

**Резюмета на публикациите на доц. д-р Росица Титоренкова,  
представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност  
„професор” в професионално направление 4.4. Науки за Земята  
(Минералогия и кристалография)**

**Group B. 4.**

**1. Jegova, G., Titorenkova, R., Rashkova, M., Mihailova, B.. Raman and IR reflection micro-spectroscopic study of Er:YAG laser treated permanent and deciduous human teeth. Journal of Raman Spectroscopy, 44, 11, 2013, ISSN:0377-0486, <https://doi.org/10.1002/jrs.4373>, 1483-1490. SJR:1.047, IF:2.359. Q1**

**Abstract:** Permanent and deciduous human teeth treated by a dental Er-doped yttrium-aluminium-garnet pulse laser ( $\lambda = 2940$  nm) as well as by classical drilling tools under conditions typical of the clinical practice were studied by ultraviolet Raman and Fourier transform infrared (FTIR) reflection microspectroscopy. Enamel was analyzed by both spectroscopic methods, whereas dentine was studied only by FTIR reflection because of the high level of photoluminescence continuum background even when a wavelength of 325nm was used in inelastic light scattering experiments. The applied energy and pulse frequency of the dental laser varied between 200 and 500 mJ and between 10 and 30 Hz, respectively. The most important result is that after the laser treatment, the hydroxyapatite structure in both permanent and deciduous enamel is preserved: the apatite Ca-P-O framework remains intact, and the content of channel OH<sup>-</sup> groups is not changed within experimental uncertainties. The calcium-phosphate framework of dentine also exhibits negligible laser-induced changes. The only alterations in enamel induced by laser as well as by mechanical drilling are reduction of the amount of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in apatite and changes in the protein conformation. The laser impact on the organic material and carbonate groups is strongest for laser power of 8 W; for powers of 4 or 5 W, the combination of higher pulse energy and lower pulse frequency has less impact than the combination of lower energy and higher frequency. No differences between deciduous and permanent teeth in their resistivity to laser irradiation with  $\lambda = 2940$ nm were detected.

**2. Titorenkova, R., Duylgerova, E., Petkova, V., Illieva, R.. Carbonation and dehydroxylation of apatite during high energy milling of biphasic Ca-phosphate ceramics, Ceramics International, 45, 6 (2019) 7025-7033. ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.204>, SJR (Scopus):0.94, JCR-IF (Web of Science):3.45. Q1**

**Abstract:** Biphasic calcium phosphate ceramics, containing hydroxylapatite and  $\beta$ -tricalcium phosphate, subjected to prolonged high energy dry milling was studied by infrared and Raman spectroscopy combined with thermal analysis. Structural changes of hydroxylapatite and isomorphic carbonate incorporation upon high energy milling for 20, 60 and 100 h were monitored. It has been established that continuous milling in an air environment leads to carbonate groups incorporation in apatite. Also, from the infrared and Raman spectra it can be determined that the degree of carbonate ion substitution in both structural positions (A-type and B-type) of hydroxylapatite increases with time of milling simultaneously with a reduction in the degree of hydroxylation of apatite.

**3. Rabadjieva, D., Sezanova, K., Gergulova, R., Titorenkova, R., Tepavicharova, S.. Precipitation and Phase Transformation of Dicalcium Phosphate Dihydrate in Electrolyte Solutions of Simulated Body Fluids. Thermodynamic Modeling and Kinetic Studies. Journal of biomedical materials research Part A, 108, 8, Wiley, 2020, ISSN:1552-4965, <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36929>, 1607-1616. SJR (Scopus):3.22, JCR-IF (Web of Science):3.525. Q1**

**Abstract:** The metastable and stable equilibria of a precipitation in the biomimetic system Simulated Body Fluid (SBF)  $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$  were modeled in the pH region 3–7 at a Ca/P molar ratio of 1 using a thermodynamic approach. Saturation indices (SI) of the solid phases were calculated and used to prognose the salt precipitation/ dissolution processes. At  $\text{pH} < 4$ , the solutions are undersaturated ( $\text{SI} < 0$ ) in respect of all solid phases; co precipitation of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) and hydroxyapatite (HA) occurs at pH 4 while at  $\text{pH} > 4$  the stable phase is DCPD but the number of other co-precipitated solid phases increases. This result is associated with the increase in  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CaHPO}_4$ , and  $\text{KHPO}_4$  species in the studied solution. The phase transformations of five model DCPD-based calcium phosphate precursors in three simulated body fluids differing in their composition, to more stable octacalcium phosphate and hydroxyapatite was thermodynamically prognosed and experimentally confirmed by kinetic studies, as well as by chemical, XRD, SEM, and IR methods.

**4. Bonchev, A., Simeonov, M., Shestakova, P., Vasileva, R., Titorenkova, R., Apostolov, A., Duylgerova, E., Vassileva, E.. Bioinspired Remineralization of Artificial Caries Lesions Using PDMAEMA/Carbomer/Calcium Phosphates Hybrid Microgels. Gels, 8, 10, MDPI, 2022, 681-1-681-21. <https://doi.org/10.3390/gels8100681> SJR (Scopus):0.69, JCR-IF (Web of Science):4.7. Q1**

**Abstract:** Dental caries remains one of the most prevalent bacterium-caused chronic diseases affecting both adults and children worldwide. The development of new materials for enhancing its remineralization is one of the most promising approaches in the field of advanced dental materials as well as one of the main challenges in non-invasive dentistry. The aim of the present study is to develop novel hybrid materials based on (PDMAEMA)/Carbomer 940 microgels with in situ deposited calcium phosphates (CaP) and to reveal their potential as a remineralization system for artificial caries lesions. To this purpose, novel PDMAEMA/Carbomer 940 microgels were obtained and their core-shell structure was revealed by transmission electron microscopy (TEM). They were successfully used as a matrix for in situ calcium phosphate deposition, thus giving rise to novel hybrid microgels. The calcium phosphate phases formed during the deposition process were studied by X-ray diffraction and infrared spectroscopy, however, due to their highly amorphous nature, the nuclear magnetic resonance (NMR) was the method that was able to provide reliable information about the formed inorganic phases. The novel hybrid microgels were used for remineralization of artificial caries lesions in order to prove their ability to initiate their remineralization. The remineralization process was followed by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopies and all these methods confirmed the successful enamel rod remineralization upon the novel hybrid microgel application. Thus, the study confirmed that novel hybrid microgels, which could ensure a constant supply of calcium and phosphate ions, are a viable solution for early caries treatment.

**5. Rabadjieva D, Gergulova R, Ruseva K, Bonchev A, Shestakova P, Simeonov M, Vasileva R, Tatchev D, Titorenkova R, Vassileva E. Polycarboxy/Sulfo Betaine—Calcium Phosphate Hybrid Materials with a Remineralization Potential. *Materials*. 2023; 16(20):6640. <https://doi.org/10.3390/ma16206640> Q2**

**Abstract:** Biomacromolecules control mineral formation during the biomineralization process, but the effects of the organic components' functionality on the type of mineral phase is still unclear. The biomimetic precipitation of calcium phosphates in a physiological medium containing either polycarboxybetaine (PCB) or polysulfobetaine (PSB) was investigated in this study. Amorphous calcium phosphate (ACP) or a mixture of octacalcium phosphate (OCP) and dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) in different ratios were identified depending on the sequence of initial solution mixing and on the type of the negative functional group of the polymer used. The more acidic character of the sulfo group in PSB than the carboxy one in PCB determines the dominance of the acidic solid phases, namely, an acidic amorphous phase or DCPD. In the presence of PCB, the formation of ACP with acicular particles arranged in bundles with the same orientation was observed. A preliminary study on the remineralization potential of the hybrid material with the participation of PSB and a mixture of OCP and DCPD did not show an increase in enamel density, contrary to the materials based on PCB and ACP. Moreover, the latter showed the creation of a newly formed crystal layer similar to that of the underlying enamel. This defines PCB/ACP as a promising material for enamel remineralization.

**6. Rabadjieva, D., Gergulova. R., Sezanova, K., Kovacheva, D., Titorenkova, R. Mg, Zn Substituted Calcium Phosphates—Thermodynamic Modeling, Biomimetic Synthesis in the Presence of Low-Weight Amino Acids and High Temperature Properties. *Materials*. 2023; 16(20):6638. <https://doi.org/10.3390/ma16206638> Q2**

**Abstract:** The preparation of specially doped calcium phosphates (CaPs) is receiving a great deal of attention from researchers due to CaPs' enhanced capabilities for application in medicine. Complexation and precipitation in a complicated electrolyte system including simulated body fluids that are enriched with  $Mg^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions and modified with glycine, alanine and valine were first evaluated using a thermodynamic equilibrium model. The influence of the type and concentration of amino acid on the incorporation degree of Mg and Zn into the solid phases was predicted. Experimental studies, designed on the basis of thermodynamic calculations, confirmed the predictions. Amorphous calcium phosphates double-doped with Mg and Zn were biomimetically precipitated and transformed into Mg, Zn -  $\beta$ -tricalcium phosphates (TCP) upon calcination. The Rietveld refinement confirmed that  $Mg^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  substituted  $Ca^{2+}$  only at the octahedral sites of  $\beta$ -TCP, and in some cases, fully displacing the  $Ca^{2+}$  from them. The resulting Mg, Zn- $\beta$ -TCP can serve as a reservoir for Mg and Zn ions when included in the formulation of a biomaterial for bone remodeling. The research conducted reveals the effect of combining mathematical models with experimental studies to pre-evaluate the influence of various additives in the design of materials with predetermined properties.

**7. Ferdov, S., Lopes, A., Araujo, J., Shivachev, B., Titorenkova, R., Petrova, N., Nikolova, R.. Three-Dimensional (3D) Microporous Iron Silicate with an Imandrite Type of Structure. *Inorganic Chemistry*, 60, 7, American Chemical Society, 2021, ISSN:0020-1669, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03487>, 4563-4568. SJR (Scopus):1.25, JCR-IF (Web of Science):5.165 Q1**

**Abstract:** Small-pore iron silicate MS-1 (Minho-Sofia, solid number 1) with a 3D porous system, an analogue of the rare mineral imandrite, has been synthesized and characterized. This material is the lowest framework density iron silicate, one of the most siliceous (Si/Fe = 6) iron silicates, the first iron cyclosilicate achieved at hydrothermal conditions, and the only synthetic iron-based member of the lovozerite mineral group.

**8. Ferdov, S., Shivachev, B., Titorenkova, R., Petrova, N., Tarassov, M., Nikolova, R.. Indium silicate with an imandrite-type structure. *RSC Advances*, 12, 20, RSC, 2022, ISSN:2046-2069, <https://doi.org/10.1039/D2RA00864E>, 12531-12536. SJR (Scopus):0.67, JCR-IF (Web of Science):4.036 Q1**

**Abstract:** This work reports the synthesis and characterization of novel zeolite-like indium silicate MS-2 (Minho-Sofia, solid number 2). The structure of this material is analogous to that of the mineral imandrite ( $\text{Na}_6\text{Ca}_{1.5}\text{FeSi}_6\text{O}_{18}$ ), with In instead of Fe in the octahedral position. MS-2 is the first structurally confirmed indium silicate prepared under mild hydrothermal conditions and the only synthetic indium silicate related to the lovozerite mineral group. MS-2 ( $\text{Na}_{6.23}\text{Ca}_{1.62}\text{In}_{0.68}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) exhibits significant indium deficiency in the octahedral position thus having the highest Si/In (8.8) ratio among the known indium silicates. The framework consists of occupationally disordered  $\text{InO}_6$  octahedra interconnected by 6-membered rings of  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  tetrahedra. The three-dimensional (3D) tunnel system is occupied by  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  charge-balancing ions. The low framework density ( $16.2 \text{ FC}/1000\text{\AA}^3$ ) and high thermal stability (up to  $900^\circ\text{C}$ ) are comparable to other molecular sieves.

**9. Ferdov, S., Shivachev, B., Drenchev, N., Hadjiivanov, K., Simova, S., Titorenkova, R., Petrova, N., Tarassov, M., Nikolova, R. Unusual large pore copper silicate for  $\text{CO}_2$  adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 363, 2024, 112829, ISSN 1387-1811, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112829>. Q1**

**Abstract:** The variable ratio of tetrahedrally coordinated atoms with different valences in the zeolite framework determines the amount and distribution of extraframework cations, thereby regulating properties such as adsorption, separation, and catalysis. However, similar control is not possible for stoichiometric microporous mixed coordination polyhedral silicates. Here we identify synthesis conditions that reduce or completely eliminate the alkali cations in the 12-ring channels of a copper silicate while preserving the original framework stoichiometry that enables  $\text{CO}_2$  adsorption. Furthermore, despite the absence of cation positions, the emptied channels can undergo ion exchange and accommodate substantial amounts of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  ions. These results introduce a pioneering example of cation-free large pores in transition metal silicates and demonstrate how the same framework heteropolyhedral silicates can exhibit significantly distinct pore composition and adsorption properties controlled by the synthesis.

**10. Titorenkova, R., Kostov-Kytin, V., Dimitrov, Ts.. Synthesis, phase composition and characterization of Co-diopside ceramic pigments. *Ceramics International*, 48, 24, Elsevier, 2022, ISSN:0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.242>, 36781-36788. SJR (Scopus):0.89, JCR-IF (Web of Science):5.532 Q1**

**Abstract:** Ceramic pigments in the system  $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{MgO} - 2\text{SiO}_2$  were synthesized through solid-state high temperature sintering at 1000, 1100 and 1200°C. The starting compositions were determined from the stoichiometric mineral diopside, following the expression  $\text{CaO} \cdot x\text{CoO} \cdot (1-x)\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , where  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.5, 0.7$  and  $0.9$ . The effect of sintering temperature and initial cobalt concentration on the phase composition and colour were studied by powder X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy (SEM), infrared (FT-IR), ultraviolet–visible - (UV–Vis) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. Poly-phase ceramics were obtained depending on synthesis parameters, which in addition to Co-diopside, may contain wollastonite, Co-åkermanite –  $\text{Ca}_2(\text{Co}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_7$ , Co-olivine –  $\text{CoMgSiO}_4$ , Co-monticellite –  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Co})\text{SiO}_4$ , and cristobalite. Quantitative ratios of detected mineral phases and the degree of cobalt isomorphic substitution were determined by applying Rietveld refinement approach. Trends and consistencies were outlined revealing that concentration of cobalt in the initial synthesis batch and its isomorphous incorporation in the crystal structure of diopside affect the structural perfection of the cation polyhedra. This fact obviously plays a key role in controlling the amount of the main constituent phase in the run-product. Ceramics of highest diopside content and lowest measured degree of structural distortion were only formed at 1200°C and initial cobalt concentration in the range  $x = 0.2-0.3$ . These samples are pink in colour and have the highest value of red coordinate in the CIELab system due to  $\text{Co}^{2+}$  ions in octahedral coordination in diopside structure.

#### **Group Г.7.**

**11. Dimitrov, Ts., Titorenkova, R., Zaichuk, A., Tzvetanova, Y.. Synthesis and study of ferri-diopside ceramic pigments. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 1, 2022, ISSN:ISSN 2413-7987 (Online), <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-39-46>, 39-46. SJR (Scopus):0.28 Q3**

**Abstract:** The article reports the mineralogical composition, structural features and changes in color parameters of iron-containing diopside pigments. The source of  $\text{SiO}_2$  in these pigments was  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  with a particle size in the range of 2–7  $\mu\text{m}$ , which is much more reactive than conventionally used quartz sand. A series of ceramic pigments on the basis of stoichiometric diopside in the system  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  was synthesized via solidstate high temperature sintering at 1000, 1100 and 1200°C. The resulting ceramic pigments were examined by powder X-ray diffraction, infrared spectroscopy, electron microscopy, electron paramagnetic resonance and Mössbauer spectroscopy. The color characteristics were measured using spectrophotometry method. It was found that multiphase ceramic pigments were obtained under the synthesis conditions, which contain diopside, wollastonite, cristobalite, akermanite and periclase in various proportions. The synthesized ceramic pigments are brown and beige in color, depending on the content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  additive, firing temperature and phase composition. The synthesized pigments can be used for staining of ceramic glazes.

**12. Titorenkova, R., Dimitrov, Tz., Tzvetanova, Y. Synthesis and characterization of Cr-doped diopside ceramics, Review of Bulgarian Geological Society, vol. 83, part 3, 2022, p. 47–50, ISSN 0007-3938, indexed in Web of Science [http://bgd.bg/REVIEW\\_BGS/REVIEW\\_BGD\\_2022\\_3/PDF/09\\_Titorenkova\\_Rev\\_BGS\\_2022-3.pdf](http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2022_3/PDF/09_Titorenkova_Rev_BGS_2022-3.pdf)**

**Abstract:** A series of ceramics in the system  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  was synthesized via solid-state high temperature sintering at 1000, 1100 and 1200°C. The resulting ceramics were examined by powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared and electron paramagnetic resonance spectroscopy. The color characteristics were measured spectrophotometrically. It was found that under the synthesis conditions multiphase ceramics were obtained which contain diopside, wollastonite, magnesiochromite, cristobalite, tridymite and periclase in various proportions. The synthesized ceramics are gray, gray-green and green in color, depending on the content of Cr additive, temperature of furnace and phase composition.

**13. Dimitrov, Ts., Titorenkova, R., Petrov, O., Ibrevva, Ts., Stancheva, M.. Synthesis and characterization of ceramic pigments in the system  $\text{CaO.NiO.MgO.2SiO}_2$ . AIP Conference Proceedings, 2486, 1, 2022, ISSN:1551-7616, <https://doi.org/10.1063/5.0105620>. SJR (Scopus):0.17**

**Abstract:** A series of ceramic pigments in the system  $\text{CaO-NiO-MgO-2SiO}_2$  was synthesized via solid-state high temperature sintering at 1000, 1100 and 1200°C. The resulting ceramic pigments were examined by powder X-ray diffraction analysis, electron microscopy, FT-infrared spectroscopy and UV-Vis spectrophotometry. It was found that under the synthesis conditions a multiphase ceramic is obtained which contains diopside, wollastonite, åckermanite, cristobalite (and nickel, magnesium oxides) in various proportions. The synthesized ceramic pigments are pale green in colour, depending on the content of Ni additive and phase composition.

**14. Dimitrov, T., Titorenkova, R., Tzvetanova, Y.. Synthesis of Co-doped ceramics in the system  $\text{CaO}\cdot\text{xCoO}\cdot(1-\text{x})\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Review of the Bulgarian Geological Society, 80, 3, Bulgarian geological society, Bulgarian Academy of sciences, 2019, ISSN:0007-3938,27-2 (Web of Science) [http://bgd.bg/REVIEW\\_BGS/REVIEW\\_BGD\\_2019\\_3/PDF/04\\_Dimitrov\\_GeoSci\\_2019.pdf](http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2019_3/PDF/04_Dimitrov_GeoSci_2019.pdf)**

**Abstract:** The polyphase ceramics was synthesised in the system  $\text{CaO-xCoO-(1-x)ZnO-2SiO}_2$  via solid phase sintering method at 1100°C. The resulting mineral phases are Co-doped hardystonite and willemite, as well as tridymite. The color coordinates of blue ceramics obtained are  $b^* = -26.1$ ;  $L^* = 63.4$  and  $a^* = -3.5$ .

**15. Ibrevva, Ts., Dimitrov, Ts., Titorenkova, R., Markovska, I., Tacheva, E., Petrov, O.. Synthesis and characterization of willemite ceramic pigments in the system  $\text{xCoO}\cdot(2-\text{x})\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ . Bulgarian Chemical Communications, Vol. 50, Issue F, 2018, ISSN:ISSN:0324-1130, 31-37. ISI IF:0.238 <http://www.bcc.bas.bg/> Q4**

**Abstract:** Zinc silicate  $\alpha$ -willemite ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) is an orthosilicate with rhombohedral symmetry. Cobalt doped willemite is a pigment with application in high-temperature ceramics and glaze production. A full series of cobalt containing willemite ceramic pigments with composition  $\text{xCoO}\cdot(2-\text{x})\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$ , where  $x = 0.125, 0.250, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.875$  and 1, were synthesized via solid-state high temperature sintering. The resulting ceramic

pigments were examined by powder X-ray diffraction analysis, electron microscopy, infrared spectroscopy and the color was determined spectrophotometrically. It was found that the pigment with composition  $0,375\text{CoO}\cdot 1,625\text{ZnO}\cdot \text{SiO}_2$  sintered at  $1000^\circ\text{C}$  has the brightest blue color as defined after spectrophotometric measurements of the coloring efficiency. The results confirmed that the synthesized pigments are suitable for application in sanitary ceramics and glaze tiles.

**16. Nikolov, A., Titorenkova, R., Nikolov, V., Delcheva, Z.. Characterization of a novel geopolymer based on acid-activated fayalite slag from local copper industry. Bulgarian Chemical Communications, 50, Special Issue F, 2018, 54-61. ISI IF:0.238 Q4 <http://www.bcc.bas.bg/>**

**Abstract:** In the present study the copper smelter slag from the Aurubis enterprise (Pirdop, Bulgaria) was used as geopolymer precursor. The X-ray fluorescence and powder diffraction analysis showed that the slag contains significant amount of iron, presented by the minerals fayalite and magnetite. The slag was activated with phosphoric acid solution to prepare fresh geopolymer paste. Rapid exothermic reaction took place and the material hardened in minutes. The obtained inorganic polymer material was characterized by XRD, FTIR, DSC and Mössbauer spectroscopy. In conclusion, our study shows that the waste slag from local copper industry could be used as a potential geopolymer precursor to produce building materials. This novel method could reduce the huge amounts of fayalite slag generated during the last decades.

**17. Dimowa, L., Piroeva, I., Atanasova-Vladimirova, S., Petrova, N., Ganev, V., Titorenkova, R., Yankov, G., Petrov, T., Shivachev, B.. Synthesis, structural, thermal and optical properties of  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  glasses. Optical Materials, 60, Elsevier, 2016, ISSN:0925-3467, DOI:10.1016/j.optmat.2016.09.008, 577-583. SJR:0.701, IF:2.183 Q1 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.008>**

**Abstract:** In this study, synthesis and characterization of novel quaternary tellurite glass system  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  is presented. The compositions include  $\text{TeO}_2$  and  $\text{GeO}_2$  as glass formers while different proportion of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{Li}_2\text{O}$  act as network modifiers. Differential thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy energy dispersive X-ray spectroscopy, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, UV-Vis and Raman spectroscopy are applied to study the structural, thermal and optical properties of the studied glasses. Obtained glasses possess a relatively low glass transition temperature (around  $300^\circ\text{C}$ ) if compared to other tellurite glasses, show good thermal transparency in the visible and near infra-red (from 0.4 to  $2.4\ \mu\text{m}$ ) and can double the frequency of laser light from its original wavelength of 1064nm to its second-harmonic at 532 nm (i.e. second harmonic generation).

**18. Bakardjieva, S., Mares, J., Koci, E., Tolasz, J., Fajgar, R., Ryukhtin, V., Klementova, M., Michna, S., Bibova, H., Holmestad, R., Titorenkova, R., Caplovicova, M.. Effect of Multiply Twinned Ag(0) Nanoparticles on Photocatalytic Properties of  $\text{TiO}_2$  Nanosheets and  $\text{TiO}_2$  Nanostructured Thin Films. Nanomaterials, 12, 5, MDPI, 2022, ISSN:2079-4991, <https://doi.org/10.3390/nano12050750>, 750-1-750-24. SJR (Scopus):0.84; Q1 <https://doi.org/10.3390/nano12050750>**

**Abstract:** Ag-decorated  $\text{TiO}_2$  nanostructured materials are promising photocatalysts. We used non-standard cryo-lyophilization and ArF laser ablation methods to produce  $\text{TiO}_2$  nanosheets

and TiO<sub>2</sub> nanostructured thin films decorated with Ag nanoparticles. Both methods have a common advantage in that they provide a single multiply twinned Ag(0) characterized by {111} twin boundaries. Advanced microscopy techniques and electron diffraction patterns revealed the formation of multiply twinned Ag(0) structures at elevated temperatures (500°C and 800°C). The photocatalytic activity was demonstrated by the efficient degradation of 4-chlorophenol and Total Organic Carbon removal using Ag-TiO<sub>2</sub> nanosheets, because the multiply twinned Ag(0) served as an immobilized photocatalytically active center. Ag-TiO<sub>2</sub> nanostructured thin films decorated with multiply twinned Ag(0) achieved improved photoelectrochemical water splitting due to the additional induction of a plasmonic effect. The photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanosheets and TiO<sub>2</sub> nanostructured thin films were correlated with the presence of defect-twinned structures formed from Ag(0) nanoparticles with a narrow size distribution, tuned to between 10 and 20 nm. This work opens up new possibilities for understanding the defects generated in Ag-TiO<sub>2</sub> nanostructured materials and paves the way for connecting their morphology with their photocatalytic activity.

**19. Fujiwara, K., Tamaki, T., Kishimori, C., Titorenkova, R., Nakatsuka, A., Nakayama, N..Crystal Structures of Cobalt-Exchanged Sodium GTS-type Titanosilicates and the Elution Test by Acid Solution. Transactions of the Materials Research Society of Japan, 38, 3, 2013, IF 0.2; [https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmrsj/38/3/38\\_455/article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmrsj/38/3/38_455/article)**

**Abstract:** Fine particles of Na-GTS have been prepared by using hydrothermal method. Co<sup>2+</sup>-exchanged GTS were obtained by shaking 0.5 g of the single-phase Na-GTS sample in the aqueous solutions of CoCl<sub>2</sub> (25 mL, 0.025~1.0M) at 40°C for 24 hours. Samples with the composition  $0.23 \leq x \leq 0.9$  in the formula of Na<sub>4-4x</sub>Co<sub>0.2x</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>16</sub> were obtained. With the increase of Co composition  $x$ , the rhombohedral lattice parameter  $a$  increases and  $\alpha$  becomes close to 90°. The Co elution ratios were about 90 % for the samples with  $x = 0.23$  and 0.56, whereas 70% for the samples of ion exchange ratio with  $x = 0.88$ . By Co<sup>2+</sup> exchange, the water content increased from 20.5 to 24.5 % and the DTA peak temperature due to the dehydration was lowered from 253 to 230°C. FT-IR spectra showed apparent change in the absorption peaks due to the O-H stretching in the range of 3000~3600 cm<sup>-1</sup> suggesting change in the hydration state.

**20. Georgieva, I., Kossev, K., Titorenkova, R., Petrova, N., Zahariev, Ts., Nikolova, R.. Effect of urea on arrangement of novel Mg(II) perrhenate crystal structures and their optical properties: Experimental and theoretical insight. Journal of Solid State Chemistry, 312, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123263>, 123263-1-123263-11. SJR (Scopus):0.58 Q2**

**Abstract:** Three Mg(II) perrhenate complexes were synthesized in aqueous solution and the crystal structures of neutral Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (1) and two novel ionic complexes with urea (OC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (U)), [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(U)<sub>4</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2) and [Mg(U)<sub>6</sub>](ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (3) were determined by single crystal X-ray diffraction. The compounds were examined by DTATG- MS analysis, FT-infrared and UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy. Detailed analysis of bond order, vibrational and optical spectra, and density of states was performed by periodic PAW/PBE calculations. The calculated free energies showed increased stability of 1, 2 and 3 with a higher number of U, which correlates with the largest covalent contribution in Mg-Ou bond, the highest melting point and optimal thermal resistance of 3. The inclusion of urea expanded UV absorption range up to 395 nm, as a result of higher energy valence bands and reduced band gap energy. Above this range, the crystals are characterized by a wide transparency window and improved optical properties.



21. Kosev, K., Petrova, N., Georgieva, I., Titorenkova, R., Nikolova, R.. Crystalline adducts of urea with magnesium iodide. *Journal of Molecular Structure*, 1224, Elsevier, 2021, ISSN:0022-2860, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129009>, SJR (Scopus):0.471, JCR-IF (Web of Science):3.196; Q2

**Abstract:** The crystal structures of newly obtained  $[\text{Mg}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{I}_2$  (tetraaqua bis (urea-O) magnesium diiodide),  $[\text{Mg}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{I}_2$  (diaqua tetra(urea-O) magnesium diiodide) and  $[\text{Mg}(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_6]\text{I}_2 \cdot 4\text{OC}(\text{NH}_2)_2$  (hexa(urea-O) magnesium diiodide tetraureate) are reported. It is found that the studied compounds crystallize in one and the same space group  $P2_1/c$  and exhibit structure isotypical with the corresponding chlorides and bromides. The complexes were characterized by experimental IR spectroscopic and DTA-TG analyses, and DFT/B3LYP free energy and vibrational calculations at molecular level. The observed *trans*-conformation in the crystalline  $(\text{MgX}_6)^{2+}$  units was supported by calculated larger thermodynamic stability of *trans*- conformers as compared to *cis* ones. The inclusion of Urea in  $\text{Mg}^{2+}$  complexes was preferred over water in agreement with the calculated exothermic exchange reactions. The comparative IR spectroscopic analysis of urea and the three  $\text{Mg}^{2+}$  complexes studied revealed that  $\nu(\text{C}=\text{O})$  U band shift could be an indication of Mg - O U bond formation and its relative strength. The thermal analyses and calculated exchange reaction energies predicted larger stability of the  $\text{Mg}^{2+}$  complexes with an increase of the number of the urea (respectively a decrease of water's number in the first coordinating shell) due to formation of specific network of hydrogen bonds.

22. Nikolova R., Mankov Sl., Petrova N., Titorenkova R.. Fluorwavellite from Petroshtitsa river valley, Republic of Macedonia. *Bulgarian Chemical Communications*, 50, 2018, ISSN:0324-1130, 200-208. ISI IF:0.238; Q4 <http://www.bcc.bas.bg/>

**Abstract:** The first finding of fluorwavellite  $\text{Al}_{2.90}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot [\text{F}_{0.88}(\text{OH})_{0.12}]5\text{H}_2\text{O} (+0.10\text{H}^+)$  from the Balkan Peninsula was studied by XRD, FTIR, Raman spectroscopy and thermal analysis. The unit cell volume of the sample is comparably smaller than that of the wavellite and fluorwavellite studied so far. The vibrational modes of water molecules and hydroxyl groups are detected in their Raman and IR spectra. The results on the thermal decomposition of the fluorine analogue with wavellite structural topology are reported for the first time and different types of water were defined.

23. Tarassov, M., Tarassova, E., Nikolova, R., Titorenkova, R., Chapevov, K., Janakieva, J.. Libethenite from the Sarnenshko Kladenche copper-polymetallic deposit, Eastern Srednogorie, Bulgaria. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 73, 12, BAS, 2020, ISSN:1310-1331, [http://www.proceedings.bas.bg/DOI/doi2020\\_c\\_10.html](http://www.proceedings.bas.bg/DOI/doi2020_c_10.html), 1703-1710. SJR (Scopus):0.218, JCR-IF (Web of Science):0.343; Q2

**Abstract:** Morphology, chemical composition, crystal structure and IR spectroscopy characteristics of a first find of libethenite,  $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ , in the Sarneshko Kladenche deposit, Rosen ore field, Eastern Srednogorie, were studied. The mineral is presented by 0.8–1.4 mm long-prismatic crystals with {100}, {010}, {110}, {210}, and {011} crystallographic forms. Fe and Si were found as permanent minor elements in the composition of the mineral. The structure refinement was performed for the composition  $\text{Cu}_{2+1.996}\text{Fe}_{3+0.004}[(\text{P}_{1.996}\text{Si}_{0.004})\text{O}_4]\text{OH}$ . The found cell parameters of the mineral (S.G. Pnnm) are:  $a = 8.0552(4)\text{Å}$ ,  $b = 8.3930(5)\text{Å}$ ,  $c = 5.8855(4)\text{Å}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . The IR spectrum of the mineral consists of 3465, 1048, 957, 940, 812, 650, 634, 615, 552, 486, 447 absorption bands ( $\text{cm}^{-1}$ ).

**24. Tarassova, E., Tarassov, M., Titorenkova, R.. Ancient pigments from the Early Hellenistic Documaci Tomb (4-3 BC) near the town Mangalia, Romania: mineralogical and chemical characteristics. Review of the Bulgarian Geological Society, Geosciences 2019, 80, 3, Bulgarian Geological Society, Bulgarian Academy of Sciences, 2019, ISSN:0007-3938, 256-258. (Web of Science)**

[http://bgd.bg/REVIEW\\_BGS/REVIEW\\_BGD\\_2019\\_3/PDF/78\\_Tarassova\\_GeoSci\\_2019.pdf](http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2019_3/PDF/78_Tarassova_GeoSci_2019.pdf)

**Abstract:** The Documaci tomb of the Kallatis funerary areas is located near the nowadays town of Mangalia, Southern Dobrudja, Romania. Kallatis was known as an ancient colony of Herakleia Pontike settled on the Western shores of the Black Sea. The tomb is an example of Early Hellenistic cultural influence in the North-Thracian territory. The plasters of the funerary chamber and dromos of the Documaci tomb are studied in order to identify the materials used for the mortars, their origin, as well as to clarify the techniques of mortar application. The plaster in the Documaci Tomb consists of 3 layers. The contact zones between the layers are not contaminated, which indicates that the layers were applied one after another without a long time interval, probably after the previous layer was hardened. The obtained characteristics of the plaster in the chambers and dromos, such as the chemical composition of the lime binder, the phase composition of the filler (sandy beach), the addition of crushed marble to the last layers to enhance the shine, indicate the use of the same techniques when applying the plaster to the chamber and the dromos. For preparation of primary mortars, local raw materials of Sarmatian organogenic limestone and coastal beach sand were used.

**25. Tarassova, E., Tarassov, M., Titorenkova, R.. Ancient plasters from the Early Hellenistic Documaci Tomb (4-3 BC) near the town Mangalia, Romania: mineralogical and chemical characteristics. Review of the Bulgarian Geological Society, Geosciences 2019, 80, 3, Bulgarian Geological Society, Bulgarian Academy of Sciences, 2019, ISSN:0007-3938, 253-255. (Web of Science)**

[http://bgd.bg/REVIEW\\_BGS/REVIEW\\_BGD\\_2019\\_3/PDF/77\\_Tarassova\\_GeoSci\\_2019.pdf](http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2019_3/PDF/77_Tarassova_GeoSci_2019.pdf)

**Abstract:** The barrel-vaulted tomb Documaci on the area of Kallatis – an ancient colony of Herakleia Pontike, near the nowadays town of Mangalia, Southern Dobrudja, Romania, is an example of Early Hellenistic cultural influence in the North-Thracian territory on the Western Shores of the Black Sea. The funerary chamber of the tomb is plastered and painted. The color decoration of the murals in the tomb is arranged in relief belts with incised vertical lines separating red and dark-blue colored panels. White and yellow decoration is applied using a stencil. The decoration is elaborated in an illusionistic style typical of the Early Hellenistic murals. In the present work, wall paintings of the funerary chamber are studied in order to identify the materials used for the pigments, their origin, as well as to clarify the painting techniques. The color palette of Documaci tomb murals includes dark blue, red, yellow and white colors. Earth pigments as red ochre (hematite + clay) – for red paint and yellow ochre (goethite + clay) – for yellow paint, as well as wood charcoal – for dark-blue coloring and lime – for white paint were used. All these pigments have local origin – from Sarmatian limestone (lime) or from red clay layers of the same limestone (clay, hematite, goethite). It is found that secco technique was applied for wall painting. Built on the Black Sea coast, in Thracian territory, the Documaci tomb demonstrates both the features of Early Hellenism in its illusionistic style of decoration and the techniques for color painting used in Thracian tombs from neighboring territories.

**26. Georgieva, M, Krumov, S., Ivanova, T., Dimitrova, D., Titorenkova, R.. Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Seven Bulgarian Cultivars Sweet Cherry (*Prunus avium* L.). BJAS, 29, 3, 2023, ISSN:ISSN 1310-0351 (Print), 446-451. SJR (Scopus):0.25 Q3 [https://journal.agrojournal.org/page/en/details.php?article\\_id=4277](https://journal.agrojournal.org/page/en/details.php?article_id=4277)**

**Abstract:** The phenolic compounds and antioxidant activity of cherries from seven Bulgarian cultivars (Kyustendilska Chrustyalka, Cherna Konyavska, Bulgarian Bigarreau, Mizia, Stefania, Dima, and Vasinika), were evaluated in this paper. The presented results are part of studies, aimed at characterizing the qualities of Bulgarian sweet cherry varieties and comparing them with the world-spread industrial varieties. The total polyphenols in sweet cherry fruits examined in this study ranged from 1.08 to 4.11 mg GAE/g. Total flavonoids varied from 0.69 to 1.54 mg QE/g. The amounts of total monomeric anthocyanins were between 0.1 to 2.91 mg CR/g, being the highest for the cultivar Vasinika fruits. The Vasinika extract possessed the strongest antioxidant activity in both tests (FRAP and DPPH). Analysis of the antioxidant activity and polyphenol content of these Bulgarian cherry cultivars was carried out for the first time.

**27. Georgieva, M, Titorenkova, R., Kozhukharov, S.. A simplified spectrophotometric procedure for the detection of mercury ions. REVIEW OF THE BULGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY, 84, 3, 2023, 241-244. ISSN: 0007-3938, [http://bgd.bg/REVIEW\\_BGS/REVIEW\\_BGD\\_2023\\_3/PDF/55\\_Georgieva-M\\_Rev\\_BGS\\_2023-3.pdf](http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2023_3/PDF/55_Georgieva-M_Rev_BGS_2023-3.pdf), JCR-IF (Web of Science):0.2 Q4**

**Abstract:** The recent brief work presents the results of attempts to simplify a procedure to detect dissolved Hg(II) compounds. It is based on the performance of a procedure, after the simplification of the prescription given in literature. The simplification was performed, to avoid the use of volatile organic compounds (VOC), such as the proposed in literature isoamyl alcohol. The present study aims to verify a simplified procedure, which does not require the use of mentioned VOC and detergents, like sodium dodecyl sulfate.

#### **Group Г. 8.**

**28. Titorenkova, R.. FTIR micro-spectroscopy applied for studying biological mineralization. 59-th Annual Scientific Conference of University of Ruse „Angel Kanchev“, 2020, 174-179.**

**Abstract:** Infrared micro-spectroscopy is a powerful tool, sensitive to chemical and structural inhomogeneity, phase impurities, isomorphic substitution, degree of structural disorder, crystal size and orientation. This method and various techniques for its application are very suitable for the study of biologically formed mineralized hard tissues which have a complex structure and specific crystal-chemical properties. The most highly mineralized tissues in vertebrates are the teeth, which are composed mainly of non-stoichiometric hydroxylapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$ . This paper presents the spectral differences between healthy mineralization of tooth enamel and dentin, which are important initial condition for studying changes that occur as a result of pathology, dental treatment or external factors. Also, the differences in the use of reflection and ATR micro-spectroscopy are considered. Examples of pathological mineralizations such as urinary stones are presented. This paper summarizes the advantages of the method and focuses on the information that can be extracted not only for the inhomogeneities in phase composition, but also for the structural characteristics of the most common mineralizations of biological origin.

**29. Kuvandjiev, N., Dimitrov, Ts., Titorenkova, R.. Synthesis and characterization of V - doped diopside ceramic pigments. Reports Awarded with "Best Paper" Crystal Prize - 60th annual scientific conference of University of Ruse and Union of Scientists „New industries, digital economy, society - projections of the future – II”, University of Ruse, 2021, ISBN:978-954-712-864-4, 256-260.**

**Abstract:** Ceramics are synthesized via solid-state high temperature sintering at a temperature of 1000, 1100 and 1200°C in the system  $\text{CaO} \cdot x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot (1-x)\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , where  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5,$  and  $0.6$ . The obtained ceramics were examined by powder X-ray diffraction analysis, electron scanning microscopy, infrared and UV-Vis spectroscopy. It has been found that under synthesis conditions a multiphase ceramics is obtained which contains in different ratio diopside, cristobalite, tridymite and traces of wollastonite. The colour of the ceramic changes to blue-greenish when vanadium is added to the system. The high concentration of vanadium leads to the formation of various polymorphic phases of  $\text{SiO}_2$  and inhibits the formation of diopside. The effect of vanadium concentration and sintering temperature on phase composition and colour was studied.

**30. Dimitrov, Ts., Titorenkova, R.. Study of diopside ceramic pigments with rare earth elements. Proceedings University of Ruse “Angel Kanchev”, 60, 10.1, 2021, ISSN:ISSN 1311-3321 (print), 40-44.**

**Abstract:** For the preparation of ceramic in the system  $\text{CaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , the starting compositions are determined from the basic mineral diopside following the expression  $\text{CaO} \cdot x\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , where  $x = 0.1$  and  $0.2$ . Ceramic was synthesized via solid-state high temperature sintering at 900, 1000, 1100 and 1200°C. The phase composition was examined by powder X-ray diffraction analysis. The identified mineral phases are oxyapatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , diopside, merwinite, wollastonite, äkermanite, periclase, and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Their amount in the samples was determined semi-quantitatively. It was found that the amount of the oxyapatite phase decreased with temperature of sintering, and diopside appeared only at temperatures of 1100 and 1200°C together with äkermanite. It can be assumed that the addition of neodymium in the system does not favor the formation of diopside based ceramics.

**31. Jankov, G., Titorenkova, R., Dimitrov, Ts.. Study of Ceramic Pigments with Praseodymium and Erbium Rare Earth Elements. Proceedings University of Ruse “Angel Kanchev”, 61, 10.3, 2022, ISSN:1311-3321, 11-15.**

**Abstract:** Ceramics are synthesized via solid-state high temperature sintering at a temperature of 1000, 1100 and 1200°C in the system  $\text{CaO} \cdot x\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO} \cdot x\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , where  $x = 0.1, 0.2, 0.3$ . The obtained ceramics were examined by powder X-ray diffraction analysis, electron scanning microscopy, infrared and UV-Vis spectroscopy. It has been found that under synthesis conditions a multiphase ceramic pigments is obtained which contains in different ratio diopside, cristobalite, tridymite and traces of wollastonite. The colour characteristics were measured spectrophotometrically with Tintometr RT 100 Lovibond. The particle sizes of the pigments were determined by transmission electron microscopy. The best pigments are applied in white cover glaze for faience.

**32. Dimitrov, Ts., Titorenkova, R., O. Petrov, Diopside ceramic pigments obtained by a sol-gel method with the participation of different chromophore elements, Proceedings University of Ruse “Angel Kanchev”, 2022, vol. 61, book 10.1., ISSN 2603-4123, 74-80.**

**Abstract:** The sol-gel method is used for the synthesis of diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) ceramic pigments doped with cobalt, iron, nickel and manganese ions. Pure grade raw materials such as TEOS -  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  and nitrates of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  have been used for the synthesis. The aim of this study was to obtain isomorphic substituted diopside based ceramic pigments. Series of ceramics in the system  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{MeO} - 2\text{SiO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) were synthesized via sol-gel method and subsequent sintering at 800, 900, 1000, 1100 and 1200°C. The resulting ceramics were studied by powder X-ray diffraction, infrared, UV-Vis spectroscopy, and electron microscopy. The ceramics obtained by sol-gel method mainly contain diopside, which crystallizes even at 800°C. The small amounts of additional phases depend on the type of metal ion and the sintering temperature. The phase composition and the color coordinates of the obtained ceramics were determined. The best pigments have been added to the white earthenware glaze and tested as a sanitary ware pigment.

**33. Georgiev, G., Dimitrov, Ts., Titorenkova, R. Synthesis and study of diopside ceramic pigments with iron chromophore obtained by different methods, Proceedings University of Ruse "Angel Kanchev", 2023, vol. 62, book 10.3, ISSN 2603-4123 (on-line), 19-23.**

**Abstract:** Different methods are used for the synthesis of diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) ceramic pigments doped with iron ions. Series of ceramic pigments in the system  $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$  were synthesized via solid phase sintering method and sol-gel technology at 800, 900, 1000, 1100 and 1200°C. The resulting ceramic pigments were studied by powder X-ray diffraction, infrared, UV-Vis spectroscopy, and electron microscopy. The ceramic pigments obtained by sol-gel method mainly contain diopside, which crystallizes even at 800°C. The additional phases depend on the initial concentration of chromophore element, temperature of heating and method of synthesis. The phase composition and the color coordinates of the obtained ceramics obtained by solid state and sol-gel methods were determined and compared. The best pigments have been added to the white earthenware glaze and tested as a pigment.

**34. Titorenkova, R. Micro-IR and Raman spectroscopy applied for studying ancient earth pigments, University of Ruse "Angel Kanchev", 2023, vol. 62, ISSN 2603-4123, 109-113.**

**Abstract:** Micro-infrared and Raman spectroscopy are non-destructive, local methods providing valuable information about the type of material (organic or inorganic), atomic groups, phase impurities, isomorphic substitution, inhomogeneity, i.e. carries information on both chemical composition and structural characteristics. Raman spectroscopy is based on the inelastic Raman scattering of monochromatic light in the visible, near-infrared or ultraviolet range. Fourier transform infrared spectroscopy examines the direct absorption of light at frequencies corresponding to the vibrational energy of atomic group. Due to the different selection rules for Raman scattering and infrared absorption, the two methods are complementary. The use of both methods for the study of ancient pigments gives good results in the identification of colouring substances, in the study of mixtures, as well as in alteration products. Various examples of Raman and infrared spectra of black, red, purple, yellow pigments from archaeological samples are presented. The advantages and disadvantages of the two methods for the identification of various ancient pigments with natural origin are summarized.

## Group Г.9. Books

**35. Rabadjieva, D, S. Tepavitcharova, R. Gergulova, K. Sezanova, R. Titorenkova, O. Petrov and E. Dyulgerova.**Chapter title: **BIOMIMETIC MODIFICATIONS OF CALCIUM ORTHOPHOSPHATE. ON BIOMIMETICS.** Book, 2011, pp. 18-28. ISBN 978-953-307-271-5. <https://www.intechopen.com/chapters/18163>

**Abstract:** Calcium orthophosphates are subject to intensive investigations owing to their biological importance. The ion-substituted non-stoichiometric nano-sized poorly crystalline calcium orthophosphates, mainly with apatite structure, build the inorganic component of hard tissues in the organisms. The main ion substitutes are the ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{F}^-$  (Dorozhkin, 2009; Daculsi et al., 1997) and they differ in variety and amount depending on the type of the hard tissue, its age as well as on individual peculiarities. The so called “biological apatite” is formed in the living organisms as a result of biomineralization processes, the mechanism of which is not yet clarified. These processes include precipitation, dissolution and growth of poorly-crystalline calcium orthophosphates taking place in the organic matrix, e.g., collagen in the case of bones (Dorozhkin, 2009; Palmer et al., 2008) or amelogenin in the case of enamel (Palmer et al., 2008), in the presence of body fluids. One of the ways to elucidate the elementary processes occurring during bone hard tissue mineralization is the biomimetic approach designed to study these processes. The knowledge of the elementary processes is crucial for the development of new bioactive calcium phosphate materials (close to the natural ones) that may be applied for bone repairing, reconstruction and remodeling.

The aim of this chapter is to throw light on the biomimetic precipitation and modification of calcium orthophosphates, XRD-amorphous calcium phosphate (ACP) and dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) on the basis of kinetic, spectral and thermodynamic studies and literature data.

In a summary, original authors’ studies and literature data are presented on the biomimetic synthesis of XRD-amorphous calcium phosphate and dicalcium phosphate dihydrate and their biomimetic modifications and phase transformations into poorly-crystalline apatite in three types of simulated body fluids - conventional (SBF<sub>c</sub>), revised (SBF<sub>r</sub>) and modified with glycine (SBF<sub>g</sub>). The compositions of the different types of artificial body fluids that are known in the literature are compared in terms of their similarity to blood plasma; their advantages and disadvantages are highlighted. The authors’ studies and original results on chemical and phase compositions, kinetics and thermodynamic simulations are discussed. A new approach based on thermodynamic modeling (using the PHREEQCI v.2.14.3 computer program based on an ion-association model) was applied for simulation and explanation of the biomimetic precipitation of metastable XRD-amorphous calcium phosphate and dicalcium phosphate dihydrate instead of the thermodynamically stable hydroxyapatite and of their biomimetic phase transformations during the maturation processes. The crucial role of the SBF as an electrolyte system is emphasized.

**36. Tarassova, E., Tarassov, M., Titorenkova, R.. Mineralogical study of plasters and pigments. A Monumental Hellenistic Funerary Ensemble at Callatis on the Western Black Sea The Documaci Tumulus: Volume I, I, Archaeopress Publishing Ltd, Summertown Pavilion, 18-24. Middle Way, Summertown, Oxford OX2 7LG, England, 2021, ISBN:978-1-78969-436-9, 13, 246-258.**

<https://www.archaeopress.com/Archaeopress/Products/9781789694369>

**Abstract:** The plasters and wall painting of the funerary chamber and dromos of the Documaci tomb are studied to help us identify the materials used for the mortars and pigments, and their origins, as well as to clarify the techniques used for painting.

The Documaci tomb is plastered in three layers. For the preparation of the primary mortars, local raw materials of Sarmatian organogenic limestone and coastal beach sand were used. Earth pigments, i.e. red ochre (hematite + clay) for red paint, and yellow ochre (goethite + clay) for yellow paint. Wood charcoal for dark-blue colouring, and lime for white paint were also used in the decoration of the tomb's murals. All these pigments have a local origin – from Sarmatian limestone (lime) or from red clay layers of the same limestone (clay, hematite, goethite). It became clear that the *secco* technique was applied for the wall painting. Built on the Black Sea coast, in Thracian territory, the Documaci tomb demonstrates both the features of Early Hellenism in its architectural style and the techniques for plastering and colour painting, mirroring methods used in the Thracian tombs from neighbouring territories. Thus the Documaci tomb reflects local craft traditions and influences of cultural interactions and communications of the period.

**Резюмета на публикациите на доц. д-р Росица Титоренкова,  
представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност  
„професор” в професионално направление 4.4. Науки за Земята  
(Минералогия и кристалография)**

**Група В. 4.**

**1. Jegova, G., Titorenkova, R., Rashkova, M., Mihailova, B.. Raman and IR reflection micro-spectroscopic study of Er:YAG laser treated permanent and deciduous human teeth. Journal of Raman Spectroscopy, 44, 11, 2013, ISSN:0377-0486, <https://doi.org/10.1002/jrs.4373>, 1483-1490. SJR:1.047, IF:2.359. Q1**

**Резюме:** Постоянни и млечни човешки зъби, третирани с дентален импулсен лазер с Er – YAG (итрий-алуминий-гранат) ( $\lambda = 2940$  nm), както и с класически дентални инструменти, типични за клиничната практика, са изследвани чрез UV-Раманова и FTIR микроспектроскопия в режим на отражение. Емайлт е анализиран и чрез двата спектроскопски метода, докато дентинът е изследван само чрез FTIR в режим на отражение поради високото ниво на фотолуминесцентен фон. Приложената енергия и импулсна честота на денталния лазер варират съответно между 200 и 500 mJ и между 10 и 30 Hz. Най-важният резултат е, че след лазерното третиране хидроксиапатитната структура се запазва: апатитната Ca-P-O структура остава непокътната и съдържанието на хидроксилни (OH<sup>-</sup>) групи в каналите не се променя в рамките на експерименталната грешка. Калциево-фосфатната рамка на дентина също показва незначителни промени, предизвикани от денталния лазер. Единствените промени в емайла, предизвикани от лазера, както и от механичните инструменти, са намаляване на количеството на карбонатните групи (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) в апатита и промени в конформацията на протеина. Лазерното въздействие върху органичния материал и карбонатните групи е най-силно при мощност на лазера от 8 W; за мощности от 4 или 5 W, комбинацията от по-висока импулсна енергия и по-ниска импулсна честота има по-слабо въздействие от комбинацията от по-ниска енергия и по-висока честота. Не са открити разлики между млечните и постоянните зъби в устойчивостта при обработка с дентален лазер с  $\lambda = 2940$ nm.

**2. Titorenkova, R., E. Duylgerova, V. Petkova, R. Illieva. Carbonation and dehydroxylation of apatite during high energy milling of biphasic Ca-phosphate ceramics, Ceramics International, 45, 6 (2019) 7025-7033. ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.204>, SJR (Scopus):0.94, JCR-IF (Web of Science):3.45 Q1**

**Резюме:** Двухазна калциево-фосфатна керамика, съдържаща хидроксилапатит и  $\beta$ -трикалциев фосфат, подложена на продължително високоенергийно смилане, е изследвана чрез инфрачервена и Раманова спектроскопия, в комбинация с термичен анализ. Проследени са структурните промени на хидроксилапатит и изоморфното включване на карбонат при високоенергийно смилане за 20, 60 и 100 часа. Установено е, че непрекъснатото смилане във въздушна среда води до включване на карбонатни групи в апатита. Също така, от спектрите може да се определи, че степента на заместване на карбонатни йони в двете структурни позиции (А-тип и В-тип) на хидроксилапатит се увеличава с времето на смилане, едновременно с намаляване на степента на хидроксилиране на апатита.



**3. Rabadjieva, D., Sezanova, K., Gergulova, R., Titorenkova, R., Tepavicharova, S.. Precipitation and Phase Transformation of Dicalcium Phosphate Dihydrate in Electrolyte Solutions of Simulated Body Fluids. Thermodynamic Modeling and Kinetic Studies. Journal of biomedical materials research Part A, 108, 8, Wiley, 2020, ISSN:1552-4965, <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36929>, 1607-1616. SJR (Scopus):3.22, JCR-IF (Web of Science):3.525. Q1**

**Резюме:** Използван е термодинамичен подход за моделиране на метастабилните и стабилни равновесия на утаяване в биомиметичната система симулирана телесна течност (SBF)  $\text{CaCl}_2\text{-K}_2\text{HPO}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$  при pH 3–7 и Ca/P моларно съотношение 1. Индексите на насищане (SI) на твърдите фази са изчислени и използвани за прогнозиране на процесите на утаяване/разтваряне. При pH < 4 разтворите са ненаситени (SI < 0) по отношение на всички твърди фази; съвместно утаяване на дикалциев фосфат дихидрат (DCPD) и хидроксиапатит (HA) настъпва при pH 4, докато при pH > 4 стабилната фаза е DCPD, но броят на другите съутаяни твърди фази се увеличава. Този резултат се свързва с нарастване на  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{KHPO}_4^-$  в изследвания разтвор. Фазовите трансформации на пет моделни прекурсори на калциев фосфат, базирани на DCPD, в три различни по своя състав симулирани телесни течности, до по-стабилните октакалциев фосфат и хидроксиапатит са термодинамично прогнозиран и експериментално потвърдени чрез кинетични, химически, XRD, SEM и IR изследвания.

**4. Bonchev, A., Simeonov, M., Shestakova, P., Vasileva, R., Titorenkova, R., Apostolov, A., Duylgerova, E., Vassileva, E.. Bioinspired Remineralization of Artificial Caries Lesions Using PDMAEMA/Carbomer/Calcium Phosphates Hybrid Microgels. Gels, 8, 10, MDPI, 2022, 681-1-681-21. <https://doi.org/10.3390/gels8100681> SJR (Scopus):0.69, JCR-IF (Web of Science):4.7. Q1**

**Резюме:** Зъбният кариес е едно от най-разпространените в света хронични заболявания, причинено от бактерии, което засяга както възрастни индивиди, така и деца. Разработването на нови материали за реминерализация на емайл в начални етапи на кариес е един от най-обещаващите подходи в областта на съвременната неинвазивна дентална медицина. Целта на настоящото изследване е да се разработят нови хибридни материали на базата на (PDMAEMA)/Carbomer 940 микрогелове с *in situ* отложени калциев фосфати (CaP) и да се тества техният потенциал като реминерализираща система за изкуствени кариесни лезии. За тази цел бяха получени нови микрогелове PDMAEMA/Carbomer 940, които са изградени от ядро и обвивка, както е доказано от изображенията, получени чрез трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ). Тези материали бяха използвани успешно като матрица за *in situ* отлагане на калциев фосфати, за получаване на новите хибридни микрогелове. Фазите на калциевия фосфат, образувани по време на процеса на отлагане, бяха изследвани чрез рентгенова дифракция и инфрачервена спектроскопия, но поради тяхната силно аморфна природа, ядрено-магнитният резонанс (NMR) е методът, който предостави надеждна информация за образуваните неорганични фази. Новите хибридни микрогелове са използвани за реминерализация на изкуствени кариесни лезии, за да се докаже способността им да иницират реминерализация. Процесът на реминерализация беше проследен чрез сканираща електронна микроскопия (SEM), рентгенова дифракция, инфрачервена и Раманова спектроскопия и всички тези методи потвърдиха успешната реминерализация на емайла при прилагането на новия хибриден микрогел. Проучването потвърди, че новите хибридни микрогелове, които могат да бъдат

постоянен източник на калциеви и фосфатни йони, са перспективни за приложение при ранно лечение на кариес.

**5. Rabadjieva D, Gergulova R, Ruseva K, Bonchev A, Shestakova P, Simeonov M, Vasileva R, Tatchev D, Titorenkova R, Vassileva E. Polycarboxy/Sulfo Betaine—Calcium Phosphate Hybrid Materials with a Remineralization Potential. *Materials*. 2023; 16(20):6640. <https://doi.org/10.3390/ma16206640> Q2**

**Резюме:** Биомакромолекулите контролират образуването на минерали по време на процеса на биоминерализация, но ефектите от функционалността на органичните компоненти върху вида на минералната фаза все още не са ясни. В проучването е изследвано биомиметичното утаяване на калциеви фосфати във физиологична среда, съдържаща поликарбоксибетайн (PCB), или полисулфобетайн (PSB). Идентифицирани са аморфен калциев фосфат (ACP) или смес от октакалциев фосфат (OCP) и дикалциев фосфат дихидрат (DCPD) в различни съотношения, в зависимост от последователността на първоначалното смесване на разтвора и от вида на отрицателно заредената функционална група на използвания полимер. По-киселинният характер на сулфо групата в PSB, в сравнение с карбокси в PCB определя доминирането на киселинните твърди фази, а именно киселинна аморфна фаза или DCPD. В присъствието на PCB се наблюдава образуването на ACP с игловидни частици, подредени в снопове с еднаква ориентация. Предварително проучване на реминерализация потенциал на хибридният материал с участието на PSB и смес от OCP и DCPD не показва повишаване на плътността на емайла, за разлика от материалите на базата на PCB и ACP. Освен това, последният показва създаването на новоформиран кристален слой, подобен на този на основния емайл. Това определя PCB/ACP като обещаващ материал за реминерализация на емайла.

**6. Rabadjieva D, Gergulova R, Sezanova K, Kovacheva D, Titorenkova R. Mg, Zn Substituted Calcium Phosphates—Thermodynamic Modeling, Biomimetic Synthesis in the Presence of Low-Weight Amino Acids and High Temperature Properties. *Materials*. 2023; 16(20):6638. <https://doi.org/10.3390/ma16206638> Q2**

**Резюме:** Получаването на калциеви фосфати (CaPs) с включване на различни йони е област, в която се работи интензивно с цел подобряване на възможностите на CaPs за приложение в медицината. Комплексообразуването и утаяването в сложна електролитна система, включваща симулирани телесни течности, които са обогатени с  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  йони и модифицирани с глицин, аланин и валин, първо бяха оценени с помощта на модел на термодинамично равновесие. Предсказано е влиянието на вида и концентрацията на аминокиселината върху степента на включване на Mg и Zn в твърдите фази. Експерименталните изследвания, проектирани на базата на термодинамични изчисления, потвърдиха прогнозите. Аморфни калциеви фосфати, двойно заместени с Mg и Zn, бяха получени чрез биомиметично утаяване и впоследствие при калциниране са трансформирани в Mg, Zn -  $\beta$ -трикалциеви фосфати (TCP). Уточненията по метода на Rietveld потвърждават, че  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  заместват  $Ca^{2+}$  само в октаедричните места на  $\beta$ -TCP и в някои случаи напълно изместват  $Ca^{2+}$  от тях. Полученият Mg, Zn- $\beta$ -TCP може да служи като резервоар за Mg и Zn йони, при използване като биоматериал за костно ремоделиране. Проведеното изследване разкрива ефекта от комбинирането на математически модели с експериментални изследвания за предварителна оценка на влиянието на различни добавки при проектирането на материали с предварително определени свойства.

**7. Ferdov, S., Lopes, A., Araujo, J., Shivachev, B., Titorenkova, R., Petrova, N., Nikolova, R.. Three-Dimensional (3D) Microporous Iron Silicate with an Imandrite Type of Structure. Inorganic Chemistry, 60, 7, American Chemical Society, 2021, ISSN:0020-1669, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03487>, 4563-4568. SJR (Scopus):1.25, JCR-IF (Web of Science):5.165 Q1**

**Резюме:** Синтезиран и характеризиран е микропорест, железен силикат MS-1 (Минхо-София, номер 1) с 3D пореста система, който е аналог на редкия минерал имандрит. Този железен силикат е с най-ниска плътност на скелета, един от най-силициевите ( $\text{Si/Fe} = 6$ ) железни силикати, първият железен циклосиликат, получен при хидротермални условия, и единственият синтетичен член на основата на желязо от групата на ловозерита.

**8. Ferdov, S., Shivachev, B., Titorenkova, R., Petrova, N., Tarassov, M., Nikolova, R.. Indium silicate with an imandrite-type structure. RSC Advances, 12, 20, RSC, 2022, ISSN:2046-2069, <https://doi.org/10.1039/D2RA00864E>, 12531-12536. SJR (Scopus):0.67, JCR-IF (Web of Science):4.036 Q1**

**Резюме:**

В работата са представени резултати от синтеза и характеризирането на нов, зеолитоподобен индиев силикат MS-2 (Минхо-София, номер 2). Структурата на този материал е аналогична на тази на минерала имандрит ( $\text{Na}_6\text{Ca}_{1.5}\text{FeSi}_6\text{O}_{18}$ ), с In вместо Fe в октаедрична позиция. MS-2 е първият потвърден чрез структурен анализ индиев силикат, приготвен при меки хидротермални условия и единственият синтетичен индиев силикат, от минералната група на ловозерита. MS-2 ( $\text{Na}_{6.23}\text{Ca}_{1.62}\text{In}_{0.68}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) проявява значителен дефицит на индий в октаедричната позиция, като по този начин има най-високото съотношение Si/In (8.8) сред известните индиеви силикати. Скелетът се състои от неподредени  $\text{InO}_6$  октаедри, свързани помежду си с 6-членни пръстени  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  от тетраедри. Триизмерната (3D) тунелна структура е запълнена от  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  йони, които балансират заряда. Ниската плътност на скелета ( $16.2 \text{ FC}/1000\text{\AA}^3$ ) и високата термична стабилност (до  $900^\circ\text{C}$ ) са сравними с други молекулярни сита.

**9. Ferdov, S., Shivachev, B., Drenchev, N., Hadjiivanov, K., Simova, S., Titorenkova, R., Petrova, N., Tarassov, M., Nikolova, R. Unusual large pore copper silicate for  $\text{CO}_2$  adsorption, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 363, 2024, 112829, ISSN 1387-1811, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112829>. Q1**

**Резюме:** Променливото съотношение на тетраедрално координирани атоми с различна валентност в зеолитния скелет определя количеството и разпределението на извънскелетните катиони, като по този начин регулира адсорбционните и каталитични свойства. Подобен контрол обаче не е възможен за стехиометрични микропорести хетерополиедрични силикати. Установени са условията на синтез, при които алкалните катиони в 12-пръстенните канали на меден силикат, намаляват или напълно изчезват, като същевременно се запазва стехиометрията на скелета, което води до адсорбция на  $\text{CO}_2$ . Освен това, въпреки липсата на катионни позиции, изпразнените канали могат да претърпят йонен обмен и да поемат значителни количества  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  йони. Тези резултати показват за пръв път пример за свободни от катиони големи пори в силикати на преходни метали и също така, илюстрират как едни и същи хетерополиедрични скелетни силикати могат да имат различен състав на порите и различни адсорбционни свойства, които са контролирани от синтеза.

**10. Titorenkova, R., Kostov-Kytin, V., Dimitrov, Ts.. Synthesis, phase composition and characterization of Co-diopside ceramic pigments. *Ceramics International*, 48, 24, Elsevier, 2022, ISSN:0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.242>, 36781-36788. SJR (Scopus):0.89, JCR-IF (Web of Science):5.532 Q1**

**Резюме:** Керамични пигменти в системата  $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{MgO} - 2\text{SiO}_2$  са синтезирани чрез високотемпературно синтероване в твърдо състояние при 1000, 1100 и 1200°C. Изходните състави са определени от стехиометричния състав на минерала диопсид, следвайки израза  $\text{CaO} \cdot x\text{CoO} \cdot (1-x)\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , където  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.5, 0.7$  и  $0.9$ . Изследвани са ролята на температурата на синтероване и първоначалната концентрация на кобалт върху фазовия състав и цвета чрез използване на прахов рентгенов дифракционен анализ, сканираща електронна микроскопия (SEM), инфрачервена (FT-IR), ултравиолетово-видима - (UV-Vis) и електронна парамагнитна резонансна (EPR) спектроскопия. В зависимост от параметрите на синтеза са получени многофазови керамики, които освен Со-диопсид могат да съдържат воластонит, Со-акерманит –  $\text{Ca}_2(\text{Co}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_7$ , Со-оливин –  $\text{CoMgSiO}_4$ , Со-монтичелит –  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Co})\text{SiO}_4$  и кристобалит. Чрез уточнения по метода на Ритвелд са определени количествените съотношения на установените минерални фази, както и степента на изоморфно заместване на магнезий от кобалт в структурата на Со-диопсид. Очертаните тенденции и зависимости показват, че концентрацията на кобалт в началните състави на синтеза и неговото изоморфно включване в кристалната структура на диопсид влияят върху структурното съвършенство на катионните полиедри. Този факт очевидно играе ключова роля при контролирането на количеството на основната фаза в получената керамика. Материалът с най-високо съдържание на диопсид и с най-ниска измерена степен на структурно изкривяване се образува само при 1200°C и при начална концентрация на кобалт в диапазона  $x = 0,2-0,3$ . Тези керамики са розови на цвят и имат най-високата стойност на червената координата в системата CIELab поради включване на  $\text{Co}^{2+}$  йони в октаедрична координация в кристалната структура на диопсид.

#### Група Г.7.

**11. Dimitrov, Ts., Titorenkova, R., Zaichuk, A., Tzvetanova, Y.. Synthesis and study of ferri-diopside ceramic pigments. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 1, 2022, ISSN:ISSN 2413-7987 (Online), <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2022-140-1-39-46>, 39-46. SJR (Scopus):0.28 Q3**

**Резюме:** В статията са представени резултати за минералния състав, структурните особености и промените в цветовете параметри на синтетични желязосъдържащи диопсидни пигменти. Източникът на  $\text{SiO}_2$  в тези пигменти е  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с размер на частиците в диапазона 2–7  $\mu\text{m}$ , който е много по-реактивен от конвенционално използвания в керамичната индустрия кварцов пясък. Серия от керамични пигменти на базата на стехиометричен диопсид в системата  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  беше синтезирана чрез високотемпературно синтероване в твърдо състояние при 1000, 1100 и 1200°C. Получените керамични пигменти са изследвани чрез прахов рентгенофазов анализ, инфрачервена спектроскопия, електронна микроскопия, електронна парамагнитна резонансна и Мьосбауерова спектроскопия. Характеристиките на цвета са измерени чрез спектрофотометричен метод. Установено е, че при условията на синтез са получени многофазни керамики, които съдържат диопсид, воластонит, кристобалит, акерманит и периклаз в различни съотношения. Синтезираните

керамични пигменти са кафяви и бежови на цвят, в зависимост от съдържанието на добавката  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , температурата на изпичане и фазовия състав. Синтезираните пигменти могат да се използват за оцветяване на керамични глазури.

**12. Titorenkova, R., Dimitrov, Tz., Tzvetanova, Y. Synthesis and characterization of Cr-doped diopside ceramics, Review of Bulgarian Geological Society, vol. 83, part 3, 2022, p. 47–50, ISSN 0007-3938, indexed in Web of Science [http://bgd.bg/REVIEW\\_BGS/REVIEW\\_BGD\\_2022\\_3/PDF/09\\_Titorenkova\\_Rev\\_BGS\\_2022-3.pdf](http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2022_3/PDF/09_Titorenkova_Rev_BGS_2022-3.pdf)**

**Резюме:** Серия от керамики в системата  $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$  беше синтезирана чрез високотемпературно синтероване в твърдо състояние при 1000, 1100 и 1200 °C. Получената керамика е изследвана чрез прахова рентгенова дифракция, сканираща електронна микроскопия, инфрачервена и електронна парамагнитна резонансна спектроскопия. Характеристиките на цвета са определени спектрофотометрично. Установено е, че в зависимост от условията на синтез се получава многофазна керамика, която съдържа диопсид, властонит, магнезиохромит, кристобалит, тридимит и периклаз в различни пропорции. Получените керамични проби са сиви, сиво-зеленикави и зелени на цвят в зависимост от съдържанието на добавен хром, температурата на пещта и фазовия състав.

**13. Dimitrov, Ts., Titorenkova, R., Petrov, O., Ibreva, Ts., Stancheva, M.. Synthesis and characterization of ceramic pigments in the system  $\text{CaO.NiO.MgO.2SiO}_2$ . AIP Conference Proceedings, 2486, 1, 2022, ISSN:1551-7616, <https://doi.org/10.1063/5.0105620>. SJR (Scopus):0.17**

**Резюме:** Серия от керамични пигменти в системата  $\text{CaO-NiO-MgO-2SiO}_2$  е синтезирана чрез високотемпературно синтероване в твърдо състояние при 1000, 1100 и 1200°C. Получените керамични проби бяха изследвани чрез прахов рентгенов дифракционен анализ, електронна микроскопия, FT-инфрачервена спектроскопия и UV-Vis спектрофотометрия. Установено е, че при условията на синтез се получава многофазна керамика, която съдържа диопсид, властонит, акерманит, кристобалит и никелови, магнезиеви оксиди в различни количества. Синтезираните образци са бледозелени на цвят, в зависимост от първоначалното количество на добавения никел в състава и от фазовия състав на получената керамика.

**14. Dimitrov, T., Titorenkova, R., Tzvetanova, Y.. Synthesis of Co-doped ceramics in the system  $\text{CaO}\cdot x\text{CoO}\cdot 1-x\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2$ . Review of the Bulgarian Geological Society, 80, 3, Bulgarian geological society, Bulgarian Academy of sciences, 2019, ISSN:0007-3938,27-2 (Web of Science) [http://bgd.bg/REVIEW\\_BGS/REVIEW\\_BGD\\_2019\\_3/PDF/04\\_Dimitrov\\_GeoSci\\_2019.pdf](http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2019_3/PDF/04_Dimitrov_GeoSci_2019.pdf)**

**Резюме:** По метода на твърдофазно спичане при 1100°C в системата  $\text{CaO}\cdot x\text{CoO}\cdot 1-x\text{ZnO}\cdot 2\text{SiO}_2$  е синтезирана многофазова керамика. Получените минерални фази са хардистонит и вилемит, както и тридимит. Керамиката е синя на цвят, което се дължи на включването на кобалт в структурата на получените фази вилемит и хардистонит. Измерените цветови координати на синята керамика са  $b^* = -26.1$ ;  $L^* = 63.4$  и  $a^* = -3.5$ .

**15. Ibrev, Ts., Dimitrov, Ts., Titorenkova, R., Markovska, I., Tacheva, E., Petrov, O.. Synthesis and characterization of willemite ceramic pigments in the system  $x\text{CoO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ . Bulgarian Chemical Communications, Vol. 50, Issue F, 2018, ISSN:ISSN: 0324-1130, 31-37. ISI IF:0.238 Q4 <http://www.bcc.bas.bg/>**

**Резюме:** Цинковият силикат  $\alpha$ -вилемит ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) е ортосиликат с ромбедрична симетрия. Допираният с кобалт вилемит е пигмент с приложение във високотемпературната керамика и производството на глазура. Пълна серия керамични пигменти, съдържащи кобалт, със състав  $x\text{CoO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ , където  $x = 0,125, 0,250, 0,375, 0,50, 0,625, 0,75, 0,875$  и  $1$ , бяха синтезирани чрез високотемпературно синтероване в твърдо състояние. Получените керамични пигменти бяха изследвани чрез прахов рентгенов дифракционен анализ, електронна микроскопия, инфрачервена спектроскопия и цветът беше определен спектрофотометрично. Установено е, че пигментът със състав  $0,375\text{CoO} \cdot 1,625\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ , синтерован при  $1000^\circ\text{C}$ , има най-яркия син цвят, както е определено след спектрофотометрични измервания на ефективността на оцветяване. Резултатите потвърдиха, че синтезираните пигменти са подходящи за приложение в санитарната керамика.

**16. Nikolov, A., Titorenkova, R., Nikolov, V., Delcheva, Z.. Characterization of a novel geopolymer based on acid-activated fayalite slag from local copper industry. Bulgarian Chemical Communications, 50, Special Issue F, 2018, 54-61. ISI IF:0.238 Q4 <http://www.bcc.bas.bg/>**

**Резюме:** Шлака от медодобивното предприятие Аурубис (Пирдоп, България) е използвана като суровина за получаване на „геополимер“. Химичният състав на шлаката е определен чрез рентгенофлуоресцентен анализ, а фазовият състав чрез прахов рентгено-дифракционен анализ. Шлаката съдържа значително количество желязо, представено в минералите фаялит (оливин) и магнетит. Шлаката е активирана с разтвор на фосфорна киселина, за да се получи геополимерна паста. Материалът се втвърдява за минути чрез бързопротичаща, екзотермична реакция. Полученият неорганичен материал е характеризирани с XRD, FTIR, DSC и Мьосбауерова спектроскопия. Проучването показва, че отпадъчната шлака от местната медна промишленост може да се използва като потенциален геополимерен прекурсор за производство на строителни материали. Този нов метод може да намали огромните количества фаялитна шлака, генерирана през последните десетилетия.

**17. Dimowa, L., Piroeva, I., Atanasova-Vladimirova, S., Petrova, N., Ganey, V., Titorenkova, R., Yankov, G., Petrov, T., Shivachev, B.. Synthesis, structural, thermal and optical properties of  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  glasses. Optical Materials, 60, Elsevier, 2016, ISSN:0925-3467, DOI:10.1016/j.optmat.2016.09.008, 577-583. SJR:0.701, IF:2.183 Q1 <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.09.008>**

**Резюме:** В това изследване е представен синтез и характеризирани на нова, многокомпонентна телуридна система стъкло  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ . Съставите включват  $\text{TeO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  като формиращи стъклената мрежа, а добавените в различни пропорции  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  действат като модификатори. Получените стъкла са изследвани с термичен анализ (DTA), рентгенова дифракция (XRD), сканираща електронна микроскопия (SEM-EDXS), масс спектрометрия с индуктивно свързана плазма и лазерна аблация (LA-ICP-MS), UV-Vis и Раманова спектроскопия за изследване на структурните, термичните и оптичните свойства. Стъклата притежават

относително ниска температура на встъкляване (около 300°C) в сравнение с други телуритни стъкла, показват диапазон на прозрачност от видимата до близката инфрачервена област (0.4 to 2.4  $\mu\text{m}$ ) и могат да удвоят честотата на светлина от 1064 nm до 532 nm (т.е. генерират втора хармоника).

**18. Bakardjieva, S., Mares, J., Koci, E., Tolasz, J., Fajgar, R., Ryukhtin, V., Klementova, M., Michna, S., Bibova, H., Holmestad, R., Titorenkova, R., Caplovicova, M.. Effect of Multiply Twinned Ag(0) Nanoparticles on Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanosheets and TiO<sub>2</sub> Nanostructured Thin Films. *Nanomaterials*, 12, 5, MDPI, 2022, ISSN:2079-4991, <https://doi.org/10.3390/nano12050750>, 750-1-750-24. SJR (Scopus):0.84; Q1 <https://doi.org/10.3390/nano12050750>**

**Резюме:** TiO<sub>2</sub> наноструктурираните материали със сребро (Ag-TiO<sub>2</sub>) са обещаващи фотокатализатори. Използвани са нестандартни методи като крио-лиофилизация и ArF лазерна аблация за получаване на TiO<sub>2</sub> нанопластове и TiO<sub>2</sub> наноструктурирани тънки филми, съдържащи сребърни наночастици. И двата метода имат общо предимство в това, че осигуряват многократно двойникувано Ag(0), с граница на двойниците по {111}. Чрез техники на високо разделяне и електронна дифракция е установено образуването на многократно сдвоени Ag(0) структури при температури 500°C и 800°C. Фотокаталитичната активност е демонстрирана чрез ефективно разграждане на 4-хлорофенол и пълно отстраняване на органичен въглерод с помощта на Ag-TiO<sub>2</sub> нанопластове, тъй като многократно сдвоеният Ag(0) служи като имобилизиран фотокаталитично активен център. Наноструктурираните тънки филми Ag-TiO<sub>2</sub>, декорирани с Ag(0), постигнаха подобро фотоелектрохимично разделяне на водата поради допълнителната индукция на плазмонния ефект. Фотокаталитичните свойства на TiO<sub>2</sub> нанослоеви и TiO<sub>2</sub> наноструктурираните тънки филми са свързани с наличието на дефект-двойникови структури, образувани от Ag(0) наночастици с тясно разпределение на размера между 10 и 20 nm. Тази работа разкрива нови възможности за изясняване на образуването на дефекти, генерирани в наноструктурираните материали Ag-TiO<sub>2</sub> и проправя път за свързване на морфологията с тяхната фотокаталитична активност.

**19. Fujiwara, K., Tamaki, T., Kishimori, C., Titorenkova, R., Nakatsuka, A., Nakayama, N..Crystal Structures of Cobalt-Exchanged Sodium GTS-type Titanosilicates and the Elution Test by Acid Solution. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 38, 3, 2013, IF 0.2; [https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmrsj/38/3/38\\_455/article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/tmrsj/38/3/38_455/article)**

**Резюме:** Фини частици от Na-GTS са получени чрез хидротермален метод за синтез. Co<sup>2+</sup> обменени образци от GTS са получени чрез следната процедура: 0.5 g еднофазова Na-GTS проба се добавя във воден разтвор на CoCl<sub>2</sub> (25 mL, 0.025~1.0M) при 40°C и престоява 24 часа. Получени са проби със състав Na<sub>4-4x</sub>Co<sub>2x</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>16</sub>, където 0.23 ≤ x ≤ 0.9. С увеличаването на концентрацията на кобалт в пробата, параметърът на ромбоедричната кристална решетка *a* нараства и ъгълът  $\alpha$  става почти 90°. Коефициентите на извличане на кобалт са около 90 % за пробите с x = 0.23 и 0.56, докато 70 % за пробите с x = 0.88. Съдържанието на вода при обмен на Co<sup>2+</sup> се повишава от 20.5 до 24.5 %, а максималната температура установена при дехидратацията се понижава от 253 до 230°C. FT-IR спектрите показват очевидна промяна в пиковете на абсорбция, дължаща се на валентни трептения на O-H връзки в диапазона от 3000~3600 cm<sup>-1</sup>, което предполага промяна в състоянието на хидратация.

20. Georgieva, I., Kossev, K., Titorenkova, R., Petrova, N., Zahariev, Ts., Nikolova, R.. **Effect of urea on arrangement of novel Mg(II) perhenate crystal structures and their optical properties: Experimental and theoretical insight. Journal of Solid State Chemistry, 312, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123263>, 123263-1-123263-11. SJR (Scopus):0.58 Q2**

**Резюме:** Три Mg(II) перренатни комплекса са синтезирани във воден разтвор и чрез монокристална рентгенова дифракция са определени кристалните структури на  $Mg(H_2O)_2(ReO_4)_2$  (1) и на двата нови йонни комплекса с урея ( $OC(NH_2)_2$ , (U)),  $[Mg(H_2O)_2(U)_4](ReO_4)_2$  (2) и  $[Mg(U)_6](ReO_4)_2$  (3). Съединенията са изследвани и характеризирани чрез DTATG-MS анализ, FT-инфрачервена и UV-Vis спектроскопия на дифузно отражение. Подробен анализ на връзките, вибрационните и оптичните спектри и плътността на състоянията е извършен чрез периодични изчисления с RAW/PBE. Изчисленияте свободни енергии показват повишаване на стабилността от 1, 2 и 3 с по-висок брой молекули U, което корелира с най-големия ковалентен принос в Mg-O<sub>u</sub> връзката, най-високата точка на топене и оптималната термична устойчивост на 3. Включването на урея разширява UV диапазона на абсорбция до 395 nm, в резултат на по-високи енергийни валентни зони и намалена енергия на забранената зона. Над този диапазон кристалите се характеризират с широк прозорец на пропускане и подобрени оптични свойства.

21. Kosev, K., Petrova, N., Georgieva, I., Titorenkova, R., Nikolova, R.. **Crystalline adducts of urea with magnesium iodide. Journal of Molecular Structure, 1224, Elsevier, 2021, ISSN:0022-2860, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129009>, SJR (Scopus):0.471, JCR-IF (Web of Science):3.196; Q2**

**Резюме:** Определени са кристалните структури на нови, синтезирани адукти на урея с магнезиев йодид:  $[Mg(OC(NH_2)_2)_2(H_2O)_4]I_2$  (тетраква бис (карбамид-О) магнезиев дийодид),  $[Mg(OC(NH_2)_2)_4(H_2O)_2]I_2$  (диакватетра(карбамид-О) магнезиев дийодид) и  $[Mg(OC(NH_2)_2)_6]I_2 \cdot 4OC(NH_2)_2$  (хекса(карбамид-О) магнезиев дийодид тетрауреат). Установено е, че изследваните съединения кристализират в една и съща пространствена група  $P2_1/c$  и структурата им е изотипна на съответните хлориди и бромиди. Комплексите са характеризирани чрез експериментални IR спектроскопски и DTA-TG анализи и чрез DFT/B3LYP изчисления на свободната енергия и вибрационните състояния на молекулярно ниво. Наблюдаваната транс-конформация в кристалните  $(MgX_6)^{2+}$  единици е подкрепена от изчислената по-голяма термодинамична стабилност на транс- в сравнение с цис- конформацията. Включването на карбамид в  $Mg^{2+}$  комплекси е предпочитано пред включването на вода, което е в съответствие с изчислените екзотермични обменни реакции. Сравнителният инфрачервен спектроскопски анализ на урея и трите изследвани  $Mg^{2+}$  комплекса разкрива, че изместването на ивицата  $\nu(C=O)$  U може да бъде индикация за образуване на Mg - O U връзка и за нейната относителна сила. Термичните анализи и изчислените енергии на реакцията на обмен предвиждат по-голяма стабилност на  $Mg^{2+}$  комплекси с увеличаване на броя на молекулите урея (съответно намаляване на броя на водата в първата координираща обвивка) поради образуването на специфична мрежа от водородни връзки.

22. Nikolova R., Mankov Sl., Petrova N., Titorenkova R.. **Fluorwavellite from Petrosnitsa river valley, Republic of Macedonia. Bulgarian Chemical Communications, 50, 2018, ISSN:0324-1130, 200-208. ISI IF:0.238; Q4 <http://www.bcc.bas.bg/>**



**Резюме:** Първа находка на флуоруавелит  $\text{Al}_{2.90}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot [\text{F}_{0.88}(\text{OH})_{0.12}]5\text{H}_2\text{O} (+0.10\text{H}^+)$  от Балканския полуостров е изследвана чрез XRD, FTIR, Раманова спектроскопия и термичен анализ. Обемът на елементарната клетка на минерала е сравнително по-малък от този на вавелит и флуорвавелит, изследвани досега. Пиковите на валентните и деформационни трептения на водните молекули и хидроксилните групи са установени в техните Раманови и инфрачервени спектри. За първи път са докладвани резултатите от термичното разлагане на флуорен аналог с вавелитова структурна топология и са определени различни типове вода.

**23. Tarassov, M., Tarassova, E., Nikolova, R., Titorenkova, R., Chapevov, K., Janakieva, J.. Libethenite from the Sarnenshko Kladenche copper-polymetallic deposit, Eastern Srednogorie, Bulgaria. Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences, 73, 12, BAS, 2020, ISSN:1310-1331, [http://www.proceedings.bas.bg/DOI/doi2020\\_c\\_10.html](http://www.proceedings.bas.bg/DOI/doi2020_c_10.html), 1703-1710. SJR (Scopus):0.218, JCR-IF (Web of Science):0.343; Q2**

**Резюме:** Изследвани са морфологията, химичният състав, кристалната структура и инфрачервените спектрални характеристики на първа находка на либетенит  $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$  в находище Сърнешко кладенче, Росенско рудно поле, Източно Средногорие. Минералът е представен от дългопризматични кристали с дължина 0,8–1,4 mm с кристалографски форми  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{210\}$  и  $\{011\}$ . Fe и Si са открити като постоянни второстепенни елементи в състава на минерала. Уточняването на кристалната структура е извършено за състава  $\text{Cu}^{2+}_{1.996}\text{Fe}^{3+}_{0.004}[(\text{P}^{5+}_{1.996}\text{Si}^{4+}_{0.004})\text{O}_4]\text{OH}$ . Намерените параметри на елементарната клетка на минерала (S.G. Pnmn) са:  $a = 8.0552(4)\text{Å}$ ,  $b = 8.3930(5)\text{Å}$ ,  $c = 5.8855(4)\text{Å}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Инфрачервеният спектър на либетенита, измерен в таблетки с KBr се състои от следните ивици на поглъщане: 3465, 1048, 957, 940, 812, 650, 634, 615, 552, 486, 447 ( $\text{cm}^{-1}$ ), които са отнесени към трептенията на атомните групи чрез сравнение с данни от литературата.

**24. Tarassova, E., Tarassov, M., Titorenkova, R.. Ancient pigments from the Early Hellenistic Documaci Tomb (4-3 BC) near the town Mangalia, Romania: mineralogical and chemical characteristics. Review of the Bulgarian Geological Society, Geosciences 2019, 80, 3, Bulgarian Geological Society, Bulgarian Academy of Sciences, 2019, ISSN:0007-3938, 256-258. (Web of Science)**  
[http://bgd.bg/REVIEW\\_BGS/REVIEW\\_BGD\\_2019\\_3/PDF/78\\_Tarassova\\_GeoSci\\_2019.pdf](http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2019_3/PDF/78_Tarassova_GeoSci_2019.pdf)

**Резюме:** Гробницата Докумаци се намира в района на Калатис, близо до днешния град Мангалия, Южна Добруджа, Румъния. Калатис е бил известен като древна колония на Хераклея Понтика, заселена на западния бряг на Черно море. Гробницата е пример за ранноелинистическо културно влияние в севернотракийската територия. Мазилките на погребалната камера и дромоса на гробницата Докумаци са проучени, за да се идентифицират материалите, използвани за хоросаните, техният произход, както и да се изяснят техниките на нанасяне. Мазилката в гробницата Докумаци се състои от три слоя. Контактните зони между слоевете не са замърсени, което показва, че слоевете са нанасяни един след друг без голям интервал от време, вероятно след втвърдяване на предходния слой. Химическият състав на варовото свързващо вещество, фазовия състав на пълнителя (пясък), добавянето на натрошен мрамор към последните слоеве за подобряване на блясъка, дават информация за използването на еднакви техники при нанасяне на мазилката върху камерата и дромоса. За приготвяне на първични хоросани са използвани местен органогенен варовик със сарматска възраст и пясък от крайбрежието.

**25. Tarassova, E., Tarassov, M., Titorenkova, R.. Ancient plasters from the Early Hellenistic Documaci Tomb (4-3 BC) near the town Mangalia, Romania: mineralogical and chemical characteristics. Review of the Bulgarian Geological Society, Geosciences 2019, 80, 3, Bulgarian Geological Society, Bulgarian Academy of Sciences, 2019, ISSN:0007-3938, 253-255. (Web of Science)**  
[http://bgd.bg/REVIEW\\_BGS/REVIEW\\_BGD\\_2019\\_3/PDF/77\\_Tarassova\\_GeoSci\\_2019.pdf](http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2019_3/PDF/77_Tarassova_GeoSci_2019.pdf)

**Резюме:** Гробницата Докумаци в местността Калатис – древна колония на Хераклея Понтика, близо до днешния град Мангалия, Южна Добруджа, Румъния, е пример за ранноелинистическо културно влияние в севернотракийската територия на западния бряг на Черно море. Погребалната камера на гробницата е измазана и оцветена. Цветната украса на стенописите в гробницата е аранжирана в релефни пояси с врязани вертикални линии, разделящи червени и тъмносини цветни участъци. Декорацията в бяло и жълто е нанесена с шаблон. Украсата е изпълнена в стил, характерен за ранноелинистическата стенопис. Стенописите на погребалната камера са изследвани с цел идентифициране на използваните пигменти, установяване на техния произход и изясняване на техниките за нанасяне. Цветовата палитра на стенописите включва тъмносини, червени, жълти и бели цветове. Използвани са природни пигменти като червена охра (хематит + глина) за червен цвят и жълта охра (гьотит + глина) за жълт цвят. За постигане на тъмносин цвят са използвани въглини и вар за белия цвят. Всички материали са с местен произход, като са използвани сарматски варовик и червени глинести пластове в същия варовик, които съдържат глина, хематит и гьотит.

**26. Georgieva, M, Krumov, S., Ivanova, T., Dimitrova, D., Titorenkova, R.. Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Seven Bulgarian Cultivars Sweet Cherry (Prunus avium L.). BJAS, 29, 3, 2023, ISSN:ISSN 1310-0351 (Print), 446-451. SJR (Scopus):0.25 Q3** [https://journal.agrojournal.org/page/en/details.php?article\\_id=4277](https://journal.agrojournal.org/page/en/details.php?article_id=4277)

**Резюме:** В статията са оценени фенолните съединения и антиоксидантната активност на екстракти от череши от седем български сорта (Кюстендилска хрущялка, Черна Конявска, Българско бигарро, Мизия, Стефания, Дима и Васиника). Представените резултати са част от изследвания, насочени към характеризиране на качествата на българските черешови сортове и съпоставката им със световно разпространените индустриални сортове. Общите полифеноли в плодовете на черешите, изследвани в това проучване, варират от 1,08 до 4,11 mg GAE/g. Общите флавоноиди варират от 0,69 до 1,54 mg QE/g. Количествата на общите мономерни антоцианини са между 0,1 и 2,91 mg CR/g, като са най-високи за плодовете на сорт Васиника. Екстрактът от Васиника притежава най-силна антиоксидантна активност и в двата теста (FRAP и DPPH). За първи път е извършен анализ на антиоксидантната активност, съдържанието на полифеноли и антоциани в тези български сортове череши.

**27. Georgieva, M, Titorenkova, R., Kozhukharov, S.. A simplified spectrophotometric procedure for the detection of mercury ions. REVIEW OF THE BULGARIAN GEOLOGICAL SOCIETY, 84, 3, 2023, 241-244. ISSN: 0007-3938, [http://bgd.bg/REVIEW\\_BGS/REVIEW\\_BGD\\_2023\\_3/PDF/55\\_Georgieva-M\\_Rev\\_BGS\\_2023-3.pdf](http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2023_3/PDF/55_Georgieva-M_Rev_BGS_2023-3.pdf), JCR-IF (Web of Science):0.2 Q4**

**Резюме:** Работата представя резултатите от опитите за опростяване на описана в литературата процедура за спектрофотометрично определяне на живачни йони в разтвори, в която са използвани съединения като изоамилов алкохол и 1,4-диоксан.

Такива съединения са токсични и представляват потенциална опасност за работещите в аналитичните арбитражни и отраслови лаборатории. Извършена е модификация, за да се избегне използването на летливи органични съединения (VOC), като изоамилов алкохол и детергенти, като натриев додецилсулфат. Настоящото изследване има за цел да провери опростената процедура, при която не се използват летливи органични съединения и детергенти.

## **Група Г. 8.**

**28. Titorenkova, R.. FTIR micro-spectroscopy applied for studying biological mineralization. 59-th Annual Scientific Conference of University of Ruse „Angel Kanchev“, 2020, 174-179.**

**Резюме:** Инфрачервената микроспектроскопия е мощен инструмент, чувствителен към химическата и структурна нехомогенност, фазовите примеси, изоморфното заместване, степента на структурно неподреденост, размерът и ориентацията на кристалитите. Този метод и различните техники за неговото приложение са много подходящи за изследване на биологични, минерализирани твърди тъкани, които имат сложна структура и специфични кристалохимични свойства. Най-силно минерализираните тъкани при гръбначните са зъбите, които са съставени главно от нестехиометричен хидроксилапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$ . В статията са представени спектралните разлики между здравата минерализирана тъкан на зъбния емайл и дентина, които са важно начално условие за изследване на промените, настъпили в резултат на патология, стоматологично лечение или външни фактори. Също така се разглеждат разликите в използването на микроспектроскопия в режим на отражение и ATR микроспектроскопия. Представени са примери за патологични минерализации като бъбречни камъни. Тази статия обобщава предимствата на метода и се фокусира върху информацията, която може да бъде извлечена не само за нехомогенностите във фазовия състав, но и за структурните характеристики на най-често срещаните минерализации с биологичен произход.

**29. Kuvandjiev, N., Dimitrov, Ts., Titorenkova, R.. Synthesis and characterization of V - doped diopside ceramic pigments. Reports Awarded with "Best Paper" Crystal Prize - 60th annual scientific conference of University of Ruse and Union of Scientists „New industries, digital economy, society - projections of the future – II”, University of Ruse, 2021, ISBN:978-954-712-864-4, 256-260.**

**Резюме:** Получени са керамики чрез високотемпературно синтероване в твърдо състояние при температури 1000, 1100 и 1200°C в системата  $\text{CaO}-x\text{V}_2\text{O}_5-(1-x)\text{MgO}-2\text{SiO}_2$ , където  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, \text{ и } 0.6$ . Серията от образци е изследвана чрез прахов рентгенов дифракционен анализ, електронна сканираща микроскопия, инфрачервена и UV-Vis спектроскопия. Установено е, че при условията на синтез се получава многофазна керамика, която съдържа в различни съотношения диопсид, кристобалит, тридимит и следи от воластонит. Цветът на керамиката се променя и става синьо-зеленикав, когато към системата се добави ванадий. Високата концентрация на ванадий води до образуването на различни полиморфни фази на  $\text{SiO}_2$  и подтиска образуването на диопсид. Изследван е ефектът на концентрацията на ванадий и температурата на синтероване върху фазовия състав и цвета.

**30. Dimitrov, Ts., Titorenkova, R.. Study of diopside ceramic pigments with rare earth elements. Proceedings University of Ruse “Angel Kanchev”, 60, 10.1, 2021, ISSN:ISSN 1311-3321 (print), 40-44.**

**Резюме:** За получаване на керамика в системата  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-MgO-2SiO}_2$  изходните състави се определят от състава на минерала диопсид по израза  $\text{CaO}\cdot x\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot(1-x)\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , където  $x = 0.1$  и  $0.2$ . Керамиката е синтезирана чрез високотемпературно синтероване в твърдо състояние при  $900, 1000, 1100$  и  $1200^\circ\text{C}$ . Фазовият състав е изследван чрез прахов рентгенов дифракционен анализ и инфрачервена спектроскопия. Идентифицираните минерални фази са неодимов силикат с апатитна структура  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (оксиапатит), диопсид, мервинит, воластонит, акерманит, периклаз и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Съдържанието на фазите в пробите е определено полуколичествено. Установено е, че количеството на оксиапатитната фаза намалява с нарастване на температурата на синтероване, а диопсид се образува само при  $1100$  и  $1200^\circ\text{C}$ , заедно с акерманит. Добавянето на неодим в системата не благоприятства образуването на диопсид.

**31. Jankov, G., Titorenkova, R., Dimitrov, Ts.. Study of Ceramic Pigments with Praseodymium and Erbium Rare Earth Elements. Proceedings University of Ruse “Angel Kanchev”, 61, 10.3, 2022, ISSN:1311-3321, 11-15.**

**Резюме:** Получена е керамика чрез високотемпературно синтероване в твърдо състояние при температура от  $1000, 1100$  и  $1200^\circ\text{C}$  в системата  $\text{CaO-xPr}_2\text{O}_3\text{-(1-x)MgO-2SiO}_2$  and  $\text{CaO-xEr}_2\text{O}_3\text{-(1-x)MgO-2SiO}_2$ , където  $x = 0,1, 0,2, 0,3$ . Сериите от керамични образци са характеризирани чрез прахов рентгенов дифракционен анализ, електронна сканираща микроскопия, инфрачервена и UV-Vis спектроскопия. Установено е, че получената многофазна керамика е изградена от диопсид, кристобалит, тридимит и следи от воластонит. Характеристиките на цвета са измерени спектрофотометрично с Tintometr RT 100 Lovibond. Размерът на частиците на пигментите е определен чрез електронна микроскопия. Най-ярките пигменти са използвани в експерименти за получаване на глазура за фаянс.

**32. Dimitrov, Ts., Titorenkova, R., O. Petrov, Diopside ceramic pigments obtained by a sol-gel method with the participation of different chromophore elements, Proceedings University of Ruse “Angel Kanchev”, 2022, vol. 61, book 10.1., ISSN 2603-4123, 74-80.**

**Резюме:** За синтез на диопсидни ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) керамични пигменти, легирани с кобалтови, железни, никелови и манганови йони е използван зол-гел метод. За синтеза са използвани чисти суровини като TEOS -  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  и нитрати на  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Целта на това изследване е да се получат диопсидни керамични пигменти чрез изоморфно включване на хромофорните примеси. Сериите от керамични образци в системата  $\text{CaO - MgO - MeO - 2SiO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ) са синтезирани чрез зол-гел метод и последващо синтероване при  $800, 900, 1000, 1100$  и  $1200^\circ\text{C}$ . Получената керамика е изследвана чрез прахова рентгенова дифракция, инфрачервена, UV-Vis спектроскопия и електронна микроскопия. Керамиката, получена по зол-гел метод, съдържа предимно диопсид, който кристализира дори при  $800^\circ\text{C}$ . Малките количества допълнителни фази зависят от вида на металния йон и температурата на синтероване. Определени са фазовият състав и цветовите координати на получената керамика. Най-добрите пигменти са добавени към бяла керамична глазура и са тествани като пигмент за санитарен фаянс.

**33. Georgiev, G., Dimitrov, Ts., Titorenkova, R. Synthesis and study of diopside ceramic pigments with iron chromophore obtained by different methods, Proceedings University of Ruse “Angel Kanchev”, 2023, vol. 62, book 10.3, ISSN 2603-4123 (on-line), 19-23.**

**Резюме:** Използвани са различни методи за синтез на керамика със състав на диопсид ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), легирана с железни йони. Получени са серия от керамики в системата  $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$  чрез метод на твърдофазно синтероване и чрез зол-гел метод и последващо синтероване при температури: 800, 900, 1000, 1100 и 1200°C. Получените керамични образци са анализирани с прахова рентгенова дифракция, инфрачервена, UV-Vis спектроскопия и електронна микроскопия. Керамиките, получени по зол-гел метода, съдържат предимно диопсид, който кристализира дори при 800°C. Допълнителните фази зависят от първоначалната концентрация на хромофорния елемент, температурата и метода на синтез. Определени и сравнени са фазовият състав и цветовете координати на керамиката, получена по твърдофазов и по зол-гел методи.

**34. Titorenkova, R. Micro-IR and Raman spectroscopy applied for studying ancient earth pigments, University of Ruse “Angel Kanchev”, 2023, vol. 62, ISSN 2603-4123, 109-113.**

**Резюме:** Микро-инфрачервената и Раманова спектроскопия са неразрушителни, локални методи, предоставящи ценна информация за вида на материала (органичен или неорганичен), атомните групи, фазовите примеси, изоморфното заместване, пространствената нехомогенност, т.е. носи информация както за химичния състав, така и за структурните характеристики. Рамановата спектроскопия се основава на нееластичното Раманово разсейване на монохроматична светлина във видимия, близкия инфрачервен или ултравиолетов диапазон. Инфрачервената спектроскопия изследва директното поглъщане на светлина при честоти, съответстващи на вибрационната енергия на атомната група. Поради различните правила на подбор на Раманово разсейване и инфрачервено поглъщане, двата метода се допълват. Използването на двата метода за изследване на древни пигменти дава добри резултати при идентифицирането на оцветяващи вещества, при изследване на смеси, както и в продукти на тяхното изменение. Представени са различни примери за Раманови и инфрачервени спектри на черни, червени, лилави, жълти пигменти от археологически проби. Обобщени са предимствата и недостатъците на двата метода за идентифициране на различни древни пигменти с природен произход.

#### **Група Г.9. Глава от книга**

**35. Rabadjieva, D, S. Tepavitcharova, R. Gergulova, K. Sezanova, R. Titorenkova, O. Petrov and E. Dyulgerova. Chapter title: BIOMIMETIC MODIFICATIONS OF CALCIUM ORTHOPHOSPHATE. ON BIOMIMETICS. Book, 2011, pp. 18-28. ISBN 978-953-307-271-5. <https://www.intechopen.com/chapters/18163>**

**Резюме:** Калциевите ортофосфати са обект на интензивни изследвания поради тяхното биологично значение. Йоннозаместените нестехиометрични, наноразмерни, слабо кристални калциеви ортофосфати, предимно с апатитна структура, изграждат неорганичния компонент на твърдите тъкани в организмите. Основните йонни заместители са  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$  (Dorozhkin, 2009; Daculsi et al., 1997) които се различават по разнообразие и количество, в зависимост от вида на твърдата тъкан, възрастта, както и от индивидуални особености. Така нареченият „биологичен апатит“ се образува в живите организми в резултат на процеси на биоминерализация, чийто механизъм все още не е напълно изяснен. Тези процеси

включват утаяване, разтваряне и растеж на нискокристални калциеви ортофосфати, протичащи в органичната матрица, например колаген в случая на кости или амелогенин в случай на емайл, в присъствието на тъканни течности. Един от начините за изясняване на елементарните процеси, протичащи по време на минерализацията на твърдите костни тъкани, е биомиметичният подход, предназначен да изследва тези процеси. Познаването на елементарните процеси е от решаващо значение за разработването на нови, биоактивни калциево-фосфатни материали (близки до естествените), които могат да се прилагат за костно възстановяване, реконструкция и ремоделиране. Целта на тази глава е да хвърли светлина върху биомиметичното утаяване и модификация на калциеви ортофосфати, рентгено-аморфен калциев фосфат (АСР) и дикалциев фосфат дихидрат (DCPD) въз основа на кинетични, спектрални и термодинамични изследвания и литературни данни.

В резюме са представени оригинални изследвания на авторите, както и литературни данни за биомиметичния синтез на рентгено-аморфен калциев фосфат и дикалциев фосфат дихидрат, техните биомиметични модификации и фазови трансформации в слабокристален апатит в три вида симулирани телесни течности - конвенционални (SBF<sub>c</sub>), ревизиран (SBF<sub>r</sub>) и модифициран с глицин (SBF<sub>g</sub>). Сравняват се съставите на различните видове изкуствени течности (SBF), известни в литературата, по отношение на сходството им с кръвната плазма; подчертават се техните предимства и недостатъци. Обсъждат се изследванията и оригиналните резултати върху химическия и фазовия състав, кинетиката и термодинамичните симулации. Приложен е нов подход, базиран на термодинамично моделиране (с използване на компютърна програма PHREEQC v.2.14.3, базирана на модел на йонна асоциация), за симулация и обяснение на биомиметичното утаяване на метастабилен, рентгено-аморфен калциев фосфат и дикалциев фосфат дихидрат и на биомиметичните фазови трансформации по време на процесите на зреене. Подчертана е решаващата роля на SBF като електролитна система.

**36. Tarassova, E., Tarassov, M., Titorenkova, R.. Mineralogical study of plasters and pigments. A Monumental Hellenistic Funerary Ensemble at Callatis on the Western Black Sea The Documaci Tumulus: Volume I, I, Archaeopress Publishing Ltd, Summertown Pavilion, 18-24. Middle Way, Summertown, Oxford OX2 7LG, England, 2021, ISBN:978-1-78969-436-9, 13, 246-258.**

<https://www.archaeopress.com/Archaeopress/Products/9781789694369>

**Резюме:** Изследвани са мазилките и стенописите на погребалната камера и дромоса на гробница Докумаци, за да се идентифицират използваните материали за хоросаните и пигментите, да се уточни техния произход, както и използваните техники. Гробницата Докумаци има три пласта мазилка. За приготвянето на първичните хоросани са използвани местни суровини от сарматски органогенен варовик и крайбрежен плажен пясък. Използвани са природни пигменти, т.е. червена охра (хематит + глина) за червена боя и жълта охра (гьотит + глина) за жълта боя. Въглен с дървесен произход е за тъмносиньо оцветяване и вар за бяла боя са използвани в украсата на стенописите на гробницата. Всички тези пигменти имат местен произход – от сарматски варовик (вар) или от червени глинести пластове от същия варовик (глина, хематит, гьотит). За стенописа е приложена техниката секо. Построена на брега на Черно море, в тракийска територия, гробницата Докумаци има характеристики както на ранния елинизъм в архитектурния си стил, така също и техники за мазилка, цветно боядисване, огледални методи, каквито са използвани в тракийските гробници от съседните територии. Гробницата Докумаци отразява местните занаятчийски традиции и влиянията на културните взаимодействия през историческия период.