

Arkadiusz Derkowski
Instytut Nauk Geologicznych
Polska Akademia Nauk

Kraków, 13 czerwca 2012 r.

Autoreferat – załącznik nr 3 do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego.

Arkadiusz Derkowski

1. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe; informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

1.1. Wykształcenie

Doktor Nauk o Ziemi w zakresie geologii

Instytut Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie; tytuł rozprawy: „Synteza zeolitów z popiołów lotnych jako potencjalne zastosowanie mineralnych surowców odpadowych”, data: 23 września 2003 r., promotor rozprawy: dr hab. Marek Michalik

Magister geologii, specjalność w zakresie geochemii i mineralogii

Instytut Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie; tytuł pracy dyplomowej: „Minerały ilaste i substancje węgliste z krasowych osadów wewnętrznych olkuskich złóż Zn-Pb”, data: 11 czerwca 1999r., promotor rozprawy: dr Marek Michalik

1.2. Historia zatrudnienia i doświadczenie zawodowe

od 10/2011	Instytut Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk, Ośrodek Badawczy w Krakowie, adiunkt
7/2007-12/2011	Houston Geo-Technical Center, Chevron ETC, Houston, TX (USA); konsultant naukowy (na cały etat lub część etatu, w różnych okresach, z krótkimi przerwami)
6/2009-10/2010	Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, AB (Kanada); stażysta post-doc
10/2008-03/2009	Geosciences group, Baker Hughes Co., Calgary, AB (Kanada); Senior Mineralogist
3/2006-12/2007	Department of Earth Sciences, University of California, Riverside, CA (USA); stażysta post-doc

1/2004-9/2011 Instytut Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk, Ośrodek
Badawczy w Krakowie, adiunkt, 1/2005-3/2006 – kierownik zespołu
laboratoriów w Krakowie, 3/2006-9/2011 – urlop bezpłatny naukowy
10/2003-7/2004 Instytut Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego w
Krakowie, asystent

Podpis Wnioskodawcy

A. Derkowski

2. Wymogi formalne autoreferatu i jego struktura

W niniejszym autoreferacie postaram się wykazać, iż spełniam podstawowy warunek postępowania habilitacyjnego: posiadam osiągnięcia naukowe, uzyskane po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiące znaczny wkład w rozwój określonej dyscypliny naukowej oraz że wykazuję się istotną aktywnością naukową (Art. 16 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. z późn. zm. *O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*). Z uwagi na wymóg przedstawienia osiągnięć naukowych uzyskanych po otrzymaniu stopnia doktora, dorobek naukowy sprzed doktoratu nie jest uwzględniony w niniejszym autoreferacie.

Zakres tematyczny prowadzonych przeze mnie lub z moim udziałem prac naukowych jest bardzo szeroki: od fizykochemii powierzchni pod kątem adsorpcji gazów, syntezy minerałów, przez krystalochemię krzemianów i ich przemiany termiczne, zastosowania mineralogii i geochemii w geofizyce otworowej i przemyśle naftowym, przeobrażenia minerałów ilastych w warunkach diagenety, do geochemii prekambry i geochronologii izotopowej. Prowadzone prace obejmowały zakres od badań czysto podstawowych, aż do wdrożeń przemysłowych, z całym zakresem pośrednim.

Opis dorobku naukowego w niniejszym autoreferacie nie jest podzielony chronologicznie lecz tematycznie i w ciągłości zdobywania wiedzy i umiejętności. W ramach prac tego samego zespołu prowadzonych w różnym czasie powstawały publikacje, które zazwyczaj nie należą do jednego zakresu tematycznego, ale łączą wiedzę z różnych specjalności, a konkluzje wynikające z badań także mogą mieć zastosowanie w więcej niż jednej dziedzinie. Stąd wynika cytowanie danej publikacji w różnych tematach badawczych. Integracja metodologii i wiedzy z różnych dziedzin oraz współpraca z badaczami różnych specjalności stanowi istotną charakterystykę mojego dorobku naukowego.

Część mojego dorobku naukowego, głównie w zakresie badań aplikacyjnych, wdrożeń przemysłowych oraz opracowań prowadzonych na danych niepublicznych, objęta jest tajemnicą zawodową. Wyniki tych prac w znacznej części nie były opublikowane, gdyż są one przedmiotem ochrony informacji niejawnych i nie mogą zostać w pełni opisane w niniejszym autoreferacie (Art. 16, ust. 3 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. *O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*).

Poza kilkoma wyjątkami publikacje cytowane w niniejszym autoreferacie obejmują wyłącznie pełnowymiarowe prace recenzowane, typu peer-reviewed, prawie wyłącznie z indeksu Instytutu Informacji Naukowej z Filadelfii.

3. Streszczenie głównego osiągnięcia naukowego

pt. „Kryształochemiczne przyczyny ewolucji molekuł H_2O i OH podczas przemian termicznych dioktaedrycznych krzemianów warstwowych”

3.1. Wymogi formalne osiągnięcia naukowego

Podstawą wyboru artykułów składających się na osiągnięcie wymagane w Art. 16, ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. (*O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*) jest spełnienie jednocześnie wymogów Art. 16 ust. 2, pkt 1 oraz pkt 3 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. (*O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*). Z uwagi na duży rozrzut tematów opublikowanych prac, których jestem współautorem, proponowany zestaw publikacji składających się na osiągnięcie naukowe wydaje się być wyborem najlepszym z możliwych uwzględniając wymogi par. 13 Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. (*W sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora*).

Jako osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art. 16 ust. 2 ustawy przedkładam pięć opublikowanych prac naukowych:

Derkowski A., Drits V.A., and McCarty D.K. (2012a) Nature of rehydroxylation in dioctahedral 2:1 layer clay minerals. *American Mineralogist*, 97, 610-629.

Derkowski A., Drits V.A., and McCarty D.K. (2012b) Rehydration in a dehydrated-dehydroxylated smectite in environment of low water vapor content. *American Mineralogist*, 97, 110-127.

Drits V.A., **Derkowski A.**, and McCarty D.K. (2011a) New insight into the structural transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite. *American Mineralogist*, 96, 153-171.

Drits V.A., **Derkowski A.**, and McCarty D.K. (2011b) Kinetics of thermal transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite. *American Mineralogist*, 96, 1054-1069.

Drits V.A., **Derkowski A.**, and McCarty D.K. (2012) Kinetics of partial dehydroxylation in dioctahedral 2:1 layer clay minerals. *American Mineralogist*, 97, 930-950.

Oświadczenia współautorów o ich szczegółowym wkładzie w powstanie w/w publikacji znajdują się w Załączniku nr 4.

3.2. Wprowadzenie w problematykę

Krzemiany (glinokrzemiany) warstwowe typu 2:1 to minerały tworzące gros objętości skorupy ziemskiej. Ilościowo grupę tą tworzą głównie miki (np. illit, glaukonit, biotyt, muskowit) oraz smektyt (np. montmorylonit, nontronit, beidelit), a pyrofyllit, talk i wermikulit mają podrzędny udział. Naturalne minerały ilaste są ilościowo zdominowane przez tę grupę strukturalną (np. illit, smektyt oraz minerał mieszanopakietowy illit-smektyt). Poza warstwową strukturą, minerały te mają dwie charakterystyczne cechy 1) tworzenie struktur mieszanopakietowych oraz 2) są to minerały uwodnione w dwójnasób – zawierają grupy OH („woda strukturalna”) oraz molekuly H₂O zaadsorbowane na powierzchni krystalitów i w przestrzeniach międzypakietowych („woda zaadsorbowana”).

Pęcznienie pod wpływem zmian wilgotności, sorpcja wody i innych cieczy oraz pojemność jonowymienna minerałów ilastych z grupy illitu-smektytu i smektytu stanowią kluczową właściwość dla większości procesów powierzchniowych: od turbidytów przez depozycję bentoniczną i eoliczną, przerwację materii organicznej na dnach oceanicznych, procesy stokowe i glebowe, po koncentracje metali ciężkich. Minerały te kontrolują porowatość i przepuszczalność a także reaktywność skał. Krystalizacja w obecności wody stała się dowodem istnienia wody w historii Marsa po identyfikacji minerałów z tej grupy na powierzchni tej planety.

Dwie podstawowe reakcje krzemianów warstwowych z H₂O to hydratacja i dehydratacja powierzchni cząstek fundamentalnych krzemianów warstwowych (przestrzeń międzypakietowa i zewnętrzne powierzchnie krystalitów), czyli adsorpcja i desorpcja molekuł H₂O na tych powierzchniach oraz de- i re-hydroksylacja opisane reakcją



gdzie O_r to rezydualny atom tlenu, pozostający z w strukturze minerału, a cząstka H₂O jest produktem reakcji wyprowadzonym poza strukturę minerału.

Podczas gdy woda pochodząca z grup OH stanowi 4,5-5,0% masy minerału, woda zaadsorbowana może osiągać nawet kilkadziesiąt % masy. Najsilniej zaadsorbowane molekuly H₂O mogą przetrwać na powierzchni minerałów ilastych nawet powyżej 200°C. Uwalnianie wody zaadsorbowanej podczas diagenety stanowi główne źródło wód porowych, a rekrytalizacja w strefach metamorfizmu generuje wodę z grup OH, która jest kluczowym medium w reakcjach krystalizacji skał magmowych i metamorficznych. Dehydroksylacja występuje na uskockach tektonicznych, zmieniając propagację trzęsień ziemi.

W analizie gleb i gruntów, geotechnice, przemyśle naftowym, chemicznym i ceramicznym, wiertnictwie, technologiach nanokompozytów, produkcji leków i wielu innych aplikacjach przemysłowych i środowiskowych – wszędzie tam stosowana jest wiedza na temat struktury krzemianów warstwowych typu 2:1 oraz pozycji H₂O i OH w tych strukturach.

Motywy wspólnym wymienionych publikacji jest zróżnicowanie strukturalne kontrolujące ewolucję grup OH i molekuł H₂O zaadsorbowanych na powierzchni kryształitów i w przestrzeniach międzypakietowych oraz ich wzajemne relacje, podczas dehydroksylacji, rehydroksylacji i rehydratacji minerałów ilastych należących do grupy dioktaedrycznych glinokrzemianów warstwowych typu 2:1 (badano pyrofyllit, miki typu illitu i alumino-seladonitu oraz smektyty typu montmorylonitu, beidelitu i nontronitu).

Utrata masy w wyniku dehydroksylacji (uwolnienie H₂O), rejestrowana termograwimetrycznie jest skorelowana z przemianami strukturalnymi minerału analizowanymi zazwyczaj metodami spektrometrii podczerwieni i dyfrakcji rentgenowskiej. Podczas gdy procesy hydratacji nie zmieniają podstawowej struktury pakietów typu 2:1 budujących krzemiany warstwowe, dehydroksylacja związana jest z drastyczną transformacją strukturalną. Dehydroksylacja dioktaedrycznych krzemianów warstwowych typu 2:1 skutkuje reorganizacją warstwy oktaedrycznej, natomiast dehydroksylacja minerałów trioktaedrycznych powoduje rozpad struktury i formowanie nowej fazy mineralnej. W opisie mojego osiągnięcia naukowego zajmuję się przemianami w minerałach dioktaedrycznych. Poniższy opis nie zawiera streszczeń poszczególnych przedłożonych publikacji, ale prezentuje logiczny ciąg badań prezentowanych w pracach i wynikające z nich konsekwencje dla kolejnych osiągnięć i interpretacji.

3.3. Streszczenie głównych wątków serii publikacji składających się na osiągnięcie naukowe.

Pierwszym osiągnięciem prowadzonych studiów jest negatywne zweryfikowanie modelu dehydroksylacji dioktaedrycznych krzemianów warstwowych typu 2:1 zaproponowanego przez Guggenheim *et al.* (1987) oraz Guggenheim (1988, 1990), i obowiązującego do niedawna, na którym oparte były serie modelowań molekularnych procesów dehydroksylacji (np. Sainz-Diaz *et al.*, 2004; Molina-Montes *et al.*, 2008a, b). Nasze prace pokazały, że w trakcie postępującej dehydroksylacji pyrofyllitu zamiast serii stabilnych faz częściowo zdehydroksylowanych, próbka stanowi mieszaninę całkowicie

zdehydroksyloowanych krystalitów oraz naturalnych, nie zdehydroksyloowanych krystalitów pyrofyllitu (Drits *et al.*, 2011a). Oznacza to, że wbrew wcześniejszym przewidywaniom (Guggenheim, 1988, 1990), dehydroksylacja pyrofyllitu zachodzi równomiernie w całym krystalicicie, a nie w obrębie poszczególnych domen warstwy oktaedrycznej, kontrolowanych wyłącznie przez siłę wiązań kation-OH-kation. W niektórych nieciągłościach strukturalnych, np. na kontakcie pakietów *cis*-vacant i *trans*-vacant w obrębie krystalitu, dehydroksylacja może się zatrzymać z uwagi na skrajnie różną odporność termiczną struktury tych pakietów, a skutkiem takiej reakcji jest struktura mieszanopakietowa warstw zdehydroksyloowanych i niezdehydroksyloowanych (Drits *et al.*, 2011a). Podobnie tworzenie struktur mieszanopakietowe zachodzi podczas dehydroksylacji illitu (Drits *et al.*, in review). Odkrycie to doprowadziło do wniosku, że proces dehydroksylacji nie tylko pyrofyllitu, ale być może wszystkich dioktaedrycznych krzemianów warstwowych typu 2:1 odpowiada kinetycznej reakcji zerowego rzędu (*zero-order*), w której postęp reakcji jest niezależny od ilości substratów i produktów, ani ich morfologii. Hipoteza ta została potwierdzona w naszych kolejnych pracach opartych na modelach kinetycznych procesu dehydroksylacji (Drits *et al.* 2011b, 2012, in review), z uwagą, że reakcja typu zerowego rzędu dotyczy próbek częściowo zdehydroksyloowanych, a zatem takich, które przeszły uprzednie podgrzanie.

Jednym z kluczowych faktów przewidywanych przez model wprowadzony przez Guggenheim *et al.* (1987) oraz Guggenheim (1988, 1990) był wzrost energii aktywacji dehydroksylacji w trakcie postępu tejże reakcji. Dehydroksylacja poszczególnych fragmentów warstwy oktaedrycznej miała powodować wzmocnienie wiązań pozostałych grup OH z kationem oktaedrycznym, co wymagałoby wyższej energii aktywacji podczas dehydroksylacji tych reszkowych grup OH. Zgodnie z tym modelem, częstotliwość pasm absorpcji energii w zakresie średniej podczerwieni przez drgania rozciągające pomiędzy tlenem i wodorem w pozostałych grupach OH powinna się zmniejszyć z uwagi na silniejsze wiązanie tlen-kation. Jednakże w pracy Drits *et al.* (2011b, 2012) udowodniliśmy, że energia aktywacji dla częściowo zdehydroksyloowanych krzemianów dioktaedrycznych typu 2:1 nie rośnie wraz z zaawansowaniem dehydroksylacji, a następnie stwierdziliśmy brak jakiegokolwiek przesunięcia pasm absorpcji energii w zakresie podczerwieni w kierunku niższych częstotliwości przez grupy OH podczas postępującej dehydroksylacji (Derkowski *et al.*, 2012a). Co więcej, w pracach Drits *et al.* (2011a, 2012) oraz Derkowski *et al.* (2012a, b) potwierdzono wcześniejsze wyniki prac Pérez-Maqueda *et al.* (2004) oraz Perez-Rodriguez *et al.* (2010), pokazując, że kluczowymi czynnikami kontrolującymi zakres temperatury

dehydroksylacji są heterogeniczność chemiczna i krystaliczna próbki, a nie powstanie faz „częściowo-zdehydroksylowanych”.

Doświadczenia z prac nad dehydroksylacją stanowiły podstawę studium nad preferencyjną rehydroksylacją w obrębie zdehydroksylowanych struktur. Derkowski *et al.* (2012a) udowodnili, że w zdehydroksylowanych strukturach illitu, alumino-seladonitu, montmorylonitu i beidellitu rehydroksylacja zachodzi selektywnie i lokalnie w obrębie domen poszczególnych pakietów typu 2:1 (a zatem zupełnie inaczej niż dehydroksylacja) i jest kontrolowana przez dostępność warstwy oktaedrycznej poprzez dytrygonalne przestrzenie w warstwie tetraedrycznej. Silne związanie kationu międzypakietowego z rezydualnym tlenem, O_r , w środowisku typu $R^{2+}-O_r-R$ ($R = R^{2+}$ lub R^{3+} = odpowiednio Mg, Fe^{2+} lub Al, Fe^{3+}) blokuje możliwość rehydroksylacji a nawet otwarcie przestrzeni międzypakietowej (Derkowski *in.* 2012b), dlatego preferencyjna rehydroksylacja zachodzi w domenie typu $R^{3+}-O_r-R^{3+}$. W takiej strukturze brak podstawień Al w warstwie tetraedrycznej tworzy środowisko typu „pseudo-pyrofillitu” z zerowym prawdopodobieństwem występowania kationu międzypakietowego, co dodatkowo zwiększa możliwości rehydroksylacji (Derkowski *et al.*, 2012a). Z tego samego powodu – im mniej kationów międzypakietowych, tym łatwiejsza rehydroksylacja – smektyt rehydroksyluje łatwiej niż analogiczna mika o podobnym składzie kationów oktaedrycznych, a dwuwartościowe kationy międzypakietowe, których jest dwa razy mniej, umożliwiają bardziej zaawansowaną rehydroksylację niż jony jednowartościowe.

Stworzenie nowych, prostych i bardziej poprawnych modeli dehydroksylacji i rehydroksylacji dioktaedrycznych krzemianów warstwowych typu 2:1 pozwoliło na właściwą interpretację wyników prac różnych grup badających przemiany termiczne tych minerałów w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat. Fazy interpretowane wcześniej jako „częściowo zdehydroksylowane” zostały zidentyfikowane jako wynik rehydroksylacji wskutek czynników eksperymentalnych (Derkowski *et al.*, 2012a). Rehydroksylacja jest bowiem procesem konkurującym z dehydroksylacją w tym samym zakresie temperatur, co także udowodniono modelowaniem molekularnym tego procesu (Molina-Montes *et al.*, 2010).

Proces rehydroksylacji zdehydroksylowanej struktury zależy ilościowo od możliwości rehydratacji jej przestrzeni międzypakietowej. Pierwszym etapem wprowadzenia grup OH do zdehydroksylowanej struktury jest bowiem możliwość migracji molekuł H_2O poprzez przestrzeń międzypakietową. Otwarcie przestrzeni międzypakietowej jest zatem niezbędne dla obu reakcji: rehydratacji i rehydroksylacji (Derkowski *et al.* 2012a, b). Naturalnie pęczniejące minerały ilaste – smektyty, zachowują się skrajnie różnie po dehydroksylacji, w zależności od ich składu. Podczas gdy montmorylonit i nontronit zamykają swoją przestrzeń

międzypakietową z uwagi na bardzo silne wiązanie kationu międzypakietowego ze zdehydroksylovaną warstwą oktaedryczną, beidelit zachowuje pełną zdolność do readsorpcji wody nawet po całkowitej dehydroksylacji (Derkowski *et al.*, 2012b). Podstawienia Al w warstwie tetraedrycznej oraz brak silnego oddziaływania pomiędzy warstwą oktaedryczną i kationami międzypakietowymi w beidelicie skutkują odpychaniem pakietów 2:1 od siebie na tyle silnie, że wszystkie molekuly dostępne w środowisku są natychmiast adsorbowane w przestrzeni międzypakietowej i używane do rehydratacji lub rehydroksylacji beidelitu (Derkowski *et al.*, 2012a, b). W specyficznej strukturze beidelitu zaawansowana dehydroksylacja powoduje tak silną tendencję do rehydroksylacji, że całość molekuł H₂O z przestrzeni międzypakietowej jest zużyta na rehydroksylację, a dodatkowe H₂O jest sorbowane z otoczenia. Skutkiem tej reakcji wzrost masy zdehydroksylowanego beidelitu następuje nawet podczas jego ogrzewania. Podobną, choć nieco słabszą reakcję obserwowano w illicie, którego ładunek pakietu także jest zdominowany przez podstawienia w warstwie tetraedrycznej (Derkowski *et al.*, 2012a).

Analiza mikroteksturalna próbek smektytów metodą adsorpcji gazu w próżni w temperaturach podkrytycznych pozwala na pomiar powierzchni właściwej bez udziału przestrzeni międzypakietowej. Wyniki pomiaru powierzchni właściwej takimi metodami można interpretować jako powierzchnię zewnętrzną krystalitów minerałów ilastych, co pozwala na wyliczenie przybliżonej grubości krystalitów. Przy użyciu takiej metodologii stwierdziliśmy, że w trakcie postępującej dehydroksylacji grubość krystalitów smektytów zdecydowanie rośnie (Derkowski *et al.*, 2012b). Obserwacja tego faktu ma kluczowe znaczenie dla porównania kinetyki dehydroksylacji mik i smektytów o podobnym składzie chemicznym, gdyż zakres temperatur dehydroksylacji zależy między innymi od grubości krystalitów (Drits *et al.*, 2012)

Literatura:

- Derkowski A., Drits V.A., and McCarty D.K. (2012a) Nature of rehydroxylation in dioctahedral 2:1 layer clay minerals. *American Mineralogist*, 97, 610-629.
- Derkowski A., Drits V.A., and McCarty D.K. (2012b) Rehydration in a dehydrated-dehydroxylated smectite in environment of low water vapor content. *American Mineralogist*, 97, 110-127.
- Drits V.A., Derkowski A., and McCarty D.K. (2011a) New insight into the structural transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite. *American Mineralogist*, 96, 153-171.

- Drits V.A., Derkowski A., and McCarty D.K. (2011b) Kinetics of thermal transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite. *American Mineralogist*, 96, 1054-1069.
- Drits V.A., Derkowski A., and McCarty D.K. (2012) Kinetics of partial dehydroxylation in dioctahedral 2:1 layer clay minerals. *American Mineralogist*, 97, 930-950.
- Drits V.A., McCarty D.K., and Derkowski A. Mixed-layer structure formation during illite dehydroxylation. *American Mineralogist*, in review.
- Guggenheim, S. (1988) Talc, pyrophyllite, and related minerals. In S.W. Bailey, Ed., *Hydrous phyllosilicates exclusive of micas*, 19, 225–294. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.
- Guggenheim, S. (1990) The dynamics of thermal decomposition in aluminous dioctahedral 2:1 layer silicates: A crystal chemical model. In V.C. Farmer and Y. Tardy, Eds., *Proceeding of 9th International Clay Conference. Volume 2: Surface chemistry structure and mixed layering of clays*, 99–107. Strasbourg, France.
- Guggenheim, S., Chang, Y.H., and Koster van Groos, A.F. (1987) Muscovite dehydroxylation: High-temperature studies. *American Mineralogist*, 72, 537–550.
- Molina-Montes, E., Donadio, D., Hernandez-Laguna, A., Sainz-Diaz, C.I., and Parrinello, M. (2008a) DFT research of the dehydroxylation reaction of pyrophyllite 1. First-Principle Molecular Dynamic Simulation. *Journal of the Physical Chemistry B*, 112, 7051–7066.
- Molina-Montes, E., Donadio, D., Hernandez-Laguna, A., and Sainz-Diaz, C.I. (2008b) DFT research of the dehydroxylation reaction of pyrophyllite 2. Characterisation of reactants, intermediates, and transition states along the reaction path. *Journal of the Physical Chemistry B*, 112, 6373–6383.
- Molina-Montes, E., Donadio, D., Hernandez-Laguna, A., and Sainz-Diaz, I. (2010) Exploring the Rehydroxylation Reaction of Pyrophyllite by Ab Initio Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. B*, 114, 7593–7601.
- Pérez-Maqueda, L.A., Montes, O.M., Gonzalez-Macias, F.F., Franco, F., Poyato, J., and Pérez-Rodriguez, J.L. (2004) Thermal transformations of sonicated pyrophyllite. *Applied Clay Science*, 24, 201–207.
- Perez-Rodriguez, J.L., Duran, A., Sanchez Jimenez, P.E., Franquelo, M.L., Perejon, A., Pascual-Cosp, J., and Pérez-Maqueda, L.A. (2010) Study of the dehydroxylation-rehydroxylation of pyrophyllite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1551–2916.
- Sainz-Diaz, I., Escamilla-Roa, E., and Hernandez-Laguna, A. (2004) Pyrophyllite

dehydroxylation process by First Principles calculation. American Mineralogist, 80,
1092–1100.

Podpis Wnioskodawcy

A. Derkowski

4. Streszczenie dorobku naukowego i osiągnięć naukowo-badawczych

4.1. Synteza zeolitów z popiołów lotnych i ich właściwości.

Kontynuacją prac prowadzonych podczas doktoratu (Derkowski, 2002a, b; Derkowski i Michalik, 2007) nad syntezą zeolitów ze szkliwa wulkanicznego i z popiołów lotnych (odpadu mineralnego ze spalania węgla w elektrociepłowniach) były próby obniżenia wymagań technologicznych reakcji syntezy, zastosowania praktyczne tych zeolitów oraz pomiary ich właściwości.

Zeolity mają szereg zastosowań przemysłowych jako mineralne materiały sorpcyjne, sita molekularne i katalizatory. Naturalne zeolity nie spełniają wielu wymogów związanych z właściwościami materiałów stosowanych przemysłowo, a syntetyczne zeolity są bardzo kosztowne w otrzymywaniu. Synteza zeolitów o wymaganych właściwościach efektywnymi metodami z odpadu, którego zagospodarowanie jest kosztowne, wydaje się być korzystną środowiskowo i ekonomicznie drogą rozwoju.

Trzy typy materiału zeolitowego uzyskano mieszając popiół lotny z roztworami NaOH i NaCl w wyniku reakcji przez 24 godziny w temperaturze 100°C i przy ciśnieniu atmosferycznym: produkty bogate w zeolit typu P (NaP1), zeolit typu sodalitu, oraz zeolit typu X (Na-X, fojazyt). Osiągnięciem tej części prac było użycie relatywnie niskich temperatur i krótkiego czasu reakcji bez wcześniejszej amorfizacji materiału poprzez stapianie w wysokich temperaturach oraz bez dodatku reagentów krzemionkowych. Uzyskane materiały bogate w zeolity typu P i X charakteryzowały się wysokim potencjałem aplikacyjnym w zakresie preferencyjnego usuwania metali ciężkich z wód i roztworów oraz rafinacji zużytych olejów i smarów. Wartości parametrów technologicznych uzyskanych materiałów są podobne jak dla komercyjnie używanych produktów. Co więcej, produkty syntezy okazały się bezpieczne dla środowiska (Derkowski *et al.* 2006). Z uwagi na unikalne właściwości produktu z zeolitem typu X (wieksza szerokość mikroporów niż w zeolitach naturalnych, termostabilność, bardzo wysoka pojemność sorpcyjna) i jednocześnie niskie wymagania energetyczne reakcji syntezy, w dalszych badaniach skoncentrowano się nad syntezą i właściwościami materiału bogatego w ten zeolit.

Wydłużając czas reakcji do miesięcy udało się dopracować warunki reakcji pozwalające na syntezę materiału bogatego w zeolit Na-X z popiołów lotnych w temperaturze pokojowej. Właściwości sorpcyjne uzyskanego tą metodą materiału zeolitowego typu X okazały się zbliżone, a niektóre nawet lepsze niż materiału uzyskanego drogą hydrotermalną (Derkowski

i Franus, 2004). Wartości parametrów sorpcyjnych i mikroteksturalnych tego materiału są liniowo zależne od zawartości zeolitu Na-X w syntetyzowanym materiale i ekstrapolują się dokładnie w kierunku czystego zeolitu komercyjnego 13X. Zatem zeolit X znajdujący się w produkcji reakcji popiołów lotnych z NaOH posiada parametry zbliżone do materiału komercyjnego, a przewidywanie właściwości produktu przeobrażeń popiołów może być oparte wyłącznie o jedną z analiz ilościowych, takich jak: pojemności kationowymiennej, składu mineralnego, lub izotermy adsorpcji azotu w temperaturach podkrytycznych (Derkowski *et al.*, 2007).

Wyniki tych prac otworzyły drogę do niskokosztowych wdrożeń technologicznych kontynuowanych przez grupę dr Franusa na Politechnice Lubelskiej w oparciu o granty aplikacyjne Ministerstwa Nauki oraz Unii Europejskiej w ramach programu Innowacyjna Gospodarka we współpracy z Polską Unią Produktów Spalania i polskimi elektrociepłowniami. Owocem współpracy z przemysłem była także seria wystąpień i publikacji o charakterze popularno-naukowym.

Literatura:

- Derkowski A.** (2002a) Experimental transformation of volcanic glass from Streda nad Bodrogom (SE Slovakia). *Mineralia Slovaca*, 35(1), 35-39.
- Derkowski A.** (2002b) Microwave oven in synthesis of Na-zeolites from fly ash. Preliminary results. *Mineralogia Polonica*, 33(1), 81-94.
- Derkowski A.** and Michalik M. (2007) Statistical approach to the transformation of fly ash into zeolites. *Mineralogia Polonica*, 38(1), 47-69.
- Derkowski A.** and Franus W. (2004) Properties of Na-X zeolite materials produced from coal fly ash by low temperature and hydrothermal methods of synthesis. *Polish Journal of Environmental Studies*, 13 (III), 28-30.
- Derkowski A.,** Franus W., Beran E., and Czímerová A. (2006) Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology*, 166, 47-54.
- Derkowski A.,** Franus W., Waniak-Nowicka H., and Czímerová A. (2007) Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature. *Int. J. Mineral Processing*, 82, 57-68.

4.2. Fizykochemia powierzchni minerałów ilastych i ich właściwości sorpcyjne.

Pojęcie minerałów ilastych bywa często rozszerzane z krzemianów warstwowych na zeolity i inne naturalne nieorganiczne ciała stałe o rozmiarach mikronowych lub sub-mikronowych (np. wodorotlenki Al i Fe), z uwagi na ich podobne własności: dużą powierzchnię właściwą i właściwości sorpcyjne. Powierzchnia właściwa, parametry mikroteksturalne i pojemność jonowymienna mogą być analizowane różnymi metodami, a każda z nich może mierzyć inne parametry powierzchni minerału.

Najczęściej w moich pracach używałem trzech typów analiz właściwości powierzchni: 1) fizysorpcja gazu – zazwyczaj argonu lub azotu - w temperaturach podkrytycznych i w warunkach próżni, co pozwala na pomiar powierzchni właściwej (ang. specific surface area, SSA) oraz objętości i powierzchni mikroporów i mezoporów; 2) adsorpcja molekuł cieczy polarnej – EGME (ethylene glycol monoethyl ether), wody, glikolu etylenowego, czy PVP (polywinylopyrrolidone), które – pod pewnymi warunkami – mogą służyć do kalkulacji całkowitej powierzchni właściwej (ang. total specific surface area, TSSA) oraz 3) całkowita pojemność kationowymienna (ang. cation exchange capacity, CEC) mierzona metodami chemicznymi po wymianie jonowej (Mg, Ba) lub metodą spektroskopową – stężenie heksaminy kobaltowej.

Poprawna interpretacja różnic wynikających z wyżej wymienionych pomiarów, połączona z charakterystyką mineralogiczną i krystalograficzną, pozwala na zrozumienie ewolucji właściwości powierzchni mineralnych podczas reakcji w warunkach naturalnych i laboratoryjnych. Ponieważ warunki fizysorpcji gazu powodują pełen kolaps przestrzeni międzypakietowych pęczniejących minerałów ilastych, SSA mierzy w rzeczywistości tylko zewnętrzną powierzchnię krystalitów, co pozwala na oszacowanie ich grubości (Derkowski *et al.* 2012). W ten sposób wyliczono średnią grubość pakietów smektytu po ich dehydratacji i częściowej lub pełnej dehydroksylacji. Wzrost temperatury zawsze powoduje zwiększenie grubości krystalitów smektytu. Dla niektórych badanych próbek grubość krystalitów była zbliżona do grubości krystalitów illitu, co ma również wpływ na reakcję dehydroksylacji. Dzięki porównaniu wartości SSA smektytów o różnym składzie krystalochemicznym, na różnym stopniu dehydroksylacji, z ilością adsorbowanych molekuł H₂O przez te próbki w warunkach skrajnie niskiej wilgotności względnej odkryto mechanizm rehydratacji smektytu w warunkach dehydroksylacji (Derkowski *et al.*, 2012). Uzupełniono także model progresywnej hydratacji smektytu dla najniższych wartości ciśnienia parcjalego wody oraz dla różnych typów smektytu.

W innej pracy spadek CEC i zawartości K, Fe, Al, Mg skorelowany ze wzrostem SSA i krzemionki podczas progresywnego rozpuszczania glaukonitu w środowisku kwaśnym posłużył do śledzenia transformacji glaukonitu w mikroporowatą krzemionkę (Derkowski *et al.*, 2009). Miałem też niewielki udział w pracy dotyczącej modelu molekularnego poliwinylpirolidonu adsorbowanego na smektycie o różnej strukturze krystalochemicznej (Szczerba *et al.*, 2010).

Porównanie wyników adsorpcji wody i EGME z pomiarami CEC i składem mineralnym i chemicznym próbek pozwoliło na określenie zależności pomiędzy gęstością ładunku powierzchni smektytowych illitu-smektytu a zaawansowaniem procesu illityzacji smektytu podczas głębokiej diagenety (Środon *et al.*, 2009). Stwierdzono, że gęstość ładunku na powierzchni smektytowej jest praktycznie stała niezależnie od etapu illityzacji. W związku z tym stosunek TSSA do CEC też jest również zmienny jedynie w wąskim zakresie wartości. Podobna zależność dotyczy chlorytyzacji trioktaedrycznego smektytu typu saponitu. Właściwość tę wykorzystano do śledzenia przemian hydrotermalnych w spągu profilu Doushantuo z południowych Chin. Połączenie analizy mineralogicznej z pomiarami CEC pozwoliło na identyfikację przeobrażeń krótkiego zasięgu, gdzie trioktaedryczne krzemiany przejawiają ciągłą zmienność struktury od saponitu do chlorytu przez korensyt, na przestrzeni kilkudziesięciu metrów (Bristow *et al.*, 2011; Derkowski *et al.*, in review).

Znalezienie stabilnej zależności TSSA do CEC w illicie-smektycie pozwoliło na weryfikację pomiarów TSSA metodą adsorpcji EGME dla łupków bogatych w materię organiczną (takie m.in. jak łupki gazonośne syluru w Polsce). Wykryto, że EGME silnie reaguje z kerogenem za pomocą podobnego mechanizmu, co z materią humusowa gleb, a im mniej dojrzały termicznie kerogen, tym silniejsza jest ta reakcja (Derkowski i Bristow, accepted for publication). Ta konkluzja metodologiczna zmusza do rewizji wcześniejszych koncepcji konserwacji materii organicznej przez materiał ilasty, gdzie TSSA koreluje się z zawartością materii organicznej w łupkach. W tej samej pracy Derkowski i Bristow stwierdzili, że niedojrzały termicznie kerogen może być aktywowany poprzez podgrzewanie, po którym ujawnia wysoką wartość CEC.

Zeolity posiadają właściwości sorpcyjne i dużą powierzchnię właściwą, podobnie do smektytów. Struktura zeolitu nie zmienia jednak wielkości mikroporów po zmianie wilgotności otoczenia, jak w przypadku smektytu, lecz posiada stabilną wielkość kanałów i pojemność klatek strukturalnych. CEC zeolitów mierzony przy pomocy dużego jonu heksaminy kobaltowej ujawnia jedynie ładunek zewnętrznych powierzchni kryształu (zeolit P, sodalit) lub największych i najbardziej dostępnych części mikrostruktury (zeolit X),

podczas gdy pomiar prowadzony przy pomocy małych kationów pokazuje CEC całkowitych tych samych próbek, o rząd wielkości większy (Derkowski *et al.*, 2006). Choć zeolity o mikroporach rzędu 0.4 nm lub mniejszych pokazują niską retencję EGME, powierzchnia właściwa zeolitu typu X mierzona metodą sorpcji EGME daje porównywalne wyniki jak pomiar SSA, pod warunkiem pełnej dehydratacji próbki w 400°C. Przekrój czynny cząsteczki EGME pokrywających powierzchnie zeolitu jest bardzo podobny do wartości określonych na smektycie (Derkowski *et al.*, 2007).

Literatura:

- Bristow T.F., Bonifacie M., **Derkowski A.**, Eiler J.M. and Grotzinger J.P. (2011) A hydrothermal origin for isotopically anomalous cap dolostone cements from South China. *Nature*, June 2 2011, 747, 68-72.
- Derkowski A.** and Bristow T.F. On the problems of total specific surface area and cation exchange capacity measurements in organics-rich sedimentary rocks. *Clays and Clay Minerals*, accepted for publication
- Derkowski A.**, Bristow T.F., Wampler J.M., Środoń J, Marynowski L., Elliott W.C., and Chamberlain C.P. Hydrothermal alteration of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges area (South China). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, in review
- Derkowski A.**, Drits V.A., and McCarty D.K. (2012) Rehydration in a dehydrated-dehydroxylated smectite in environment of low water vapor content. *American Mineralogist*, 97, 110-127.
- Derkowski A.**, Franus W., Beran E., and Czímerová A. (2006) Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology*, 166, 47-54.
- Derkowski A.**, Franus W., Waniak-Nowicka H., and Czímerová A. (2007) Textural properties vs. CEC and EGME retention of Na-X zeolite prepared from fly ash at room temperature. *Int. J. Mineral Processing*, 82, 57-68.
- Derkowski A.**, Środoń J., Franus W., Uhlik P., Banaś M., Zieliński G., Čaplovičová M., and Franus M. (2009) Partial dissolution of glauconitic samples: implications for the methodology of K-Ar and Rb-Sr dating. *Clays and Clay Minerals*, 57, 531-554.
- Szczerba M.S., Środoń J., Skiba M., and **Derkowski A.** (2010) One-dimensional structure of exfoliated polymer-layered silicate nanocomposites: A polyvinylpyrrolidone (PVP) case study. *Applied Clay Science*, 47(3-4), 235-241.

Środoń J., Zeelmaekers E., and **Derkowski A.** (2009) The charge of component layers of illite-smectite in bentonites and the nature of end-member illite. *Clays and Clay Minerals*, 57, 650-672.

4.3. Przemiany termiczne dioktaedrycznych krzemianów warstwowych typu 2:1.

Ten zakres prac badawczych został zaproponowany jako osiągnięcie naukowe i jest opisany w detalach w części 3 pt. „Streszczenie głównego osiągnięcia naukowego”.

Literatura:

Derkowski A., Drits V.A., and McCarty D.K. (2012a) Nature of rehydroxylation in dioctahedral 2:1 layer clay minerals. *American Mineralogist*, 97, 610-629.

Derkowski A., Drits V.A., and McCarty D.K. (2012b) Rehydration in a dehydrated-dehydroxylated smectite in environment of low water vapor content. *American Mineralogist*, 97, 110-127.

Drits V.A., **Derkowski A.**, and McCarty D.K. (2011a) Kinetics of thermal transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite. *American Mineralogist*, 96, 1054-1069.

Drits V.A., **Derkowski A.**, and McCarty D.K. (2011b) New insight into the structural transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite. *American Mineralogist*, 96, 153-171.

Drits V.A., **Derkowski A.**, and McCarty D.K. (2012) Kinetics of partial dehydroxylation in dioctahedral 2:1 layer clay minerals. *American Mineralogist*, 97, 930-950.

Drits V.A., Ivanovskaya T.A., Sakharov B.A., Zvyagina B.B., **Derkowski A.**, Gor'kova N.V., Pokrovskaya E.V., Savichev A.T., and Zaitseva T.S. (2010) Nature of the Structural and Crystal-Chemical Heterogeneity of the Mg-Rich Glauconite (Riphean, Anabar Uplift). *Lithology and Mineral Resources*, 45(6), 555-576.

Drits V.A., McCarty D.K., and **Derkowski A.** Mixed-layer structure formation during illite dehydroxylation. *American Mineralogist*, in review.

4.4. Zastosowania przemian krzemianów warstwowych w geochronologii izotopowej

Datowanie izotopowe mik stanowi znaczącą część geochronologii procesów sedymentacji (np. datowanie glaukonitu) i zdecydowaną większość geochronologii procesów post-sedymentacyjnych, w tym diagenety (datowanie illitu i illitu-smektytu). Z uwagi na obecność jonów potasu wypełniających przestrzeń międzypakietową mik, datowanie K-Ar i jego odmiana – Ar-Ar, są typowymi metodami datowania tych minerałów.

Datowanie najdrobniejszych możliwych subfrakcji diagenetycznego illitu pozwala na oszacowanie wieku procesów postsedymentacyjnych skał osadowych; metoda ta została z powodzeniem użyta do datowania przemian hydrotermalnych poziomów bentonitowych i łupków z profilu wieku ediakaru z południowych Chin (Derkowski *et al.*, in review). Datowania K-Ar illitu wsparły dowody post-sedymentacyjnego zapisu geochemicznego w tym profilu, które obaliły szeroko akceptowaną koncepcję sedymentacyjnego pochodzenia sygnału geochemicznego, używanego do globalnych interpretacji paleogeograficznych.

Datowanie syn-sedymentacyjnego glaukonitu zawiera założenie, że datowana próbka wyseparowanego glaukonitu zawiera wyłącznie fazę autigeniczną. Jeżeli choć niewielkie resztki krzemianów detrytycznych pozostaną niezmiennione podczas procesu glaukonityzacji, minerały te są prawie niemożliwe do oddzielenia od fazy autigenicznej, i potrafią dramatycznie zawyżyć daty izotopowe (Derkowski *et al.*, 2009).

Ponieważ detrytyczne krzemiany wykazują albo zdecydowanie niższą (illit, muskowitz, skaleń), albo zdecydowanie wyższą (biotyt) rozpuszczalność w kwasach niż glaukonit, rozpuszczanie różnicowe i różnicowe datowanie daje szansę na wyseparowanie autigenicznego wieku potencjalnej mieszaniny (Derkowski *et al.*, 2009). Selektywne rozpuszczanie otworzyło drogę do kolejnych badań w zachowaniu potasu i radiogenicznego argonu podczas transformacji krzemianów. Obecnie prowadzone badania kontynuują te prace.

Literatura:

- Derkowski A.**, Bristow T.F., Wampler J.M., Środoń J, Marynowski L., Elliott W.C., and Chamberlain C.P. Hydrothermal alteration of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges area (South China). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, in review
- Derkowski A.**, Środoń J., Franus W., Uhlík P., Banaś M., Zieliński G., Čaplovičová M., Franus M. (2009) Partial dissolution of glauconitic samples: implications for the methodology of K-Ar and Rb-Sr dating. *Clays and Clay Minerals*, 57, 531-554.

4.5. Zastosowania mineralogii i minerałów ilastych w rozwiązywaniu problemów geologii, geochemii i gleboznawstwa.

Mineralogia i mineralogia ilów z rzadka prezentuje lub rozwiązuje globalne problemy nauk o Ziemi. Specjalności te mają jednak szansę efektywnie wspomóc badania z zakresu geologii, geochemii, planetologii lub inżynierii, dostarczając narzędzi i wiedzy, których te dziedziny nie obejmują. Integracja dziedzin i metod badawczych jest kluczem do rozwoju nauk w ogóle. Dlatego udział w zespołach badawczych zaangażowanych w problemy rozwoju życia na Ziemi i jej atmosfery uważam za swoje ważne osiągnięcie.

Analiza struktury trioktaedrycznych krzemianów warstwowych stała się podstawą sugestii, że pierwsze organizmy wielokomórkowe nie żyły w otwartym oceanie, jak powszechnie sądzono, lecz w zamkniętym lub pół-zamkniętym płytkowodnym zbiorniku typu jeziornego o wysokim pH (Bristow *et al.*, 2009). Identyfikacja saponitu – trioktaedrycznego smektytu – charakterystycznego dla takich środowisk (w połączeniu ze wskaźnikami geochemicznymi), miała podstawowe znaczenie dla zmiany paradygmatu interpretacji geochemicznej paleośrodowiska profilu Doushantuo w południowych Chinach. W tym samym, kluczowym dla stratygrafii, paleogeografii i geochemii ediakaru profilu, gdzie znaleziono skamieniałości uważane za pierwsze organizmy wielokomórkowe, udowodniono, że najniższe znane na świecie wartości $\delta^{13}\text{C}$ w minerałach węglanowych są wynikiem post-sedymentacyjnych reakcji hydrotermalnych, a nie – jak powszechnie akceptowano – wynikiem destabilizacji klatratów metanowych na dnie oceanu (Bristow *et al.*, 2011). Kolejna praca, w której skorelowano wskaźniki przeobrażeń termicznych w oparciu o strukturę minerałów ilastych, składu izotopowego H i O w tych minerałach, dojrzałość i skład markerów materii organicznej oraz stosunki pierwiastkowe, potwierdziła hydrotermalną historię profilu Doushantuo. Silna korelacja pomiędzy zmiennością zapisu hydrotermalnego a sygnałem izotopowym $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach sugeruje post-sedymentacyjne pochodzenie zmienności zapisu izotopowego. Obserwacja ta kwestionuje zasadność jednego z kluczowych zapisów stratygraficznych ediakaru (Derkowski *et al.*, in review).

Szczegółowa analiza mineralogiczna pomogła w rozwiązaniu problemów metodologicznych interpretacji danych geochemicznych z późnego archaiku serii Mt. McRae Shale z Zachodniej Australii. Charakterystyka mineralogiczna i termiczna oraz rozpuszczalność syderytu pozwoliły wyjaśnić niespójność wcześniejszych wyników związanych ze zmiennością depozycji osadów bogatych w Fe powstałych tuż przed

gwałtownym wzrostem zawartości tlenu w atmosferze na początku proterozoiku (Raiswell *et al.*, 2011).

W gleboznawczej pracy Kacprzak i Derkowski (2007) badano rozwój gleby w obrębie profilu o heterogenicznej genezie; nieciągłość składu mineralnego i właściwości skały macierzystej gleby wynikały z przykrycia struktury geologicznej *in situ* przez osady stokowe. Po mimo tego, transformacja minerałów ilastych zachodziła w sposób ciągły, przewidywalny dla tego typu warunków glebowych, niezależnie od heterogeniczności materiału inicjalnego (Kacprzak i Derkowski, 2007).

Literatura:

- Bristow T.F., Bonifacie M., **Derkowski A.**, Eiler J.M. and Grotzinger J.P. (2011) A hydrothermal origin for isotopically anomalous cap dolostone cements from South China. *Nature*, June 2 2011, 747, 68-72.
- Bristow T.F., Kennedy M., **Derkowski A.**, Droser M., Jiang G., and Creaser R. (2009) Paleoenvironments of the earliest animal fossils. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 106(32):13190-5.
- Derkowski A.**, Bristow T.F., Wampler J.M., Środoń J, Marynowski L., Elliott W.C., and Chamberlain C.P. Hydrothermal alteration of the Ediacaran Doushantuo Formation in the Yangtze Gorges area (South China). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, in review
- Kacprzak A. and **Derkowski A.** (2007) Cambisols developed from cover-beds in the Pieniny Mts. (southern Poland) and their mineral composition. *Catena*, 71, 292–297.
- Raiswell R., Reinhard C.T., **Derkowski A.**, Owens, J., Bottrell S.H., Anbar A.D., and Lyons T.W. (2011) Formation of syngenetic and early diagenetic iron minerals in the late Archean Mt. McRae Shale, Hamersley Basin, Australia: New insights on the patterns, controls and paleoenvironmental implications of authigenic mineral formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 1072-1087.

4.6. Zastosowania mineralogii i geochemii w geofizyce otworowej – aplikacje przemysłowe.

Interpretacja danych z pomiarów geofizycznych w otworze wiertniczym jest jednym z najważniejszych aspektów programu eksploracji węglowodorów. Mierzony za pomocą sond sygnał jest - po poprawkach na specyfikę otworu i procesu wiertniczego - sumą danych z mineralnego matriks formacji i medium wypełniającego jej system porowy (woda, węglowodory). Poprawne wyliczenie objętości porów i składu medium porowego w danych interwałach formacji zbiornikowej jest najważniejszym celem procesu szacowania zasobów, które stają się podstawą do – wartę miliony USD - decyzji o eksploatacji złoża.

W celu obniżenia błędu szacowania zasobów węglowodorów wypełniających przestrzeń porową należy jak najpoprawniej oszacować porcję sygnału geofizycznego pochodzącego z matriks mineralnego formacji. Wartości parametrów geofizycznych skał i minerałów takie jak gęstość właściwa i elektronowa, przekrój czynny absorpcji neutronów, właściwości absorpcji fotoelektrycznej, promieniotwórczość naturalna (gamma), jej składowe spektralne, itp., są zazwyczaj mierzone na pojedynczych standardach mineralnych i skalnych, a następnie ekstrapolowane na wszystkie formacje lub otrzymywane wskutek z ekstrapolacji z pomiarów mieszanin albo liczone wstecznie z danych pomierzonych. Do tej pory jednak nie stosowano wyliczenia wartości tych parametrów z ze składu i struktury minerałów tworzących eksplorowaną formację.

Łącząc wcześniejsze podejścia interpretacyjne i programy opracowałem system analityczny i serię programów, które wyliczają parametry geofizyczne minerałów formacji używając ilościowego składu mineralnego, składu chemicznego (pierwiastki główne i śladowe), CEC i masy zaadsorbowanej wody pomierzonych dla serii próbek z jednej formacji.

BestRock – to program, który używa nieliniowego algorytmu probabilistycznego do optymalizacji składu mineralnego, rozkładu pierwiastków śladowych w minerałach, oraz kalkulacji podstawowych składowych sygnałów geofizycznych, które są z poszczególnych minerałów odbierane przez sondy. W celu użycia rezultatów tych wyliczeń w standardowych programach do analizy zasobów węglowodorów, minerały grupowane są w „kompozyty” na podstawie ich stosunków ilościowych i genetycznych przy pomocy programu Composer. Alternatywnie, program MinStat wylicza równania korelacji wielokrotnych oraz nierówności pomiędzy minerałami w formacji przy użyciu metody Monte Carlo. Odwracając system kalkulacji BestRock’a oraz przy użyciu modelu rozkładu pierwiastków śladowych w

minerałach zbudowanego w BestRock'u w oparciu o ograniczoną liczbę próbek, można określić skład mineralny ze składu chemicznego dużych serii w profilu (system analityczny ChemRock).

Opracowanie poszczególnych formacji zbiornikowych, stworzone w oparciu o wyżej opisaną serię programów, stało się pierwszym komercyjnie dostępnym tego typu podejściem na świecie i znajduje się w ofercie zespołu Houston Geo-Technical Center korporacji Chevron ETC z USA. Do tej pory wykonano ok. 20 opracowań ze złóż na całym świecie, włącznie z formacją obejmującą potencjalne złożo gazu łupkowego w Polsce. Z uwagi na coraz większe wymogi technologiczne eksploracji złóż niekonwencjonalnych, proponowany system analityczny ma ogromne możliwości rozwoju.

Innym osiągnięciem komercyjnym jest wdrożenie systemu syntezy i raportowania danych z ilościowej analizy mineralogicznej, analizy chemicznej, pomiarów CEC oraz analizy mineralogicznej frakcji ilastej. Poza serią różnych właściwości, program PetroLog wylicza parametry geofizyczne analizowanych próbek. Szczegóły przedstawionego oprogramowania oraz wykonane opracowania (głównie autorstwa Derkowski i McCarty) stanowią ścisłą tajemnicę kompanii Chevron i nie mogą zostać ujawnione w niniejszym referacie.

Kalkulacja odpowiedzi geofizycznych poszczególnych minerałów w oparciu o ich skład chemiczny i parametry krystalograficzne została także zastosowana w zupełnie niespodziewanym miejscu – do identyfikacji złóż soli potasowych w zachodniej Kanadzie. Używając podejścia analitycznego zbliżonego do programów BestRock i ChemRock opisanych powyżej, oznaczyłem ilościowo pokłady sylwitu, odróżniając go od halitu i karnalitu, a te – od otaczających skał dolomityczno-łupkowych, przy użyciu pomiarów otworowych. Wyliczenia oparte o dane uśrednione, mierzone przez sondę otworową, wykonane podczas mojej pracy dla Baker Hughes Canada, okazały się bardziej dokładne, niż pomiary chemiczne na pojedynczych próbkach pobranych z rdzenia. W oparciu o opracowany model, zdecydowano o wykonaniu kilkudziesięciu kolejnych otworów z pełnym sondowaniem i szacowaniem zasobów.

4.7. Zakończenie

Za mój ważny dorobek uważam także projekty, które nie zakończyły się sukcesem (publikacjami lub wdrożeniami technologicznymi), choć dorobek tego typu nie jest zazwyczaj ani chętnie cytowany, ani oczekiwany przez recenzentów. Wiele błędów merytorycznych, organizacyjnych i finansowych, które popełniłem, stały się kluczem do sukcesu w kolejnych pracach. Dokładam starań, aby wyciągać właściwe wnioski z popełnianych błędów i takie pragmatyczne podejście zamierzam kontynuować w mojej dalszej karierze naukowej.

Podpis Wnioskodawcy

A. Derkowski