

Авторска справка за научните приноси в публикациите и цитиранията след придобиването на образователната и научна степен „доктор“

Област на изследване I. Структура, състав и свойства на синтетични твърдофазни материали с възможности за приложение в оптиката и технологиите.

Принос 1 Изследвани са структурата, химичния състав и оптичните свойства на синтетични стъкла, съдържащи телур, бисмут, германий и литий (TBGL), синтезирани с различни съотношения на главните оксиди на тези елементи. За определяне на химичния състав съвместно са използвани методите LA-ICP-MS и SEM-EDX. С LA-ICP-MS елементните съдържания са определени по изотопите ^7Li , ^{72}Ge , ^{125}Te и ^{209}Bi , като получените данни показват добра хомогенност на материала. От абсорбционните спектри в оптичната област е установено, че изследваните стъкла са пропускливи в областта 2400 - 400 nm. С прилагане на външно електрично и термично поле (5 kV, 200 °C) в тези стъкла е наблюдаван нелинеен оптичен ефект – генериране на втора хармонична честота (SHG). Установени са температурите на формиране на стъклата при различните съотношения на главните оксиди в тях [1].

Изследвани са структурата, състава и свойствата на стъкла, съдържащи Te, Se, Mo [16] с добавки на Nb и V [9]. Като основен метод за определяне на състава на стъклата е използван LA-ICP-MS. С FTIR и XPS е установено наличието на смесени връзки в тях, изграждащи аморфната мрежа в материала. От спектри, получени в оптичната област е установено, че тези стъкла са пропускливи в областта над 490 nm и съответно 590 nm.

Личен принос: LA-ICP-MS анализите, пробоподготовката за тях, обработката на резултатите от маспектрометричните измервания и интерпретацията им са изцяло проведени от мен. Участвал съм в обяснението и корелацията между резултатите получени от LA-ICP-MS и SEM-EDX, както и в окончателната подготовка на публикациите. В [9] от мен са направени и измерванията на спектрите в NIR областта.

Принос 2. Изследвана е структурата, състава и свойствата на кристал Yb,Na:CaSrF_2 израснат по метода на Бриджман-Стокбаер с възможно приложение като активна среда за лазери и техните оптични елементи. Съдържанието на REE и елементи с ниско съдържание в кристала е определено с LA-ICP-MS [6, C1, C3].

С използване на TEM-SAED метод е изследвана структурата на бисмут-молибдатен кристал $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, израснат по метод на Чухларски с приложение в акусто-оптиката, притежаващ оптична пропускливост в диапазона 0.4-5.2 μm [27].

Личен принос: В [6, C1, C3] изцяло проведени от мен са LA-ICP-MS анализите, пробоподготовката за тях, обработката на резултатите от маспектрометричните измервания и тяхната интерпретация. Участвал съм в окончателната подготовка на публикацията и докладите.

В [27] личният ми принос е в частта, отнасяща се до електронната обработка на SAED.

Принос 3. Изследвани са фазови преходи в $\text{Co}_{78}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ и $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ метални стъкла. За целта е приложен метода на позитронна аниhilационна спектроскопия в комбинация с PXRD, TEM и DTA [24, 28, C18], като са установени температурите на кристализация, размера на получените дефекти в материала и вида на образуваните кристални фази. Тествани са различни модели за по-точно определяне времето на живот на позитроните, свързано с фундаменталните възможности за приложение на този метод [30].

Личен принос: В [24, 28, C18] приносът ми е в определянето на получените в процеса на отгряване кристални фази, участие в подготовката на публикациите, оформянето на доклада [C18] и корелацията на резултатите от фазовия анализ с данните от позитронната спектроскопия.

В [30] приносът ми е в създаване на Монте Карло код за симулиране на аниhilационни спектри по време на живот на позитроните с предварително зададени параметри (съвместно с Н. Колев), както и в окончателното оформяне на публикацията.

Област на изследване II. Датировка на магмени и метаморфни скали по системата U-Pb в циркони и изотопно определяне на геохимични характеристики на циркони.

Принос 4. По системата U-Pb в циркони с *in situ* LA-ICP-MS са датирани скали, изграждащи фундамента на няколко обособени в геоложко отношение области на ЮЗ Нигерия: пегматити от област Еде [2], три вида ортогнайси от област Боде Сааду [5] и гранитни гнайси от област Джебба [17]. Изследванията са направени съвместно с екип от геолози на университети от Нигерия с цел изясняване на регионалните геоложки процеси, формирали тази част на страната, както и тяхната връзка с Пан-Африканската орогенеза. Изследваните пегматити от област Еде [2, C10] са с определена възраст $709 \pm 27/19$ Ma, което означава, че те датират най-стария магматизъм на Пан-Африкански ороген в тази част на Нигерия. Петроложките данни и геохимичните анализи на валови проби от тези скали показват, че те са от мусковитов клас и не са богати на REE. Трябва да се отбележи, че резултатите, получени с LA-ICP-MS определят необичайно високо съдържание на Bi в цирконите, който е нетипичен за тях елемент. Това може да е индикатор за бисмутови минерализации в района, чието проучване предстои. Датирани ортогнайси от област Боде Сааду [5, C8] и гранитни гнайси от област Джебба [17, C5] са с Палеопротерозойски възрасти съответно 2236 ± 29 Ma, 2228 ± 32 Ma, 2179 ± 28 Ma и 2207 ± 20 Ma. Свързани са с Ебурнейнската орогенеза в тази част на Африка. Идентични гнайси са документирани от други изследователи и на места, като Централен Хогар, Туарегския щит, Провинция Борборема (Бразилия), което дава възможност за тяхната корелация като бивши части на суперконтинента Гондвана.

Датирани са и циркони от гранитоиди от Странджа, като за тях са установени Варискански конкордантни възрасти 301.9 ± 1.1 (L1-гранит) Ma и 293.5 ± 1.7 Ma (L2-

гранит) [4, 15, C9]. Макар и с близки по времевата скала стойности, ясно са отделени два етапа на Варискански магматизъм в района: синтектонски и постметаморфен, което дава основата на нови тектонски виждания за този район. Определени са и съдържанията на REE в цирконите, от които са направени изводи за произхода на магмата, формирала тези скали. Определена е и температурата на кристализация на скалата по съдържанието на Ti в цирконите.

Личен принос: В тази група изследвания, изцяло планирани и проведени от мен са LA-ICP-MS анализите, датировките, както и обработката на резултатите от масспектрометричните измервания, включваща интерпретация на комплексни масспектрометрични спектри от предварително определени специфични области с характеристична зоналност в цирконите.

В [2, 5, 17, C5, C8 C10] от мен е направена и част от пробоподготовката за LA-ICP-MS измерванията. Участвал съм и в окончателното написване и оформяне на публикациите и докладите. Датировката по U-Pb на циркони с LA-ICP-MS е важен елемент от представените в тази област на изследвания резултати, което се потвърждава и от забелязаните до момента цитати на описаните публикации. В тях най-често се цитират резултатите от геохронологията по U-Pb в циркони.

Област на изследване III. Структурни и геохимични изследвания на минерали

Принос 5. Направен е кристалохимичен анализ на клинопироксен с високо съдържание на Ca-Ts и есенеитов компонент в скарни от Източни Родопи, България. Съдържанието на REE и елементи с ниско съдържание в минерала е определено с *in situ* LA-ICP-MS. Направените изследвания позволяват да се направят изводи за условията на формиране на скалата, съдържаща този минерал [3, C2]. От тези скарни са изследвани и гранати с висока концентрация на титан. Съдържанието на REE и елементи с ниско съдържание в тях е определено с *in situ* LA-ICP-MS. Получените данни показват висока мобилност на Ti, V, Zr, Y, и REE по време на ранния етап на постмагматизъм в скарните, както и ниска активност на SiO₂ и O₂ в теклите през тях хидротермални флуиди [7, C4].

Направено е и изследване на съдържанията на главните, REE и елементите с ниско съдържание на валови проби от скарните от находище Звездец-Пчелояд [13].

С използване на *in situ* възможностите на LA-ICP-MS за локално определяне съдържанието на REE и елементи с ниско съдържание, в комбинация с локални спектроскопски методи са изследвани минерализации в златните находища Хан Крум ЮИ България и Шаумян, ЮИ Армения. Получените резултати изясняват начина на формиране на находищата и имат връзка с тяхното ефективно разработване [8, 10, 12, 14, 18].

С цел изясняване условията на метаморфизма на метагранитоидите от Огражден, ЮЗ България, са изследвани съдържащите се в тях бели слюди. Използвани са локални структурни и спектроскопски методи μ XRD и μ XAS, основаващи се на синхротронно-

генерирано рентгеново лъчение. За първи път с получените данни е доказано наличието на минерала 3Т фенгит в Огражденските метагранитоиди, който е полиморф на белите слюди и е индикатор за това, че тези скали са образувани в условията на високобаричен метаморфизъм [21].

С цел изясняване условията на метаморфизма, с FTIR спектроскопия са изследвани ставролити от метапелити и ортошисти от 3 района: Бяла река (И Родопи), Огражден и Сакар. Резултатите показват връзка между тънката структура на характеристикните за ставролита спектрални ивици и P-T условията на метаморфизма в трите района [23].

Посредством теоретични пресмятания, основаващи се на DFT модели, е изследвано валентното и структурно състояние на желязото в железни оксиди. Получените резултати са приложими в интерпретацията на оптични и EDX спектри при изследване на минерали, в които желязото присъства с различна валентност и координация [25, 26].

Теоритични пресмятания, с цел обяснение особеностите на оптичните спектри, са правени и за зеолит $K_2TiSi_3O_9 \cdot H_2O$ [29].

Личен принос: За резултатите, публикувани в [3, C2, 7, C4, 13, 8, 10, 12, 14, 18] основният ми принос е в цялостното провеждане на LA-ICP-MS измерванията, обработката на получените спектри и крайното определяне на елементните съдържания на изследваните образци. В [8, 14, 18] от мен са проведени и μ FTIR спектроскопските измервания. Участвам в интерпретацията на данните и окончателното оформяне на резултатите за публикуване.

В [21] от мен са осъществени основната част от измерванията, проведени на синхротрона и изцяло е направена частта отнасяща се до FTIR спектроскопията [23]. Участвам в интерпретацията на данните и окончателното оформяне на резултатите в публикациите.

В [26] от мен изцяло са направени DFT пресмятанията и частта отнасяща се до UV-Vis спектроскопията. Участвам в интерпретацията на данните и окончателното оформяне на публикацията.

Работа [25] е напълно самостоятелна.

В [29] съм участвал в теоретичните пресмятания, компилирането и адаптирането на DV- X_A кода за PC платформа.

Област на изследване IV. Интегриране на научно-изследователска апаратура към grid-мрежова инфраструктура

Принос 6 Проучванията относно интегрирането на научно-изследователска апаратура в grid-мрежова среда са осъществени главно по програмата на прокет от 6FP "Remote Instrumentation in Next-generation Grids" (RINGrid), в който съм участник. Публикуваните работи [19, 20, 22] обобщават резултатите от отчетите по втори работен пакет на проекта (WP2), който е с водещото участие на учени от ИМК-БАН (бивш ЦЛМК-БАН).

Личен принос: В [19, 20, 22, C13, C15, C16] съм участвал в изграждането на основната база данни, систематизирането, анализа и обобщението на получената информация, както и в написването и оформянето на публикациите и изнесените доклади.

Област на изследване V. Аналитични подходи за изотопни LA-ICP-MS изследвания на твърдофазни геоложки обекти.

Принос 7 (личен): Защитил съм дисертация на тема „LA-ICP-MS аналитичен подход за изотопни изследвания на твърдофазни геоложки обекти“. В автореферата [31] към нея са включени следните приноси:

- На базата на резултати от изследвания, свързани с комплексния характер на LA-ICP-MS спектрите, е направена оптимизация по отношение на еталоните и моделите, отчитащи корекцията на изотопните отношения в протоколите за *in situ* изотопна геохронология по системата U-Pb на циркони.
- Посредством LA-ICP-MS методите, за първи път са получени данни за възрастта на ортошисти от района на Бяла Река, Източни Родопи и на сиенит от област Иво, Югозападна Нигерия. Направените датировки са от значение за изясняването на регионални геоложки проблеми.
- Установено е, че цирконите от сиенит, област Иво, Югозападна Нигерия имат добре дефинирана конкордатна възраст и потенциал за използване в качеството им на стандарти за LA-ICP-MS геохронология и определяне елементния състав на циркони.
- Доказано е влиянието на матрикса на прилаганите за целите на LA-ICP-MS анализа калибровъчни еталони върху стойностите на съдържанията на REE и други елементи с ниски концентрации при определянето на елементния състав на циркони.
- Разработен е аналитичен подход, включващ използването на два матрично идентични естествени цирконови стандарти, като по този начин е повишена значително точността на метода и са редуцирани относителните отклонения спрямо стандартните стойности на определените с LA-ICP-MS концентрации на анализирания елементи до < 5%.
- С оптимизиране на протокола за измерване на съдържания на Ti < 1 ppm в циркони с използване на изотопа ⁴⁸Ti и цирконов еталон за калибровка е постигнато намаление на LOD_{Ti}, с което се разширява границата на приложение на титаниевия термометър в циркони по отношение на измервания проведени с квадруполен LA-ICP-MS.
- Разработена е LA-ICP-MS методика за определяне концентрациите на главните оксиди в LTB стопилки на валови проби от силикатни скали, като по този начин значително е съкратено времето за измерване и е намалена цената на този вид анализи. Постигната е точност, сравнима с тази на методите XRF и ICP-OES, които са приети за водещи в определянето на съдържанията на главните оксиди в скални проби.