

## Cyrkony nie są wieczne Badania izotopowe O-U-Pb cyrkonów ze skał alkalicznych

Ewa Krzemińska<sup>1</sup>, Paweł Poprawa<sup>2</sup>



E. Krzemińska



P. Poprawa

**Zircons are not forever. O-U-Pb isotopic studies of the zircons from alkaline rocks.** *Prz. Geol.*, 72: 730–734; doi: 10.7306/2024.56

*A b s t r a c t.* Despite the common belief that zircons are nearly indestructible i.e. zircons last forever, regardless of the geological evolution experienced by their host rocks, there is one hostile environment in which decomposition of this incredibly resistant mineral may occur. An alteration of the natural zircon by coupled dissolution–reprecipitation or by ion-exchange with an aqueous fluid are common for alkaline rocks. In those zircons, the abundance of non-formula elements increase and textural changes are frequently observed. These symptoms are accompanied by the disturbance of primarily isotopic signatures. The extent of these processes can be well inferred from the oxygen ( $\delta^{18}O$ ) isotopic composition of zircon. A large contrast of the  $\delta^{18}O$  between values of the normal mantle/magmatic zircons ( $>5.3 \pm 0.6\%$ ) and the results obtained

from the porous zircons from the Elk syenite massif have been detected by SHRIMP IIe/MC analyses using a  $\sim 20 \mu m$  Cs<sup>+</sup> beam. Most of the grains had reduced  $\delta^{18}O$ , up to prominently negative  $\delta^{18}O$  values of  $-7.46 \pm 0.27\%$ . These  $^{18}O$ -depleted signatures resulted from high-temperature alkaline fluids – zircon interaction after fooid syenite emplacement. Then this would imply that porous textures, as illustrated in Fig. 1, could be induced by alkaline fluids and thus these grains could be used to date solely the post-emplacement, i.e. hydrothermal, stage of evolution.

**Keywords:** fluid-induced alteration, zircon non-formula elements, U-Pb zircon geochronology,  $\delta^{18}O$  in zircon, alkaline intrusions

Obserwując postęp w wiedzy na temat chronologii wydarzeń historii ewolucji Ziemi, trudno pominąć niezwykle rolę cyrkonu ( $ZrSiO_4$ ) w badaniach wieku procesów geologicznych. Jako minerał akcesoryczny, występujący w niemal wszystkich typach skał, od dziesięcioleci stanowi podstawę geochronologii izotopowej U-Pb. Dzięki zdolności do koncentracji uranu i radiogenicznego ołowiu oraz wysokiej temperaturze (do 900°C) zamknięcia systemu izotopowego (Dodson, 1973; Lee i in., 1997; Chermiak, Watson, 2003), cyrkon jest wytrzymałym geochromometrem, który może pozostać zamkniętym izotopowo przez dłuższe okresy intensywnego metamorfizmu czy częściowego stopnienia skały macierzystej. W przypadku skał magmowych wiek U-Pb uzyskany na cyrkonach jest uważany za możliwie najbliższy przybliżony wiek umiejscowienia intruzji (np. Schoene, Bowring, 2006). Wyjątkowo odporna natura cyrkonu i zapis etapów jego wzrostu (Lee i in., 1997; Scherer i in., 2007), w postaci różnowiekowych stref widocznych w obrazie katodoluminescencyjnym ziaren, pozwalają na dokumentację czasu krystalizacji, nawet jeśli skała macierzysta uległa metamorfizmowi facji granulitowej (Bhowmik i in., 2014; Kirkland i in., 2018). Wydaje się niekiedy, że cyrkony naprawdę trwają wiecznie! Ich natura jest porównywana do niezwykle cennej kapsuły czasu z minionych epok (Qian i in., 2024). Są one w stanie przetrwać niesprzyjające zjawiska mechanicznej denudacji, ciśnieniowego i termicznego metamorfizmu, bez obawy o wewnętrzne izotopowe zresetowanie w kolejnych procesach geologicznych.

Siłą przetrwania cyrkonu najlepiej ilustrują relikty detrytycznych ziaren z regionu Jack Hills w Australii

Zachodniej, które krystalizowały 4,4–4,0 mld lat temu (Compston, Pidgeon, 1986; Wilde i in., 2001), kiedy planeta miała zaledwie 160 mln lat, lecz temperatury były już wystarczająco niskie, aby utworzyła się młoda skorupa. Erozja najstarszych skał Ziemi, zbliżonych do andezytów ze stref subdukcji (Turner i in., 2020), stopniowo zmieniała je w konglomerat, zmetamorfizowany w warunkach facji amfibolitowej ok. 2653  $\pm$  5 mln lat temu. Mimo tej złożonej ewolucji skały macierzystej do dziś w odsłonięciach tego rejonu są znajdowane bardzo liczne detrytyczne fragmenty cyrkonów, które niezmienną izotopowo przetrwały ponad 4 mld lat.

Są jednak przypadki, kiedy zastosowanie cyrkonu do izotopowego określenia wieku magmowej krystalizacji pozostaje wyzwaniem technicznym i interpretacyjnym. Problem dotyczy skuteczności datowania głównie skał bogatych w pierwiastki alkaliczne, takie jak Na, K i Li, oraz paradoksalnie w pierwiastek cyrkon, a także w inne pierwiastki o wysokim natężeniu pola (HFSE) jak: Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, U i Th, w tym pierwiastki ziem rzadkich (REE). W skałach silnie alkalicznych, zaklasyfikowanych jako agpaitowe (Marks, Markl, 2017; Borst i in., 2018), zamiast cyrkonu pojawiają się złożone krzemiany alkaliczne, bogate w pierwiastek Zr, takie jak: eudialit ( $Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{72}(OH)_4Cl$ ), katapleit ( $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$ ), elpidyt ( $Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$ ), wadeit ( $K_2ZrSi_3O_9$ ) i dalyit ( $K_2ZrSi_6O_{15}$ ). To one skutecznie wiążą Zr w skale (Andersen i in., 2010; Marks i in., 2011), blokując wzrost cennego geochromometru ( $ZrSiO_4$ ).

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; [ekrz@pgi.gov.pl](mailto:ekrz@pgi.gov.pl); ORCID ID: 0000-0002-6832-8104.

<sup>2</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; [pawel.poprawa@agh.edu.pl](mailto:pawel.poprawa@agh.edu.pl); ORCID ID: 0000-0002-9026-2252.

## EFEKTY BADAŃ CYRKONÓW ZE SKAŁ ALKALICZNYCH

Przykładem skał, dla których określenie wieku krystalizacji było zadaniem niełatwym, okazały się być sjenity nefelinowe z alkalicznych z rozległego masywu Ełku oraz intruzji Tajna, w północno-wschodniej Polsce. Są one obiektem bieżących badań izotopowych i geochemicznych. Zrozumienie genezy i ewolucji mazurskich intruzji alkalicznych, podobnie jak innych, stowarzyszonych z nimi intruzji, skał wylewnych i piroklastycznych lubelsko-bałtyckiej prowincji magmowej, wymaga m.in. precyzyjnych danych geochronologicznych (por. np. Demaiffe i in., 2013; Krzemińska, Krzemiński, 2017; Wiszniewska i in., 2020; Poprawa i in., 2024). Pozwalają one nie tylko uporządkować sekwencję procesów magmowych, ale też weryfikować ich związki z innymi prowincjami magmowymi bądź też z procesami tektonicznymi w orogenie waryscyjskim. Wprawdzie specyficzna natura niektórych cyrkonów z tych intruzji z jednej strony utrudnia osiągnięcie celu, jakim jest wiek magmowej krystalizacji, jednak z drugiej – nieoczekiwanie pozwala odtworzyć szersze spektrum procesów towarzyszącym aktywności magmowej niż ma to miejsce zazwyczaj.

Wytypowane do badań peralkaliczne sjenity foidowe z Ełku i Tajna o wysokim stopniu dyferencjacji  $D.I > 90$  nie zostały zaklasyfikowane jako skały agpaitowe (Marks, Markl, 2017; Borst i in., 2018), chociaż są wzbogacone w pierwiastek Zr ( $Zr > 400$  ppm), co powinno gwarantować obfitość minerału cyrkonu. Obserwowany jest jednak niedobór albo nawet brak tej fazy mineralnej w niektórych próbkach i/lub powszechnie słaby stan zachowania znalezionych kryształów, co utrudnia proces separacji i datowania. Cyrkony ze sjenitów foidowych znanych z otworów wiertniczych Ełk IG 1, Ełk IG 2, Ełk IG 3, Klusy IG 1 i Prostki IG 1 charakteryzują się porowatą (ryc. 1A–D), gąbczastą teksturą, z widocznymi niekiedy strefami zniszczenia radiogenicznego (metamiktyzacja). Ziarna ze skał alkalicznych mają ponadto skład chemiczny odbiegający od stechiometrycznej formuły cyrkonu ( $ZrSiO_4$ : 67,2% wag.  $ZrO_2$  i 32,8% wag.  $SiO_2$ ), z zawartością głównych tlenków nieco niższą od tych standardowych, za to z większym udziałem domieszek tzw. pierwiastków spoza formuły (*non-formula elements*), szczególnie ciężkich REE, np. iterbu (0,1–0,3%  $Yb_2O_3$ ) oraz itru (0,2–0,5%  $Y_2O_3$ ) i toru (1,0–2,5%  $ThO_2$ ), co dokumentują analizy chemiczne cyrkonów z sjenitów foidowych Tajna, Ełku, i Klus (północno-zachodnia część intruzji Ełk) wykonane na mikrosondzie elektronowej (EPMA WDS Cameca SX100). Stosunkowo wysoki poziom domieszek itru i sumy REE oraz hafnu (0,4–2,0%  $HfO_2$ ) jest jednak zgodny z ogólnie znanym trendem dla skał alkalicznych (Hoskin, Ireland, 2000; Belousova i in., 2002; Hoskin, Schaltegger, 2003).

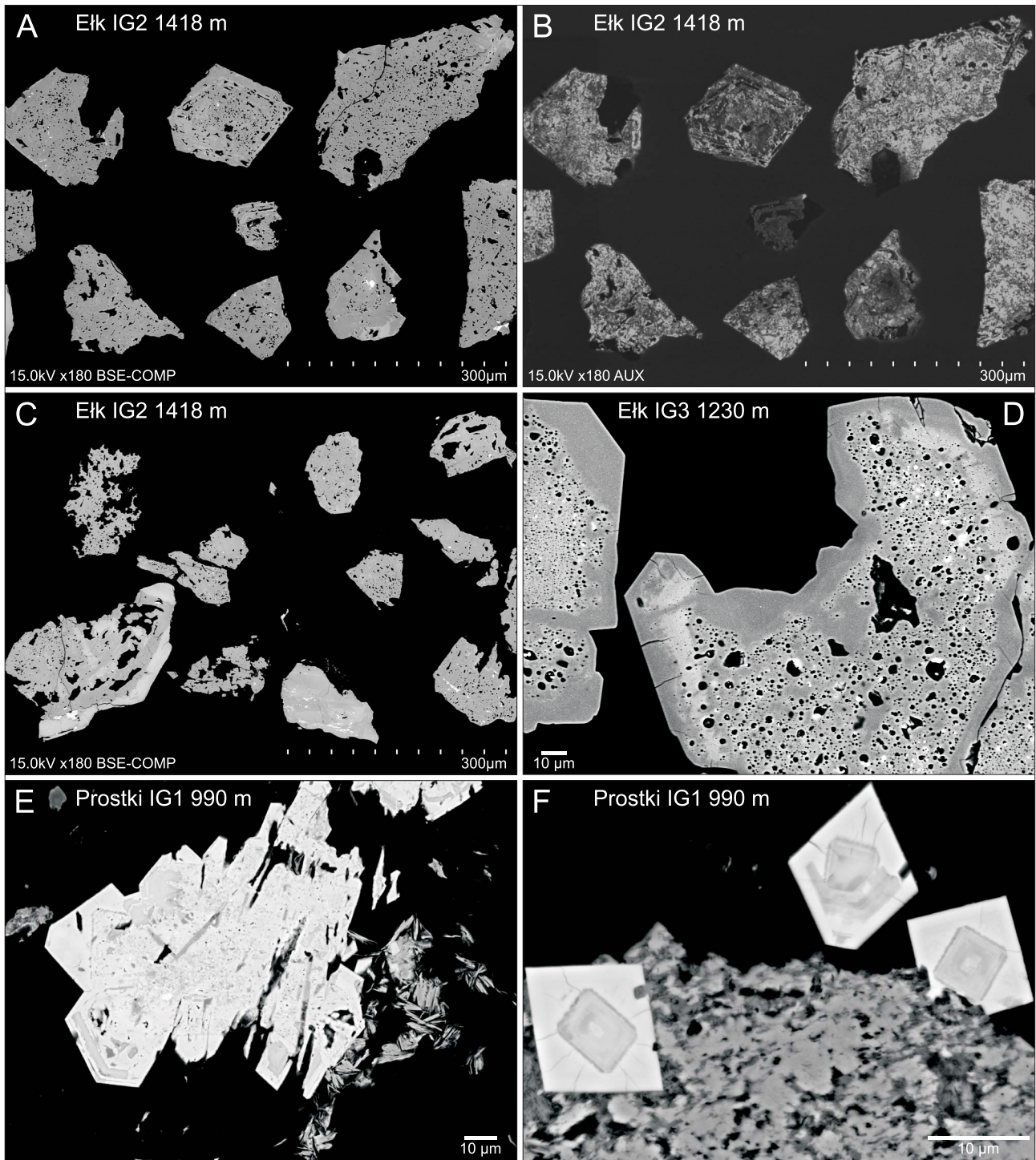
Jednym z celów przeprowadzonych dodatkowych badań cyrkonów było stworzenie podstaw dla udoskonalonej interpretacji datowania i wskazanie przyczyn powstawania specyficznych tekstur (ryc. 1) cyrkonów w magmowych skałach alkalicznych. Kluczem do rozwiązania tego problemu stało się wykorzystanie analizy stosunków izotopowych tlenu ( $\delta^{18}O$ ) w próbkach cyrkonów, na której wykonano wcześniej analizy wieku także na mikrosondzie jonowej SHRIMP IIe/MC w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym (PIG-PIB).

Najczęściej celem pomiarów  $\delta^{18}O$  w cyrkonach bywa identyfikacja charakteru stopu, z jakiego powstał ten minerał. Wykorzystuje się do tego prawidłowość, wedle której cyrkony generowane w stanie równowagi wysokotemperaturowej z pierwotnym stopem ze zbiornika płaszczowego mają stały i charakterystyczny skład izotopowy zbliżony do wartości  $\delta^{18}O = 5,3 \pm 0,6\%$  (Valley, 2003). Jeśli procesy krystalizacji odbywają się w układzie zamkniętym, wartości  $\delta^{18}O$  mogą wzrastać zaledwie o  $\sim 1\%$ . Dowiedziono, że wartości  $\delta^{18}O$  wyższe niż  $\sim 6,3\%$  w magmowych cyrkonach wymagają udziału składnika skały suprakrystalnej w stopie, w oparciu o frakcjonowanie równowagowe  $\delta^{18}O$  pomiędzy stopem a cyrkonem (Cavosie i in., 2005). Cyrkony krystalizujące ze stopu kontaminowanego materiałem skorupowym wykazują wyższą średnią wartość  $\delta^{18}O$  i zakres zmienności  $> 7\%$  VSMOW (wartości znormalizowane do wzorca Vienna Standard Mean Ocean Water).

Pierwsze badania składu izotopowego tlenu w cyrkonach z intruzji z alkalicznych północno-wschodniej Polski, zrealizowane ostatnio na mikrosondzie jonowej SHRIMP IIe/MC, pokazały (ryc. 2) wartości  $\delta^{18}O$  różniące się od składu pierwotnego stopu płaszczowego, szczególnie w przypadku próbek pochodzących ze sjenitów foidowych Ełku, Klus i Tajna.

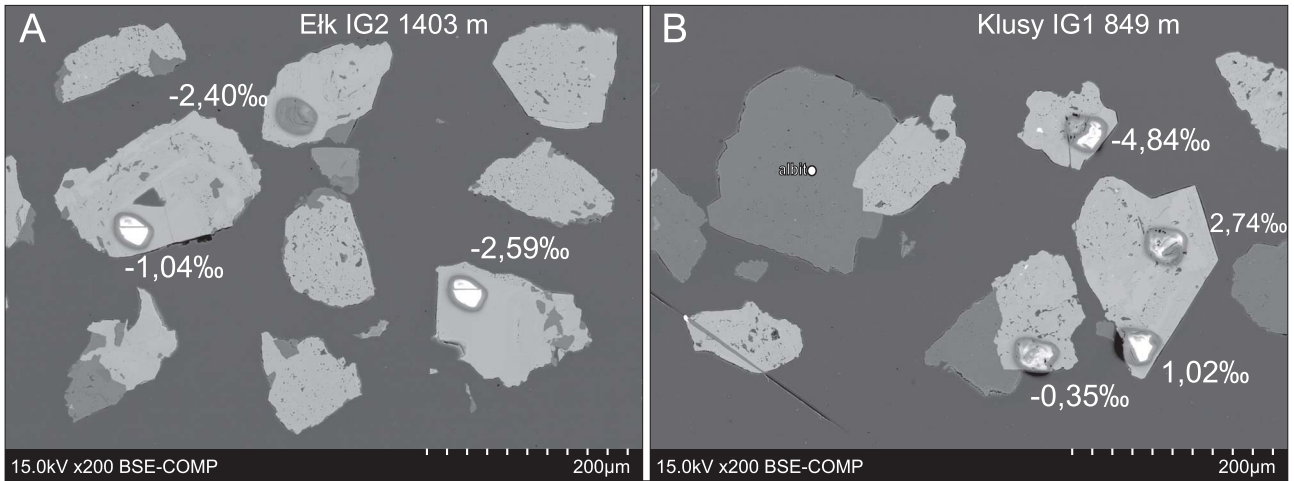
Chociaż w innych alkalicznych prowincjach, także związanych z wystąpieniami karbonantytów (jak Crevier Alkaline Intrusion, Quebec), płaszczowe wartości  $\delta^{18}O$  w cyrkonach były notowane (Groulier i in., 2020). Stopy skał macierzyste, jakimi są sjenity foidowe, są generowane w płaszczu (Wall, Zaitsev, 2004). Morfologia, wewnętrzna struktura (ryc. 1), a także geochemia cyrkonów z Ełku, wstępnie sugeruje wpływ hydrotermalnego etapu na tekstury ziaren (por. Hoskin, 2005; Geisler i in., 2007; Fu i in., 2009). Większość przeanalizowanych kryształów (ok. 190 analiz izotopowych tlenu z masywu ełckiego) miała wartości  $\delta^{18}O$  znacznie niższe niż zakres typowym dla cyrkonów pochodzących z płaszczu ( $5,3 \pm 0,6\%$ ) aż do wartości ujemnych  $\delta^{18}O -6,92 \pm 0,29\%$  (ryc. 2). Tylko nieliczne większe kryształy zachowały prawie niezmienny skład (4,89 do  $5,99 \pm 0,24\%$ ). Uzyskane wyniki wskazały na dodatnią korelację między skalą intensywnej cyrkulacji hydrotermalnych fluidów w skałach alkalicznych głównie masywu ełckiego a teksturą cyrkonów i zmienionym składem izotopowym tlenu  $\delta^{18}O$  w cyrkonie, ujawniając nowe aspekty „cyrkonologii”. Udokumentowanie w tych ziarnach obniżonych wartości  $\delta^{18}O$  powinno mieć wpływ na interpretację oznaczonego wcześniej wieku U-Pb, który z pewnością nie może już być opisywany jako czas magmowej krystalizacji (np. Demaiffe i in., 2013).

W prezentowanych cyrkonach z intruzji alkalicznych północno-wschodniej Polski w praktyce (ryc. 1, 2) obserwujemy efekty destrukcyjnego działania późnomagmowych/hydrotermalnych roztworów alkalicznych. Nawiązują one bezpośrednio do opisanych niedawno przez Harlowa i in. (2023) eksperymentalnych badań na cyrkonach poddanych działaniu roztworów zawierających alkalia w temperaturze  $900^\circ C$  i ciśnieniu 1000 MPa (Harlow i in., 2023). Wyniki wspomnianego eksperymentu wskazują, że typowy rodzaj cyrkonu, powszechnie występujący w skałach skorupy ziemskiej (z tylko nieznacznymi uszkodzeniami radiacyjnymi), może ulegać częściowej lub całkowitej zmianie chemicznej (głównie w odniesieniu do swoich pierwiastków śladowych, U, Th, Pb i Y + REE), po zetknięciu się



**Ryc. 1.** Efekty degradacji i regeneracji cyrkonu przez roztwory hydrotermalne (obrazy EPMA). Przypadek cyrkonów z masywu sjenitowego Elku: **A, B** – całkowite zastąpienie cyrkonu magmowego o strefowości oscylacyjnej cyrkonem porowatym o złożonej nieregularnej strukturze wewnętrznej; **C** – relikty częściowo rozpuszczonych ziaren; **D** – zespół ziaren cyrkonu (szlif) z mikroinkluzjami torytu, barytu, yttrialitu, a także innych minerałów pierwiastków ziem rzadkich w przeciwieństwie do nowej otoczki z cyrkonem jednorodnym wokół cyrkonu porowatego powstałego w trakcie epizodu hydrotermalnego; **E, F** – nowo utworzone hydrotermalne cyrkony (na częściowo zmetamizowanych ziarnach) krystalizujące jako homogeniczne obrosty i/lub dipiramida, bez wrostków. Fot. A–C wykonane na Hitachi Su35000 przez D. Gurbę i D–F wykonane na Leo Zeiss1430 przez L. Giro

**Fig. 1.** Effects of zircon degradation and regeneration by hydrothermal fluids (EPMA images). The case of zircons from the Elk syenite massif: **A, B** – complete replacement of the magmatic zircon with oscillatory zoning by porous zircon with a complex irregular inner structure; **C** – relics of partially dissolved grains; **D** – zircon grains assemblage (thin section) with microinclusions of thorite, barite, yttrialite, as well as other rare-earth element minerals in contrast to a rim with homogenous zircon around and porous zircons produced during the hydrothermal episode; **E, F** – newly formed hydrothermal zircons on partially metamict grains crystallized as a rims and/or a dipiramid. Photographs A–C taken on Hitachi Su35000 by D. Gurba, and D–F taken on Leo Zeiss1430 by L. Giro



**Ryc. 2.** Cyrkony z sjenitów foidowych i ich tekstury. Przykłady ziaren z otworów wiertniczych Ełk IG 2 i Klusy IG 1. Obrazy BSE wykonane przy słabym kontraście, dla uwidocznienia stref bogatych w mikrorostki oraz spot (krater) precyzujący miejsce analizy izotopowej. Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  zmierzone w cyrkonach są zaznaczone. Niskie wartości  $\delta^{18}\text{O}$  cyrkonu są spowodowane zmianami hydrotermalnymi. Fot. wykonane na Hitachi Su35000 przez P. Derkowskiego

**Fig. 2.** Zircons from foid syenites, and their textures. Examples from the Ełk IG 2 and Klusy IG 1 drill holes. The back-scattered electron (BSE) images taken with low contrast to highlight zones rich in microinclusions and a spot (crater) specifying the location of isotope analysis.  $\delta^{18}\text{O}$  values measured in zircon are indicated. Low  $\delta^{18}\text{O}$  values of zircon are due to hydrothermal alteration. Photographs taken on Hitachi Su35000 by P. Derkowski

z chemicznie reaktywnym roztworem, jakim były płyny zawierające alkalia i F używane w tych eksperymentach. Może to nieuchronnie prowadzić do zresetowania izotopowego geochronometru U-Th-Pb w zmienionych obszarach (*op cit*). Ponadto, jak to udokumentowały badania cyrkonów z Ełku i Tajne, może wywołać zmiany w składzie izotopowym tlenu  $\delta^{18}\text{O}$ .

W ten sposób zarówno badania eksperymentalne (Harlow i in., 2023), jak i analizy  $\delta^{18}\text{O}$  wykonane podczas niniejszego projektu pokazują, że cyrkony ze sjenitów foidowych nie są chemicznie i izotopowo niezniszczalne (ryc. 1A–D, 2). Jeśli występują w nich nawet mikrospeknięcia, które ułatwią migrację fluidów, cyrkony mogą stracić pierwotny zapis izotopowy z U-Pb-Th, a także  $\delta^{18}\text{O}$  z późnomagmowej krystalizacji. Mimo ogólnie magmowej genezy masywu sjenitowego, cyrkony mogą być już silnie zmodyfikowane pod względem składu przez płyny zawierające alkalia poprzez sprężony proces rozpuszczania i ponownego wytrącania. Podobne procesy w eksperymentach i w praktyce obserwowali i opisywali (np. Park i in., 2016; Takehara i in., 2018; Liu i in., 2019; Harlow i in., 2023), sugerując, że obecność roztworów alkalicznych może poważnie zaburzyć ich układy izotopowe w cyrkonie. Jeśli dojdzie do krystalizacji magmowego cyrkonu w syenicie foidowym, to bywa on niszczone chemicznie przez alkaliczne roztwory hydrotermalne. Pierwszym symptomem zachodzenia tych zmian są ślady rozpuszczania i zmiana tekstury na porowatą. W tym momencie spada wartość cyrkonu jako geochronometru. Na wewnętrznym przekroju cyrkonów odsłoniętym do badań (ryc. 1A, C) trudno jest znaleźć jednolity, wolny od wrostków obszar. Tak porowata tekstura często uniemożliwia pomiar dokładnego wieku U-Pb na mikrosondzie jonowej SHRIMP (średnica analizującej wiązki  $\sim 20\ \mu\text{m}$ ). Jednocześnie ziarna stają się bogate w inkluzje submikrometrowego ksenotymu lub torytu i fluoroapatytu, monacytu. Najbardziej destrukcyjne procesy hydrotermalne wpłynęły na cyrkony w nefelinowym syenicie Klusy IG 1 (zewnątrzna, północno-zachodnia część intruzji ełckiej).

Nasze badania stosunków izotopowych tlenu udowodniły, że magmowy cyrkon w skałach alkalicznych na etapie hydrotermalnym może ulegać głębokim zmianom pod wpływem wodnych fluidów, które bezpowrotnie niszczą pierwotne sygnatury chemiczne i izotopowe. Zebrany zestaw danych  $\delta^{18}\text{O}$  wskazuje, że spękane i/lub częściowo zmetamiktizowane cyrkony wydają się być znacznie bardziej reaktywne w obecności płynów hydrotermalnych, co znacznie wzmacnia tempo procesu dyfuzji (Watson, Cherniak, 1997).

Nie ma jeszcze spójnej definicji morfologii, tekstury wewnętrznej i składu chemicznego, która pozwoliłaby odróżnić cyrkon hydrotermalny od ziaren cyrkonu magmowego. Obecnie najczęstszymi argumentami przemawiającymi za hydrotermalnym pochodzeniem ziarna cyrkonu jest jego występowanie w hydrotermalnym minerałach (kwarcu lub węglanie) i gąbczasta tekstura wynikająca z obecności inkluzji ciekłych i/lub mineralnych oraz wyższe stężenia pierwiastków śladowych (Hoskin, Schaltegger, 2003; Schaltegger, 2007).

## WNIOSKI

Proponujemy, aby do skutecznych wskaźników zmian hydrotermalnych (proxy), oprócz wzrostu zawartości REE w składzie chemicznym cyrkonu (Zou i in., 2019; Li i in., 2022), dołączyć skład izotopowy tlenu  $\delta^{18}\text{O}$  tego minerału, który jest bezpośrednim rejestrem zmian składu izotopowego w kryształach. Naturalny, pierwotny cyrkon, ze stosunkowo niewielkimi uszkodzeniami radiacyjnymi, może zostać zniszczony chemicznie oraz zmodyfikowany pod względem składu izotopowego w obecności roztworów zawierających alkalia, powszechnie występujących w dolnej i górnej skorupie ziemskiej. Ma to swoje konsekwencje w odniesieniu do pozycji cyrkonu jako geochronometru i interpretacji wyników, które dokumentują wtedy nie wiek intruzji (krystalizacji magmowej) lecz etap hydrotermalny. Zmieniony materiał cyrkonowy występuje w postaci jasnej cieni resorpcji CL (ryc. 1B), wykazujących wyraźne

zmiany chemiczne, w tym niższe wartości  $\delta^{18}\text{O}$  ale podwyższone stężenia REE. W procesie tym tworzy się jednak ponowna, strukturalna i chemiczna równowaga cyrkonu z roztworami hydrotermalnymi, obserwowana jako nowy, hydrotermalny przester na krąweży cyrkonu magmowego (ryc. 1E–F), powstały poprzez bezpośredni proces krystalizacji z nasyconego cyrkonem płynu wodnego. W przypadku występowania takiego zjawiska pozwala ono na radiometryczne datowanie procesów hydrotermalnych często związanych z cenną mineralizacją pierwiastków HFSE.

Publikację przygotowano w ramach prac projektu NCN UMO-2021/41/B/ST10/03550. Autorzy dziękują anonimowemu Recenzentowi za konstruktywną recenzję, która przyczyniła się do poprawy czytelności i jakości manuskryptu.

## LITERATURA

- ANDERSEN T., ERAMBERT M., LARSEN A.O., SELBEKK R.S., 2010 – Petrology of nepheline syenite pegmatites in the Oslo rift, Norway: Zirconium silicate mineral assemblages as indicators of alkalinity and volatile fugacity in mildly aegaitic magma. *J. Petrol.*, 51: 2303–2325.
- BELOUSOVA E.A., GRIFFIN W.L., O'REILLY S.Y., FISHER N.I., 2002 – Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type *Contrib. Mineral. Petrol.*, 143: 602–622.
- BHOWMIK S., WILDE S., BHANDARI A., SARBADHIKARI A.B., 2014 – Zoned Monazite and Zircon as Monitors for the Thermal History of Granulite Terranes: an Example from the Central Indian Tectonic Zone. *J. Petrol.*, 55 (3): 585–621; doi: 10.1093/petrology/egt078
- BORST A.M., WAIGHT T.E., FINCH A.A., STOREY M., ROUX P.J.L.E., 2018 – Dating aegaitic rocks: A multi-system (U/Pb, Sm/Nd, Rb/Sr and  $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ ) isotopic study of layered nepheline syenites from the Ilímaussaq complex, Greenland. *Lithos*, 324–325: 74–88; <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.10.037>.
- CAVOSIE A.J., VALLEY J.W., WILDE S.A., E.I.M.F. (Edinburgh Ion Microprobe Facility, School of Geosciences, University of Edinburgh, Edinburgh, UK)2005 – Magmatic  $\delta^{18}\text{O}$  in 4400–3900 Ma detrital zircons: A record of the alteration and recycling of crust in the Early Archean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 235, 663–681; <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.04.028>
- COMPSTON W., PIDGEON R.T. 1986 – Jack Hills, evidence of more very old detrital zircons in Western Australia. *Nature*, 321: 766–769.
- CHERNIACK D.J., WATSON E.B. 2003 – Diffusion in zircon. *Rev. Mineral. Geochem.*, 53: 113–143; <https://doi.org/10.1515/9781501509322-008>
- DEMAIFFE D., WISZNIEWSKA J., KRZEMIŃSKA E., WILLIAMS I.S., STEIN H., BRASSINNES S., OHNENSTETTER D., DELOULE E., 2013 – A hidden alkaline and carbonatite province of Early Carboniferous age in Northeast Poland: Zircon U-Pb and pyrrhotite Re-Os geochronology. *J. Geol.*, 121: 91–104; <https://doi.org/10.1086/668674>
- DODSON M.H. 1973 – Closure temperature in geochronological and petrological systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 40: 259–274.
- FU B., MERNAGH T.P., KITA N.T., KEMP A.I., VALLEY J.W. 2009 – Distinguishing magmatic zircon from hydrothermal zircon: a case study from the Gidginbung high-sulphidation Au–Ag–(Cu) deposit, SE Australia. *Chem. Geol.*, 259: 131–142.
- GEISLER T., SCHALTEGGER U., TOMASCHEK F. 2007 – Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements*, 3: 43–50.
- GROULIER P.-A., TURLIN F., ANDRÉ-MAYER A.-S., OHNENSTETTER D., CRÉPON A., BOULVAIS P., POUJOL M., ROLLION-BARD C., ZEH A., MOUKHSIL A., SOLGADI F., EL BASBAS A. 2020 – Silicate-carbonate liquid immiscibility: insights from the Crevier alkaline intrusion (Quebec). *J. Petrol.*, 61, ega033; <https://doi.org/10.1093/petrology/egaa033>
- HARLOV D., ANCKIEWICZ R., DUNKLEY D. 2023 – Metasomatic alteration of zircon at lower crustal P-T conditions utilizing alkali- and F-bearing fluids: Trace element incorporation, depletion, and resetting the zircon geochronometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 352: 222–235; doi: 10.1016/j.gca.2023.05.011
- HOSKIN P.W.O. 2005 – Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 637–648.
- HOSKIN P.W.O., IRELAND T.R. 2000 – Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology*, 28: 627–630.
- HOSKIN P.W.O., SCHALTEGGER U. 2003 – The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. [W:] Hancher J.M., Hoskin P.W.O. (red.), *Zircon. Rev. Mineral. Geochem.*, 53: 27–62.
- KIRKLAND C., SLAGSTAD T., JOHNSON T. 2018 – Zircon as a metamorphic timekeeper: A case study from the Caledonides of central Norway. *Gondwana Res.*, 61: 63–72.
- KRZEMIŃSKA E., KRZEMIŃSKI L. 2017 – Mapa geologiczna podłoża krystalicznego polskiej części platformy wschodnioeuropejskiej, 1 : 1 000 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- LEE J.K.W., WILLIAMS I.S., ELLIS D.J. 1997 – Pb, U and Th diffusion in natural zircon. *Nature*, 390: 159–161; doi: 10.1038/36554
- LI CH., LI L., LI S.-R., SANTOSH M., SHEN J.-F. 2022 – Geochemistry of hydrothermal zircon as a proxy to fingerprint ore fluids in late Mesozoic decratonic gold deposits. *Ore Geol. Rev.*, 143: 104703; <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104703>
- LIU Y., HOU Z., ZHANG R., WANG P., GAO J., RASCHKE M.B. 2019 – Zircon Alteration as a Proxy for Rare Earth Element Mineralization Processes in Carbonatite? Nordmarkite Complexes of the Mianning? Dechang Rare Earth Element Belt, China. *Econ. Geol.*, 114: 719–744; doi: 10.5382/econgeo.4660
- MARKS M.A.W., HETTMANN K., SCHILLING J., FROST B.R., MARKL G. 2011 – The mineralogical diversity of alkaline igneous rocks: critical factors for the transition from miaskitic to aegaitic phase assemblages. *J. Petrol.*, 52: 439–455; doi: 10.1093/petrology/egq086
- MARKS M., MARKL G. 2017 – A global review on aegaitic rocks. *Earth Sci. Rev.*, 173: 229–258; <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.002>
- PARK C., SONG Y., CHUNG D., KANG I.-M., KHULGANAKHUU C., YI K. 2016 – Recrystallization and hydrothermal growth of high U–Th zircon in the Weondong deposit, Korea: Record of post-magmatic alteration. *Lithos*, 260: 268–285.
- QIAN H., TIAN M., ZHANG N. 2024 – Unveiling Geological Patterns: Bayesian Exploration of Zircon-Derived Time Series Data, EGU General Assembly 2024, Vienna, Austria, 14–19 Apr 2024, EGU24-5268; <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu24-5268>
- POPRAWA P., NEJBERT K., KRZYWIEC P., KRZEMIŃSKA E., KRZEMIŃSKI L., MAZUR S., SŁABY E. 2024 – Alkaline magmatism from the Lublin-Baltic area of Poland (SW slope of the East European Craton) – Manifestation of hitherto unrecognized early Carboniferous igneous province. *Terra Nova*, 36 (1): 77–88; doi:10.1111/ter.12681
- SCHERER E.E., WHITEHOUSE M.J., MÜNKER C. 2007 – Zircon as a monitor of crustal growth. *Elements*, 3: 19–24.
- SCHOENE B., BOWRING S. 2006 – U-Pb systematics of the McClure Mountain syenite: Thermochronological constraints on the age of the  $40\text{Ar}/39\text{Ar}$  standard MMhb. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 151: 615–630; doi: 10.1007/s00410-006-0077-4
- TAKEHARA M., HORIE K., HOKADA T., KIYOKAWA S. 2018 – New insight into disturbance of U-Pb and trace-element systems in hydrothermally altered zircon via SHRIMP analyses of zircon from the Duluth gabbro. *Chem. Geol.*, 484: 168–178.
- TURNER S., WILDE S., WÖRNER G., SCHAEFER B., LAI Y.-J. 2020 – An andesitic source for Jack Hills zircon supports onset of plate tectonics in the Hadean. *Nat. Commun.*, 11: 1241; <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14857-1>
- VALLEY J.W. 2003 – Oxygen isotopes in zircon. *Rev. Mineral. Geochem. Mineral. Soc. Am.*, 53: 343–385; <https://doi.org/10.2113/053034>
- WALL F., ZAITSEV A.N. 2004 – Rare earth minerals in Kola carbonatites Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province. *Mineral. Soc. Bull.*, 10 (140): 341–373; doi: 10.1180/MSS.10.10
- WATSON E.B., CHERNIACK D.J. 1997 – Oxygen diffusion in zircon. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 148: 527–544.
- WILDE S.A., VALLEY J.W., PECK W.H., GRAHAM C.M. 2001 – Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature*, 409: 175–178.
- WISZNIEWSKA J., PETECKI Z., KRZEMIŃSKA E., GRABARCZYK A., DEMAIFFE D. 2020 – The Tajno ultra mafic-alkaline-carbonatite massif, NE Poland: a review. *Geophysics, petrology, geochronology and isotopic signature. Geol. Quart.*, 64 (2): 402–421; <http://dx.doi.org/10.7306/gq.1535>
- ZOU X., QIN K., HAN X., LI G., EVANS N.J., LI Z., YANG W. 2019 – Insight into zircon REE oxy-barometers: A lattice strain model perspective. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 506: 87–96; <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.10.031>

Praca wpłynęła do redakcji 30.09.2024 r.  
Akceptowano do druku 4.11.2024 r.