9. Авторска справка за научните приноси в публикациите

На гл. ас. д-р Лилия Владимирова Цветанова

Кандидат по конкурс за заемане на академична длъжност „Доцент“ по Област 4. Природни науки, математика и информатика, Професионално направление 4.4 Науки за Земята (Минералогия и кристалография – експериментална минералогия и кристалография) за нуждите на направление „Експериментална минералогия и кристалография“ в ИМК-БАН.

Кандидат: Лилия Владимирова Цветанова

I. Обобщена информация за статиите и цитиранията на Лилия Владимирова Цветанова - източник Scopus.

Научни публикации по вид:

Общ брой научни публикации по конкурса за „доцент“ – 21, общ брой цитирания на публикациите (без самоцитати) – 53, използвани за конкурса - 25.

1. Публикации в издания, индексирани в WoS, Scopus, ERIH+ -
   - Попадащи в категория Q1 – 6 [1, 2, 3, 4, 19, 21][*]
   - Попадащи в категория Q2 – 5 [8, 15, 17, 18, 20]
   - Попадащи в категория Q3 – 1 [14]
   - Попадащи в категория Q4 – 4 [6, 7, 9, 10, 11]
   - Публикации в издания със SJR без IF – 3 [5, 13, 16]
   - други – 1 [12]
2. Научни публикации в български научни списания – 8
3. Научни публикации в международни научни списания – 13

Авторски позиции в научните публикации:

Първи автор – 1

Съавтор (втори и следващ автор) – 20

Всички 21 научни публикации представени по конкурса са на английски език.

Индекс на Хирш (*h*-index) – 5 (Според Scopus)

[*] С квадратни скоби [ ] са означени номерата на статиите съгласно списъка на публикациите (документ 6)

II. **Справка за оригиналните научни приноси** (Авторска справка за научните приноси в публикациите и цитиранията след придобиването на образователната и научна степен „доктор“, съгласно критерий В.4 и критерий Г.7, Таблица 2 от документ №16 „Справка за изпълнение на минималните критерии съгласно Приложение № 1 към ППЗРАСРБ и Приложение № 2 към Правилника на БАН“.)

Критерий В.4 (Хабилитационен труд) е представен от 4 научни публикации, публикувани в научни списания, реферирани и индексирани в Web of Science и Scopus, всички от първи квартил (Q1), с общ брой 100 точки. **Критерий Г.7** (Публикации извън хабилитационния труд) е представен от 17 научни публикации, публикувани в научни издания, реферирани и индексирани в Web of Science и/или Scopus, с общ брой 261 точки.

Настоящата справка обобщава оригиналните научни приноси на гл. ас. д-р Лилия Владимирова Цветанова в областта на минералогията, кристалографията и материалознанието, въз основа на публикуваните научни трудове, включени в хабилитационния труд, и на допълнителните рецензирани публикации, като основен акцент е поставен върху публикациите по показател В.4.

Всички публикации са тематично свързани с научната специалност „Минералогия и кристалография – експериментална минералогия и кристалография“, по която е обявен конкурсът за заемане на академичната длъжност „доцент“. Те са систематизирани в четири основни тематични направления, които отразяват последователното развитие на научноизследователската дейност и представляват основните области на научни интереси и постижения.

Въз основа на тематичната насоченост на публикациите и оригиналните научни приноси, научноизследователската дейност може да бъде систематизирана в следните четири основни направления:

1. Синтез, модификация, характеризиране и приложение на природни и синтетични минерални материали. – №№ В4.1, В4.2, В4.3 и В4.4

2. Изследване на сорбционните, каталитичните и биологичните свойства на природни и синтетични материали - №№ Г7.1, Г7.5, Г7.11, Г7.16, Г7.10 и Г7.17

3. Характеризиране и оползотворяване на природни и техногенни суровини за получаване на геополимерни, керамични и циментови материали. №№ Г7.8, Г7.9, Г7.7, Г7.12, Г7.13 и Г7.14.

4. Минераложки, кристалохимични и аналитични изследвания. №№ Г7.2, Г7.3, Г7.4, Г7.6, и Г7.15.

II. 1 Справка на публикациите по направление **Синтез, модификация, характеризиране и приложение на природни и синтетични минерални материали -** №№ В4.1, В4.2, В4.3 и В4.4

Научните изследвания в това направление са насочени към синтеза, модификацията, физикохимичното характеризиране и приложението на функционални минерални и синтетични материали с контролирани свойства. Основен акцент е поставен върху установяването на взаимовръзката между химичния състав, структурните особености и функционалното поведение на разработените материали. Получените резултати разширяват възможностите за целенасочено модифициране на минералните и синтетичните материали и за тяхното приложение в нови области.

Синтезирани са титаносиликати ETS-4 и GTS-1 и са получени техните H-форми чрез NH_4^+-йонообмен и последваща термична обработка, като за GTS-1 е адаптирана литературно описаната процедура за хидротермален синтез чрез промяна на условията на кристализация. Установено е, че структурните особености и катионообменният капацитет на ETS-4, GTS-1 и природния клиноптилолит определят сорбционната им ефективност и механизма на взаимодействие с Pb(II). Изяснени са закономерностите, определящи връзката между кристалната структура, йонообменните характеристики и сорбционното поведение на материалите, като е доказано, че H-GTS-1 проявява най-висока адсорбционна способност и най-добри перспективи за приложение при извличането на Pb(II) от водни разтвори **[B4.1].**

Разработени са Zr-модифицирани форми на титаносиликата ETS-10 чрез in situ частично заместване на Ti със Zr в кристалната структура. Установено е, че при съдържание до около 6 wt.% Zr кристалната структура и микропорестият характер на материала се запазват, докато по-високите концентрации водят до нейното разрушаване. Доказано е, че Zr-модификацията води до значително повишаване на специфичната повърхност и фотокаталитичната активност, като материалът с около 6 wt.% Zr проявява най-висока ефективност при фотодеградацията на метиленово синьо и кристалвиолет, достигаща почти пълно разграждане на багрилата. Установена е висока стабилност и възможност за многократно използване на катализатора след регенериране, което разширява перспективите за приложението на Zr-модифицираните титаносиликати при пречистване на замърсени води **[B4.2].**

Разработени са иновативни геополимерни бои на основата на природен клиноптилолит, модифициран със сребърни и медни йони, предназначени за получаване на функционални антимикробни покрития. Установено е, че разработените материали притежават висока адхезия към различни строителни основи, добра покривност и не образуват пукнатини след втвърдяване. Доказано е, че след ускорена карбонизация антимикробната активност срещу бактерии и гъби се запазва, независимо от понижаването на pH, което показва, че биоцидният ефект се определя основно от освобождаването на Ag^+ и Cu^{2+} йони, а не от алкалността на геополимерната матрица. Запазването на антимикробната активност след ускорена карбонизация потвърждава потенциала на разработените геополимерни покрития за дълготрайни антимикробни приложения **[B4.3].**

Извършена е Na-модификация на природен клиноптилолит с цел повишаване на неговия катионообменен капацитет и ефективността му като сорбент на Cd(II). За първи път е доказано in vivo, че модифицираният клиноптилолит проявява изразен защитен

ефект срещу кадмиева интоксикация, като значително намалява биоакумулацията на кадмий в черния дроб и бъбреците и повишава елиминирането му от организма. Установено е, че приложението на модифицирания клиноптилолит възстановява хематологичните показатели, ограничава оксидативния стрес и намалява генотоксичните увреждания, което разширява перспективите за използването му като функционален минерален материал с биомедицинско приложение **[B4.4].**

II. 2 Справка на публикациите по направление **Изследване на сорбционните, каталитичните и биологичните свойства на природни и синтетични материали.** №№ Г7.1, Г7.5, Г7.11, Г7.16, Г7.10 и Г7.17

Научните изследвания в това направление са насочени към установяване на закономерностите, определящи функционалното поведение на природни и синтетични материали при взаимодействието им с различни замърсители и биологични системи. Чрез комплексен подход са изяснени зависимостите между химичния състав, структурните характеристики и сорбционните, каталитичните и биологичните свойства на изследваните материали. Получените резултати разширяват познанията за факторите, определящи тяхната ефективност, и показват възможностите за приложението им в екологични и биомедицински направления.

II. 2. 1. Изяснено е влиянието на химичната модификация върху каталитичните, фотокаталитичните и сорбционните свойства на природни и синтетични материали.

Разработени са Mn-, Cu- и Ag-модифицирани NaX зеолити чрез йонообменни процедури и импрегниране със сребърни наночастици. Установено е, че видът, химичната форма и разпределението на активния компонент определят каталитичната активност на материалите, като е доказано, че модифицираните зеолити проявяват значително по-висока ефективност при каталитичното разграждане на озон в сравнение с изходния NaX зеолит **[Г7.1].**

Изследван е минералният и микроелементният състав на клиноптилолитови туфи от четири български находища – Бели пласт, Голобрадово, Мост и Белия баир. Установени са характерни геохимични особености, изразени в относително обедняване на редица преходни, редкоземни и други елементи и относително набогатяване на Be, S, Ag, In, Sn, Sb, Tl, Bi и Pb спрямо горната континентална кора. На основата на химичния и минералния състав и съобразно изискванията на европейското законодателство е оценена пригодността на природните суровини за приложение като сорбенти при детоксикационни цели, като туфите от находищата Бели пласт и Мост са определени като най-подходящи за тази цел **[Г7.5].**

Разработена е серия Zr-модифицирани ETS фотокатализатори и е установено влиянието на степента на Zr-модификация върху фотокаталитичната активност. Доказано е, че оптимизирането на съдържанието на цирконий и комбинирането на ETS-4 и ETS-10 водят до значително повишаване на ефективността при разграждането на кристалвиолет и метиленово синьо, като е осигурена висока стабилност и възможност за многократно използване на катализаторите **[Г7.11].**

Разработени са Cu-модифицирани форми на природен клиноптилолит с различни повърхностни медни видове. Установено е, че контролираната трансформация на медните форми от йонообменни Cu^{2+} центрове към $Cu(OH)_2$ и CuO определя

фотокаталитичната активност на материала. Доказано е, че оптимизираната химична модификация осигурява висока ефективност при фотокаталитичното разграждане на Congo Red и разширява възможностите за приложение на природния клиноптилолит като фотокатализатор с ниска себестойност за пречистване на отпадъчни води **[Г7.16].**

II. 2. 2 Установена е биологичната безопасност и приложимостта на модифициран природен клиноптилолит като функционална минерална добавка за животни.

Чрез комплексни морфофизиологични, хематологични, токсикологични, генотоксикологични и биохимични изследвания е оценено влиянието на Na-модифициран клиноптилолит от находище „Бели пласт“ върху лабораторни мишки. Доказано е, че приложението на минерала като хранителна добавка не предизвиква токсични, генотоксични или патологични промени, не повлиява неблагоприятно показателите за оксидативен стрес и хематологичния статус, като същевременно стимулира наддаването на телесна маса. Установено е, че след подходящо механично пречистване и натриева модификация клиноптилолитът е безопасен за приложение като фуражна добавка и перспективен сорбент за детоксикация на животинския организъм **[Г7.10].**

II. 2. 3. Разработени са нови композитни катализатори на основата на природна манганова карбонатна руда, с което са разширени възможностите за приложение на минерални материали при каталитичното пречистване на газови и водни замърсители.

Разработени и комплексно характеризирани са нови композитни катализатори на основата на манганова карбонатна руда от находище „Оброчище“, модифицирани с NiO, манганови оксидни фази (Mn_2O_3, Mn_3O_4 и MnO_2) и Ag-съдържащи фази. Доказано е, че модификацията на природната суровина значително повишава каталитичната ѝ активност при разлагането на озон и фотокаталитичното обезцветяване на малахитово зелено. Установено е, че термично обработеният Ag-съдържащ композит проявява най-висока ефективност, достигайки 99% разграждане на озона и 83% обезцветяване на малахитово зелено, като същевременно запазва структурната си стабилност и каталитична активност при многократно използване **[Г7.17].**

II. 3. Справка на публикациите по направление **Характеризиране и оползотворяване на природни и техногенни суровини за получаване на геополимерни, керамични и циментови материали –** №№ Г7.8, Г7.9, Г7.7, Г7.12, Г7.13 и Г7.14.

Научните изследвания в това направление са насочени към физикохимичното характеризиране и целенасоченото оползотворяване на природни и техногенни суровини за разработване на геополимерни, керамични, циментови и други функционални материали. Основен акцент е поставен върху установяването на зависимостите между химичния и минералния състав на изходните суровини, условията на обработка и настъпващите структурно-фазови преобразувания, които определят свойствата и приложимостта на крайните продукти. Получените резултати разширяват възможностите за устойчиво използване на природни ресурси и индустриални отпадъчни продукти и за разработване на материали и технологии с по-нисък екологичен отпечатък.

II. 3. 1. Установени са закономерностите, определящи формирането на геополимерни и керамични материали от природни и техногенни суровини.

Установена е възможността прахообразни отпадъци от електронно и електрическо оборудване да бъдат използвани като прекурсор за геополимеризация, а не единствено като инертен компонент в свързващи системи. Установено е наличието на реактивни Si-, Al- и Ca-съдържащи компоненти, способни да участват във формирането на геополимерен гел. Структурните изменения след алкална активация потвърждават включването на Al в новообразуваната геополимерна структура. Получените резултати показват възможността за устойчиво оползотворяване на трудно рециклируемата неорганична фракция на електронните отпадъци **[Г7.8].**

Разработени са пироксенови керамични материали чрез твърдофазно синтероване на природен льос от Дунавската равнина. Установено е, че химичният състав на льоса е подходящ за формиране на авгитова фаза, а добавянето на MgO и Na-съдържащ компонент компенсира дефицита на магнезий и позволява целенасочено регулиране на фазовия състав. Доказано е, че при синтероване на модифицирания льос при 1100–1200 °C се получават порести жълто-бежови керамики с преобладаващо съдържание на авгит. Изяснени са фазовите преобразувания при нагряване и е потвърдено включването на различни елементи в гъвкавата кристална структура на авгита, което показва възможността широко разпространена природна суровина да се използва за получаване на пироксенови керамики с контролиран фазов състав **[Г7.9].**

II. 3. 2. Разширени са възможностите за оползотворяване на техногенни продукти от циментовата и металургичната промишленост.

Установен е потенциалът на прах от циментови пещи (cement kiln dust – CKD) за улавяне и трайно свързване на CO_2 чрез минерална карбонизация. Чрез проследяване на карбонизацията на сух и предварително хидратиран CKD са изяснени минераложките и морфоложките преобразувания, настъпващи при взаимодействието с CO_2. Доказано е, че дори нехидратираният CKD реагира с въглероден диоксид при нормално налягане с образуване на карбонатни фази, включително калцит и ватерит, което разкрива възможност за едновременно оползотворяване на техногенния продукт и трайно свързване на CO_2 **[Г7.7].**

Чрез сравнително комплексно характеризиране на прах от циментови пещи (CKD) от три български циментови завода е установено, че неговият химичен и минерален състав, хигроскопичност и морфология се изменят съществено в зависимост от използваните суровини, технологичните условия в пещите и прилагането на алтернативни горива. Установени са високи съдържания на K_2O и Cl, които определят важни технологични ограничения при последващото използване на материала. Получените резултати показват необходимостта CKD да бъде оценяван според конкретния му състав и произход при избора на подходящо направление за неговото оползотворяване като вторична суровина **[Г7.12].**

Разработена е еднокомпонентна алкално-активирана циментова система на основата на шлака от кофа-пещ, в която летяща пепел от слънчогледови люспи е използвана като сух алкален активатор. Изяснено е влиянието на пепелта върху процесите на хидратация и фазообразуване и е установена връзката между нейното съдържание, фазовия състав и механичните свойства на получените материали. Получените резултати разкриват възможност за съвместно оползотворяване на металургични и растителни отпадъчни

продукти при получаването на устойчиви еднокомпонентни свързващи материали **[Г7.13].**

II. 3. 3. Установено е влиянието на високоенергийното механично активиране върху структурно-фазовите преобразувания и химичната реактивност на природни фосфорити.

Изяснено е влиянието на високоенергийното механично активиране върху кристалохимичните преобразувания в минерала апатит и съпътстващите минерални фази в природни фосфорити от находищата Toolse и Kabala, Естония. Установени са анионен изоморфизъм с формиране на карбонат-апатитови и хидроксил-флуорапатитови фази, както и твърдофазно образуване на $CaHPO_4$ и β-$Ca_2P_2O_7$. Доказано е, че натрупването на структурни дефекти и напрежения в апатитовата решетка води до многократно повишаване на химичната реактивност, като разтворимостта в 2% разтвор на лимонена киселина нараства от около 7.5–8.0% до 55.5–55.8%. Получените резултати показват възможността за безкиселинно механохимично активиране на природни фосфорити и за директното им приложение като почвени подобрители и природни минерални торове **[Г7.14].**

II. 4. Справка на публикациите по направление **Минераложки, кристалохимични и аналитични изследвания** №№ Г7.2, Г7.3, Г7.4, Г7.6, и Г7.15.

Научните изследвания в това направление са насочени към прилагането на съвременни минераложки, кристалохимични и аналитични методи за изясняване на минералния и химичния състав, кристалната структура, фазовите преобразувания и условията на формиране на природни минерални асоциации, както и за оценка на природни суровини и материали с технологично приложение. Основен акцент е поставен върху установяването на взаимовръзките между химичния състав, структурните особености и генезиса на изследваните минерални обекти и върху приложението на комплексни аналитични подходи при решаването на интердисциплинарни научни и приложни задачи.

II. 4. 1. Разширени са познанията за минералния състав, кристалохимичните особености и условията на образуване на природни минерални асоциации.

Установени са особеностите в разпределението на второстепенни елементи и елементи-следи в пирит и марказит от нискосулфидното златно находище Сърнак чрез съчетаване на SEM-EDX и LA-ICP-MS анализи. Доказана е ясно изразена химична зоналност на пирита, свързана преди всичко с изменението на съдържанието на As, като са установени последователни хидротермални импулси, различаващи се по съдържанието на арсен и свързаното с тях отлагане на Au. Показано е, че Au, Ag и останалите изследвани елементи могат да присъстват както в „невидима“ форма – в твърд разтвор, чрез химична адсорбция или като наночастици – така и под формата на самостоятелни минерални включения. Получените геохимични закономерности допринасят за изясняване на процесите на рудообразуване и характера на хидротермалните флуиди в находището **[Г7.2].**

За нов локалитет в Лозенското рудно поле са характеризирани вторични сулфатни минерали и са идентифицирани епсомит, пикерингит и алуноген. Проследени са обратимите фазови преобразувания при овлажняване и последващо изсушаване, като е

установено, че при повишена влажност пикерингитът частично се разтваря и се формират епсомит и алуноген, а при изсушаване настъпва обратно преобразуване с повторно образуване на пикерингит. Изяснените кристалохимични взаимовръзки между сулфатните хидрати позволяват да се предложи механизъм и последователност на формиране на вторичната сулфатна минерализация при циклични изменения на влажността **[Г7.3].**

Извършено е детайлно кристалохимично изследване на серпиерит от Звездел, България, и типовото находище Лаврион, Гърция. За първи път е установен серпиерит в България – в находище Звездел, Източни Родопи. Образецът от Звездел се характеризира с по-ниско съдържание на Zn от всички описани дотогава серпиерити. Установено е, че изследваните образци притежават характерната „serpierite topology“, но се различават от известната структура по начина на подреждане на октаедричните слоеве. На тази основа двата образеца са определени като нов политипоиден вариант – serpierite-1M, с което са разширени представите за структурното разнообразие на хидрокси-хидратираните медни сулфатни минерали **[Г7.4].**

II. 4. 2. Разширени са възможностите за приложение на минераложки и аналитични методи при оценката на природни суровини и синтетични материали.

Изследвани са български мергелни и богати на Mg немергелни природни суровини като потенциални изходни материали за получаване на висококачествена керамика от типа „жълти павета“. Чрез PXRD и XRF анализи са определени фазовият и химичният състав на суровините и са разработени критерии за тяхната сравнителна оценка спрямо състава на оригиналните жълти павета. Установено е, че мергелите от Попово и Таньова могила, България са сред най-близките по химични характеристики до използваната унгарска суровина, а високото съдържание на доломит, магнезит и талк в изследваните Mg-богати материали позволява използването им като коригиращи добавки. Демонстрирана е приложимостта на XRF и PXRD като бързи и надеждни методи за предварителен подбор и оптимизиране на природни суровини за получаване на керамични продукти с желани свойства **[Г7.6].**

Чрез комплексно фазово и химично характеризиране на катодните отложения е доказана възможността за едновременно извличане на Au и Ag от разтвори на техните дитиосулфатни комплекси в микробна горивна клетка, работеща в режим на късо съединение. Установено е, че благородните метали се отлагат върху катод от графитизирана хартия в нулева степен на окисление като Ag^0 и Au^0, като е постигната обща ефективност на извличане 96.7 ± 3.3% без допълнително подаване на енергия. Чрез XRD, WDXRF, EDS и XPS са потвърдени фазовият и химичният състав на получените биметални отложения. Установено е, че Au–Ag отложенията проявяват по-висока електрокаталитична активност при реакцията на отделяне на водород в сравнение с еднометалните Au и Ag отложения, което показва възможност за последващо функционално използване на извлечените благородни метали **[Г7.15].**

Оригиналните научни приноси на гл. ас. д-р Лилия Владимирова Цветанова са съсредоточени в областта на експерименталната минералогия, кристалографията и материалознанието, с основен акцент върху синтеза, модификацията и характеризирането на природни и синтетични материали и изясняването на зависимостите между техния химичен и минерален състав, структурните особености и функционалните им свойства. Разработени и изследвани са синтетични титаносиликати,

природни и модифицирани зеолити, геополимерни и керамични материали, композитни катализатори, техногенни продукти и природни минерални суровини. Чрез комплексното прилагане на съвременни минераложки и аналитични методи, включително рентгенофлуоресцентен анализ, прахова рентгенова дифракция, електронна микроскопия, инфрачервена спектроскопия, анализ на специфичната повърхност и други физикохимични методи, са установени закономерности, свързващи състава и структурата на материалите с техните сорбционни, каталитични, фотокаталитични, биологични и технологични свойства. Получените резултати допринасят за разширяване на познанията относно механизмите на йонообмен, сорбция, фазообразуване и структурно-фазови преобразувания, както и за разширяване на възможностите за приложение на изследваните материали при пречистване на води и газови потоци, детоксикация, оползотворяване на индустриални и растителни отпадъчни продукти и разработване на материали с екологична и технологична насоченост.

Личният принос на гл. ас. д-р Лилия Владимирова Цветанова е свързан със синтеза, модификацията и йонообменната обработка на значителна част от изследваните материали, тяхното рентгенофлуоресцентно (WDXRF) и прахово рентгенодифракционно (XRD) характеризиране, интерпретацията на химичния и фазовия състав, както и с анализа и обобщаването на установените зависимости между структурата, състава и функционалните свойства на материалите.