

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен “доктор“
професионално направление 4.4. Науки за земята,
докторска програма „Минералогия и кристалография“

Автор на дисертационния труд: геолог **Златка Георгиева Делчева** от Институт по минералогия и кристалография „Акад. Иван Костов“ - БАН

Тема на дисертационния труд: „**Кристалохимия и термична декомпозиция на медни и цинкови хидрокси-сулфатни минерали**“

Рецензент: **проф. д-р Владислав Владимиров Костов**, Институт по минералогия и кристалография – БАН

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научно-приложно отношение

Синтетичните и природни хидрокси-сулфати, чиито кристалохимичните особености и термични характеристики са обект на изследване в дисертационния труд отговарят на определението за анионни глини тъй като притежават слоеста структура и заряд на слоя, предполагащ йонообменни и интеркалационни свойства. Такива съединения, както и техни производни продукти са обект на изследвания заради разнообразните им свойства като катализатори, антиациди, стабилизатори, потискащи горенето вещества, анионообменници, топлинни помпи и др. В частност, минералите на цинковите и медните хидроксисоли са част от еволюцията на сулфидни находища и поради тесните граници на своята стабилност те са информативни за условията на минералообразуване и са индикатори за промяна на средата, в която това става. Присъствието им в отработени минни изработки и халди указва на това, че те играят важна екологична роля, като предпазват от миграция на токсични йони в околната среда. Тези съединения са обект на изследване и поради факта, че са основни компоненти на корозионния слой по цинкови, медни, месингови и бронзови изделия. Изучаването им е предизвикателство, както заради кристалохимичното им разнообразие по отношение на катионния и анионния им състав, така и поради лесните, бързи и най-често обратими фазови преходи, които настъпват сред представителите на тази група при дори минимална промяна на някои от параметрите на реакционната среда, в която се образуват. Докторантката показва, че отлично познава актуалността и комплексния характер на разработваните в дисертационния труд проблеми и това намира синтезиран израз във формулировката на поставените цели и задачи, както и на подобрените синтезни техники и аналитични методи за изследване на получените фази. Представените резултати се вписват в досега известните факти за изследваните обекти, но също така носят нови знания за тях, както в научно, така и в научно-приложно отношение.

2. Състояние на проблема и творческа оценка на литературния материал

Докторантката демонстрира много добра способност да борави успешно с научната литература, подобрена съобразно поставените цели и задачи на дисертацията. Цитирани са 145 източника. Литературният обзор удачно е разделен три части, които се отнасят най-общо до:

генезис и приложение, кристалохимични особености и класификационни схеми на изследваните съединения. Всяка от тях е анализирана творчески от гледна точка на постигнати резултати както и за откриване на възможности за нови изследвания, които да решат спорни въпроси или да доведат до нови знания. Този подход води впоследствие до целенасочени избори, направени в същинската експериментална част и касаещи постановките на заложените синтези, йонообмени реакции и техники за установяване на реда на получаване на различните фази, изоморфните замествания и тяхната количествена оценка и обратимост. Впоследствие, получените собствени резултати са адресирани и интерпретирани именно с оглед на мястото им спрямо досега известните знания за изучаваните обекти.

3. Методика на изследването

Обекти на изследване са главно синтетични слоести монокатионни Cu^{2+} или Zn^{2+} и на двукатионни (Cu-Zn) хидрокси-сулфатни фази. Изследвани са и образци на една природна фаза – серпиерит от българското оловно-цинково находище „Звездел“, Източни Родопи.

Един от акцентите на изследванията попада върху усвояване на различни техники на синтез като: съутаяване чрез покапково алкализирание на сулфатни разтвори с натриева основа; съутаяване от разтвори при константно рН; реакции твърд-течен реагент и реакции между хидроксиди и халогенидни, сулфатни или нитратни разтвори (прекрystalлизация и йонен обмен).

Кристалохимичните особености на изследваните съединения – слоест характер, съдържание на вода, разнообразие на катионния и анионния състав, възможност за различен тип фазови трансформации, които настъпват при оказано външно въздействие като нагриване или йонообмен изискват прилагането на комплекс от модерни аналитични методи за тяхното изучаване. Основните аналитични методи, използвани за целите на дисертацията са: диференциалният термичен анализ (диференциална сканираща калориметрия)-термогравиметрия-масспектроскопия (DTA(DSC)-TG-MS) и праховата рентгенова дифракция (PXRD). От изложението на глави 2 и 3 оставам с впечатление, че те са усвоени в достатъчна степен от докторантката. Познанията ѝ надхвърлят операторките умения за боравене с техниката и ѝ позволяват убедително да интерпретира получените резултати. Допълнително са използвани: сканираща електронна микроскопия – електронно сондов микроанализ (SEM-EDS); инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FT-IR); монокристална рентгенова дифрактометрия (Single Crystal XRD) и др.

4. Аналитична характеристика на представителността и достоверността на материала, върху който се градят приносите на дисертационния труд.

Дисертацията е написана на добър професионален език, в стегнат стил. Технически е старателно оформена и включва увод, литературен обзор, експериментална част, резултати и дискусия, заключение, приноси, цитирана литература. Съдържа 132 страници, в които са включени 85 бр. фигури, 20 бр. таблици, 12 страници литература, 17 страници приложения. Илюстративната част и аналитичните данни на приложенията предоставят възможност на читателя непосредствено да се запознае с конкретиката на получените резултати. Впечатление правят прецизността на изказа и задълбоченото навлизане в детайлите на

получените резултати при тяхната интерпретация, което е индикация за доброто познаване на изследваните материали и разбиране на процесите, които се случват с тях. Пример за това са разгледаните въпроси, свързани с условията на получаване на синтетичния аналог на минерала ланшейнит и находките на това съединение в природата.

В кристалохимично отношение изследваните обекти проявяват най-голяма чувствителност към йонообменните реакции, засягащи и катионната и анионната част, както и към процесите, настъпващи с тях при термична обработка като например дехидратация, дехидроксилизация и отделяне на различни газови фази (H_2O , Br_2 , Cl_2 , SO_2 , O_2). Резултатите от прилагането им се наблюдават като получаване на йонообменени форми на началните продукти, синтез на нови фази, фазови преходи, декомпозиция, преминаваща през различни междинни продукти до достигане на крайни такива. За адекватното регистриране на тези резултати удачно е използван комплекс от методи, които взаимно се допълват. Приложените основни аналитични техники - термичен анализ и прахова рентгенова дифракция, освен това дават възможност за отразяване и количествена оценка на едни и същи явления от наблюдаваните реакции и процеси. Пример за това е съпоставянето на тегловните загуби и придружаващите ги термични събития, свързани с процесите на дехидратация на изследваните обекти и съответните d -стойности на базалните им рефлексии, които маркират промяната на размера на междуплоскостните разстояния като отговор на тези събития. Това е илюстрирано най-успешно за синтетичните аналози на Zn-хидрокси-сулфатните минерали с обща формула: $Zn_4(OH)_6(SO_4) \cdot nH_2O$ ($n=5, 4, 3$) – осакаит, намуит, ланшейнит и техните производни. Без съмнение, съвместното представяне на резултатите от тези изследвания подсилват тяхната достоверност и способстват за убедителността на тяхната интерпретация.

5. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд:

В хода на изложението докторантката представя резултати, някои от които потвърждават по-стари наблюдения и факти за обектите на изследване. Те са свързани основно с кристалохимичните промени, които настъпват за някои от изучаваните фази при нагряване или реакции на обмен. Пример за това са получените данни относно процесите на термична декомпозиция на намуита и компетентно проведените изследвания, за установяване на максималната степен на изоморфно заместване на Zn^{2+} от Cu^{2+} в структурата му.

Златка Делчева обаче е съумяла да открие и такива резултати, които оспорват сега приети становища за тези съединения. Резултатите от анализа на дехидратацията на материала, обхващащ съединенията от групата осакаит-намуит-ланшейнит провокират нов прочит на химичната формула на тези минерали от гледна точка на кристалоструктурната роля на водните молекули. От кристалохимична гледна точка може да се каже, че те са съответно тетрахидрат (осакаит), трихидрат (намуит) и дихидрат (ланшейнит). Тези резултати имат пряко отношение към номенклатура и мястото на тези съединения в сега възприетите класификационни схеми за тези съединения и са предизвикателство за бъдещи изследвания.

Не малка част от резултатите на дисертационния труд носят нови познания за изучаваните материали. Към научно-приложните постижения могат да се отнесат резултатите, отнасящи се до получаването на бром-съдържаща аморфна фаза при термичната декомпозиция на Вг-гордаит, както и на наноразмерен ZnO като краен продукт на

декомпозиция на повечето Zn-хидроксидни соли с възможно приложение в каталитичната индустрия. В сред научните постижения безспорно се откроява решаването на кристалната структура на една „нова Zn-хидроксид-сулфатна фаза”, потвърждаващо предварително изработен теоретичен модел, изграден въз основа на характеристични данни и анализ на термичното поведение на това ново за науката съединение. Лични приноси са получаването на нови форми на гордаит: катионна Sr-ва (чрез йонен обмен) и анионна Br-на форма (чрез директен синтез и йонен обмен). Останалите приноси коректно са посочени в края на дисертацията.

6. До каква степен дисертационният труд и приносите са лично дело на кандидата?

Запознаването с дисертационния труд разкрива по безспорен начин активното участие на докторантката при извършване на диференциалния термичен анализ (диференциална сканираща калориметрия)-термогравиметрия-маспектроскопия (DTA(DSC)-TG-MS) и на праховите рентгено-дифракционни експерименти (PXRD), както и в анализа и описанието на получените резултати. Безспорно е и нейното участие в синтеза на образците и получаването на йонообменените им форми. Не съм толкова убеден за степента на усвояването на монокристалния рентгенов анализ като метод за дешифриране на кристални структури. Знаем, обаче, че Златка Делчева е участвала в провеждането на някои от експериментите и вярвам, че в бъдеще ще надгради операторските си умения с нови знания за този важен научно-изследователски метод, представен на изключително високо апаратурно и професионално ниво в нашия институт. Приемам, че за времето на докторантурата си дисертантката е придобила, както теоретични познания, така и значителен практически опит не само в конкретната област на своите изследвания.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд: брой, характер на изданията, в които са отпечатани, цитирания.

Представените публикации по темата на дисертацията са три. Точките, получени от тях са 36.67 и те покриват и надхвърлят минималните изисквания на сега съществуващата нормативна база за получаване на образователната и научна степен „доктор” в ИМК- БАН. За периода 2018-2020 г. резултати, получени при изработване на дисертацията са отразени в два труда с ранг на списанията, в които са публикувани Q4 и в един от списание с ранг Q2. До момента са забелязани общо четири цитата. Докторантката редовно участва и представя свои резултати с постерни доклади в подходящи научни форуми като симпозиумите на Българско кристалографско дружество, конференциите на Българско геологическо дружество и други. Представена е информация за подобни участия в 9 форума за периода 2016-2021 г. като навсякъде тя е първи автор.

8. Критични бележки и мотивирани препоръки за бъдещо използване на научните приноси.

Наред с отличните впечатления от постигнатите резултати, които изцяло покриват поставените цели и задачи на дисертационния труд, имам и някои критични забележки, но ще

пропусна като несъществени онези, които се отнасят до стилистика, пунктуация и някои термини.

В глава 3. Резултати и Дискусия е обособена част 3.2.2. Серпиерит. В нея са докладвани минераложки характеристики и данни за решена за първи път у нас кристална структура на представител от групата на девилина от българското оловно-цинково находище „Звездел“, Източни Родопи. Получените структурни данни за този минерал дават нов поглед за кристалната структура на това съединение по сравнение с досега публикуваните такива, което е безспорно постижение и то не само за българската минераложка наука. При описанието на кристалната структура се съобщава, че: „от двете страни на октаедричните слоеве има четири сулфатни тетраедри. Два по два (те) имат общ кислороден атом, който е част от слоя, наклонени в противоположни посоки спрямо нормалата на слоя. На фигура 84 е показан слой и четирите сулфатни тетраедра, изобразени с различни цветове.“. Впечатлението е, че докторантката възприема едновременното присъствие в пространството на две двойки сулфатни тетраедри като всяка една от тях споделя кислород в един общ връх. Това е невъзможно поради изключително близкото позициониране на серните атоми и кислородните атоми, разположени в междуслоевото пространство на които и да са два от така представените като сдвоени полиедри и това ясно се разбира от дължините на връзките между съответните атоми, представени в Таблица 4 от Приложение 2. Изглежда, че статистическото разпределение на всеки един от в действителност само двата сулфатни тетраедра, разположени от всяка страна на октаедричния слой спрямо нормалата на същия слой не е добре осъзнато. Донякъде, установените две алтернативни ориентации за всеки серен полиедър се подразбира от непълното цветово запълване на кръгчетата, изобразяващи серните атоми на фигура 84. То е указание за непълна заетост на тези позиции. В приложенията обаче отсъства информация за заетостта на атомните позиции изобщо, а в текста не се споменава нищо за методиката на тяхното уточняване. Оттам, остават неясни обясненията за комбинациите от взаимно подреждане на S-тетраедрите в структурата. Като цяло, без да омаловажавам постигнатото в тази част на дисертационния труд, считам, че тя стои изолирано по отношение на другите изследвания. Пропуснати или не търсени са корелация, интерпретация на резултатите и връзката им с тези, получени за синтетичните представители на разглежданите съединения. Тази част от дисертацията стои като излишен орнамент към целостта на останалата част от работата и аз я възприемам по-скоро като заявка за бъдещи намерения на Златка Делчева да развива своите знания и умения в насока монокристални рентгенови изследвания на изучаваните и други обекти.

Тези коментари не засягат същността на работата по отношение на преобладаващата част от поставените основни цели и задачи. Към докторантката Златка Делчева имам следните препоръки за бъдещите ѝ изследвания:

- Синтетичните и природни водосъдържащи хидрокси-соли със слоеста структура са изключително благоприятен обект за изследване на фазови превръщания, придружени със структурни и количествени изменения, които настъпват при нагряване в интервала от стайна температура до около 600-700 °C във връзка с процесите на дехидратация и дехидроксилизация. Някои от тези процеси са обратими, други – не. В това отношение, изследването им чрез метод на Rietveld, приложен върху прахови рентгенови данни на

образци, нагрявани в реално време (in situ) до тези температури и обратното им охлаждане до стайна температура би предоставил нови сведения за продуктите (начални, крайни и междинни) на тези процеси, които много по-добре биха корелирали с резултатите от термичните анализи. Допълнително, този метод дава възможност за по-прецизни количествени измервания, а от структурните уточнения могат да се изследват важни кристалохимични характеристики като например степента на изкривяване на някои градивни единици, каквито са катионните полиедри, например.

- През м. май 2021 г. CNMMN – Комисията за нови минерали и названия на минерали към IMA – Международната минераложка асоциация публикува списък на одобрени, от тези институции минерални символи, които представляват буквени (на латински) съкращения на техните вече утвърдени названия. Препоръчвам тяхното използване за обектите на изследване в бъдеще, когато следва те да се обозначат в таблици и на фигури (графични изображения, криви от експериментални резултати, микрофотографии) и пр.

Имам и следния въпрос към докторантката: Защо за симулираната структура на Sr-гордаит корекцията за параметъра c е направена в съответствие с измерените стойности на d_{006} (Фиг. 46, стр.69), а не стойността d на някой друг хармоничен рефлекс ($00l$) с по-ниска стойност на индекса l , например: $l=1,2,3$ и т.н., така както това е направено за Na-гордаит, например (Фиг. 39, стр. 64)?

9. Отразяване на основните положения и научните приноси на дисертационния труд в автореферата.

Авторефератът е с много добро техническо съдържание и дизайн. Изготвен е съгласно изискванията и отразява основните аспекти в дисертационния труд.

11. Заключение

Въз основа на гореизложения анализ на представения дисертационен труд на Златка Делчева, който отговаря на изискванията на сега действащата нормативна уредба, давам своята **положителна оценка** и си позволявам да препоръчам на уважаемите членове на журито да гласуват положително за присъждане на образователната и научна степен „доктор” по професионално направление 4.4. Науки за земята, докторска програма „Минералогия и Кристалография“ на Златка Делчева.

04.01.2021 г.

Рецензент:

/проф. д-р В. Костов/