Abstracts/Резюмета

на английски и на български език на статиите на гл. ас. д-р Лилия Владимирова Цветанова (използвано име в публикациите Liliya Tsvetanova)

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) за нуждите на направление „Експериментална минералогия и кристалография“ в ИМК-БАН.

Кандидат: гл. ас. д-р Лилия Владимирова Цветанова

Номерацията на статиите отговаря на списъка на публикациите в комплекта от документи в документ № 6.

Критерий В, Показател 4. Хабилитационен труд - научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus).

4.1. Tsvetanova, L., Barbov, B., Rusew, R., Delcheva, Z., Shivachev, B. **Equilibrium Isotherms and Kinetic Effects during the Adsorption of Pb(II) on Titanosilicates Compared with Natural Zeolite Clinoptilolite.** Water, 14, 14, MDPI, 2022, ISSN:2073-4441, DOI:10.3390/w14142152, SJR (Scopus):0.72, JCR-IF (Web of Science):3.53 Q1 (Scopus) Линк.

Abstract: The present study focuses on the adsorption of Pb(II) by the H-form of titanosilicates (ETS-4, GTS-1) and clinoptilolite. The H-forms were prepared by first exchanging the extra-framework cations—Na^+, K^+, Ca^{2+}, etc.—with NH_4^+, and by subsequent thermal treatment to obtain H-forms. The purity and thermal behaviour of the initial, NH_4^+, and H-forms of ETS-4, GTS-1, and clinoptilolite were analysed by powder XRD, while the morphology and size of the particles were determined by SEM. The chemical composition of the solids and the solutions was obtained by WDXRF and ICP-OES, respectively. The kinetics research of the Pb(II) adsorption processes was based on WDXRF and ICP-OES. The H-forms of the materials displayed favourable properties for the adsorption of Pb(II). The best behaviour in this respect was demonstrated by GTS-1 when compared to ETS-4 and clinoptilolite.

Равновесни адсорбционни изотерми и кинетични ефекти при адсорбцията на Pb(II) върху титаносиликати в сравнение с природния зеолит клиноптилолит

Лилия Цветанова, Борислав Барбов, Руси Русев, Златка Делчева и Борис Шивачев

Институт по минералогия и кристалография „Акад. Иван Костов“, Българска академия на науките, София, България

Резюме: Настоящото изследване е посветено на адсорбцията на Pb(II) върху H-формите на титаносиликатите ETS-4 и GTS-1, както и върху природния зеолит клиноптилолит. H-формите са получени чрез последователен йонообмен на извънструктурните катиони (Na^+, K^+, Ca^{2+} и др.) с NH_4^+, последван от термична обработка за получаване на протонираните форми.

Чистотата и термичното поведение на изходните, амониевите и H-формите на ETS-4, GTS-1 и клиноптилолита са изследвани чрез прахова рентгенова дифракция (PXRD), а морфологията и размерът на частиците са определени чрез сканираща

електронна микроскопия (SEM). Химичният състав на твърдите проби и разтворите е определен съответно чрез вълнодисперсионна рентгенофлуоресцентна спектрометрия (WDXRF) и оптично-емисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES). Кинетиката на адсорбцията на Pb(II) е проследена посредством WDXRF и ICP-OES.

Получените резултати показват, че H-формите на изследваните материали притежават благоприятни свойства за адсорбция на Pb(II). Най-висока адсорбционна ефективност демонстрира **GTS-1**, който превъзхожда **ETS-4** и природния клиноптилолит по отношение на способността си за извличане на оловни йони от водни разтвори.

4.2. Lazarova, H., Rusew, R., Kostadin, I., **Tsvetanova, L.**, Barbov, B., Shivachev, B.. **Photodegradation of Methylene Blue and Crystal Violet by Zr-Modified Engelhard Titanium Silicate** 10. Water, 15, 23, MDPI, 2023, ISSN:2073-4441, DOI:10.3390/w15234186, SJR (Scopus):0.72, JCR-IF (Web of Science):3.4 Q1(Scopus) Линк.

Abstract: The present work focuses on the removal of dyes from polluted water, and, more precisely, the targets are crystal violet (CV) and methylene blue (MB). For this purpose, a series of Zr-modified catalysts based on microporous Engelhard Titanium Silicate 10 (ETS-10) were developed and synthesized. Aiming at improvement in the photodegradation efficiency and stability of ETS-10, Zr centers replacing part of Ti ones were introduced during the synthesis procedure. The obtained Na-K-ETS- 10/xZr catalysts were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF), N2 physisorption and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The photocatalytic properties of Na-K-ETS-10/xZr- (x = 5, 10, 15 and 20 wt% Zr) catalysts were studied in terms of water purification from crystal violet and methylene blue. The Na-K-ETS-10/xZr wt% x = 6 catalyst appeared to be the most efficient in the photodegradation of CV and MB, removing nearly 100% of the dyes. Kinetic studies showed that the removal of CV and MB is a rapid process and one, which obeys the non-linear pseudo-second-order model.

Лазарова, Х., Русев, Р., Костадинов, И., **Цветанова, Л**., Барбов, Б., Шивачев, Б. **Фотодеградация на метиленово синьо и кристалвиолет чрез цирконий-модифициран Engelhard Titanium Silicate 10**. Water, 15(23), MDPI, 2023, ISSN: 2073-4441, DOI: 10.3390/w15234186, SJR (Scopus): 0.72, JCR-IF (Web of Science): 3.4, Q1.

Резюме: Настоящото изследване е насочено към отстраняването на багрила от замърсени води, като обект на изследване са кристалвиолет (CV) и метиленово синьо (MB). За тази цел е разработена и синтезирана серия от цирконий-модифицирани катализатори на основата на микропорестия титанов силикат Engelhard Titanium Silicate 10 (ETS-10). С цел повишаване на фотодеградационната ефективност и стабилността на ETS-10, по време на синтеза част от титановите центрове са заместени с циркониеви.

Получените катализатори Na-K-ETS-10/xZr са характеризирани чрез прахова рентгенова дифракция (XRD), рентгенофлуоресцентен анализ с дисперсия по дължина на вълната (WDXRF), физисорбция на азот (N_2) и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR).

Фотокаталитичните свойства на катализаторите Na-K-ETS-10/xZr (x = 5, 10, 15 и 20 тегл.% Zr) са изследвани по отношение на пречистването на вода, замърсена с

кристалвиолет и метиленово синьо. Катализаторът Na-K-ETS-10/6Zr се оказва най-ефективен при фотодеградацията на двата оцветителя, като осигурява почти 100% отстраняване на кристалвиолета и метиленовото синьо. Кинетичните изследвания показват, че процесът на отстраняване на двата оцветителя протича бързо и се описва най-добре с нелинейния псевдовтори кинетичен модел.

4.3. Nikolov, A., Dobreva, L., Danova, S., Miteva-Staleva, J., Krumova, E., Rashev, V., Vilhelmova-Ilieva, N., **Tsvetanova, L.**, Barbov, B.. **Antimicrobial geopolymer paints based on modified natural zeolite. Case Studies in Construction Materials**, 19, Elsevier, 2023, DOI:https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02642, e02642. SJR (Scopus):1.1, JCR-IF (Web of Science):6.2 Q1(Web of Science) Линк.

Abstract: Many antimicrobial coatings deliver a peak release of antimicrobial agent at an early age, after which they lost antimicrobial activity over time. In the present study a novel geopolymer paints with long term antimicrobial activity were developed based on natural zeolite modified with silver and copper ions. The obtained geopolymer paints were applied by brushing on concrete, ceramic, gypsum paperboard and steel. The coating was characterized by excellent adhesive strength and hiding properties. The long-term antimicrobial effect was evaluated by accelerated aging in carbonation chamber. Microstructural changes were analyzed by powder X-ray diffraction and Fourier transformed infrared spectroscopy. Cytotoxicity, antibacterial, antifungal and virucidal properties were investigated on raw and carbonated geopolymer paints. Geopolymer paints based on modified natural zeolite seems promising antimicrobial coating material that can be implemented in the global fight against the spread of diseases and pathogens.

Николов, А., Добрева, Л., Данова, С., Митева-Сталева, Й., Крумова, Е., Рашев, В., Вилхелмова-Илиева, Н., **Цветанова, Л.**, Барбов, Б. **Антимикробни геополимерни бои на основата на модифициран природен зеолит**. Case Studies in Construction Materials, 19, Elsevier, 2023, DOI: https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02642, e02642. SJR (Scopus): 1.1, JCR-IF (Web of Science): 6.2, Q1.

Резюме: Много от съществуващите антимикробни покрития осигуряват интензивно отделяне на антимикробния агент в началния етап на експлоатация, след което постепенно губят своята антимикробна активност. В настоящото изследване са разработени нови геополимерни бои с дълготрайно антимикробно действие, базирани на природен зеолит, модифициран със сребърни и медни йони.

Получените геополимерни бои са нанесени чрез четкане върху различни строителни материали – бетон, керамика, гипсокартон и стомана. Покритията се отличават с отлична адхезионна здравина и добра покривна способност. Дълготрайният антимикробен ефект е оценен чрез ускорено стареене в карбонизационна камера. Микроструктурните промени са проследени чрез прахова рентгенова дифракция (XRD) и инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване (FTIR).

Изследвани са цитотоксичността, антибактериалната, противогъбичната и вирусоцидната активност както на изходните, така и на карбонизираните геополимерни бои. Получените резултати показват, че геополимерните бои, базирани на модифициран природен зеолит, представляват перспективен антимикробен покривен материал, който може да намери приложение в глобалната борба срещу разпространението на патогенни микроорганизми и инфекциозни заболявания.

4.4. Beltcheva, M., Tzvetanova, Y.**,** Ostoich, P., Aleksieva, I., Chassovnikarova, Ts., **Tsvetanova, L.**, Rusew, R.. **Oral Supplementation with Modified Natural Clinoptilolite Protects Against Cadmium Toxicity in ICR (CD-1) Mice**. Toxics, 13, 5, MDPI, 2025, ISSN:2305-6304, DOI:10.3390/toxics13050350, 350. JCR-IF (Web of Science): 4.1 Q1 (Web of Science) Линк.

Abstract: For the first time, this study investigates in vivo the potential of Na-modified natural clinoptilolite to mitigate cadmium toxicity in ICR mice, a model relevant to human health. We enhanced natural clinoptilolite to improve its cadmium (Cd) exchange capacity. Mice were exposed to environmentally realistic cadmium nitrate $Cd(NO_3)_2$ doses in their drinking water. The detoxification efficacy of the mineral was evaluated over 45 days in four groups: control (no supplementation), $Cd(NO_3)_2$ only, clinoptilolite only, and a combination of $Cd(NO_3)_2$ and clinoptilolite. We assessed Cd bioaccumulation in the liver and kidneys, genotoxicity (micronucleus assay), hematological parameters, and oxidative stress markers. Cd exposure resulted in significant bioaccumulation, reduced growth, changes in erythrograms, DNA damage, and oxidative stress. Mice receiving clinoptilolite alone showed a significant increase in body mass. Modified clinoptilolite led to a nearly 48% reduction in Cd accumulation and a 30% increase in Cd excretion in the Cd-plus-clinoptilolite group compared to the Cd-only group. Erythrogram and leukogram parameters returned to near-normal levels, with reductions in malondialdehyde (MDA) and increases in glutathione (GSH) observed by the end of the experiment. No elevated levels of micronuclei were found following clinoptilolite supplementation. These results suggest that modified clinoptilolite may be a cost-effective detoxifier in Cd-polluted regions.

Белчева, М., Цветанова, Я., Остоич, П., Алексиева, И., Часовникарова, Ц., **Цветанова, Л.**, Русев, Р. **Пероралният прием на модифициран природен клиноптилолит предпазва от токсичността на кадмия при мишки ICR (CD-1)**. Toxics, 13(5), 350, MDPI, 2025, DOI: 10.3390/toxics13050350, Q1.

Резюме: За първи път в настоящото изследване е оценен in vivo потенциалът на Na-модифициран природен клиноптилолит за ограничаване на токсичността на кадмия при мишки ICR (CD-1) – експериментален модел с висока приложимост към човешкото здраве. С цел повишаване на йонообменния капацитет към кадмий природният клиноптилолит е модифициран в натриева форма. Животните са експонирани на екологично реалистични концентрации на кадмиев нитрат [$Cd(NO_3)_2$], добавен към питейната вода.

Ефективността на модифицирания клиноптилолит като детоксикиращ агент е проследена в продължение на 45 дни при четири експериментални групи: контролна група, група с кадмий, група с клиноптилолит и група, получаваща едновременно кадмий и клиноптилолит. Изследвани са биоакумулацията на кадмий в черния дроб и бъбреците, генотоксичността чрез микронуклеусен тест, хематологичните показатели и маркерите на оксидативен стрес.

Експозицията на кадмий води до значително натрупване на метала в органите, намален растеж, промени в еритрограмата, увреждане на ДНК и засилен оксидативен стрес. При животните, приемали само клиноптилолит, е отчетено статистически значимо увеличение на телесната маса. При комбинираното приложение на кадмий и модифициран клиноптилолит се наблюдава почти 48% намаление на натрупването на кадмий в организма и 30% увеличение на неговото отделяне в сравнение с групата, третирана само с кадмий. Хематологичните

показатели се възстановяват до стойности, близки до нормалните, като в края на експеримента се установява понижаване на нивата на малондиалдехид (MDA) и повишаване на концентрацията на редуциран глутатион (GSH). Не е установено увеличение на честотата на микронуклеите при животните, третирани с клиноптилолит.

Получените резултати показват, че модифицираният природен клиноптилолит представлява перспективно и икономически ефективно средство за ограничаване на токсичните ефекти на кадмия и може да намери приложение като детоксикиращ агент в райони, засегнати от кадмиево замърсяване.

Критерий Г. Показател 7. Научна публикация в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus), извън хабилитационния труд.

7.5. Barbov, B., Zaharieva, K., Karakashkova, P., Penchev, H., **Tsvetanova, L.,** Dimova, S.. **Preparation and Catalytic Study of Mn-NaX, Cu-NaX and Ag-/AgNPs-NaX Zeolites. Engineering Proceedings,** 37, 1, MDPI, 2023, ISSN:2673-4591, DOI:https://doi.org/10.3390/ECP2023-14649, 1-6. SJR (Scopus):0.2 Q3 (Scopus) Линк.

Abstract: FAU-type zeolite NaX was successfully prepared using hydrothermal synthesis at 90 ◦C for 6 h. The Mn- and Cu-ion-exchanged NaX zeolites were obtained. After the ion exchange, the zeolite powders were thermally treated at 300 ◦C. As well as Ag-ion-exchanged zeolite, NaX and zeolite were impregnated with two types of Ag nanoparticle dispersions: citrate surface-stabilized (Cit@Ag NPs) and polymer-stabilized (PVP@Ag) nanoparticles. Silver nanoparticles were synthesized using the electrochemical reduction method. The changes in the phase and chemical composition and structure of the obtained zeolite powders before and after ion exchange or impregnation were investigated by PXRD analysis, FTIR spectroscopy, and XRF analysis. The results show that Mn, Cu-exchanged NaX, and that impregnated with Ag demonstrated catalytic abilities towards ozone decomposition in comparison with pure zeolite (non-catalytic activity).

Барбов, Б., Захариева, К., Каракашкова, П., Пенчев, Х., **Цветанова, Л.,** Димова, С. **Получаване и каталитично изследване на Mn-NaX, Cu-NaX и Ag-/AgNPs-NaX зеолити.** Engineering Proceedings, 37(1), MDPI, 2023, ISSN: 2673-4591, DOI: https://doi.org/10.3390/ECP2023-14649, 1–6. SJR (Scopus): 0.2, Q3.

Резюме: Зеолит NaX от тип FAU е успешно синтезиран по хидротермален метод при 90 °C за 6 часа. Чрез йонен обмен са получени Mn- и Cu-модифицирани NaX зеолити, които след това са подложени на термична обработка при 300 °C. Освен със сребърни йони, зеолитът NaX е модифициран и чрез импрегниране с два вида сребърни наночастици – стабилизирани с цитрат (Cit@Ag NPs) и стабилизирани с поливинилпиролидон (PVP@Ag NPs). Сребърните наночастици са синтезирани чрез метод на електрохимична редукция.

Промените във фазовия състав, химичния състав и структурата на получените зеолитни материали преди и след йонния обмен или импрегнирането са изследвани

чрез прахова рентгенова дифракция (PXRD), инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR) и рентгенофлуоресцентен анализ (XRF).

Получените резултати показват, че Mn- и Cu-йоннообменните NaX зеолити, както и NaX, импрегниран със сребро, проявяват каталитична активност при разлагането на озон, за разлика от изходния NaX зеолит, който не показва каталитични свойства. Тези резултати потвърждават потенциала на модифицираните NaX зеолити като ефективни катализатори за процеси, свързани с пречистването на въздуха и опазването на околната среда.

7.6. Gadzhalov, A., Marinova, I., Tarassov, M., **Tsvetanova, L.**, Tacheva, E.. **Minor and trace elements in pyrite and marcasite from the Sarnak low-sulfidation gold deposit, SE Bulgaria**. Part 1. Review the Bulgarian Geological Society, 84, 3, Bulgarian Geological society, 2023, ISSN:0007-3938, DOI:https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.3.211, 211-214. JCR-IF (Web of Science):0.2 Q4 (Web of Science) Линк.

Abstract. Here we present statistical and geochemical data on 12 minor and trace elements from pyrite- and marcasite-bearing samples from drillhole cores in the Sarnak (also known as Surnak) gold deposit. The data were obtained by SEM-EDX and single-spot LA-ICP-MS analyses in marcasite and different pyrite zones – core, mantle, and rim.

Гаджалов, А., Маринова, И., Тарасов, М., **Цветанова, Л.**, Тачева, Е. **Второстепенни елементи и елементи-следи в пирит и марказит от нискосулфидационното златно находище Сарнак, Югоизточна България**. Част 1. *Review of the Bulgarian Geological Society*, 84(3), Българско геоложко дружество, 2023, ISSN: 0007-3938, DOI: https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.3.211, 211–214. JCR-IF (Web of Science): 0.2, Q4.

Резюме: В настоящото изследване са представени статистически и геохимични данни за съдържанието на 12 Второстепенни елементи и елементи-следи в проби, съдържащи пирит и марказит, от сондажни ядки на нискосулфидационното златно находище Сарнак (известно още като Сърнак) в Югоизточна България.

Данните са получени чрез сканираща електронна микроскопия с енергодисперсионен рентгенов анализ (SEM-EDX) и локален лазерен аблационен анализ с индуктивно свързана плазма и масспектрометрия (LA-ICP-MS). Изследванията са проведени върху марказит и върху различните зони на пиритните кристали – ядро, междинна зона (мантия) и периферна зона (ръб).

Получените резултати предоставят информация за пространственото разпределение на второстепенните елементи и елементите-следи в сулфидните минерали и създават основа за по-задълбочено изясняване на условията на минералообразуване и процесите на натрупване на благородни и съпътстващи елементи в златното находище Сарнак.

7.7. Nikolova, R.**,** Kostov-Kytin, V.**,** Petrov, P., **Tsvetanova, L.**, Gospodinov, N., Metodieva, K.. **Sulphate mineralization from one locality in Lozen ore field, Eastern Rhodopes**. REVIEW OF THE BULGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY, 84, 3, Bulgarian Geological society, 2023, ISSN:0007-3938, DOI:https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.3.47, 47-50. JCR-IF (Web of Science):0.2 SJR, непопадащ в Q категория (Web of Science) Линк.

Abstract: A suite of sulphates from a locality in Lozen ore field in the Eastern Rhodopes has been characterized by chemical analyses and X-ray diffraction. Three mineral species

have been identified: epsomite ($MgSO_4$), pickeringite ($MgAl_2(SO_4)_4•22H_2O$) and alunogen ($Al_2(SO_4)_3•17H_2O$). An attempt was made to characterize the phase transformations that occur upon wetting of the studied samples. The results show that at high humidity, pickeringite dissolves, providing constituents for subsequent crystallization of epsomite and alunogen. Further on, upon drying alunogen loses some of its crystallization water and recrystallizes again to pickeringite including magnesium species from the surrounding medium. This study draws light on certain genetic aspects related to the mechanisms and sequence of deposition of sulphate mineralization under similar conditions.

Николова, Р., Костов-Китин, В., Петров, П., **Цветанова, Л.,** Господинов, Н., Методиева, К. **Сулфатна минерализация от един локалитет в Лозенско рудно поле, Източни Родопи**. *Review of the Bulgarian Geological Society*, 84(3), Българско геоложко дружество, 2023, ISSN: 0007-3938, DOI: https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.3.47, 47–50. JCR-IF (Web of Science): 0.2.

Резюме: В настоящото изследване е извършена минераложка характеристика на асоциация от сулфатни минерали от находище в рудното поле Лозен, Източни Родопи, чрез химичен анализ и прахова рентгенова дифракция (XRD). Идентифицирани са три минерални вида – епсомит ($MgSO_4$), пикерингит ($MgAl_2(SO_4)_4·22H_2O$) и алуноген ($Al_2(SO_4)_3·17H_2O$).

Проследени са фазовите преобразувания, настъпващи при овлажняване на изследваните проби. Получените резултати показват, че при висока влажност пикерингитът се разтваря, като освободените компоненти участват в последващата кристализация на епсомит и алуноген. При последващо изсушаване алуногенът губи част от кристализационната си вода и рекристализира до пикерингит, като включва магнезиеви йони от околната среда.

Изследването допринася за по-доброто разбиране на генезиса на сулфатната минерализация, като изяснява механизмите и последователността на минералообразуването при променящи се условия на влажност. Получените резултати могат да бъдат използвани за интерпретация на процесите на формиране и преобразуване на сулфатни минерали в сходни геоложки среди.

7.8. Nikolova, R.**,** Petrova, N.**,** Delcheva, Z.**, Tsvetanova, L.**, Stanimirova, T., Piroeva, I.. **Serpierite polytypoids from Zvezdel, Bulgaria, and Lavrion, Greece**. Mineralogy and Petrology, 117, Springer Nature, 2023, ISSN:0930-0708, DOI:10.1007/s00710-022-00797-9, 27-38. SJR (Scopus):0.73 Q2 (Scopus) Линк.

Abstract: Structural characteristics of serpierite samples from Zvezdel, Bulgaria, and Lavrion, Greece, are reported. The thermal behaviour of serpierite from Lavrion is discussed. The chemical composition of the studied samples is analysed by energydispersive spectroscopy (EDS) and confirmed by single-crystal structure refinements. The obtained chemical formulas correspond well to that of serpierite with Cu:Zn ratio varying between 2.9 and 5.6. The sample from Zvezdel, with composition $Ca[Cu_{3.3}Zn_{0.7}(OH)_6(SO_4)_2•3H_2O$, crystallizes in the monoclinic crystal system, with space group I2 and unit-cell parameters a=18.418(3), b=6.220(1), c=12.091(2) Å, β=90.78(1)˚, whereas the one from Lavrion $Ca[Cu_{2.8}Zn_{1.2}(OH)_6(SO_4)_2]•3H_2O$, shows similar unit-cell parameters a = 18.394(1), b = 6.256(1), c = 12.097(1) Å, β = 90.92(1)˚, but higher I2/m

space-group symmetry. Both studied crystals exhibit serpierite structure topology, but different stacking sequence of the octahedral layers. While in previously studied serpierite of Sabelli and Zanazzi (ActaCryst B24:1214-1221, 1968) there are two layers per unit cell, in currently studied samples there is only one. As a consequence, their unit-cell volumes are half than that of the first structurally characterized serpierite specimen with SG C2/c and unit-cell parameters a = 22.186(2), b = 6.250(2), c = 21.853(2) Å, β = 113.36(1)˚. Taking into account the structural peculiarities of the studied samples they are considered as serpierite polytypoids.

Николова, Р., Петрова, Н., Делчева, З., **Цветанова, Л.,** Станимирова, Т., Пироева, И. Политипоиди на серпиерит от Звездел, България, и Лаврион, Гърция. *Mineralogy and Petrology*, 117, Springer Nature, 2023, ISSN: 0930-0708, DOI: 10.1007/s00710-022-00797-9, 27–38. SJR (Scopus): 0.73, Q2.

Резюме: В настоящото изследване са представени структурните характеристики на серпиерит от находищата Звездел (България) и Лаврион (Гърция), като е разгледано и термичното поведение на серпиерита от Лаврион. Химичният състав на изследваните образци е определен чрез енергодисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS) и е потвърден чрез структурно уточняване по данни от монокристална рентгенова дифракция.

Получените химични формули съответстват на минерала серпиерит, като съотношението Cu:Zn варира между 2,9 и 5,6. Образецът от Звездел с формула $Ca[Cu_{3.3}Zn_{0.7}(OH)_6(SO_4)_2]\cdot 3H_2O$ кристализира в моноклинна сингония, пространствена група *I2*, докато образецът от Лаврион с формула $Ca[Cu_{2.8}Zn_{1.2}(OH)_6(SO_4)_2]\cdot 3H_2O$ има сходни параметри на елементарната клетка, но принадлежи към пространствена група *I2/m*, характеризираща се с по-висока симетрия.

И двата изследвани кристала притежават характерната топология на структурата на серпиерита, но се различават по последователността на наслагване на октаедричните слоеве. За разлика от описания по-рано серпиерит на Sabelli и Zanazzi (1968), при който в елементарната клетка се съдържат два слоя, в настоящите образци е установен само един слой. В резултат обемът на елементарната клетка е приблизително два пъти по-малък от този на първия структурно характеризиран серпиерит.

Въз основа на установените структурни особености авторите определят изследваните минерали като политипоиди на серпиерита, което допринася за по-доброто разбиране на структурното разнообразие и кристалохимичните особености на този сулфатен минерал.

7.9. Tzvetanova, Y.**,** Tacheva, E.**,** Dimowa, L.**, Tsvetanova, L.**, Nikolov, A.. Trace elements in the clinoptilolite tuffs from four Bulgarian deposits, Eastern Rhodopes. REVIEW OF THE BULGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY, 84, 2, Българско геологическо дружество и Българска академия на науките, 2023, ISSN:0007-3938, DOI:https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.2.51, 51-55. JCR-IF (Web of Science):0.2 SJR, непопадащ в Q категория (Web of Science) Линк.

Abstract: In this study, we are focusing on the presence and contents of the rare earth and trace elements in the clinoptilolite-rich tuffs of the four large zeolite deposits Beli Plast, Golobradovo, Most and Beliya Bair (Eastern Rhodopes, Bulgaria). The chemical properties of the tuffs were studied with regard to be used in eco-toxicological experiments as sorbents for detoxification of the experimental animals. The clinoptilolite tuffs are relatively depleted in Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, W, Y, Zr, Ba, Hf, and REE. A relative enrichment is found for the elements Be, S, Ag, In, Sn, Sb, Tl, Bi, and Pb. According to the requirements of the European legislation regarding the contents of lead, cadmium, arsenic, clinoptilolite, clay minerals and quartz in the zeolitized rocks, the tuffs from Beli Plast and Most deposits could be used as a sorbent for detoxification purposes.

Цветанова, Я., Тачева, Е., Димова, Л., **Цветанова, Л.**, Николов, А. **Елементи следи в клиноптилолитови туфи от четири български находища, Източни Родопи** България. Review of the Bulgarian Geological Society, 84(2), Българско геоложко дружество и Българска академия на науките, 2023, ISSN: 0007-3938, DOI: https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.2.51, 51–55. JCR-IF (Web of Science): 0.2.

Резюме: Фокусът в това изследване е върху наличието и съдържанието на редкоземни елементи и елементи следи в клиноптилолитовите туфи от четирите големи зеолитни находища Бели пласт, Голобрадово, Мост и Белия баир (Източни Родопи, България). Изследван е химичният състав на туфите с оглед използването им в екотоксикологични експерименти като сорбенти за детоксикация на лабораторни животни. В сравнение с горната континентална кора клиноптилолитовите туфи са относително обеднени на Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, W, Y, Zr, Ba, Hf и REE. Установено е набогатяване на елементите Be, S, Ag, In, Sn, Sb, Tl, Bi и Pb. Съгласно изискванията на европейското законодателство относно съдържанията на олово, кадмий, арсен, клиноптилолит, глинести минерали и кварц в зеолитизираните скали, туфите от находищата Бели пласт и Мост са подходящи като сорбент за детоксикационни цели.

7.10. Kostov-Kytin, V.**,** Nikolov, A.**,** Velyanova, G.**, Tsvetanova, L.**, Karamanov, A.. **Preliminary studies of Bulgarian natural raw materials as possible sources for the synthesis of high-quality ceramics of the "yellow" pavers type**. Review of the Bulgarian Geological Society, 85, 2, Bulgarian Geological Society, Bulgarian Academy of Sciences, 2024, ISSN:0007-3938, DOI:10.52215/rev.bgs.2024.85.2.28, 3-18. JCR-IF (Web of Science):0.2 Q4 (Web of Science) Линк.

Abstract: The results of preliminary studies of Bulgarian natural raw materials as possible sources for the synthesis of high-quality ceramics of the "yellow" pavers type are presented. For the purposes of comparative analysis, a short geological-mineralogical literature review of Bulgarian and Hungarian deposits of marl raw materials and of Bulgarian deposits of non-marl raw materials rich in magnesium is made. The capabilities of the X-ray fluorescence (XRF) analysis and the powder X-ray diffraction (PXRD) techniques for the rapid acquisition of reliable data on the phase-chemical characteristics of the investigated materials have been demonstrated. A relation is made between these characteristics and the physicochemical and mechanical properties of possibly synthesized products (color, hardness, etc.). Considerations for choosing methods for processing the

primary data are presented, allowing for some simplification without affecting the reliability of the results. The latter have been analyzed and possibilities for improving the qualities of the starting raw material have been discussed in order to obtain products with desired characteristics.

Костов-Китин, В., Николов, А., Велянова, Г., **Цветанова, Л.,** Караманов, А. **Предварителни проучвания на български природни суровини като възможни източници за синтез на висококачествена керамика от типа „жълти“ павета** *Review of the Bulgarian Geological Society*, 85(2), Българско геоложко дружество, Българска академия на науките, 2024, ISSN: 0007-3938, DOI: 10.52215/rev.bgs.2024.85.2.28, 3–18. JCR-IF (Web of Science): 0.2, Q4

Резюме. Представени са резултати от предварителни проучвания на български природни суровини като възможни източници за синтез на висококачествена керамика от типа „жълти“ павета. За целите на сравнителен анализ е направен кратък геолого-минераложки литературен обзор на български и унгарски находища на мергелни суровини и на български находища на немергелни богати на магнезий суровини. Демонстрирани са възможностите на рентгено-флуоресцентния (XRF) анализ и техниките на праховата рентгенова дифракция (PXRD) за експресно получаване на надеждни данни за фазово-химичната характеристика на изследваните материали. Направена е връзка между тези характеристики и физикохимичните и механичните свойства на евентуално синтезирани от тях продукти (цвят, твърдост и др.). Представени са съображения за избор на методики за обработка на първичната информация, допускащи известно опростяване, без да се засяга достоверността на резултатите. Последните са анализирани и са дискутирани възможности за подобряване на качествата на изходната суровина с цел получаването на изделия с желани характеристики.

7.11. Nikolov, A., Kostov-Kytin, V., Tarassov, M., **Tsvetanova, L.**, Lazarova, H., Tasheva, T.. **Products of carbonation of cement kiln dust**. Review of the Bulgarian Geological Society, 85, 3, Bulgarian Geological Society, Bulgarian Academy of Sciences, 2024, ISSN:0007-3938, DOI:10.52215/rev.bgs.2024.85.3.163, 163-166. JCR-IF (Web of Science):0.2 Q4 (Web of Science) Линк.

Abstract. Cement kiln dust (CKD), a by-product of cement clinker manufacturing, embodies considerable amounts of alkali and alkaline-earth compounds, presenting a potential route for CO_2 sequestration. The study aims to clarify the potential of CKD for CO_2 capture and storage. Two experimental schemes were used: (1) direct carbonation of dry CKD and (2) carbonation of hydrated CKD. Analytical techniques such as XRF, XRD, FT-IR, SEM and DSC/TG were employed to characterize the mineralogical and morphological transformations of hydratation and carbonation of CKD. The findings reveal that even in the dry state, the CKD has the ability to react with carbon dioxide at normal pressure to form stable mineral phases such as calcite and vaterite. The study confirms that CKD, both in raw and hydrated forms, holds promise for CO_2 capture and storage applications.

Николов, А., Костов-Китин, В., Тарасов, М., **Цветанова, Л.,** Лазарова, Х., Ташева, Т. **Продукти от карбонизацията на прах от циментова пещ**. *Review of the Bulgarian*

Geological Society, 85(3), Българско геоложко дружество, Българска академия на науките, 2024, ISSN: 0007-3938, DOI: 10.52215/rev.bgs.2024.85.3.163, 163–166. JCR-IF (Web of Science): 0.2, Q4.

Резюме: Прахът от циментова пещ (Cement Kiln Dust, CKD), страничен продукт от производството на циментов клинкер, съдържа значителни количества алкални и алкалоземни съединения, което го прави перспективен материал за улавяне и дълготрайно съхранение на въглероден диоксид (CO_2). Настоящото изследване има за цел да оцени потенциала на CKD за улавяне и минерализиране на CO_2.

Използвани са две експериментални схеми: (1) директна карбонизация на сух прах от циментова пещ и (2) карбонизация на предварително хидратиран CKD. За проследяване на минераложките, структурните и морфологичните промени по време на процесите на хидратация и карбонизация са приложени рентгенофлуоресцентен анализ (XRF), прахова рентгенова дифракция (XRD), инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване (FT-IR), сканираща електронна микроскопия (SEM) и диференциална сканираща калориметрия/термогравиметричен анализ (DSC/TG).

Получените резултати показват, че дори в сухо състояние CKD реагира с въглероден диоксид при атмосферно налягане, като се образуват стабилни карбонатни минерални фази, основно калцит и ватерит. Изследването потвърждава, че както изходният, така и хидратираният прах от циментова пещ притежават значителен потенциал за приложение в технологии за улавяне и дългосрочно съхранение на CO_2, допринасяйки за намаляване на въглеродните емисии от циментовата индустрия.

7.12. Nikolov, A., **Tsvetanova, L.**, Barbov, B., Ranguelov, B., Tarasov, M.. **E-waste as potential precursor for geopolymers**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1323, 012004, IOP Publishing, 2024, ISSN:1757-899X, DOI:10.1088/1757-899X/1323/1/012004, 1-6 Без JCR или SJR – индексиран в WoS или Scopus Линк.

Abstract: The rapid growth in electronics production and the shortening product lifespans have resulted in a growing problem of electronic waste (e-waste). E-waste is a complex mixture of organic and inorganic materials, making its recycling a challenge. This study explores the potential of powdered e-waste as a geopolymer precursor and investigates the geopolymerization of reactive phases in e-waste. Research techniques, including XRD, XRF, SEM/EDX, and FTIR, were used to characterize the e-waste and obtained SiO_2, Al_2O_3 and CaO components were detected in the e-waste which can participate in the formation of geopolymer gel. The present study elucidate the feasibility of utilizing e-waste as a geopolymer precursor, offering a potential for sustainable waste management and resource recovery in the electronics recycling industry.

Николов, А.**, Цветанова, Л.,** Барбов, Б., Рангелов, Б., Тарасов, М. **Електронни отпадъци като потенциален прекурсор за геополимери**. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1323, 012004, IOP Publishing, 2024, ISSN: 1757-899X, DOI: 10.1088/1757-899X/1323/1/012004, 1–6. Индексирана в Web of Science и Scopus.

Резюме: Бързото нарастване на производството на електронни устройства и съкращаването на техния експлоатационен живот водят до непрекъснато увеличаване на количеството електронни отпадъци (e-waste). Поради сложният им

състав, включващ както органични, така и неорганични компоненти, тяхното рециклиране представлява сериозно технологично предизвикателство.

Настоящото изследване разглежда възможността прахообразни електронни отпадъци да бъдат използвани като прекурсор за получаване на геополимери, като е изследван потенциалът на реакционноспособните фази в тях да участват в процесите на геополимеризация.

За характеризиране на електронните отпадъци са приложени прахова рентгенова дифракция (XRD), рентгенофлуоресцентен анализ (XRF), сканираща електронна микроскопия с енергодисперсионен анализ (SEM/EDX) и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR). Анализите показват наличие на SiO_2, Al_2O_3 и CaO – основни компоненти, участващи в образуването на геополимерния гел.

Получените резултати потвърждават възможността електронните отпадъци да бъдат използвани като алтернативен прекурсор за синтез на геополимерни материали. Това разкрива нови перспективи за устойчиво управление на електронните отпадъци, ефективно оползотворяване на вторичните суровини и намаляване на екологичния отпечатък на електронната индустрия.

7.13. Titorenkova, R., Dimitrov, Ts., Antonov, D., Tzvetanova, Y., **Tsvetanova, L.**, Piroeva, I.. **Augite-based ceramics obtained by solid-state sintering of loess**. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 59, 6, University of Chemical Technology and Metallurgy, 2024, ISSN:1314-7471, DOI:10.59957/jctm.v59.i6.2024.21, 1443-1450. SJR (Scopus):0.19 Q3 (Scopus) Линк.

Abstract: Loess from the Danubian Plain (Bulgaria) was used as the raw material for the solid-state synthesis of ceramics. The mineral phase composition of the loess fraction used was determined by powder X-ray phase analysis, and the chemical composition by X-ray fluorescence analysis. The semi-quantitatively determined mineral phases are quartz, plagioclase, K-feldspar, mica, carbonates (calcite and dolomite), chlorite and amphibole. The major oxides of the chemical composition of loess fraction are (in wt. %): SiO_2 - 53,61; Al_2O_3 - 12.57; Fe_2O_3 - 7.05; P_2O_5 - 0,23; TiO_2 - 1.37; CaO - 19.36; and MgO - 1.48.

Experiments were performed with sintering of pure loess without additives, and with addition of MgO and Na_2O in order to obtain a composition corresponding to that of the pyroxene augite - (Ca, Na)(Mg, Fe, Al, Ti)(Si, $Al)_2O_6$. Ceramics were obtained at three temperatures: 1000, 1100 and 1200°C. The phase composition, spectral characteristics and colour coordinates of the obtained ceramics were determined. The results show that when magnesium and sodium are added to the loess raw material, the ceramics obtained after sintering at 1100 and 1200°C have a predominant content of augite and have a yellow-beige colour. Keywords: loess, ceramics, pyroxene, augite.

Титоренкова, Р., Димитров, Ц., Антонов, Д., Цветанова, Я., **Цветанова, Л.,** Пироева, И. **Керамични материали на основата на авгит, получени чрез твърдофазово синтероване на льос**. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 59(6), Университет по химична технология и металургия, 2024, ISSN: 1314-7471, DOI: 10.59957/jctm.v59.i6.2024.21, 1443–1450. SJR (Scopus): 0.19, Q3.

Резюме: В настоящото изследване льос от Дунавската равнина (България) е използван като суровина за получаване на керамични материали чрез твърдофазов синтез. Минералният състав на използваната льосова фракция е определен чрез прахова рентгенова дифракция (XRD), а химичният състав – чрез рентгенофлуоресцентен анализ (XRF). Полуколичественият фазов анализ установява наличие на кварц, плагиоклаз, калиев фелдшпат, слюда, карбонати (калцит и доломит), хлорит и амфибол. Основните оксиди в химичния състав на льоса са SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, P_2O_5, TiO_2, CaO и MgO.

Проведени са експерименти със синтероване на чист льос без добавки, както и на смеси с добавени MgO и Na_2O, с цел получаване на състав, близък до този на пироксена авгит – $(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si,Al)_2O_6$. Керамичните материали са синтеровани при температури 1000, 1100 и 1200 °C.

Получените керамики са характеризирани чрез определяне на фазовия състав, спектралните характеристики и цветовите параметри. Резултатите показват, че добавянето на магнезиев и натриев оксид към льосовата суровина благоприятства образуването на керамика с преобладаващо съдържание на авгит след синтероване при 1100 и 1200 °C. Получените материали се отличават с характерно жълто-бежово оцветяване и демонстрират потенциал за приложение като висококачествени керамични изделия, получени от природни суровини.

7.14. Beltcheva, M., Tzvetanova, Y., Todorova, T., **Tsvetanova, L.**, Aleksieva, I., Gerasimova, Ts., Chassovnikarova, Ts.. **Does Natural Clinoptilolite Induce Toxicity in Small Mammals?**. Acta Zoologica Bulgarica, 76, 2, Bulgarian Academy of Sciences, 2024, ISSN:0324-0770, 289-297. SJR (Scopus):0.22, JCR-IF (Web of Science):0.4 Q4 (Web of Science) Линк.

Abstract: The study aimed to assess the safety of using modified natural clinoptilolite as a food additive for mammals. Any potential adverse impacts of altered natural clinoptilolite on the regular physiological processes of animals were evaluated. Sixty male ICR laboratory mice, aged approximately 6–8 weeks, were randomly assigned to control and experimental groups. Both groups underwent a 45-day testing period, during which the experimental group was given rodent food mixed with 12.5% modified natural clinoptilolite from the Beli Plast deposit, Bulgaria. Sampling was carried out on days 0, 15, 30 and 45, with each time point providing samples for morpho-physiological and haematological studies, the oxidative stress on the base of malondialdehyde (MDA) and glutathione (GSH) measurements in liver and kidney so as the assessment of gene toxicity via the micronucleus test. All animals used in the experiment survived until the end of the study, gained weight and showed good activity and vital signs. The mice supplemented with clinoptilolite showed 21% higher body weight gain compared to the control group. Furthermore, there were no established signs of gene toxicity, pathological changes in the levels of oxidative stress and haematological parameters. These results suggest that using clinoptilolite as a food supplement does not lead to observable toxicities and even improves growth performance. Owing to its elevated sorption potential, this method is appropriate for purging the mammalian organism of toxins, with negligible adverse outcomes.

Белчева, М., Цветанова, Я., Тодорова, Т., **Цветанова, Л.,** Алексиева, И., Герасимова, Ц., Часовникарова, Ц. Предизвиква ли природният клиноптилолит токсичност при дребни

бозайници? *Acta Zoologica Bulgarica*, 76(2), Българска академия на науките, 2024, ISSN: 0324-0770, 289–297. SJR (Scopus): 0.22, JCR-IF (Web of Science): 0.4, Q4.

Резюме: Настоящото изследване има за цел да оцени безопасността на модифициран природен клиноптилолит като хранителна добавка за бозайници и да установи дали неговата употреба оказва неблагоприятно въздействие върху нормалните физиологични процеси в организма.

В експеримента са включени 60 мъжки лабораторни мишки ICR на възраст 6–8 седмици, разпределени на случаен принцип в контролна и експериментална група. В продължение на 45 дни животните от експерименталната група са хранени с фураж, съдържащ 12,5% модифициран природен клиноптилолит от находището Бели пласт, България. Проби са вземани на 0-ия, 15-ия, 30-ия и 45-ия ден за провеждане на морфофизиологични и хематологични изследвания, определяне на нивата на оксидативен стрес чрез измерване на малондиалдехид (MDA) и глутатион (GSH) в черния дроб и бъбреците, както и за оценка на генотоксичността посредством микроядрения тест.

Всички животни преживяват успешно експерименталния период, проявяват нормална жизнена активност и увеличават телесната си маса. При мишките, получавали клиноптилолит, е отчетено с 21% по-голямо увеличение на телесното тегло в сравнение с контролната група. Не са установени признаци на генотоксичност, патологични промени в показателите за оксидативен стрес или отклонения в хематологичните параметри.

Получените резултати показват, че използването на модифициран природен клиноптилолит като хранителна добавка не предизвиква токсични ефекти и дори оказва благоприятно влияние върху растежа на животните. Благодарение на високия си сорбционен потенциал клиноптилолитът представлява перспективен материал за подпомагане на елиминирането на токсични вещества от организма при минимален риск от неблагоприятни ефекти.

7.15. Lazarova, H., Rusew, R., **Tsvetanova, L.**, Barbov, B., Tacheva, E., Shivachev, B.. **Elaboration and Characterization of Different Zirconium Modified ETS Photocatalysts for the Degradation of Crystal Violet and Methylene Blue**. ChemistryOpen, 14, 3, Wiley-VCH GmbH, 2025, ISSN:2191-1363, DOI:10.1002/open.202400348, e202400348. JCR-IF (Web of Science):3.1 Q2 (Web of Science) Линк.

Abstract: In this study, Zirconium-modified Engelhard Titanium Silicate 4 (Na K-ETS-4/xZr) catalysts were synthesized and evaluated for their photocatalytic efficiency in degrading crystal violet (CV) and methylene blue (MB) in aqueous solutions. The catalysts were characterized using XRD, FTIR, SEM, WDXRF, and nitrogen adsorption/desorption isotherms. The results confirmed the successful incorporation of Zr into the ETS-4 framework, with the highest Zr content reaching 9.2 wt%. The photocatalytic performance under visible light irradiation was studied at varying pH levels. The Na K-ETS-4/6.3Zr catalyst exhibited the highest photodegradation efficiency for CV (76.6%), while Na K-ETS-4/8.9Zr achieved 86.6% efficiency for MB. A combination of Engelhard Titanium Silicate 10, Na K-ETS-10/6.3Zr and Na K-ETS-4/8.9Zr significantly enhanced dye degradation, achieving up to 96.5% efficiency for MB. Kinetic studies indicated that the

degradation process follows a non-linear pseudo-first-order model. The catalysts also demonstrated excellent reusability, with minimal efficiency loss after five cycles, and full recovery after an ethanol wash. These findings suggest that Na K-ETS-4/xZr is a promising candidate for environmental water treatment applications due to its efficient photodegradation performance and stability.

Лазарова, Х., Русев, Р., **Цветанова, Л.,** Барбов, Б., Тачева, Е., Шивачев, Б. **Получаване и характеризиране на различни модифицирани с цирконий ETS фотокатализатори за разграждането на кристалвиолет и метиленово синьо**. *ChemistryOpen*, 14(3), Wiley-VCH GmbH, 2025, ISSN: 2191-1363, DOI: 10.1002/open.202400348, e202400348. JCR-IF (Web of Science): 3.1, Q2.

Резюме: В настоящото изследване са синтезирани модифицирани с цирконий фотокатализатори на основата на Engelhard Titanium Silicate 4 (Na,K-ETS-4/xZr) и е оценена тяхната фотокаталитична ефективност при разграждането на кристалвиолет (CV) и метиленово синьо (MB) във водни разтвори. Получените материали са характеризирани чрез прахова рентгенова дифракция (XRD), инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване (FTIR), сканираща електронна микроскопия (SEM), вълнодисперсионен рентгенофлуоресцентен анализ (WDXRF) и анализ на азотни адсорбционно-десорбционни изотерми.

Резултатите потвърждават успешното включване на цирконий в структурата на ETS-4, като максималното съдържание достига 9,2 тегл.%. Фотокаталитичната активност е изследвана при облъчване с видима светлина и при различни стойности на pH. Катализаторът Na,K-ETS-4/6.3Zr показва най-висока ефективност при разграждането на кристалвиолет (76,6%), докато Na,K-ETS-4/8.9Zr достига 86,6% ефективност при разграждането на метиленово синьо. Комбинираното използване на Engelhard Titanium Silicate 10 (Na,K-ETS-10/6.3Zr) и Na,K-ETS-4/8.9Zr значително повишава степента на разграждане на багрилата, като за метиленово синьо е постигната ефективност до 96,5%.

Кинетичният анализ показва, че процесът на фотокаталитично разграждане се описва най-добре с нелинеен модел от псевдопърви порядък. Изследваните фотокатализатори демонстрират отлична многократна използваемост, като след пет последователни цикъла се наблюдава минимална загуба на активност, а след промиване с етанол каталитичната им ефективност се възстановява напълно.

Получените резултати показват, че модифицираните с цирконий материали Na,K-ETS-4/xZr са перспективни фотокатализатори за пречистване на води, съчетаващи висока ефективност при разграждането на органични замърсители, добра структурна стабилност и възможност за многократна употреба.

7.16. Nikolov, A., Kostov-Kytin, V., Tarassov, M., **Tsvetanova, L.**, Jordanov, N., Karamanova, E., Rostovsky, I.. **Characterization of cement kiln dust from bulgarian cement plants**. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 60, 3, University of Chemical Technology and Metallurgy, 2025, ISSN:1314-7471, 1314-7978 (on line), DOI:10.59957/jctm.v60.i3.2025.11, 455-463. SJR (Scopus):0.19 Q3 (Scopus) Линк.

Abstract: The cement production is accompanied by generation of fine dust, known as cement kiln dust (CKD), formed during the high-temperature processing of raw materials

in the rotary kilns. This study focusses on characterizing CKD from Bulgarian cement plants and explore its physical and chemical properties. The study includes analysing CKD samples from three local cement plants using techniques such as laser difraction, XRD, XRF, FT-IR, and SEM. Variations have been observed in their physical, chemical, and mineralogical properties likely due to differences in raw materials, kiln conditions and the use of alternative fuels. This research provides valuable local data that can guide sustainable CKD management and utilization strategies, contributing to reduced waste and environmental impact in cement production.

Николов, А., Костов-Китин, В., Тарасов, М., **Цветанова, Л.,** Йорданов, Н., Караманова, Е., Ростовски, И. **Характеризиране на прах от циментови пещи от български циментови заводи**. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 60(3), Университет по химична технология и металургия, 2025, ISSN: 1314-7471, ISSN (Online): 1314-7978, DOI: 10.59957/jctm.v60.i3.2025.11, 455–463. SJR (Scopus): 0.19, Q3.

Резюме: Производството на цимент е съпроводено с образуването на фин прахообразен отпадък, известен като прах от циментова пещ (Cement Kiln Dust, CKD), който се формира по време на високотемпературната обработка на суровините в ротационните пещи. Настоящото изследване е насочено към характеризиране на CKD, получен от български циментови заводи, и към изясняване на неговите физични, химични и минераложки свойства. Изследвани са проби от три български циментови предприятия чрез лазерна дифракция за определяне на гранулометричния състав, прахова рентгенова дифракция (XRD), рентгенофлуоресцентен анализ (XRF), инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR) и сканираща електронна микроскопия (SEM).

Резултатите показват съществени различия във физичните, химичните и минераложките характеристики на изследваните проби. Установените вариации се дължат главно на различията в използваните суровини, условията на изпичане в пещите и прилагането на алтернативни горива в производствения процес.

Получените данни предоставят ценна информация за свойствата на праха от циментови пещи, генериран в България, и създават научна основа за разработване на устойчиви подходи за неговото управление, оползотворяване и повторно използване. Това би допринесло за намаляване на количеството отпадъци и ограничаване на екологичното въздействие на циментовата индустрия.

7.17. Nikolov, A.**,** Kostov, V.**,** Petrova, N.**, Tsvetanova, L.,** Vassilev, S.**,** Titorenkova, R.. **Sunflower shells biomass fly ash as alternative alkali activator for one-part cement based on ladle slag.** Ceramics, 8, 3, MDPI, 2025, ISSN:2571-6131, DOI:10.3390/ceramics8030079, 79. SJR (Scopus):0.44, JCR-IF (Web of Science):2 Q2 (Web of Science) Линк.

Abstract: This study explores the synergistic potential of ladle slag (LS) and sunflower shell fly ash (SSFA) in alkali-activated binder systems, focusing on their chemical and mineralogical characteristics and the influence of SSFA addition on the mechanical performance of LS-based pastes. X-ray fluorescence and XRD analysis revealed that LS is rich in CaO and latent hydraulic phases such as γ-belite and mayenite, while SSFA is dominated by K_2O, SO_3, and KCl/K_2SO_4 phases, reflecting its biomass origin. Infrared spectroscopy and thermal analysis confirmed the presence of carbonate, hydroxide, and

hydrate phases, with SSFA exhibiting more complex thermal behavior due to volatile-rich composition. When used alone, LS produced weak binders; however, a 10 wt% SSFA addition tripled compressive strength to nearly 30 MPa, indicating a significant activation effect. Further increases in SSFA content led to strength reduction, likely due to increased porosity and excess salts. Microstructural analysis showed that SSFA promotes the formation of AFm phases such as Friedel's salt and hydrocalumite, altering hydration pathways and enhancing early strength through chemical activation and carbonation processes. The findings highlight the potential of combining LS and SSFA as a sustainable binder system, offering a waste-derived alternative for low-carbon construction materials.

Николов, А., Костов, В., Петрова, Н., **Цветанова, Л.,** Василев, С., Титоренкова, Р. **Летяща пепел от биомаса от слънчогледови люспи като алтернативен алкален активатор за еднокомпонентен цимент на основата на шлака от стоманолеярска кофа.** Ceramics, 2025, 8(3), 79. MDPI. ISSN: 2571-6131. DOI: 10.3390/ceramics8030079. SJR (Scopus): 0.44; JCR Impact Factor (Web of Science): 2; Q2 (Web of Science).

Резюме: Това изследване разглежда синергичния потенциал на шлаката от стоманолеярска кофа (ladle slag, LS) и летящата пепел от слънчогледови люспи (sunflower shell fly ash, SSFA) в алкално активирани свързващи системи, като акцентът е поставен върху техните химични и минераложки характеристики, както и върху влиянието на добавянето на SSFA върху механичните свойства на пасти на основата на LS. Рентгенофлуоресцентният анализ (XRF) и праховата рентгенова дифракция (XRD) показват, че LS е богата на CaO и съдържа латентно хидравлични фази, като γ-белит и майенит, докато SSFA се характеризира с високо съдържание на K_2O, SO_3 и фази KCl/K_2SO_4, което отразява нейния биомасов произход. Инфрачервената спектроскопия и термичният анализ потвърждават наличието на карбонатни, хидроксидни и хидратни фази, като SSFA проявява по-сложно термично поведение поради богатия си на летливи компоненти състав. При самостоятелно използване LS формира свързващи материали с ниска якост, но добавянето на 10 тегл.% SSFA води до почти трикратно увеличение на якостта на натиск до близо 30 MPa, което свидетелства за значителен активиращ ефект. По-нататъшното увеличаване на съдържанието на SSFA води до намаляване на якостта, вероятно вследствие на повишена порьозност и наличие на излишни соли. Микроструктурният анализ показва, че SSFA стимулира образуването на AFm фази, като солта на Фридел и хидрокалумит, които променят механизмите на хидратация и подобряват ранната якост чрез химично активиране и процеси на карбонизация. Получените резултати подчертават потенциала на комбинирането на LS и SSFA за разработване на устойчиви свързващи системи, представляващи алтернатива, базирана на отпадъчни материали, за производството на нисковъглеродни строителни материали.

7.18. Petkova, V., Mihaylova, K., Serafimova, E., Titorenkova, R., **Tsvetanova, L.**, Trikkel, A.. **Impact of High Energy Milling and Mineral Additives on a Carbonate–Quartz–Apatite System for Ecological Applications**. Materials, 18, 15, MDPI, 2025, ISSN:1996-1944, DOI:10.3390/ma18153508, 3508. SJR (Scopus):0.614, JCR-IF (Web of Science):3.2 Q2 (Web of Science) Линк.

Abstract: In this study, high-energy milled (HEM) samples of natural phosphorites from Estonian deposits were investigated. The activation was performed via planetary mill with Cr-Ni grinders with a diameter of 20 mm. This method is an ecological alternative, since it eliminates the disadvantages of conventional acid methods, namely the release of gaseous and solid technogenic products. The aim of the study is to determine the changes in the structure to follow the solid-state transitions and the isomorphic substitutions in the anionic sub-lattice in the structure of the main mineral apatite in the samples from Estonia, under the influence of HEM activation. It is also interesting to investigate the influence of HEM on structural-phase transformations on the structure of impurity minerals-free calcite/dolomite, pyrite, quartz, as well as to assess their influence on the thermal behavior of the main mineral apatite. The effect of HEM is monitored by using a complex of analytical methods, such as chemical analysis, powder X-ray diffraction (PXRD), wavelengthdispersive X-ray fluorescence (WD-XRF) analysis, and Fourier-transformed infrared (FTIR) analysis. The obtained results prove the correlation in the behavior of the studied samples with regard to their quartz content and bonded or non-bonded carbonate ions. After HEM activation of the raw samples, the following is established: (i) anionic isomorphism with formation of A and A-B type carbonate-apatites and hydroxyl-fluorapatite; (ii) solid-phase synthesis of calcium orthophosphate-CaHPO4 (monetite) and dicalcium diphosphate-β- Ca2P2O7; (iii) enhanced chemical reactivity by approximately three times by increasing the solubility via HEM activation. The dry milling method used is a suitable approach for solving technological projects to improve the composition and structure of soils, increasing soil fertility by introducing soluble forms of calcium phosphates. It provides a variety of application purposes depending on the composition, impurities, and processing as a soil improver, natural mineral fertilizer, or activator.

Петкова, В., Михайлова, К., Серафимова, Е., Титоренкова, Р., **Цветанова, Л.**, Трикел, А. Влияние на високоенергийното смилане и минералните добавки върху карбонат–кварц–апатитна система за екологични приложения. *Materials*, 18, 15, MDPI, 2025, ISSN: 1996-1944, DOI: 10.3390/ma18153508, 3508. SJR (Scopus): 0.614; JCR-IF (Web of Science): 3.2; Q2 (Web of Science).

Резюме: В настоящото изследване са анализирани природни фосфорити от естонски находища, активирани чрез високоенергийно смилане (High-Energy Milling, HEM). Активацията е извършена в планетарна мелница с Cr–Ni мелещи тела с диаметър 20 mm. Този метод представлява екологична алтернатива на традиционните киселинни технологии, тъй като елиминира техните основни недостатъци – отделянето на газообразни и твърди техногенни продукти. Целта на изследването е да се установят структурните изменения, да се проследят твърдофазовите преходи и изоморфните заместания в анионната подрешетка на основния минерал апатит в естонските фосфорити под въздействието на HEM активацията. Освен това е изследвано влиянието на HEM върху структурно-фазовите трансформации на съпътстващите минерали – калцит/доломит, пирит и кварц, както и тяхното въздействие върху термичното поведение на апатита. Ефектът от високоенергийното смилане е проследен чрез комплекс от аналитични методи, включващи химичен анализ, прахова рентгенова дифракция (PXRD), вълнодисперсионен

рентгенофлуоресцентен анализ (WD-XRF) и инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR). Получените резултати показват ясно изразена зависимост между поведението на изследваните проби, съдържанието на кварц и наличието на свързани или несвързани карбонатни йони. След HEM активацията на суровите проби са установени: (i) анионен изоморфизъм с образуване на карбонат-апатити от тип A и A–B, както и хидроксил-флуорапатит; (ii) твърдофазен синтез на калциев ортофосфат – $CaHPO_4$ (монетит) и дикалциев дифосфат – β-$Ca_2P_2O_7$; (iii) приблизително трикратно повишаване на химичната реактивоспособност вследствие на увеличената разтворимост след HEM активацията. Използваният метод на сухо смилане е подходящ подход за реализиране на технологични решения, насочени към подобряване на състава и структурата на почвите и повишаване на тяхното плодородие чрез въвеждане на разтворими форми на калциеви фосфати. В зависимост от състава, примесите и начина на обработка материалът може да намери приложение като подобрител на почви, естествен минерален тор или активатор.

7.19. Hubenova, Y., Hubenova, E., Chorbadzhiyska, E., Sbirkova-Dimitrova, H., **Tsvetanova, L.**, Slavcheva, E.. **Simultaneous gold and silver recovery in microbial fuel cells operating in a short-circuited mode.** Journal of Power Sources, 626, Elsevier, 2025, ISSN:0378-7753, DOI:10.1016/j.jpowsour.2024.235775, 235775. SJR (Scopus):1.784, JCR-IF (Web of Science):7.9 Q1(Web of Science) Линк.

Abstract: We suggest a novel bioelectrochemical approach for simultaneous precious metals recovery from Au(I)- and Ag (I)-dithiosulfate complexes with equivalent concentrations of Ag^+ and Au^+ in a two-chamber microbial fuel cell. The graphitized paper, used as a cathode, was short-circuited with the bioanode of a sediment microbial fuel cell thus operating the system as a microbial electrochemical snorkel without additional energy input. The generated current, the cathodic, and the anodic potentials were continuously recorded. Cyclic voltammetry was carried out as a fast method for the determination of the ion concentration depletion in the catholyte. The bimetallic deposits on the cathode surface have been characterized by scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spec troscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, powder X-ray diffraction, etc. It was established that the silver and gold particles are deposited at zero valence state only under polarization in proportion 0.89:1.00 on the cathode. The Au-Ag recovery of 96.7 ± 3.3 % was achieved for 24h of operation in short-circuited mode, and the cathodic efficiency approached 100 %. The obtained bimetallic deposits reveal better performance as electro catalysts for hydrogen evolution reactions compared to deposits obtained from the individual thiosulfate com plexes of both metals suggesting their combined use as modified cathodes.

Хубенова, Й., Хубенова, Е., Чорбаджийска, Е., Сбиркова-Димитрова, Х., **Цветанова, Л.**, Славчева, Е. **Едновременно извличане на злато и сребро в микробни горивни клетки, работещи в режим на късо съединение.** *Journal of Power Sources*, 626, Elsevier, 2025, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.235775, 235775. SJR (Scopus): 1.784; JCR-IF (Web of Science): 7.9; Q1 (Web of Science).

Резюме: В настоящото изследване е предложен нов биоелектрохимичен подход за едновременно извличане на благородни метали от дитиосулфатни комплекси на

Au(I) и Ag(I) с еквивалентни концентрации на Ag^+ и Au^+ в двукамерна микробна горивна клетка. Графитизираната хартия, използвана като катод, е свързана на късо с биоанода на седиментна микробна горивна клетка, като по този начин системата функционира като микробен електрохимичен шнорхел без необходимост от допълнителен енергиен вход. Генерираният ток, както и катодният и анодният потенциал, са регистрирани непрекъснато. Цикличната волтамперометрия е използвана като бърз метод за определяне на намаляването на концентрацията на йоните в католита. Получените биметални отлагания върху повърхността на катода са характеризирани чрез сканираща електронна микроскопия (SEM), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), енергодисперсионна рентгенова спектроскопия (EDS), прахова рентгенова дифракция (PXRD) и други аналитични методи. Установено е, че при поляризация върху катода се отлагат частици от сребро и злато единствено в нулева степен на окисление, при съотношение Ag:Au = 0,89:1,00. За 24 часа работа в режим на късо съединение е постигнато извличане на Au–Ag в размер на **96,7 ± 3,3 %**, като катодната ефективност достига почти **100 %**. Получените биметални отлагания показват по-добри електрокаталитични свойства при реакцията на отделяне на водород в сравнение с отлаганията, получени от индивидуалните дитиосулфатни комплекси на двата метала, което предполага възможността за тяхното съвместно използване като модифицирани катоди.

7.20. Lazarova, H.**, Tsvetanova, L.,** Barbov, B.**,** Vladimirova, S., Aleksandar, N.. **Characterization of Copper-Modified Clinoptilolite for the Photocatalytic Removal of Congo Red Dye from Wastewater**. Crystals, 16, 1, MDPI, 2026, ISSN:2073-4352, DOI:10.3390/cryst16010032, 32. SJR (Scopus):0.486, JCR-IF (Web of Science):2.4 Q2 (Web of Science) Линк.

Abstract: In this study, the photocatalytic performance of natural clinoptilolite was enhanced through copper modification, achieved via ion exchange followed by KOH-induced precipitation, leading to materials with different copper speciation. Physicochemical characterization using WDXRF, PXRD, FTIR and N_2 physisorption revealed a transition from exchanged Cu^{2+} species at low loading to the formation of copper-bearing phases such as brochantite, $Cu(OH)_2$ and CuO at higher alkalinity. The Cu-modified samples were evaluated for the photocatalytic degradation of Congo red under UV irradiation. Among them, sample NZ-Cu3 exhibited the highest activity, achieving approximately 91% dye degradation within 30–40 min. Kinetic analysis demonstrated that the degradation process is better described by the pseudo-second-order model, indicating that chemisorption plays a dominant role. Radical scavenger experiments revealed that photogenerated holes (h+) are the primary reactive species responsible for dye degradation, while hydroxyl radicals contribute to a lesser extent. The enhanced photocatalytic performance is attributed to the synergistic effect of photocatalytic degradation, improved charge separation and the presence of surface copper species, highlighting Cu-modified clinoptilolite as a promising low-cost photocatalyst for wastewater treatment.

Лазарова, Х., **Цветанова, Л**., Барбов, Б., Владимирова, С., Николов, А. **Характеризиране на модифициран с мед клиноптилолит за фотокаталитично отстраняване на багрилото Конго червено от отпадъчни води.** *Crystals*, 16, 1, MDPI, 2026, ISSN: 2073-4352, DOI: 10.3390/cryst16010032, 32. SJR (Scopus): 0.486; JCR-IF (Web of Science): 2.4; Q2 (Web of Science).

Резюме: В настоящото изследване фотокаталитичната активност на природен клиноптилолит е повишена чрез модифициране с мед, осъществено посредством йонообмен, последван от утаяване с KOH, което води до получаването на материали с различни форми на мед. Физикохимичното характеризиране чрез вълнодисперсионен рентгенофлуоресцентен анализ (WD-XRF), прахова рентгенова дифракция (PXRD), инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR) и N_2-физисорбция показва преход от обменени Cu^{2+} йони при ниско съдържание на мед към образуване на медсъдържащи фази, като брошантит, $Cu(OH)_2$ и CuO, при по-висока алкалност. Получените Cu-модифицирани проби са изследвани по отношение на фотокаталитичното разграждане на багрилото Конго червено под UV облъчване. Сред тях пробата NZ-Cu3 показва най-висока активност, като осигурява приблизително 91% разграждане на багрилото в рамките на 30–40 min. Кинетичният анализ показва, че процесът на разграждане се описва най-добре с псевдовтори порядък, което показва, че хемисорбцията играе водеща роля. Експериментите с уловители на радикали разкриват, че фотогенерираните положителни празнини (h^+) са основните активни частици, отговорни за разграждането на багрилото, докато хидроксилните радикали мат по-малък принос. Подобрената фотокаталитична активност се дължи на синергичния ефект между фотокаталитичното разграждане, по-ефективното разделяне на електричните заряди и наличието на медни видове върху повърхността, което определя модифицирания с мед клиноптилолит като перспективен нискобюджетен фотокатализатор за пречистване на отпадъчни води.

7.21. Zaharieva, K.**,** Titorenkova, R.**,** Kostov-Kytin, V.**,** Karakashkova, P., Yordanova, I., Todorova, P.**, Tsvetanova, L.**. **Composite Catalysts Based on Manganese Carbonate Ore for Environmental Ozone Decomposition and Decolourization of Malachite Green Dye.** Environments, 13, 1, MDPI, 2026, ISSN:2076-3298, DOI:10.3390/environments13010011, 11. SJR (Scopus):0.831, JCR-IF (Web of Science):3.7 Q1(Scopus) Линк.

Abstract: Environmental pollution from ozone and wastewaters containing dyes from various industries is an important problem for humanity. In this study, novel composite catalysts based on manganese carbonate ore from the Obrochishte deposit, Bulgaria, were used successfully in two environmentally relevant catalytic processes—the ozone decomposition and photocatalytic decolourization of Malachite Green (MG) dye under UV illumination. Manganese carbonate ore/NiO, manganese oxides, and silver-containing composites were synthesized via co-precipitation, followed by calcination at 500 ◦C or hydrothermal treatment at 160 ◦C, and then thermal treatment. The phase and elemental composition, structure, morphology, and textural characteristics of the obtained composites were investigated using powder X-ray diffraction analysis, wavelength-dispersive X-ray fluorescence, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, nitrogen adsorption–desorption isotherms, and the BET method. The materials exhibit a mesoporous structure. The results established that the thermally treated $MnCO_3$ ore/NiO, manganese oxides, and Ag-containing composites demonstrate a higher catalytic efficiency for the removal of ozone (85%, 93%, and 99%) in comparison with hydrothermally treated analogues—79%, 66%, and 98%, respectively. The thermally treated manganese carbonate ore/silver-containing composite exhibits the highest photocatalytic ability (83% degree of decolourization of MG dye) compared to the other investigated catalysts.

Захариева, К., Титоренкова, Р., Костов-Китин, В., Каракашкова, П., Йорданова, И., Тодорова, П., **Цветанова, Л. Композитни катализатори на основата на манганова**

карбонатна руда за екологично разграждане на озон и обезцветяване на багрилото малахитово зелено. Environments, 13, 1, MDPI, 2026, ISSN: 2076-3298, DOI: 10.3390/environments13010011, 11. SJR (Scopus): 0.831; JCR-IF (Web of Science): 3.7; Q1 (Scopus).

Резюме: Замърсяването на околната среда с озон и отпадъчни води, съдържащи багрила от различни индустрии, представлява важен проблем за човечеството. В настоящото изследване нови композитни катализатори на основата на манганова карбонатна руда от находището Оброчище, България, са използвани успешно в два екологично значими каталитични процеса – разграждане на озон и фотокаталитично обезцветяване на багрилото малахитово зелено (MG) под UV облъчване. Композити на основата на манганова карбонатна руда/NiO, манганови оксиди и сребросъдържащи композити са синтезирани чрез съутаяване, последвано от калциниране при 500 °C или хидротермална обработка при 160 °C, а след това термична обработка. Фазовият и елементният състав, структурата, морфологията и текстурните характеристики на получените композити са изследвани чрез прахова рентгенова дифракция, вълноводисперсионен рентгенофлуоресцентен анализ, инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация, сканираща електронна микроскопия, азотни адсорбционно-десорбционни изотерми и метода BET. Получените материали притежават мезопореста структура. Резултатите показват, че термично обработените композити на основата на манганова карбонатна руда/NiO, манганови оксиди и сребросъдържащи композити проявяват по-висока каталитична ефективност при отстраняването на озон (85%, 93% и 99%) в сравнение с хидротермално обработените им аналози (съответно 79%, 66% и 98%). Термично обработеният сребросъдържащ композит на основата на манганова карбонатна руда проявява най-висока фотокаталитична активност (83% степен на обезцветяване на багрилото малахитово зелено) в сравнение с останалите изследвани катализатори.