazowych w trakcie obróbki termicznej serpentynitów z Nasławic (masyw Gogołów-Jordanów, Sudety). *Przegląd Geologiczny* 53, 9, 788.
- Budzyń B., Michalik M., Malata T., Poprawa P. (2005b) Primary and secondary monazite in calcitized gneiss clast from Bukowiec (the Silesian Unit, Western Outer Carpathians). *Mineralogia Polonica* 36 (2), 161–165.
- Budzyń B., Konečný P., Michalik M. (2006) Breakdown of primary monazite and formation of secondary monazite in gneiss clasts from Gródek at the Jezioro Rożnowskie Lake (Poland). *Mineralogia Polonica – Special Papers* 28, 33–35
- Budzyń B., Hetherington C.J., Williams M.L., Jercinovic M.J., Michalik M. (2007) Monazite stability as a function of the silicate mineral assemblage in the presence of fluid. *Geophysical Research Abstracts* 9, EGU2007-A-00100, 1–2.
- Budzyń B., Hetherington C.J., Williams M.L., Jercinovic M.J., Dumond G., Michalik M. (2008) Application of electron probe microanalysis Th-U-total Pb geochronology to provenance studies of sedimentary rocks: An example from the Carpathian Flysch. *Chemical Geology* 254, 148–163.
- Budzyń B. (2009) Monazite reactions and total U-Th-Pb geochronology in provenance studies of clastic material of sedimentary rocks: An example of the Western Outer Carpathians flysch. Nieopublikowana praca doktorska, Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 229 str.
- Dwornik M., Budzyń B. (2008) Zastosowanie komputerowej analizy obrazu w celu określenia stopnia rozpadu monacytu. *Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych*. Str. 73–78.
- Harlov D.E., Budzyń B. (2008) The stability of CO<sub>3</sub>-scapolite (mizzonite) relative to plagioclase + CaCO<sub>3</sub> + CaSO<sub>4</sub> in the presence of a concentrated NaCl brine from 600 – 900 °C and 500 – 1500 MPa. *12th International Conference on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry (EMPG-XII)*. Innsbruck, Austria. 8-10 September 2008. Str. 34.
- Hetherington C.J., Harlov D.E., Budzyń B. (2010) Experimental metasomatism of monazite and xenotime: mineral stability, REE mobility and fluid composition. *Mineralogy and Petrology* 99, 165–184.
- Krobicki M., Budzyń B., Golonka J., Kruglov S., Malata E., Michalik M., Oszczytko N., Skiba M., Słaby E., Słomka T., Zych B. (2005) Petrography and mineralogy of the Late Jurassic – Early Cretaceous volcanic rocks in the Ukrainian part of the Carpathians. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne* 25, 323–328.
- Kröner A., Hegner E., Hammer J., Haase G., Bielicki K.H., Krauss M., Eidam J., (1994) Geochronology and Nd-Sr systematics of Lusatian granitoids – Significance for the evolution of the Variscan orogen in East-Central Europe. *Geologische Rundschau* 83, 357–376.

- Kusiak M. A., Suzuki K., Dunkley D. J., Lekki J., Bakun-Czubarow N., Paszkowski M., Budzyń B. (2008) EPMA and PIXE dating of monazite in granulites from Stary Gieraltów, NE Bohemian Massif, Poland. *Gondwana Research* 14, 675–685.
- Kusiak M.A., Dunkley D.J., Słaby E., Martin H., Budzyń B. (2009) Sensitive high-resolution ion microprobe analysis of zircon reequilibrated by late magmatic fluids in a hybridized pluton. *Geology* 37 (12), 1063–1066.
- Machowiak K., Armstrong R. (2007) SHRIMP U-Pb zircon age from the Karkonosze granite: *Mineralogia Polonica – Special Papers* 31, 193–196.
- Majka J., Budzyń B. (2006) Monazite breakdown in metapelites from Wedel Jarlsberg Land, Svalbard – preliminary results. *Mineralogia Polonica* 37 (1), 61–69.
- Marheine D., Kachlík V., Maluski H., Patocka F., Zelazniewicz A. (2002) The  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages from the West Sudetes (NE Bohemian Massif): Constraints on the Variscan tectonothermal development, In: Winchester J.A. *et al.* (eds.) Palaeozoic amalgamation of Central Europe. *Geological Society of London Special Publication* 201, 133–155.
- Michalik M., Broska I., Jacher-Śliwczynska K., Konečný P., Holický I. (2004) Dating of gneissic clast from Gródek on the Jezioro Rożnowskie lake (Silesian Unit). *VIII Ogólnopolska Sesja Naukowa "Datowanie Mineralów i Skal"*, Kraków 18–19 November 2004, 101–106.
- Michalik M., Budzyń B., Gehrels G. (2006) Cadomian granitoid clasts derived from the Silesian Ridge (results of the study of gneiss pebbles from Gródek at the Jezioro Rożnowskie Lake). *Mineralogia Polonica – Special Papers* 29, 168–171.
- Poprawa P., Malata T., Pécskay Z., Banaś M., Skulich J., Paszkowski M., Kusiak M.A. (2004) Geochronology of crystalline basement of the Western Outer Carpathians' sediment source areas. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne* 24, 329–332.
- Poprawa P., Kusiak M.A., Malata T., Paszkowski M., Pécskay Z., Skulich J. (2005) Th-U-Pb chemical dating of monazite and K/Ar dating of mica combined: preliminary study of „exotic” crystalline clasts from the Western Outer Carpathian flysch (Poland). *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne* 25, 345–351.
- Pršek J., Ondrejka M., Bačík P., Budzyń B., Uher P. (2010) Metamorphic-hydrothermal REE mineralization in the Bacúch magnetite deposit, Western Carpathians, Slovakia: Sr,S-rich monazite-(Ce) and Nd-dominant hingganite. *Canadian Mineralogist* 48, 81–94.
- Rzepa G., Budzyń B., Bajda T. (2006) Iron oxides in the weathering zone of serpentinites from the Szklary massif (Lower Silesia) – preliminary mineralogical description. *Mineralogia Polonica – Special Papers* 28, 190–192.

### 3.2. Osiągnięcia naukowo-badawcze po doktoracie

Po uzyskaniu stopnia doktora prowadzone przeze mnie prace były początkowo skoncentrowane głównie na zakończeniu badań nad przeobrażeniami monacytu-(Ce) w klastach gnejsów z Karpat zewnętrznych oraz finalizacją badań eksperymentalnych nad stabilnością monacytu-(Ce), allanitu-(Ce) i fluorapatytu w warunkach 450–500°C i 450–610 MPa. W pierwszym przypadku prace dotyczyły głównie przygotowania manuskryptu artykułu opublikowanego w *Mineralogical Magazine* (Budzyń *et al.* 2010). Natomiast produkty wcześniej przeprowadzonych eksperymentów wymagały przeprowadzenia dodatkowych badań analitycznych. Wykonanie analiz w laboratorium mikrosondy elektronowej w University of Massachusetts przy współpracy z prof. Michael'em L. Williams'em i prof. Michael'em J. Jercinovic'em pozwoliło na skompletowanie danych niezbędnych do

pełnej interpretacji wpływu fluidów na stabilność monacytu-(Ce). Eksperymenty wykazały, że reakcje prowadzące do przeobrażeń monacytu-(Ce) są zależne od lokalnego chemizmu związanego z minerałami sąsiadującymi w mikroskali. Przeobrażenia monacytu-(Ce) były warunkowane głównie wysoką aktywnością F, Ca wraz z wysokim pH fluidu, prowadząc do zastępowania przez wtórny fluorapatyt, britholit, allanit-(Ce) i REE-epidot w warunkach 450–610 MPa i 450–500°C. Rezultaty przedstawione zostały w artykule Budzyń *et al.* (2011a) opublikowanym w *American Mineralogist*. Ponadto w warunkach 450°C i 450 MPa, a więc znacznie poniżej tzw. „temperatury zamknięcia”, Th, U i Pb mogą być uwalniane ze struktury monacytu-(Ce) w wyniku procesu *dissolution-reprecipitation* w obecności alkalicznego fluidu prowadząc do resetowania wcześniej zarejestrowanych wieków, co przedstawiono w pracy Williams *et al.* (2011) w *Chemical Geology*. W pracy tej wykazano możliwość zastosowania datowania monacytu-(Ce) do wyznaczenia wieku procesów związanych z działalnością fluidów.

Po zakończeniu doktoratu kończyłem także jeszcze jeden projekt dotyczący zastosowania geochronologii U-Pb cyrkonów w proveniencji materiału klastycznego pochodzącego z domniemanego grzbietu śląskiego. Datowanie cyrkonów przy użyciu mikrosondy jonowej SHRIMP w Tokio, w którym brałem czynny udział, zostało wykonane w styczniu 2008 roku. Natomiast pozostałe prace analityczne wymagane do przygotowania manuskryptu zostały wykonane w późniejszym terminie. Datowanie cyrkonów wykazało zbliżone wieki 604±6 mln lat w kłaście kwarcowego syenitu, 599±6 mln lat w kłaście granitu oraz 610±6 mln lat w kłaście gnejsu. Praca dostarczyła istotnych precyzyjnych danych geochronologicznych na temat obszarów źródłowych materiału klastycznego Karpat zewnętrznych. Wieki cyrkonów są związane z neoproterozoicznym magmatyzmem, który miał miejsce na aktywnej krawędzi Gondwany. Rezultaty zostały przedstawione w artykule Budzyń *et al.* (2011c) opublikowanym w *Annales Societatis Geologorum Poloniae*.

Prace związane z problematyką stabilności fosforanów REE podczas procesów pomagmowych były rozszerzone o uczestnictwo w dwóch projektach zespołowych. W nefelinowym syenicie z Masywu Mariupola (SE Ukraina) rozpoznane zostały przeobrażenia metasomatyczne REE-fluorapatytu i fluorbritholitu-(Ce). Przeobrażenia prowadzące do remobilizacji REE w strukturze fluorapatytu oraz fluorbritholitu-(Ce) wraz z częściowym zastępowaniem przez wtórny monacyt-(Ce) były indukowane przez fluid z wysoką aktywnością F w środowisku alkalicznym. Jest to jedna z nielicznych prac dotyczących stabilności i przeobrażeń REE-fluorapatytu i fluorbritholitu-(Ce) podczas procesów pomagmowych w środowisku silnie alkalicznym, znacząco rozszerzając naszą wiedzę w tej tematyce. Rezultaty prac przedstawione zostały w pracy Dumańska-Słowik *et al.* (2012) opublikowanej w *Acta Geologica Polonica*. Drugi wspomniany projekt obejmował prace nad przeobrażeniami monacytu-(Ce) i cyrkonu w granitach Stolpen oraz związanych z nimi ryolitach i aplitach (SE Niemcy). Ziarna monacytu-(Ce) wykazywały tekstury związane głównie z różnym stopniem rozpuszczania, aż do silnie rozwiniętej porowatości i tekstur "gąbkowych". Przeobrażone ziarna monacytu-(Ce) w rhyolitach charakteryzowały się wysoką zawartością Si (1.22–5.38 wt.% SiO<sub>2</sub>), Ca (5.50–6.59 wt.% CaO) oraz rzadko spotykanym wysokim wzbogaceniem w Pb (0.95–2.02 wt.% PbO) przy względnie niskiej zawartości Th i U (1.31–2.93 wt.% ThO<sub>2</sub> i 0.08–0.23 wt.% UO<sub>2</sub>). W granitach przeobrażenia

cyrkonów wskutek działalności fluidów pomagmowych prowadziły do rozwinięcia nieregularnej zonalności, wzbogacenia w Y, U, Th i Pb, w tym wzrostu wrostków ksenotymu-(Y) oraz huttonitu lub thorytu, jak również częściowego rozpuszczania i porowatości w obrębie zmienionych stref. Nieco odmienne przeobrażenia indukowane przez inne rodzaje fluidów stwierdzono w aplicie, w którym przeobrażone strefy cyrkonu zawierają wrostki hingganitu-(Y) i aeschynitu-(Y), oraz w rhyolicie, w którym przeobrażenia doprowadziły do wzrostu ksenotymu-(Y) i cheralitu w przeobrażonych strefach cyrkonów. Przeprowadzone badania stanowią doskonały przykład różnic w procesach przeobrażeń indukowanych przez fluidy o różnym składzie chemicznym, w zależności od składu mineralnego mikrośrodowiska kontrolującego stabilność monacytu-(Ce) i cyrkonu podczas procesów pomagmowych w obrębie jednego masywu. Rezultaty zostały przedstawione w pracy Lisowiec *et al.* (2013) w *Chemie der Erde*. Odpowiednie rozpoznanie procesów pomagmowych wpływających na stabilność monacytu-(Ce) umożliwiło selekcję ziaren nieprzeobrażonych do analiz geochronologicznych. Przeprowadzone w próbce monzogranitu datowanie monacytów *in-situ* metodą Th-U-total Pb wskazało wiek  $299 \pm 1.7$  mln lat, reprezentujący wiek plutonu granitowego Stolpen. Jest to pierwsza praca dokumentująca wiek tego plutonu, wskazująca iż jest to najmłodsza intruzja granitów waryscyjskich w kompleksie granodiorytów łżyckich, co przedstawiono w pracy Lisowiec *et al.* (2014) w *Acta Geologica Polonica*.

Moje doświadczenie w pracach geochronologicznych zostało rozszerzone o prace w Laboratorium Geochemii Izotopów w ING PAN, w zespole dr hab. Roberta Anczkiewicza. Uczestniczyłem w projekcie, zarówno w pracach terenowych jak i laboratoryjnych, dotyczącym rekonstrukcji procesów metamorficznych w odwróconej sekwencji metamorfizmu typu Barrov w zachodniej części regionu Sikkim w Himalajach (NE Indie). Wykonane przeze mnie datowania granatów metodą Lu-Hf wskazały wieki  $21.0 \pm 0.8$  mln lat w gnejsie zawierającym sillimanit i kyanit oraz  $18.3 \pm 0.3$  mln lat i  $18.8 \pm 0.4$  mln lat w amfibolitach reprezentują najprawdopodobniej pik metamorfizmu wysokiego stopnia, któremu towarzyszyła migmatyzacja. Natomiast młodsze wieki  $11.2 \pm 2.1$  mln lat i  $9.0 \pm 1.4$  mln lat zostały uzyskane metodą Sm-Nd w dwóch gnejsach zawierających sillimanit. Rezultaty geochronologii wykazały, że strefa Głównego Nasunięcia Centralnego w rejonie Sikkimu była aktywna w czasie między ok. 21 a ok. 9 mln lat. Rezultaty tej pracy prezentowałem na konferencji *VIII Meeting of the Mineralogical Society of Poland and XVIII Meeting of the Petrology Group of the Mineralogical Society of Poland* (Budzyń *et al.* 2011b).

W ostatnich latach głównym tematem prowadzonych przeze mnie prac, obok prac eksperymentalnych, była rekonstrukcja ewolucji wybranych elementów metamorfiku Łądka-Śnieżnika. W latach 2012–2015 uczestniczyłem w realizacji projektu finansowanego przez NCN przy współpracy z dr Mirosławem Jastrzębskim i dr Wojciechem Stawikowskim, czego efektem były artykuły [A2], [A3] i [A4] wymienione podrozdziałach 2.3.4 i 2.3.5 osiągnięcia naukowego. Rezultatem tego projektu była również praca dotycząca rekonstrukcji ewolucji tektonometamorficznej metasedymentów, lokalnie zmigmatyzowanych, z Formacji Młynowca. Wykonana przeze mnie geochronologia monacytów metodą Th-U-total Pb dostarczyła kluczowych danych wiekowych do rekonstrukcji ścieżki P-T-t-d (ciśnienie –

temperatura – czas – deformacje). Pograżenie skał osadowych i metamorfizm regionalny na głębokościach odpowiadającym 10–11 kbar nastąpił 361±5 mln lat temu. Młodsze wieki ok. 330 mln lat wskazały na epizod metamorfizmu, któremu towarzyszyły metasomatyczne zmiany. Wieki 330–340 mln lat uzyskane z monacytów w obrębie leukosomu zmigmatyzowanych metasedymentów wskazują na czas migmatyzacji w czasie późniejszej ewolucji metamorficznej Formacji Młynowca. Rezultaty tych prac zostały przedstawione w artykule Jastrzębski *et al.* (2014) opublikowanym w *Tectonophysics*. Aktualnie prace związane z tematyką ewolucji wybranych jednostek sudeckich są kontynuowane w ramach kolejnego projektu grantowego NCN przyznanego na lata 2015–2018 przy współpracy z dr hab. Mirosławem Jastrzębskim i prof. Andrzejem Żelaźniewiczem. Ostatnie przeprowadzone przeze mnie badania pozwoliły na wstępną weryfikację geochronologii wydarzeń metamorficznych zarejestrowanych przez monacyt-(Ce) w granulitach i sąsiadujących gnejsach z północnej części Gór Sowich. Datowanie monacytu-(Ce) metodą Th-U-total Pb wskazało wiek metamorfizmu facji granulitowej ok. 390–400 mln lat, podobny wiek ok. 390 mln lat metamorfizmu HT/MT-MP w gnejsach oraz wiek ok. 386 mln lat związany z retrogresywnym metamorfizmem facji amfibolitowej. Wstępne wyniki zostały przedstawione w Jastrzębski *et al.* (2016).

#### Literatura

- Budzyń B., Hetherington C.J., Williams M.L., Jercinovic M.J., Michalik M. (2010) Fluid-mineral interactions and constraints on monazite alteration during metamorphism. *Mineralogical Magazine* 74 (4), 659–681.
- Budzyń B., Harlov D.E., Williams M.L., Jercinovic M.J. (2011a) Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *American Mineralogist* 96, 1547–1567.
- Budzyń B., Anczkiewicz R., Chakraborty S., Dasgupta S., Kołtonik K., Mukhopadhyay D.K. (2011b) Lu-Hf and Sm-Nd timing constraints on metamorphism in the inverted Barrovian sequence, Sikkim Himalayas, India. *Mineralogia – Special Papers* 38, 78–79.
- Budzyń B., Dunkley D.J., Kusiak M.A., Poprawa P., Malata T., Skiba M., Paszkowski M. (2011c) SHRIMP U-Pb zircon chronology of the Polish Western Outer Carpathians source areas. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 81, 161–171.
- Dumańska-Słowik M., Budzyń B., Heflik W., Sikorska M. (2012) Stability relationships of REE-bearing phosphates in an alkali-rich system (nepheline syenite from the Mariupol Massif, SE Ukraine). *Acta Geologica Polonica* 62, 2, 247–265.
- Jastrzębski M., Stawikowski W., Budzyń B., Orłowski R. (2014) Migmatization and large-scale folding in the Orlica-Śnieżnik Dome, NE Bohemian Massif: Pressure-Temperature-time-deformation constraints on Variscan terrane assembly. *Tectonophysics* 630, 54–74.
- Jastrzębski M., Budzyń B., Żelaźniewicz A., Kozub-Budzyń G.A. (2016) The monazite geochronology of tectonometamorphic events in the Góry Sowie Massif, Sudetes. *Mineralogia – Special Papers* 45, 64–66.
- Lisowiec K., Budzyń B., Słaby E., Renno A.D., Götze J. (2013) Fluid-induced magmatic and post-magmatic zircon and monazite patterns in granitoid pluton and related rhyolitic bodies. *Chemie der Erde – Geochemistry* 73, 163–179.

- Lisowiec K., Budzyń B., Słaby E., Schulz B., Renno A.D. (2014) Th-U-total Pb timing constraints on the emplacement of the granitoid pluton of Stolpen, Germany. *Acta Geologica Polonica* 64, 457–472.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Harlov D.E., Budzyń B., Hetherington C.J. (2011) Resetting monazite ages during fluid-related alteration. *Chemical Geology* 283, 218–225.

B. Budzyń 5