

Авторска справка на В. В. Костов за научните приноси в публикациите след заемане на академичната длъжност „доцент“ за периода 2006-2020 г.

След заемане на академичната длъжност „доцент“, научната ми дейност се развива в няколко научни направления, които в обобщен вид могат да бъдат представени както следва:

I. Нискотемпературен хидротермален синтез (до 200 °С) за получаване на нови функционални материали: титаносиликати, цирконосиликати, станосиликати, водосъдържащи натриеви силикати (кенияит, магадиит), хидроксилпатити и др.

II. Изследване на функционалност, термична устойчивост и други характеристики на синтетични фази с важни за практиката значения.

III. Прахов рентгено-дифракционен анализ (ПРДА)

Решаване и уточняване на кристални структури по метод на Ритвелд;

Количествен фазов анализ;

Микроструктурен прахов рентгенофазов анализ.

IV. Кристалохимия и систематика на глазеритов тип кристални структури.

V. Минералното разнообразие на България и др.

Номерацията на статиите е според представения списък на публикациите по конкурса.

I. Нискотемпературен хидротермален синтез (до 200 °С) за получаване на нови функционални материали: [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 17, 20, 23, 28].

Според изискванията на закона (ППЗРАСРБ от 19.02.2019 г.) при процедура за заемане на академичната длъжност „доцент“ или „професор“ с формула за приравняване на монография към еквивалентен брой статии се прилага и **Хабилитационна разширена справка** за научните приноси на кандидата в конкретна научна област.

В професионално отношение областта, в която имам безспорно най-добри резултати и приноси, изразени наукометрично чрез брой публикации и тяхната цитируемост е свързана със хидротермалния синтез на титано-, цирконо- и калаени силикати и попълно получени фази и кристалохимичната характеристика на крайните продукти, както и на техни природни аналози. След 2000 г. от общо 40 работи по тези въпроси, в които имам водеща, решаваща и поддържаща роля 22 са посветени на титаносиликати; 14 – на цирконосиликати; 3 – на синтетичен кенияит; една – на водосъдържащи калаеносиликати.

В този смисъл са подбирани публикациите, представени в конкурса, съгласно група показатели В; показател 4: **точно** 10 публикации, реферирани и индексирани в Scopus (Таблица 2 от Приложение 1 на ППЗРАСРБАН – вж. 16_Spravka_Izpaln_Nac_Criterii_Vladislav-Kostov_Konkurs.doc). Това са публикации с номера [2, 4, 6, 8, 9, 12, 14, 23, 28] от представяното сега направление I и публикация [32] от направление III.

По-долу следва изложение на **хабилитационната разширена справка**, съгласно (забележка 12 от ПРЕХОДНИТЕ И ЗАКЛЮЧИТЕЛНИ РАЗПОРЕДБИ на ППЗРАСРБ от 19.02.2019 г.)

1. Въведение

Микропорестите хетерополиедрични съединения са вещества, в чиито кристални структури скелетът е изграден от поне два типа координационни полиедри. Пример за такива материали са титано-, цирконо-, калаено- и прочие силикати, в които елементи от групата на преходните метали (Ti, Zr, Sn, W, Mo и др.) в най-често октаедрична координация се свързват със силициеви тетраедри. Тези съединения отдавна привличат вниманието на изследователите като алтернатива на зеолитите и зеолитоподобните съединения като демонстрират спрямо тях някои превъзходства, както следва: (i) устойчивост на скелета на киселинно излужване; (ii) в

някои случаи по-висока термоустойчивост; (iii) по-добри възможности за приложение в области като катализ (подложки за окислителен катализ), оптоелектроника, нелинейна оптика и др. За съжаление, природните находки са редки и не образуват икономически изгодни за експлоатация залежи по подобие на зеолитните минерализации, например. Пробив в това отношение настъпва преди около 30 години, след като американския изследовател S. M. Kuznicki в серия от статии и патенти показва, че е възможно в лабораторни условия с методите на «меката» химия да се получават тези съединения (първоначалните работи се отнасят до титаносиликати) с или без природни аналози. Оттогава настъпва истински бум в изследванията в областта на синтеза, характеристиката и намирането на приложения в практиката на различни хетерополиедрични съединения, който ясно може да се проследи по ключови думи в подходящи справочни и библиографски платформи от типа на ScienceDirect.

Може да се каже, че темата за титаносиликатите е традиционна за звеното ни (ИМК-БАН) и неговите предшественици (ЦИМК-БАН, ИПМ-БАН). Първите публикации от ИПМ-БАН по тяхното изучаване са от началото на деветдесетте години (Krassimir N.Bozhilov, Valentin P.Valtchev. 1993. Transmission electron microscopy characterization of a large-pore titanium silicate, *Materials Research Bulletin*, Volume 28, Issue 11, November 1993, Pages 1209-1214, [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(93\)90102-J](https://doi.org/10.1016/0025-5408(93)90102-J)), само няколко години след 1989 г. когато за първи път вниманието на изследователите по света е насочено към този нов и с много потенциал за практически приложения клас съединения. През годините, по темата за получаване и характеристика на нови фази със зеолитоподобни хетерополиедрични структури са работили и трупали активни за себе си и за звеното следните изследователи:

- 1) до 2000 г. и само титаносиликати (ETS-10, ETS-4, STS): Валентин Вълчев, Светлана Минтова, Боряна Михайлова, Людмил Константинов, Красимир Божилов;
- 2) след 2000 г.: Милен Кадийски (дипломна работа – 2003 г., титаносиликати), Станислав Фердов (докторска дисертация, 2004 г., титаносиликати; цирконосиликати), Росица Николова (постдокторска специализация 2010 г., Университет в Ямагучи, Япония, цирконосиликати), Росица Титоренкова (постдокторска специализация 2012 г., Университет в Ямагучи, Япония, титаносиликати), Лилия Цветанова (докторска дисертация – 2017 г., ИМК-БАН, София, титаносиликати), Огнян Петров, Боряна Михайлова, Юрий Кълвачев, Надежда Лихарева, Диана Нихтянова, Михаил Тарасов, Валентин Ганев, Надя Петрова.

2. Основните научни приносите на кандидата в обобщена форма са в следните насоки:

(1) Почти без прекъсвания работя в това направление от 1999 г. В основата съм на цялостния подход и стратегия при синтеза, получаването на следните фази:

1) титаносиликати: с микропорести структури (ETS-4 - $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{38}(\text{TiO})\text{Na}_8 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$; ETS-10 - $(\text{Na},\text{K})_2\text{Si}_5\text{TiO}_{13} \cdot x\text{H}_2\text{O}$; STS (AM-2) - $(\text{K},\text{Na})_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$; GTS-1 - $\text{HM}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (M = Na,K); ситинакит - $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); със слоести структури (AM-1 (JDF-L1) - $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; AM-4 - $\text{Na}_3(\text{Na},\text{H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); с плътни структури (натисит - $\text{Na}_2(\text{TiO})(\text{SiO}_4)$; паранатисит - $\text{Na}_8\text{Ti}_{3.5}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{SiO}_4)_4$) [4, 7, 9, 10, 17, 19].

2) цирконосиликати: $\text{Na}_{3-x}\text{H}_{1+x}\text{ZrSi}_2\text{O}_8 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $0 < x < 3$, $0 < y < 1$ (нова за науката фаза с плътна структура тип глазерит), $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (нова за науката микропореста фаза), $\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{2.5}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (слоеста фаза с все още нерешена структура) и др., [1, 5, 6, 12].

3) калаеносиликати: микропореста фаза - $\text{Na}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AV-10), две нови за науката фази без природни аналози и с още нерешени кристални структури - $\text{Na}_3\text{HSnSi}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sn-B), $\text{Na}_2\text{SnSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sn-C) и $\text{Na}_5\text{Sn}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH},\text{Cl})\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – моноклинен калаен аналог на триклинната водосъдържаща титаносиликатна фаза с природен представител - минерала епистолит. [28].

4) слоест водосъдържащ натриев силикат, синтетичен аналог на минерала кенияит [2, 3];

Встрани от *хабилитационната справка*:

5) смесен флуор-хидроксил апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$ [20].

Гореизброените фази с изключение на паранатисита и двете нови калаено-силикатни фази с още нерешени кристални структури са получавани в чист вид след провеждането на серии синтези, целящи оптимизиране на условията за получаване на високи добиви без примеси и без да са използвани за това органични добавки и темплейти (TMA^+ , TPA^+ и пр.). Изследвани са закономерности в синтезните процедури, както и влиянието на различни физикохимични фактори (време, температура, начален химизъм, структуроопределящи реагенти и пр.) върху общите характеристики на крайните продукти (типове структури, състави на крайните продукти, морфология). Това най-добре е изразено при изследванията на синтетичните титаносиликати, при които въз основа на получените сведения и изведените тенденции са построени полета на кристализация за повечето от изброените фази. Последното позволява целенасоченото им получаване в чист вид, а за някои от тях и с предварително зададен състав, размер и морфология на кристалитите. [4].

Получената информация се оказва особено полезна за бързо ориентиране и откриване полетата на кристализация на микропорести и слоести силикатни фази на други преходни елементи – цирконосиликати [1] и калаеносиликати [28] и за техния добив в чист вид [5, 6, 12].

(2) Идентифицирането на изброените фази е ставало главно чрез средствата на праховата и в два случая ($\text{Na}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - AV-10 и $\text{Na}_5\text{Sn}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH},\text{Cl})\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) с монокристална рентгенова дифракция. В отделни случаи са прилагани спектроскопски техники (ИЧ, Раман, ЯМР) за проверка на предположения, както това за наличие на вода в структурата на $\text{Na}_3\text{-}_x\text{H}_{1+x}\text{ZrSi}_2\text{O}_8 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $0 < x < 3$, $0 < y < 1$ [12] и дефекти в кристалната структура на GTS-1, поради които при тази фаза се наблюдава излишък на силиций (недостиг на титан) [9]. За много от фазите е постигнато подобряване на качеството на рентгеноструктурните им характеристики, отразени в еталонните им картички в различни бази данни като ICDD (до 2015 г.) и ICSD (до 2010 г.), както следва: 11 броя картички за 8 съединения в PDF на ICDD и 4 броя в базата данни на ICSD. Към 2020 г. тези данни не са пълни.

(3) С помощта на Рийтвелд анализ са решени кристалните структури на две синтетични и нови за науката водосъдържащи цирконосиликатни фази: $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6] и $\text{xH}_{1+\text{x}}\text{ZrSi}_2\text{O}_8 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $0 < \text{x} < 3$, $0 < \text{y} < 1$ [12]. Работа [32] има следните достойнства: въведен е набор от геометрични параметри, чрез които може да бъде оценена и измерена гъвкавостта на стените на каналите от скелетната постройка на изследван материал (в случая това е минералът елипидит – природен микропорест натриев водосъдържащ цирконосиликат); приложена е специфична методика при провеждането на Ритвелд изследванията, която позволява процедурите да се насочват към уточняване на кристалните структури при различни температури на нагряване, при което се съхранява кристалохимичната достоверност (междуатомни разстояния и ъгли в полиедрите), близка до тази получена от монокристалните изследвания на същата фаза.

Повече подробности за тези изследвания са представени в направление III. Прахов рентгенов-дифракционен анализ (ПРДА); *Решаване и уточняване на кристални структури по метод на Ритвелд*.

II. Изследване на функционалност, термична устойчивост и други характеристики на синтетични фази с важни за практиката значения. [2, 3, 5, 8, 10, 14, 17, 23, 24, 25].

Работи [2, 3] описват използването на синтетичен аналог на минерала кенияит като подложка за катализиращи покрития с цел пълно изгаряне (пълно окисление) на вредни въглеводороди (бензен, хексан). Приносът ми е в получаването на материала в чист вид,

първоначалната му характеристиката, както и тази на модифицираните му форми чрез прахова рентгенова дифракция. Участие в написването на текстовете на публикациите.

Работа [5] разглежда от кристало-структурна гледна точка слоестата цирконосиликатна фаза с все още нерешена структура - $\text{Na}_2\text{Zr}_7\text{Si}_{2.5}\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, както и нейни обменени на К и Ва форми. Изследвано е и термичното поведение на съединението в интервала от стайна температура до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Освен синтеза, приносите ми са в търсене на подходящ модел, описващ структурата, но с отчитане на данните по химичния и състав. От него е видно, че $\text{Zr} > \text{Si}$ за това съединение. Това предполага търсене на начален структурен модел, в който цирконият заема полиедър с по-високо от 6 координационно число, т.к., октаедрично обкръжение би позволило свързване на катионните полиедри единствено чрез върховете им (поради големия радиус на Zr^{4+}). Подобна конфигурация не би позволила пространственото подреждане на скелетните катиони с такова съотношение между тях в обема на елементарната клетка, получен по данни от праховия анализ и изследванията с електронна дифракция. Структурата на минерала сабинаит $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{TiO}_4(\text{CO}_3)4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ е пример за присъствие на 8-координиран Zr в слоесто съединение, който дава основание за намирането на подходящ модел за бъдещи кристалохимични изследвания.

Работа [8] разглеждат въпроси свързани с термичната стабилност на $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (нова за науката микропореста фаза), фазовите преходи в температурния интервал $100\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$: титулно съединение моноклинна форма ($24\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$) – безводно титулно съединение орторомбична форма ($300\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$) – паракелдишит (след $800\text{ }^\circ\text{C}$). В допълнение са изучени: възможности за рехидратация, структурната връзка на изходната фаза със синтетичния аналог на минерала паракелдишит, както и някои предварителни данни за йонообменните свойства на този материал. Освен в синтеза участвам с водеща роля при интерпретацията на данните от рентгеновите изследвания (фазова идентификация, уточняване кристалната структура на орторомбичната модификация, дискусия на получените резултати), както и в самото написване на статията.

Работа [10] разглежда интересен въпрос за възможностите и параметрите на дехидратиране и рехидратиране на наноразмерен микропорест GTS-1 – $\text{HM}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) материал с оглед използването му в конструкциите на охладителни системи. Ролята ми е само в синтеза.

Работа [14] е сходна с работа [8], но обекта е $\text{Na}_{3-x}\text{H}_{1+x}\text{ZrSi}_2\text{O}_8 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $0 < x < 3$, $0 < y < 1$ (нова за науката фаза с плътна структура тип глазерит). Показани са два пътя за термична еволюция на фазата в интервала $700\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$. И в двата случая сред крайните продукти преобладаващо присъства материал, известен под името NASICON, който проявява отлична йонна проводимост. Резултатите могат да са полезни при търсене на нови начини за получаване на йонни проводници с зададени свойства. Имам водеща роля в целия труд (синтез, стратегия на праховите рентгенови изследвания, фазова идентификация, интерпретация и представяне на резултатите, работа с програма GSAS за количествена характеристика на крайните продукти, написване на статията).

Работа [17] се занимава със сорбционните характеристики на наноразмерен микропорест GTS-1 – $\text{HM}_3\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) материал по отношение на Cs^+ . По темата е работено по-рано и от други изследователи. Получените данни са интерпретирани в светлината на структурните и композиционни несъвършенства на изследваните съединения (работа [9]). Изследването има и ще има актуално значение особено след събитията във Фукушима (2012 г.), където американски фирми доставяха от същия и подобен материал за ликвидиране на последствията от техногенната катастрофа с радиоактивно замърсяване. Ролята ми е в синтеза, представяне на резултатите и написването на текста на статията.

Работа [23] демонстрира по какъв начин реагира кристалната структура на Zn-обменен титаносиликат ETS-4 при нагряване като в допълнение потвърждава наблюденията на предишни

изследователи за това, че двувалентни катиони (Sr, Ba), както и такива с по-голям размер от този на натрия (Cs, Rb) стабилизират структурата (когато влязат в нея) в термично отношение. Цялостната стратегия на работата, базирана на прилагане на метода на Ритвелд върху данни от прахова рентгенова дифракция на *in situ* термично третирани образци, както и йонообменните процедури и написването и оформлението на статията са мои. Началният модел е взет по данни от монокристални изследвания на Zn-обменен ETS-4 (проф. Р. Николова).

Работа [24] демонстрира еластичността на кристалната структура на Mn-обменен титаносиликат ETS-4, установена с монокристални изследвания, проведени последователно при стайна температура, при 150 K и отново при стайна температура. Участие в дискусиата, както и при написване и оформление на работата като цяло.

Работа [25] използва собствени резултати и такива на предишни изследователи, които обединяват получените данни за различни йонообменени форми на ETS-4 с тяхната термична стабилност. Предложено е обяснение за това, кои катиони поради размера и заряда си, както и според позицията, която заемат в извънскелетното пространство на фазата-приемник повишават или намаляват устойчивостта на структурата при нагряване.

III. Прахов рентгенов-дифракционен анализ (ПРДА)

Считам за свое голямо лично професионално постижение усвояването на метода на Ритвелд за решаване (и уточняване) на кристални структури по прахови рентгенови данни, за провеждане на кристалохимичен контрол при изпълнение на количествен фазов анализ и при получаването на микроструктурни характеристики на кристални фази след различни видове въздействия върху тях. Това ставаше с постепенно натрупване на теоретични знания и практически опит при работа със специализираните софтуерни пакети на програмите GSAS и FullProf, TOPAS, PowderCell и др.

Решаване и уточняване на кристални структури по метод на Ритвелд [6, 8, 12, 13, 14, 18, 20, 21, 22, 23, 32].

В работа [6] освен синтеза на чистата (без примеси) моноклинна $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (нова за науката микропореста фаза) съм извършил същинското уточняване на структурата по метода на Ритвелд чрез програма GSAS. Първоначалният модел, използван за това е на безводната орторомбичната фаза $\text{Na}_3\text{ScSi}_2\text{O}_7$. Той е намерен и посочен от проф. д-р Р. Николова, която освен това осъществи необходимата трансформация на атомните позиции от орторомбична до моноклинна симетрия за съответните пространствени групи и съгласно схемата за хетеровалентен изоморфизъм $\text{Zr}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sc}^{3+} + \text{Na}^+$. Равностойно участие в дискуссионната част, касаеща връзката на титулното съединение със стехиометрично и тоположки сходни съединения.

В работа [8] уточнявам кристалната структура на безводната орторомбична модификация на титулното заглавие - $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, правя фазовата идентификация на материала след нагряване над 800 °C, участвам активно в дискусиата на получените резултати, тяхното представяне и съм написал самата статия.

В работа [12] съм синтезирал и получил в чист вид $\text{Na}_{3-x}\text{H}_{1+x}\text{ZrSi}_2\text{O}_8 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $0 < x < 3$, $0 < y < 1$ (нова за науката фаза с плътна кристална структура тип глазерит). Имам водеща роля при решаването на кристалната структура на крайната триклинна модификация. Решаването ѝ е резултат от комбинирането на данни, получени чрез електронна дифракция (доц. д-р Диана Нихтянова), сравнението им с данните за елементарната клетка, получени чрез прахова рентгенова дифракция, проведеното индексирание на подходящи клетки чрез софтуерния пакет Crysfire 2004 v9.52.11 и уточняване по метода на Ритвелд на най-добрия резултат с програма GSAS като за начален модел е използвано, намереното от мен безводно моноклинно съединение $\text{Na}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$. В хода на изследванията по данни на TG-DTA и FTIR се установи, че съединението

съдържа вода. Чрез програма GSAS и внедрената в нея подпрограма FORSCH съм провел разностен Фурие анализ (разлика между реалната (получена от експеримента) и калкулирана електронна плътност на съединението) и определих положението (атомните координати) на водната молекула в структурата. Това е първи случай в науката за установяване на съединение с лазеритов тип структура, съдържащо вода. Картината на структурното дешифриране е усложнена от фазовите трансформации, които претърпява изследвания материал в хода на синтеза – от моноклинна (до 670 ч. от синтеза) до триклинна модификация (до 1090 ч. синтезно време). Уточнена по същия метод и със същите средства е и структурата на моноклинната форма. За тази работа имам издаден сертификат за значителен принос, издаден от ICDD (2014 г.).

В работа [13] имам принос за цялостната идея, както и за провеждането на рентгеново дифракционния експеримент и последващата обработка на данните чрез програма GSAS (метод на Ритвелд) за установяване на двустепенното протониране на моноклинната $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ фаза в зависимост от концентрацията на азотната киселина, използвана за тази процедура. Проверено е предположението, че киселинното излужване на натрия става на два етапа поради наличието на два негови типа структурни позиции – в канали и в кухини, което предоставя различен по ефикасност достъп на реагента до тях. Получените резултати са подкрепени и са в отлично съгласие с данните от проведената атомно-адсорбционна спектроскопия (доц. д-р Н. Лихарева).

В [14] имам водеща роля за цялостната постройка на изследванията, в дискуссионната част и в написването на работата. Отново е използвана програма GSAS за потвърждаване идентификацията на получените фази при нагряването на титулното съединение.

Работи [18, 22] разглеждат механизма на получаване и характеристиките на нови съединения с алуаудитов тип структура (Alluaudite - $(\text{Na,Ca})\text{Mn}^{2+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{PO}_4)_3$) и с отлични показатели и голям потенциал за приложение като катодни материали. Приносът ми е в уточняването на кристалните структури на $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Na}_{2+2\delta}(\text{Co}_{0.63}\text{Mn}_{0.37})_{2-\delta}(\text{SO}_4)_3$ чрез средствата на програма GSAS при удачно избран изходен структурен модел. Участие в интерпретацията на данните и в писането на текста. Приложен е разделителен протокол, удостоверяващ горното.

В работи [20, 21] съм използвал метод на Ритвелд чрез програма FullProf за осъществяване на кристалохимичен контрол и постигане на достоверност на резултатите (изцяло при нагряваната фаза – флуор-хидроксил апатит [20] и където е възможно при смилания материал – смес на хидроксил апатит и β -трикалциев фосфат [21]) за всеки отделен етап на третиране на изходните образци, както и там където е прилаган количествен фазов анализ.

Работи [23, 32] изследват термичното поведение на две хетерополиедрични микропорести, водосъдържащи фази: Zn-обменен ETS-4 [23] и природен елпидит [32]. При това е обърнато внимание на гъвкавостта на стените на каналите от скелетната постройка на изследваните материали, а за елпидита е въведен набор от геометрични показатели, чрез които да могат да се направят измервания на проявленията на тази гъвкавост (ъгли на наклон, ъгли на усукване и пр.). И в двата случая са използвани прахови рентгенови данни, събирани в реално време (in situ powder X-ray diffraction) в температурни интервали от стайна температура до 400 °C, които в последствие са обработвани с метод на Ритвелд (програма GSAS). Тези работи се базират на по-рано осъществени от други учени монокристални рентгенови изследвания върху същите материали. Резултатите от ПРДА на валови проби на същите образци потвърждават предишните такива и ги допълват с нови данни за кристалохимичната специфика и физикохимични характеристики на изучаваните материали. И в двете работи е застъпен специфичен методологичен подход в провеждането на Ритвелд процедурите. Той се изразява във въвеждането на много висок тегловен фактор и едновременно с това ниска стойност на показателя за отклонение от заложените стойности на разстоянията между катионите от

скелетната конструкция и кислородите от полиедричното им обкръжение. Това позволява процедурата да се насочва към уточняване, при което се съхранява кристалохимичната достоверност (междуатомни разстояния и ъгли в полиедрите), близка до тази, получена от монокристалните изследвания.

Количествен рентгенофазов анализ [14, 21].

В работа [14] количествения фазов анализ съм провел при допускане за отсъствие на рентгеноаморфна фаза в образците и с използване на метода на Ритвелд за кристалохимичен контрол на получените резултати. Използвана е програмата GSAS.

В работа [21] поради спецификата на третирането на материала (високо енергийно сухо смилане на смесен флуор-хидроксил-апатит), което предизвиква образуване на рентгеноаморфен материал съм използвал вътрешен стандарт – CeO_2 за определяне количествата, както на кристалните фази, така и на аморфното вещество за всеки етап от прилаганата процедура. Използвана е програмата FullProf.

Микроструктурен прахов рентгено-дифракционен анализ [9, 20, 21].

В [10] съм използвал програма TOPAS V3 за определяне размерността на кристалитите на различните по състав GTS-1 материали.

Работи [20, 21] предлагат модерен подход за оценка на микроструктурните характеристики (размер на кохерентно разсейващи домейни, микронапрежение) на апатитов тип материали, третирани чрез нагриване и смилане. Работено е с програма FullProf, която предлага различни анизотропни модели за най-добра интерпретация на експерименталните резултати, базирани на интегралното уширение на рефлексите на обработвания материал. Резултатите са интерпретирани съгласно най-новите разбирания за кристало-структурни несъвършенства и кристален растеж на микро-, субмикронно и нано-размерно ниво. Резултатите от подобни разработки могат да имат важно приложение за практиката. При конкретно използвания обект (апатит) получените данни биха могли да се обвържат с цитратната разтворимост на материала (важен параметър в растениевъдството) при използването му за торове и почвени подобрители. С изключение на синтеза на чистата хидроксил-апатитна фаза [21], TG-DTA изследванията и ТЕМ фотографите останалата част (синтез, рентгенов експеримент, микроструктурен анализ, интерпретация на резултатите, представянето им, както и написването на текста) и в двете работи е изцяло моя.

IV. Кристалохимия и систематика на глазеритов тип кристални структури. [15].

Възможността за присъствие на водни молекули в съставите на съединения с глазеритов тип кристални структури [12] (специално тези получени или образувани във водно-съдържаща среда – разтвори, хидротерми и пр.) провокираха интерес и желание за проверка на това предположение. Последва кампания за събиране на информация за подобни съединения в наличните структурни бази данни, както и синтез на една подобна фаза – триклинната $\text{Na}_3\text{MgH}(\text{PO}_4)_2$. В резултат на това бяха обобщени кристалохимични данни за над 100 съединения с глазеритов тип структура (ГТС) и химизъм, обхващащ над 45 химични елемента от периодичната таблица. Данните са използвани за прецизна структурна дефиниция и обща химична формула за тези материали. Въведени са геометрични критерии за оценка на тоположката гъвкавост на ГТС и въз основа на досега наблюдаваните случаи е описан обхватът на кристало-структурната им устойчивост [15]. Това е съвместна разработка тип студия/обзор, която никой от съавторите не би могъл да напише самостоятелно в такъв вид.

V. Минералното разнообразие на България. [11, 16, 26, 30, 31].

Зад работи [11, 16] стои реално функциониращ електронен информационен продукт – електронна библиографска база данни на минералите в България (ЕББДМБ). В тях се съдържат подробности за устройството и функциите на този продукт, силните и слабите му страни, източниците за попълване, перспективите за развитието му, както и конкретни данни за съдържанието му. Към месец юли 2020 г. ежегодно поддържаната ЕББДМБ съдържа над 3600 записа, като над 80% от тях съдържат изброени минерални имена, изучени, описани, изброени и пр. в конкретните източници (записи). Регистрирани са над 1500 минерални вида и разновидности, които включват над 800 минерални вида, утвърдени като самостоятелни и достоверни към настоящия момент от Международната Минераложка Асоциация - ММА (общо 5616 валидни вида към месец юли 2020 г.).

По темата работя с прекъсвания от 1999 г. По-активно се занимавам с това от 2009 г. От 2012 г. това е задача от научния план на ИМК-БАН. От 2016 г. работя активно с амбицията за създаване на труд от типа на „Енциклопедия на минералите в България и сведения за тяхната изученост”. Подобен наш труд, с предназначение на учебно и справочно пособие е публикуван преди повече от 50 години. Това е книгата „Минералите в България” с автори И. Костов, В. Бресковска, Й. Минчева-Стефанова, Г. Киров от 1964 г. В документ № 14 от комплекта за кандидатстване в настоящия конкурс съм представил предварителни материали за четири минерала и една група минерали, подбрани съобразно честотността на намирането им по название в ЕББДМБ и онагледяващи идеята за това как биха изглеждали отделните записи в такъв труд. Досега, по подобен начин съм направил записи на над 800 минерални вида (заедно с техните разновидности броя на описаните минерални наименования у нас надхвърля 1500).

Резултатите от многогодишния труд в това направление дават възможности и са отлична предпоставка за набелязване на такива области в нашата минераложка наука, които се нуждаят от нови изследвания, ревизионни работи и нови определения на минерални обекти в светлината на предприетите през последните 20 години от Международната минераложка асоциация промени в номенклатурата и класификацията на минералните видове. Следват три примера за това.

Работа [26] представя нови данни за зеолити (аналцим, натролит, томсонит, гонардит и ломонтит) от високо алкалните вулкански скали от района на Бургас. Имам участие в написването на текста и оформянето на част от фигурите, както и принос за идентификацията на някои от природните фази чрез прахова рентгенова дифракция, сред които е и докладвания за първи път морденит от землището на с. Банево. Последващи изследвания (монокристална рентгенова дифракция и електронно-сондови микроанализи) на образци от това находище дават добро основание да се предположи и следователно да се провери възможността за откриването на нов за науката минерал – морденит-Са т.е. морденит с преобладаващо съдържание на калций сред извън-скелетните катиони в кристалната му структура, а находището да бъде негов типов локалитет. Изследванията в това направление продължават.

В обзорната работа [30] са разгледани кристалохимичните особености на минералите от групата на тетраедрита като предпоставка за ролята им като индикатори за обстановката на образуване. По-специално внимание е обърнато на сребро-съдържащите представители, защото такива са над 60 % от българските тетраедрити и защото наскоро възприетите от Международната минераложка асоциация промени в номенклатурата и класификацията на групата засягат най-чувствително именно тях и тяхното отнасяне към дадена серия, минерален вид или разновидност. Накратко са представени постижения на българската минераложка наука в изучаването на тетраедритите, като са разгледани различни аспекти, илюстриращи усилията на изследователите да обхванат максимално добре многообразието на тези минерали и възможностите да извлекат от това разнообразна кристалохимична, геохимична и друга минераложка информация. В светлината на настъпилите промени са обработени вече

публикувани данни от 450 електронно-сондови микроанализа на образци от 45 находища, разпределени в три металогенни зони в страната. Въз основа на обработените данни могат да бъдат посочени два нови за България минерални вида: $\text{Ag}_{6.11}(\text{Cu}_{3.91}\text{Fe}_{1.70}\text{Zn}_{0.27})\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{S}_{0.34}$, от Чипровци, който може да бъде определен като кеноаргентотетраедрит-(Fe) и $\text{Ag}_{4.54}(\text{Cu}_{5.76}\text{Zn}_{0.45}\text{Fe}_{1.5})(\text{Sb}_{3.68}\text{As}_{0.07})\text{S}_{13}$ от Бахтерица – определен като аргентотетраедрит-(Fe).

В работа [31] е представено изследване върху структурните и химичните особености на минерала колумбит от находище Вищерица, Западни Родопи. За последно, изследвания върху обекти от този локалитет са правени преди повече от 50 години. След промените, направени от Международната минералогическа асоциация, IMA, през 2007 г., в номенклатурата и класификацията името колумбит се използва като название на минерална група, в която има крайни членове Columbite-(Fe) и Columbite-(Mn). В предложената статия за първи път е докладвано наличието на композиционна зоналност на минерала от това находище и е направен опит за по-точното определяне на минералния вид по отношение на съдържанието на желязо и манган в състава. Монокристалните изследвания на образеца показват, че тази зоналност не нарушава наблюдаваната дифракционна картина, което го характеризира като монофазен в кристалоструктурно отношение материал.

Към изследванията, които съм провеждал по темата за минералното разнообразие, изобщо може да се добавят работи [27, 29]. Проведени са монокристални изследвания на обменения на сребро рядко срещан минерал елпидит – микропорест водосъдържащ натриев цирконо-силикат, чиято структура привлича внимание с високия си капацитет на йонообмен към калий, рубидий и сребро със забележителната си гъвкавост и адаптивност при различни лабораторни въздействия (дехидратация, йонообмен). Приносът ми е в избора на обекта (сред предложени общо 5 минерални фази), избора на катион и методика за йонообмен, първоначалното удостоверяване на успеха на приложената манипулация по резултати от прахови рентгенови дифракционни анализи и в написване на части от текста за работа [27], целия текст и всички измервания в статия [29].