

AUTOREFERAT

stanowiący opis dorobku i osiągnięć naukowych

(załącznik nr 2 do wniosku o wszczęcie postępowania habilitacyjnego)

Struktura cząstek polarnych interkalowanych w minerałach ilastych.

dr inż. Marek Szczerba

Kraków, 18 maja 2018

1. Imię i Nazwisko

Marek Szczerba

2. Posiadane tytuły zawodowe i stopnie naukowe

2011 Doktor nauk o Ziemi

Instytut Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk

Praca doktorska: *Metodyka interpretacji dat K-Ar mieszanin mineralnych*

Promotor: prof. dr hab. Jan Środoń

2011 Inżynier informatyki

Polsko-Japońska Wyższa Szkoła Technik Komputerowych w Warszawie

Kierunek: informatyka

Praca inżynierska: *Wspomaganie decyzji przy zawieraniu transakcji na rynku walutowym*

Promotor: dr Krzysztof Barteczko

2007 Magister chemii

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Kierunek: chemia, specjalność: fizyka chemiczna

Praca magisterska: *Modelowanie widm absorpcyjnych w podczerwieni i rozproszenia Ramana wybranych fosfonowych pochodnych proliny*

Promotor : prof. dr hab. Leonard M. Proniewicz, Opiekun naukowy: dr Kamilla Małek

2006 Magister geologii

Instytut Nauk Geologicznych Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Kierunek: geologia, specjalność: geochemiczno – mineralogiczna

Praca magisterska: *Wybrane zagadnienia mineralogiczne i geochemiczne strefy utlenienia w złożu cynku i ołowiu w kopalni „Pomorzany” koło Olkusza*

Promotor : prof. dr hab. inż. Zbigniew Sawłowicz

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- od 06/2016 **Kierownik Zakładu Badań Mineralów Ilastych** w Instytucie Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk
- od 07/2011 **Adiunkt** w Instytucie Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk
- 03/2010 – 06/2011 **Asystent** w Instytucie Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk
- 02/2009 – 02/2010 **Laborant-stażysta** w Instytucie Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk
- 03/2007 – 01/2009 **Doktorant** w Instytucie Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk

4. Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports

A) Publikacje wchodzące w skład głównego osiągnięcia naukowego:

- [1] **M. Szczerba**, A. Kuligiewicz, A. Derkowski, V. Gionis, G.D. Chryssikos, A.G. Kalinichev, 2016: Structure and dynamics of water-smectite interfaces: Hydrogen bonding and the origin of the sharp O-D_w/O-H_w infrared band from molecular simulation, *Clays and Clay Minerals*, 64, 452-471. (IF₂₀₁₇: **1,014**; udział habilitanta: **60 %**)
- [2] **M. Szczerba**, Z. Kłapyta, A. Kalinichev, 2014: Ethylene glycol intercalation in smectites. Molecular dynamics simulation studies, *Applied Clay Science*, 91-92, 87-97. (IF₂₀₁₇: **3,101**; udział habilitanta: **75 %**)
- [3] **M. Szczerba**, A.G. Kalinichev, 2016: Intercalation of ethylene glycol in smectites: Several molecular simulation models verified by X-ray diffraction data, *Clays and Clay Minerals*, 64, 488-502. (IF₂₀₁₇: **1,014**; udział habilitanta: **80 %**)
- [4] **M. Szczerba**, K. Ufer, 2018: New model of ethylene glycol intercalate in smectites for XRD modelling, *Applied Clay Science*, 153, 113-123. (IF₂₀₁₇: **3,101**; udział habilitanta: **85 %**)

B) Pozostałe publikacje:

- [5] M. Rospondek, **M. Szczerba**, K. Małek, M. Góra, L. Marynowski, 2008: Comparison of phenyldibenzothiophene distributions predicted from molecular modelling with relevant experimental and geological data, *Organic Geochemistry*, 39, 1800-1815. (IF₂₀₁₇: **3,081**)
- [6] **M. Szczerba**, J. Środoń, 2009: Extraction of diagenetic and detrital ages and of $^{40}\text{K}_{\text{detrital}}/^{40}\text{K}_{\text{diagenetic}}$ ratio from K-Ar ages of clay fractions, *Clays and Clay Minerals*, 57, 46–56. (IF₂₀₁₇: **1,014**)
- [7] **M. Szczerba**, J. Środoń, M. Skiba, A. Derkowski, 2010: One dimensional structure of exfoliated polymer-layered silicate nanocomposites: a polivynylpyrrolidone (PVP) case study, *Applied Clay Science*, 47, 235-241. (IF₂₀₁₇: **3,101**)
- [8] **M. Szczerba**, M. Rospondek, 2010: Controls of distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: insights from molecular modelling and critical evaluation of existing geological data, *Organic Geochemistry*, 41, 1297–1311. (IF₂₀₁₇: **3,081**)
- [9] M. Skiba, **M. Szczerba**, S. Skiba, D.L. Bish, M. Grybos, 2011: The Nature Of Interlayering In Clays From A Podzol (Spodosol) From The Tatra Mountains, Poland, *Geoderma*, 160, 425–433. (IF₂₀₁₇: **4,036**)
- [10] Y. Deng, **M. Szczerba**, 2011: Computational evaluation of bonding between aflatoxin B1 and smectite, *Applied Clay Science*, 54, 26-33. (IF₂₀₁₇: **3,101**)
- [11] A. Derkowski, **M. Szczerba**, J. Środoń, M. Banaś, 2014: Radiogenic Ar retention in residual silica from acid-treated micas, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128, 236-248. (IF₂₀₁₇: **4,609**)
- [12] A. Kuligiewicz, A. Derkowski, **M. Szczerba**, V. Gionis, G.D. Chryssikos, 2015: Revisiting the infrared spectrum of the water-smectite interface. *Clays and Clay Minerals*, 63, 15-29. (IF₂₀₁₇: **1,014**)

[13] M. Szczerba, A. Derkowski, A.G. Kalinichev, J. Środoń, 2015: Molecular modeling of the effects of ^{40}Ar recoil in illite particles on their K-Ar isotope dating, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 159, 162-176. (IF₂₀₁₇: 4,609)

[14] A. Koteja, **M. Szczerba**, J. Matusik, 2017: Smectites intercalated with azobenzene and aminoazobenzene: Structure changes at nanoscale induced by UV light, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111, 294-303. (IF₂₀₁₇: 2,059)

C) Dane bibliometryczne (na dzień 17-05-2018):

Wg Web of Science: Całkowita ilość cytacji: 140, w tym bez autocytacji: 132; HI: 8

Wg Google Scholar: całkowita ilość cytacji: 201, HI: 9

5. Wskazanie osiągnięcia 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

5.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Struktura cząsteczek polarnych interkalowanych w minerałach ilastych.

5.2. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

5.2.1. Wprowadzenie i cel badań

Klasyfikacja AIPEA (Association Internationale pour L'Etude des Argiles; Guggenheim *i in.*, 2006) systematyzuje minerały ilaste o typie pakietu 2:1 w pierwszej kolejności w zależności od wartości ujemnego ładunku tych pakietów (x – przeliczanym na pół komórki elementarnej – *phuc*). Wiąże się z nim bowiem znaczące różnice we właściwościach fizykochemicznych:

- talk i pirofyllit ($x \approx 0$) są minerałami hydrofobowymi (poza warunkami bardzo niskiej wilgotności - Rotenberg *i in.*, 2011),
- smektyty ($x \approx 0.2 - 0.6$) oraz wermikulit ($x \approx 0.6 - 0.9$) posiadają hydrofilową powierzchnię, a pod wpływem wody dochodzi do ich pęcznienia,
- miki ($x \approx 0.85 - 1.0$) i miki kruche ($x \approx 1.8 - 2.0$) posiadają również hydrofilową powierzchnię, ale nie pęczniają.

Przyczyna tych różnic wynika z tego, że ujemny ładunek pakietów 2:1 zostaje skompensowany przez zaadsorbowane kationy (w warunkach naturalnych zwykle nieorganiczne, które są silnie hydrofilowe), prowadząc do neutralizacji ładunku całej struktury. Mechanizm pęcznienia polega natomiast na interkalowaniu się cząsteczek H_2O pomiędzy pakietami 2:1 (w przestrzeniach międzypakietowych) w formie kompleksów wokół kationów. Zakres ładunku 0.2 – 0.6 *phuc* sprawia, że tylko część powierzchni pakietów jest obsadzona jonami jednowartościowymi (100% obsadzenia osiągnęte jest przy ładunku 1.0 *phuc*). W tym przypadku dochodzi, z jednej strony, do elektrostatycznego przyciągania się pomiędzy pakietami 2:1 a jonami. Z kolei pojedyncze jony mają znaczną entalpię hydratacji (np. Na^+ : - 406 kJ/mol; Ca^{2+} : - 1579 kJ/mol), co prowadzi do wytworzenia się sfer koordynacyjnych, tym samym powodując zwiększenie przestrzeni międzypakietowych w kierunku c^* (kierunek prostopadły do pakietów 2:1). Cząsteczki H_2O reorganizują się w interkalatach tworząc warstwy – może dojść do utworzenia się struktur zawierających jedną, dwie, trzy warstwy cząsteczek H_2O lub mogą powstać struktury eksfoliowane z większym rozsunięciem pakietów 2:1. Ilość interkalowanych cząsteczek zależy od ładunku pakietów, rodzaju jonów oraz od wilgotności. Większy ładunek pakietów oraz obecność jonów o niższej entalpii hydratacji (np. K^+ : - 320 kJ/mol; Cs^+ : - 264 kJ/mol) może sprawić, że pakiety połączą się trwale ze sobą i nie będzie dochodzić do pęcznienia – jak w przypadku mik.

Z pęcznieniem wiąże się również pojęcie mieszanopaketowości. Generalnie, w przypadku minerałów ilastych może dochodzić do znacznego mieszania się struktur należących do różnych grup, np. illit-smektyt lub serpentyn-chloryt. Mieszanopaketowość może jednak występować również pomiędzy minerałami z tej samej grupy, ale będących interkalatami o różnej odległości międzypakietowej, np. smektyt-3W / smektyt-2W / smektyt-1W (zawierające różne ilości warstw interkalowanych cząsteczek H_2O). Na podstawie modelowania dyfraktogramów preparatów orientowanych stwierdzono, że dla określonej wilgotności smektyt może tworzyć mieszaninę różnych struktur

mieszanopakietowych. Każda z tych struktur może mieć znacznie różne proporcje interkalatów o określonej ilości wody międzypakietowej i często występują też interkalaty smektyt-0W, nawet przy większej wilgotności względnej otoczenia > 60 % (Ferrage *i in.*, 2007).

Fakt znacznego zróżnicowania średniego rozsunęcia międzypakietowego od wilgotności sprawia, że stosuje się również interkalację innymi cząsteczkami polarnymi: np. glikolem etylenowym czy gliceryną. W przypadku tych cząsteczek odległość d_{001} jest mniej zależna od wilgotności, ale zależy od ładunku pakietów. Dodatkowo, dzięki interkalacji cząsteczkami innymi niż H_2O można, poprzez porównanie dyfraktogramów w stanie powietrzno-suchym i np. glikolowanym zaobserwować zmianę rozsunęcia pakietów. Interkalowany glikol etylenowy prowadzi do rozsunęcia pakietów dając d_{001} ok. 17 Å dla smektytów i ok. 14 Å dla wermikulitów. Na tej podstawie w prosty sposób można rozróżnić minerały pęczniące, a modelując dyfraktogramy minerałów ilastych możliwe jest określenie np. odsetka kryształitów smektytu w illicie-smektycie.

Mając doświadczenie w modelowaniu molekularnym, dyfrakcji rentgenowskiej i programowaniu za cel prac wyznaczyłem sobie:

- zbadanie struktury wody i glikolu etylenowego w interkalatach w różnych rodzajach smektytów,
- znalezienie parametrów oddziaływań międzyatomowych – pól siłowych (ang. force fields), dających najlepsze rozkłady atomów w interkalatach wodno-organicznym w smektytach,
- stworzenie spójnego modelu interkalowanego glikolu etylenowego uwzględniającego zależności od własności smektytów,
- implementację nowej struktury w programach do modelowania dyfraktogramów minerałów ilastych.

Od poprawności i wiarygodności parametrów rozkładu i organizacji molekuł H_2O i glikolu etylenowego obecnych w przestrzeniach międzypakietowych zależy poprawność oznaczenia struktury i właściwości smektytu i minerałów mieszanopakietowych. A to z kolei ma istotne znaczenie przy wykorzystaniu tych danych, np. przy ocenie własności sorpcyjnych smektytów, czy charakterystyce potencjalnego składowiska odpadów promieniotwórczych.

5.2.2. Streszczenie przyjętej metodyki i wyników badań

Do interpretacji struktur mieszanopakietowych używa się dyfraktogramów dla preparatów orientowanych, dlatego też pod uwagę bierze się wyłącznie rozkłady atomów wzdłuż kierunku krystalograficznego c^* . Przyjęto, że struktura interkalatów cząsteczek polarnych w minerałach ilastych jest poprawnie wyznaczona jeżeli osiągnięta jest dobra zgodność pomiędzy dyfraktogramami eksperymentalnym i teoretycznym, który jest wyliczany na podstawie modelu dystrybucji atomów w przestrzeniach międzypakietowych.

Struktura wody interkalowanej w smektytach została bardzo dobrze opisana zarówno dzięki znacznie poprawionym rozkładom cząsteczek H_2O i jonów (Ferrage *i in.*, 2005), jak i za pomocą modelowania molekularnego (Ferrage *i in.*, 2011). Zagadnieniem, które nie zostało dobrze wytłumaczone była obecność ostrego pasma na widmach podczerwieni wody znajdującej się w przestrzeniach międzypakietowych. Badania eksperymentalne wykazały, że znajduje się ono przy ok. 3615 cm^{-1} (w H_2O) i ok. 2685 cm^{-1} (w D_2O) oraz jest wspólną cechą wszystkich smektytów, a jego pozycja jest skorelowana z ładunkiem pakietów (Kuligiewicz *i in.*, 2015a- praca [12]).

Praca [1] miała na celu wytłumaczenie pochodzenia tego pasma. Przeprowadzono serię symulacji metodą klasycznej dynamiki molekularnej (MD) dla struktur: z różną ilością warstw interkalowanej wody (1W, 2W, 3W), różnymi ładunkami pakietów, lokalizacją ładunku, a także rodzajem kationów międzypakietowych. W modelowaniach przyjęto zmodyfikowane parametry CLAYFF (Cygan *i in.* 2004) za pracą Ferrage *i in.* (2011), skorygowane tak, aby dawały jak najmniejszą różnicę parametrów komórek elementarnych w kierunkach a i b (równoległe do płaszczyzny pakietu) w porównaniu z danymi eksperymentalnymi. Dodatkowo obliczone zostały widmowe gęstości mocy dla wybranych podzbiorów międzypakietowych cząsteczek wody znajdujących się w różnych odległościach od powierzchni i w różnych orientacjach. Ponadto przeanalizowano statystykę wiązań wodorowych.

Wyniki symulacji wykazały, że cząsteczki H_2O będące interkalowanymi w przestrzeniach międzypakietowych smektytów tworzą między sobą wiązania wodorowe o podobnej długości (a więc i energii) jak wiązania wodorowe w czystej wodzie. W przypadku natomiast cząsteczek H_2O znajdujących się przy powierzchni smektytu dwie subpopulacje zostały stwierdzone: z jedną lub z dwoma grupami OH zorientowanymi w kierunku pakietu

2:1. W przypadku obu tych orientacji, wiązania wodorowe z tlenami bazalnymi są dość słabe, wskazując na ogólnie hydrofobowy charakter powierzchni smektytu.

Obliczenia widmowych gęstości mocy wskazują, że obie te populacje cząsteczek H₂O przyczyniają się do powstania ostrego pasma widocznego na widmach w podczerwieni. Jednakże populacja z jedną grupą OH skierowaną ku powierzchni zapewnia dominujący wkład, ponieważ ilość cząsteczek posiadających tę orientację jest znacznie większa niż w przypadku drugiej populacji. Zaobserwowano niewielką różnicę w pozycji pasma w zależności od lokalizacji ładunku, co jest w dobrej zgodności z eksperymentem. Efekt wpływu całkowitego ładunku warstwy, to jest przesunięcie ku czerwieni dla smektytów o wyższym ładunku, również został potwierdzony. To przesunięcie powstaje w wyniku zmniejszenia się długości wiązania wodorowego pomiędzy cząsteczkami H₂O a powierzchnią smektytu, a jest spowodowane silniejszym przyciąganiem elektrostatycznym pomiędzy pakietami a jonami dla smektytów o wyższym ładunku.

Prace [2], [3] i [4] dotyczą badań struktury glikolu etylenowego (GE) w przestrzeniach międzypakietowych smektytów. Przed pracą [2] nie zostały przeprowadzone żadne modelowania molekularne interkalowanego GE, pomimo że jest to jedna z najczęściej używanych cząsteczek organicznych przy badaniu minerałów ilastych już od lat 40. ubiegłego wieku (MacEvan, 1946). Struktura używana w modelowaniach dyfraktogramów bazowała głównie na dwóch pracach: Reynolds (1965) dla kompleksu dwuwarstwowego w smektytach i Bradley *i in.* (1963) dla jednowarstwowego wermikulitu. Celem pracy [2] była weryfikacja tych modeli oraz dokładniejsze zbadanie kompleksu GE-smektyt.

Przeprowadzono symulacje MD, uwzględniając fakt, że kompleks GE-smektyt zawiera również cząsteczki H₂O. Wyniki symulacji pokazały, że dla smektytu o ładunku 0.4 *phuc* wyraźna jest preferencja termodynamiczna dla dwuwarstwowej struktury kompleksu, co jest zgodne z obserwacjami eksperymentalnymi. Ponadto dla dwuwarstwowego kompleksu GE-smektyt preferowana termodynamicznie zawartość wody to około jedna cząsteczka H₂O *phuc*.

Obliczone radialne funkcje rozkładu i liczby koordynacyjne wskazują, że cząsteczki H₂O i GE konkurują o miejsca w pobliżu jonów wapnia w przestrzeniach międzypakietowych. Upakowanie GE i H₂O w tych przestrzeniach, a tym samym odległość d_{001} jak i struktura kompleksu jest kontrolowana przez całkowity ładunek pakietu smektytowego, rozkład

ładunku oraz rodzaj kationu. Różne ilości cząsteczek GE i H₂O są jednak najważniejszym czynnikiem wpływającym na odległość d_{001} .

Porównanie struktur uzyskanych z symulacji MD z modelami: Reynolds (1965) i Bradley *i in.* (1963) wskazało, że rozmieszczenie cząsteczek GE i H₂O w przestrzeniach międzypakietowych modeli używanych do modelowania dyfraktogramów powinno być poprawione. Dwie główne różnice w przypadku struktury dwuwarstwowej to: znacznie bardziej rozmyta dystrybucja cząsteczek H₂O oraz występowanie jonów Ca²⁺ zarówno bliżej powierzchni smektytu jak i bliżej środka przestrzeni międzypakietowej. Położenie jonów jest zależne od lokalizacji ładunku: jeśli ładunek jest zlokalizowany w warstwie tetraedrycznej jony Ca²⁺ położone są znacznie bliżej powierzchni smektytu. Model struktury jednowarstwowej kompleksu GE-smektyt został również zaproponowany. W pracy [2] nie przeprowadzono porównania dyfraktogramów teoretycznego z eksperymentalnym. Przyjęty model struktury został jednak wykorzystany w pracy Ferrage (2016), który pokazał dobrą zgodność pomiędzy tymi dyfraktogramami.

W trakcie przeprowadzania modelowań do pracy [2] zauważyłem znaczną zależność odległości d_{001} oraz struktury interkalatów smektytów od przyjętego modelu oddziaływań międzycząsteczkowych – pól siłowych (ang. Force Field). Dlatego też celem kolejnej pracy [3] było dokładniejsze zgłębienie tego zagadnienia, głównie poprzez porównanie dyfraktogramów eksperymentalnych GE-smektyt oraz dyfraktogramów teoretycznych obliczonych na podstawie rozkładu atomów wzdłuż kierunku c^* . Praca ta miała również charakter uniwersalny ponieważ w ostatnich latach przeprowadzanych jest bardzo dużo symulacji oddziaływań cząsteczek organicznych z minerałami ilastymi z arbitralnie przyjętymi zestawami pól siłowych. Kompleks GE-smektyt doskonale nadawał się jako model testowy, ponieważ interkalacja GE w smektytach zapewnia bardzo stabilną odległość d_{001} . Dzięki temu możliwa jest ekstrapolacja uzyskanych wyników również na interkalaty innych cząsteczek organicznych w smektytach.

W pracy [3] wybrano trzy próbki smektytów o różnych wartościach i lokalizacji ładunku pakietów. Przeprowadzono glikolowanie oraz pomiary dla preparatów orientowanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Następnie wykonano symulacje MD przy użyciu różnych pól siłowych optymalizowanych dla małych cząsteczek organicznych: CGenFF (CHARMM), GAFF (AMBER), CVFF, i OPLS-aa, w połączeniu z polami siłowymi: CLAYFF i INTERFACE do opisu oddziaływań smektytów. Dodatkowo za pracą [1] przyjęto również

zmienione parametry Lennarda-Jonesa dla atomów tlenu znajdujących się na powierzchni (atomy bazalne), testując dodatkowo pola siłowe: CLAYFFmod i INTERFACEmod. Symulacje objęły duży zakres zawartości GE i H₂O *phuc* odpowiadający strukturze dwuwarstwowej. Dla każdej struktury wyliczono rozkłady gęstości atomowej wzdłuż kierunku c*. Zostały one następnie wykorzystane do wyliczenia dyfraktogramów XRD dla preparatów orientowanych.

Zarówno wyliczone rozkłady atomów jak i dyfraktogramy uzyskane na ich podstawie wykazują dość duże różnice w zależności od przyjętych kombinacji pól siłowych. Przyjęcie modelu CLAYFFmod jest sposobem na uzyskanie najlepszej zgodności pomiędzy dyfraktogramami eksperymentalnymi i teoretycznymi, szczególnie w przypadku smektytów o wysokim ładunku pakietów. Podobny wynik został uzyskany dla interkalatów wody w smektytach (Ferrage *i in.*, 2011), gdzie znaczącą poprawę zgodności uzyskano przy założeniu nieznacznie większych parametrów R₀ Lennarda-Jonesa dla atomów tlenu w pakietach 2:1.

Generalnie, wśród organicznych pól siłowych, najmniejszą zgodność obserwowano dla CGenFF. Dla oryginalnego CLAYFF, najlepsze wyniki uzyskano przyjmując parametry GAFF, podczas gdy dwa inne zestawy parametrów (OPLS-aa i CVFF) dały najlepsze wyniki w połączeniu z CLAYFFmod. Parametry INTERFACE i INTERFACEmod dały dobre wyniki dla montmorylonitu o niskim ładunku; dla smektytów o wysokim ładunku wyniki były niezadowolające, podobnie jak dla oryginalnego CLAYFF. Wyniki tej pracy były dyskutowane z twórcami CLAYFF i modyfikacji: Andrey Kalinichev, Randall Cygan i Eric Ferrage, a obecnie planowane jest opublikowanie poprawionych parametrów CLAYFF2 uwzględniających również korekty dla brzegów krystalitów.

Zwieńczeniem badań przedstawionych w tym cyklu publikacji jest praca [4], w której przedstawiono sposób wyznaczenia oraz implementację nowej struktury interkalowanego GE w programie do modelowania dyfraktogramów m.in. minerałów ilastych: BGMN. Nowy model został porównany ze wszystkimi istniejącymi wykorzystywanymi dotychczas. Wcześniejsze modele przyjmowały rozkłady atomów (w kierunku c*) z podobnymi lub znacząco wyższymi współczynnikami temperaturowymi B dla cząsteczek GE ($B = 1 \text{ \AA}^2$ lub 11 \AA^2) w porównaniu do atomów znajdujących się strukturze krystalicznej (w przybliżeniu: $B = 1 \text{ \AA}^2$). Współczynniki temperaturowe dla międzypakietowych cząsteczek H₂O i kationów Ca²⁺ ($B = 1 \text{ \AA}^2$ lub 1.68 \AA^2) były bliskie tym z minerałów ilastych. Założenie to jest niezgodne z rozkładami atomów wyliczonymi za pomocą dynamiki molekularnej (prace [2] i [3]).

Nowy zaproponowany model struktury interkalowanego GE oparty jest właśnie na wynikach symulacji MD. Przyjęto zestaw parametrów pól siłowych: CLAYFFmod – CVFF, będący jednym z dwóch najlepszych kombinacji służących do opisu struktury interkalatów organicznych w smektytach (praca [3]). W badanych strukturach brano pod uwagę szerokie zakresy ilości GE i H₂O. Struktury o odległościach międzypakietowych zbliżonych do wartości eksperymentalnych wybrano jako reprezentatywne dla jedno- i dwuwarstwowych interkalatów (ok. 14 Å i ok. 17 Å, odpowiednio). Suma rozkładów gaussowskich została dopasowana do profili gęstości elektronowej dla cząsteczek GE, H₂O i jonów Ca²⁺. Liczba tych rozkładów została tak zminimalizowana, aby osiągnąć najprostszy, ale jednocześnie elastyczny model struktury międzypakietowej.

Nowy model jest znacząco różny w porównaniu do wcześniejszych. Główne różnice to inne pozycje maksimów H₂O i Ca²⁺; odległość GE od środka przestrzeni międzypakietowej jest dość podobna we wszystkich modelach (Figura 1 – struktura dwuwarstwowa). W oparciu o wyniki MD, możliwe było również określenie zależności między pozycjami molekuł/atomów a d_{001} . Dla niektórych atomów znaleziono ponadto zależność pomiędzy stosunkiem intensywności rozkładów Gaussa a wartością d_{001} . Czynniki temperaturowe dla cząsteczek/atomów międzypakietowych są znacząco większe niż w przypadku wcześniejszych modeli. Jony Ca²⁺ mogą istnieć zarówno jako kompleksy wewnątrzsferowe jak i zewnątrzsferowe (Sposito *i in.*, 1999), podczas gdy stosunek ich ilości może być zoptymalizowany.

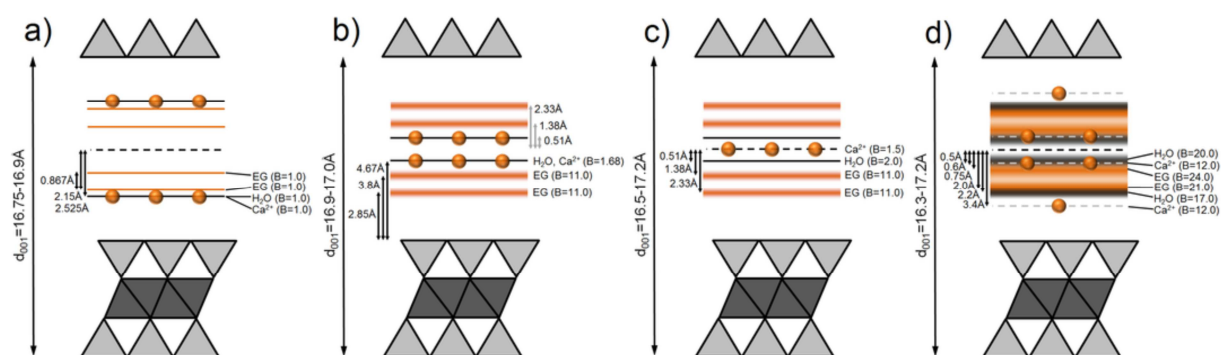


Figura 1. Model dwuwarstwowych interkalatów w przestrzeni międzypakietowej: a) Ufer *i in.* (2012), b) Reynolds (1965). Szare strzałki pokazują odległości od środka przestrzeni międzypakietowej, c) Model zaimplementowany w programie Sybilla, w porównaniu do: d) modelu opracowanego na podstawie symulacji MD.

Wszystkie istniejące i nowe modele zostały zaimplementowane w programie BGMN. Używając nowych modeli można uzyskać nieznacznie lepsze lub podobne dopasowanie pomiędzy dyfraktogramami rentgenowskimi eksperymentalnymi i teoretycznymi, w porównaniu do poprzednich. Nowe modele posiadają jednak ograniczenia wynikające z faktu, iż rozkłady elektronowe cząsteczek GE i H₂O w przestrzeni międzypakietowej są dość podobne. W związku z tym, cząsteczki GE i H₂O nie są traktowane w pełni oddzielnie podczas procedury minimalizacji.

5.2.3. Podsumowanie

Przedstawiony zestaw prac stanowi połączenie badań teoretycznych z eksperymentalnymi skoncentrowany na zagadnieniach badania struktury cząsteczek polarnych interkalowanych w minerałach ilastych. Jako najważniejsze osiągnięcia prowadzonych przeze mnie badań naukowych przedstawionych w wyżej wymienionym cyklu artykułów uważam:

- Wytlumaczenie pochodzenia ostrego pasma przy wysokich częstotliwościach w widmie wody zaadsorbowanej w smektytach. Udowodniono, że pochodzi ono wyłącznie od wody znajdującej się bezpośrednio na powierzchni minerału, co potwierdza, że badając pozycję tego pasma można bardzo efektywnie określić ładunek powierzchniowy pakietów 2:1 (Kuligiewicz *i in.*, 2015b).
- Przeprowadzenie pierwszych modelowań molekularnych interkalatu GE-smektyt, w których potwierdzono preferencję termodynamiczną dla określonych ilości wody i GE występujących w interkalatach oraz stwierdzono, że struktura tego kompleksu zaimplementowana w programach do modelowania dyfraktogramów powinna zostać ulepszona.
- Wyznaczenie najlepszego zestawu parametrów pól siłowych do modelowań molekularnych oddziaływań cząsteczek organicznych z minerałami ilastymi. Konkluzje z tej pracy mają szerokie pole zastosowań ponieważ struktury i przemiany kompleksów mineralno-organicznych są jednym z najczęściej badanych obecnie zagadnień w mineralogii ilastej.
- Opracowanie nowej struktury interkalowanego GE w przestrzeniach międzypakietowych smektytu i implementację jej do modelowań krzywych dyfraktometrycznych. Poprawność rozkładu i organizacji molekuł H₂O i GE wpływa na uzyskany model struktury minerału, a tym

samym na wyznaczone właściwości smektytu oraz minerałów mieszanopakietowych (np. illitu-smektytu).

5.2.4. Literatura

Bradley W.F., Weiss E.J., Rowland R.A., 1963: A glycol sodium vermiculite complex. *Clays and Clay Minerals*, 10, 117–122.

Cygan R.T., Liang J.J., Kalinichev A.G., 2004: Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 1255-1266.

Ferrage E., Lanson B., Malikova N., Plançon A., Sakharov B.A., Drits V.A., 2005: New Insights on the Distribution of Interlayer Water in Bi-Hydrated Smectite from X-ray Diffraction Profile Modeling of 00l Reflections, *Chemistry of Materials*, 17, 3499-3512.

Ferrage E., Lanson B., Sakharov B.A., Geoffroy N., Jacquot E., Drits V.A., 2007: Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles: Influence of layer charge and charge location, *American Mineralogist*, 92, 1731-1743.

Ferrage E., Sakharov B.A., Michot L.J., Delville A., Bauer A., Lanson B., Grangeon S., Frapper G., Jiménez-Ruiz M., Cuello G.J., 2011: Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 2. Toward a precise coupling between molecular simulations and diffraction data. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 1867-1881.

Ferrage E., 2016: Investigation of the interlayer organization of water and ions in smectite from the combined use of diffraction experiments and molecular simulations. A review of methodology, applications, and perspectives. *Clays and Clay Minerals*, 64, 348-373.

Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso M.L.L., Galán E., Kogure T., Stanjek H., 2006: Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54, 761-772.

Kuligiewicz A., Derkowski A., Szczerba M., Gionis V., Chryssikos G.D., 2015a: Revisiting the infrared spectrum of the water-smectite interface. *Clays and Clay Minerals*, 63, 15-29.

Kuligiewicz A., Derkowski A., Emmerich K., Christidis G.E., Tsiantos C., Gionis V., Chryssikos G.D., 2015b: Measuring the Layer Charge of Dioctahedral Smectite by O–D Vibrational Spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 63, 443-456.

MacEwan D.M.C., 1946: The identification and estimation of montmorillonite group of

minerals, with special reference to soil clays. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 65, 298–304.

Reynolds R.C., 1965: An X-ray study of an ethylene glycol-montmorillonite complex. *American Mineralogist*, 50, 990–1001.

Rotenberg B., Patel A.J., Chandler D., 2011: Molecular explanation for why talc surfaces can be both hydrophilic and hydrophobic. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 20521–20527.

Sposito G., Skipper N.T., Sutton R., Park S., Soper A.K., Greathouse J.A., 1999: Surface geochemistry of the clay minerals, *PNAS*, 96, 3358–3364.

Ufer K., Kleeberg R., Bergmann J., Dohrmann R., 2012: Rietveld refinement of disordered illite-smectite mixed-layer structures by a recursive algorithm. I: one-dimensional patterns. *Clays and Clay Minerals*, 60, 507–534.

6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

6.1. Opublikowane przed doktoratem

6.1.1. Przemiany cząsteczek organicznych w toku diagenety

Wraz ze wzrostem dojrzałości termicznej skał przemianie ulegają również cząsteczki organiczne będące składnikiem kerogenu znajdującego się w tych skałach. Badaniu tych przemian dla dwóch grup cząsteczek poświęcone zostały prace: [5] i [8].

W pracy [5] badano stabilność termiczną oraz potencjalne mechanizmy reakcji fenyldibenzotiofenów. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem refleksyjności wityrynytu obserwowane jest zwiększenie ilości preferowanych termodynamicznie izomerów. Zaproponowano reakcje izomeryzacji przebiegające poprzez protonację oraz zamykanie pierścienia 1-fenyldibenzotiofenu do trifenylo[1,12-bcd]tiofenu oraz obliczono dla nich energie aktywacji.

W pracy [8] badano przemiany metylofenantrenów (MP) dyskutując reakcje izomeryzacji zarówno pomiędzy izomerami z grupami metylową w sąsiadujących pozycjach, jak i zawierające pomiędzy nimi trzeciorzędowy atom węgla. Przeanalizowano również reakcje transmetylacji oraz demetylacji. Na tej podstawie stwierdzono, że najlepszym

molekularnym parametrem odzwierciedlającym warunki dojrzewania termicznego skał jest stosunek izomerów 2-MP do 1-MP. W dotychczasowej literaturze brane były pod uwagę głównie inne indeksy, na które znaczący wpływ może mieć dodatkowo pochodzenie materii organicznej.

6.1.2. Ekstrakcja wieków diagenetycznego i detrytycznego z łupków

Skały osadowe zawierają minerały o różnym pochodzeniu: autigenicznym – powstałym w basenie sedymentacyjnym, jak i detrytycznym – przyniesionym do tego basenu. Wiek obydwu tych populacji może być znacząco różny. Celem pracy [6] było zaproponowanie ogólnej metody ekstrakcji wieków K-Ar: autigenicznego (diagenetycznego) i detrytycznego dla skał. Stwierdzono, że bardzo znaczący wpływ na ekstrahowane wieki ma ilość potasu w członach końcowych modelu.

W toku prac został napisany program MODELAGE, który udostępniony na stronie ING PAN. Pozwala on na ekstrakcję wieków zakładając różne: stosunki $K_{\text{diagenetyczny}}/K_{\text{detrytyczny}}$, wieki graniczne oraz domieszki innych faz o zadanym wieku. Praca ta stanowiła część mojej rozprawy doktorskiej.

6.1.3. Modelowanie dyfraktogramów eksfoliowanych smektytów

Badaniom tym poświęcona jest praca [7]. Po eksfoliacji smektytu poprzez dezintegrację jego kryształitów jako rozcieńczonej zawiesiny w wodzie a następnie jego wymieszanie z nadmiarem polarnego polimeru poliwinylpiperolidonu (PVP), uzyskano dyfraktogram składający się z trzech bardzo szerokich refleksów. Wyraźnie różni się on od dyfraktogramu teoretycznego pojedynczej warstwy smektytowej, natomiast czysty polimer daje bardzo gładki sygnał tła.

Założenie modelu PVP na powierzchni smektytu pozwala na dość dobre modelowanie jego struktury poprzez minimalizację różnicy pomiędzy dyfraktogramem eksperymentalnym, a teoretycznym. Dzięki temu podejściu, zauważono podwyższenie gęstości polimeru bliżej powierzchni oraz utworzenie się ok 3-4 warstw odseparowanych o ok. 4 Å. Praca ta stanowiła część mojej rozprawy doktorskiej.

6.1.4. Struktura interkalowanych cząsteczek organicznych w minerałach glebowych

W literaturze dominuje pogląd, że minerał ilasty o odległości międzypakietowej 14 Å posiada interkalowane pakiety hydroksylowe trójwalencyjnych kationów nieorganicznych (Al, Fe) pomiędzy pakietami 2:1. Z kolei w glebach występuje znaczna ilość cząsteczek organicznych, które po interkalowaniu mogą również powodować rozsuniecie pakietów 2:1 na ok. 14 Å.

W pracy [9], na podstawie szeregu badań, potwierdzono obecność interkalowanych cząsteczek organicznych wyraźnie usuwanych z przestrzeni międzypakietowych przez utlenianie perhydrolem/NaOCl. Interpretacja pasm w podczerwieni pozwoliła na zidentyfikowanie szeregu grup funkcyjnych będących elementami składowymi interkalowanych substancji organicznych.

6.2. Opublikowane po doktoracie

6.2.1. Oddziaływanie cząsteczki aflatoksyny B1 ze smektytami

Aflatoksyna B1 (Afb1) jest bardzo teratogenną cząsteczką organiczną wytwarzaną przez grzyby występujące przeważnie na ziarnach zbóż w wilgotnych i ciepłych warunkach. W szeregu badań eksperymentalnych zaobserwowano znaczny potencjał sorpcyjny tej cząsteczki przez smektyty.

Celem pracy [10] było zbadanie mechanizmu tej sorpcji. Stwierdzono znaczne różnice w widmach w podczerwieni cząsteczki Afb1 zaadsorbowanej przez smektyty w warunkach powietrzno-suchych i po podgrzaniu. Modelowania widm w podczerwieni pozwoliły stwierdzić, że w warunkach bezwodnych Afb1 wiąże się dwoma grupami karbonyłowymi z kationami nieorganicznymi w przestrzeniach międzypakietowych. W przypadku struktury uwodnionej (stan powietrzno-suchy) grupy karbonyłowe skoordynowane są przez cząsteczki wody i występuje wtedy wiązanie tej cząsteczki poprzez mostki wodne z kationami międzypakietowymi.

6.2.2. Retencja atomów argonu w strukturze krzemionki po rozpuszczaniu minerałów ilastych

W pracy [11] zaobserwowano znaczący wzrost pozornych wieków K-Ar illitu i glaukonitu po częściowym rozpuszczeniu ich kwasami nieorganicznymi. Na podstawie modelowania molekularnego zaproponowano mechanizm wyjaśniający przyczynę tego zjawiska. Stwierdzono, że z uwagi na znaczną różnicę w energii hydratacji jony potasu są hydratowane i przechodzą do otaczającego roztworu, natomiast neutralne atomy argonu pozostają jako słabo zaadsorbowane na powierzchniach nowo utworzonej krzemionki. Może ona dodatkowo posiadać własności pułapkujące – w toku symulacji pojedyncza warstwa tetraedryczna zwinęła się zamykając wewnątrz atomy argonu.

6.2.3. Analiza widm w podczerwieni wody zaadsorbowanej na powierzchniach smektytów

Praca [12] dotyczy badań widm w podczerwieni wody zaadsorbowanej na powierzchniach smektytów. Została stwierdzona obecność ostrego pasma, pochodzącego od drgań wody, które występuje przy częstotliwościach odpowiadających drganiom rozciągającym strukturalnych grup O-H w smektytach. Po podstawieniu H₂O przez D₂O możliwe jest rozdzielenie pasm od wody od pasm $\nu(\text{O-H})$ smektytów.

Zaobserwowano nieznaczne przesunięcia położenia tego ostrego pasma od wilgotności. Stwierdzono ponadto wyraźną korelację pomiędzy ładunkiem pakietów, a częstotliwością drgań O-D wody zaadsorbowanej na powierzchni. Wartość tego przesunięcia jest niezależna od lokalizacji ładunku w smektycie.

6.2.4. Badanie wpływu odrzutu atomów ⁴⁰Ar na strukturę minerałów ilastych oraz ich wiek

Rozpad promieniotwórczy nuklidu ⁴⁰K obecnego w wielu minerałach, w tym w illicie i innych mikach, jest podstawą datowania skał metodą K-Ar i Ar-Ar. Po wychwycie elektronu jądro ⁴⁰K staje się wzbudzonym jądrem ⁴⁰Ar, które traci energię w wyniku emisji kwantu gamma. Dochodzi wtedy do odrzutu atomu ⁴⁰Ar z prędkością ok. 12 km/s. W pracy [13] przebadano teoretyczny wpływ tego odrzutu zarówno na deformację warstwy 2:1 illitu jak i na ostateczną pozycję atomów ⁴⁰Ar w strukturze.

Badania te pozwoliły wyliczyć odsetek atomów ⁴⁰Ar, które po odrzucie znajdują się poza strukturą illitu lub na zewnętrznych krawędziach kryształów, a tym samym będą potencjalnie

usunięte w czasie w wyniku posiadania zbyt dużej energii potencjalnej. Dzięki tym obliczeniom stwierdzono, że w przypadku minerałów ilastych efekt odrzutu ^{40}Ar może doprowadzić do obniżenia wieku - dla najmniejszych ziaren minerałów ($<0.01\mu\text{m}$) nawet o kilkanaście procent. W związku z tym, przed datowaniem należy zawsze przeprowadzić nasycenie illitu innymi jonami celem usunięcia jonów potasu zaadsorbowanych w pozycjach zewnętrznych, z których potencjalnie zostały już usunięte atomy ^{40}Ar .

6.2.5. Wpływ izomeryzacji azobenzenu na odległość międzypakietową interkalatów

Azobenzen jest cząsteczką organiczną, która pod wpływem naświetlania promieniowaniem UV zmienia konformację z trans- na cis-. Po interkalowaniu jej w przestrzeniach międzypakietowych smektytów nasyconych kationami alkylamoniumowymi zaobserwowano nieznaczne zmiany odległości międzypakietowej po naświetlaniu promieniowaniem UV (maks. 2Å) – praca [14].

Celem wyjaśnienia obserwowanej różnicy przeprowadzono modelowania molekularne, którymi potwierdzono nieznaczne różnice w odległościach międzypakietowych pomiędzy strukturami z izomerami cis- i trans-, obserwowane w eksperymentach. W przypadku izomerów cis- stwierdzono ponadto większą preferencję dla sorpcji cząsteczek wody przez strukturę azobenzen-organo-smektyt.

7. Inne osiągnięcia

7.1. Kierownictwo Zespołem Badań Minerałów Ilastych i wdrożenie datowań K-Ar

Od czerwca 2016 roku objąłem kierownictwo Zespołu Badań Minerałów Ilastych. Zaangażowałem się równocześnie w uruchomienie pomiarów datowań K-Ar na nowo zakupionym spektrometrze do gazów szlachetnych Noblesse. Po około roku pracy udało się wyeliminować wszystkie problemy ze spektrometrem i linią preparacyjną oraz przeprowadzono pierwsze serie pomiarowe z powtarzalnością wieku poniżej 1%.

Dzięki wykonanym pomiarom możliwe było określenie wieku illitu w ediakarskich paleoglebach z Kratonu Wschodnioeuropejskiego, czego wynikiem jest praca z udziałem Sirle

Liivamägi i Jana Środonia. Publikacja ta jest obecnie po pierwszych pozytywnych recenzjach. Szereg kolejnych prac, których częścią są wyniki datowań K-Ar jest obecnie w przygotowaniu.

7.2. Aplikacje przemysłowe i laboratoryjne

W toku pracy naukowej napisałem również szereg programów komputerowych, które są używane zarówno w ING PAN, jak i w innych ośrodkach badawczych. Najczęściej używanym programem mojego autorstwa jest program Q-Min pozwalający na analizę ilościową składu mineralnego próbek skalnych. Jest on używany do większości analiz ilościowych przeprowadzanych w ING PAN oraz wykorzystywany jest m.in. w NASA (Thomas Bristow). Drugim programem jest program RockEvalViewer, służący do analiz i interpretacji danych z pyrolizy materiału organicznego RockEval. Jest on obecnie używany w jednej z większych firm naftowych na świecie. Kolejny program MODELAGE jest programem służącym do interpretacji wieków K-Ar i jest za darmo udostępniony na stronie ING PAN.

Dzięki umiejętności programowania modyfikowałem również programy służące np. do modelowania dyfraktogramów minerałów ilastych (Sybilla) czy analiz TGA-MS wprowadzając w nich szereg modyfikacji. Wiele z tych prac wykonywałem w ramach współpracy z Douglasem McCarty z Chevron ETC w Houston.



Marek Szczerba