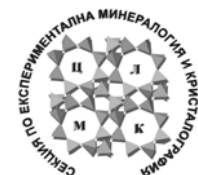




Моделиране и модифициране на минерални системи – основа за създаването на нови материали

О. Петров

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София; e-mail: opetrov@dir.bg



Интензивното изучаване на минерали, минерални суровини и нови материали, притежаващи ценни свойства, е приоритетна задача на много научни лаборатории в днешно време. Синтезът на кристални вещества с предварително прогнозирана структура е от особен интерес за теоретичните изследвания и процесите на структурно моделиране. В този смисъл *моделирането и модифицирането на минерални системи* е необходима основа при изучаването на перспективни материали.

В такава насока през 1995 г. в ЦЛМК започна работата по научен проект на тема „*Моделиране и модифициране на минерални системи*” с ръководител О. Петров. За десетгодишния период научният колектив към проекта (В. Костов, Ю. Кълвачев, С. Фердов, Н. Петрова, М. Тарасов, В. Димов, А. Илиева, Б. Василева и др.) участва в разработването на повече от 15 научни задачи.

В понятието *моделиране* се включва разбирането, че всички процеси, свързани със синтез, кристализационни схеми, израстване на кристали и формиране на кристални фази са всъщност моделиране на определена кристализационна среда. От друга страна то се извършва и с множество съвременни софтуерни програми за обработка на цифрови експериментални данни. При тях се прилагат моделни спектри, профилен анализ на пикове, моделиране на структури и т.н. Оптималната комбинация от двата типа моделиране води до успешно решаване на поставените задачи и до получаване на сериозни научни резултати.

В понятието *модифициране* на минерални системи се влага смисълът, че важни минерални суровини (бентонити, природни зеолити, вермикулит, каолинит) след определено третиране (химично, трибохимично, термично, йонен обмен) добиват нови и полезни за практиката свойства. Същото се отнася и за синтетични продукти, получени в лабораторни условия (синтетични

зеолити, микропорести титано- и цирконосиликати, хидроталкити, биоматериали и т. н.).

Получените важни научни резултати от 10-годишната работа по проекта своевременно бяха публикувани в над 45 статии и включени в доклади на повече от 35 симпозиума и конференции. По тази тематика са защитени 2 докторски дисертации и 4 дипломни работи. Осъществени са три специализации: в Ямагучи, Япония, финансирана от JSPS (Н. Петрова), Хумболтова стипендия в Лайпциг, Германия (Ю. Кълвачев), и стипендия „Мария Кюри” за докторанти във Виена, Австрия (С. Фердов). Отделни задачи са изпълнявани в рамките на проект на НАТО (в сътрудничество с Университета в Гент, Белгия) и проект към Национален Фонд „Научни изследвания”.

Минерали и аналози с микропорести структури

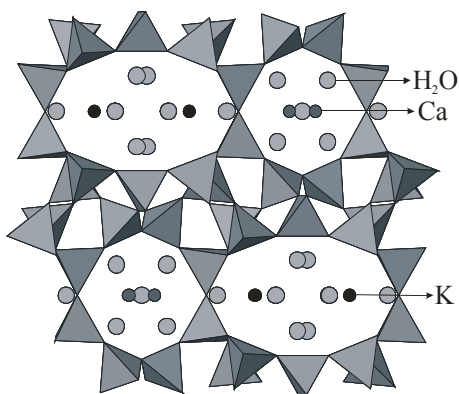
Природни зеолити

Йонообменните свойства и термичната стабилност на природните зеолити са от особена важност при изучаването на кристалохимичните свойства и приложната значимост на такъв тип суровини. Основен обект на изследване е клиноптилолитът от вулканогенно-сидиментните находища в Източни Родопи, България.

Кристалохимичните особености на природни и йонообменени клиноптилолити са изучени в детайли (Petrov, 1995). На базата на данни за структурата на клиноптилолита (фиг. 1) и на коректна интерпретация на интензитетните промени в дифрактограмите на йонообменени форми е предложен методичен подход за оценка на Si/Al и степента на обмен, които са важни кристалохимични и технологични параметри.

Установено е, че термичната стабилност на клиноптилолита се повишава когато калиеви и бариеви обменни катиони заемат специфични структурни позиции.

Термичната стабилност на клиноптилолитови проби от находище Бели пласт (Източни Родопи) е изследвана чрез високотемпературни тестове и профи-



Фиг. 1. Структура на клиноптилолита

лен анализ на рентгеновите отражения (Petrov, Valentinov, 1997). Показано е специфичното поведение на клиноптилолитовата структура при нагряване и за първи път е установено наличието на високосилициев хейландит и на клиноптилолит-В при 750° С.

Чрез набор от методи (СЕМ, ДТА/ТГ, прахова рентгенография) е описан и доказан Sr-хабазит (кариера Кайряка, Бургаско), като първа находка у нас (Kamenov *et al.*, 1999).

Важен аспект при изследването на природните зеолити е прилагането на методите на калориметрията. Калориметрично е определена стандартната енталпия на образуване на клиноптилолит, хейландит и хабазит по метода на разтваряне в стопилка (Петрова, 1996; Petrova, 1997). Това е първото експериментално определение за клиноптилолит и хабазит. На тези зеолити са пресметнати също така свободните енергии на образуване, които могат да бъдат използвани за определяне на полетата им на стабилност.

За първи път калориметрично са определени топлините на зеолитизация на вулканско стъкло (Petrova, Kirov, 1995; Петрова, 1996). Всички процеси по време на зеолитизацията са екзотермични, като сумарният топлинен добив ($200-300 \text{ Jg}^{-1}$) е съизмерим с топлината на изстиваща интрузия. Резултатите позволяват да се оцени по нов начин ролята на геоложките процеси при зеолитизацията на туфи, както и приносът ѝ при възникването и поддържането на хидротермални системи.

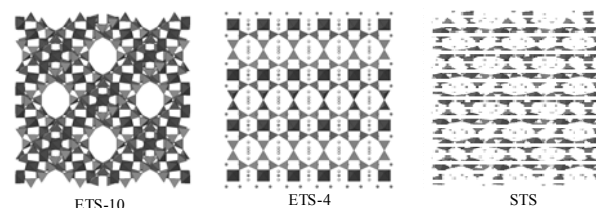
Определени са топлините на йонен обмен на клиноптилолит и морденит, като за първи път са извършени калориметрични изследвания при хидротермални условия (Петрова, 1996; Petrova *et al.*, 1995; 1997). Установено е, че екзотермичността на йонообменните реакции съответства на йонообменната селективност и е надежден критерий за нейното определяне, а топлинният ефект на йонообменните реакции при високосилициеви зеолити зависи главно от разликата в топлините на хидратация на катионите в разтвора и в зеолита, а в по-малка степен - от позициите им в структурата.

Определени са топлините на омекряне и сорбция на водни пари на клиноптилолит и негови обменни форми (Petrova, Kirov, 1995; Петрова, 1996; Petrova *et al.*, 2001).

Установени са най-подходящите форми за използването им като обменници в топлино-помпни системи: Mg-Ca форми при температури на активация над 300°С, Na-и природна форма – при температури на активация 180-300°С. Теоретичните пресмятания за функционирането на зеолитна помпена система са базирани на нискоентропийни стойности ($3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) за зеолитна вода. Измерените калориметрично енталпийни стойности демонстрират приложимостта на зеолитите като топлинни сорбенти при използването на слънчева и отпадна топлина (Mizota *et al.*, 2001).

Титаносиликатни и цирконосиликатни синтетични аналози на минерали с микропорести структури

Повишеният интерес към микропорестите и слоистите титано- и цирконосиликати е сравнително отскоро. Той е предизвикан от структурните аналогии със зеолитоподобни (фиг. 2) и слоисти съединения, които показват ценни за практиката свойства. Допълнително присъствието на титан и цирконий подсилва очакването за проява на полезни свойства в области като катализ, йонен обмен, адсорбция и т.н. Степента на изученост на тези съединения е различна - някои вече имат приложение в практиката, а други все още не са достатъчно добре охарактеризирани.



Фиг. 2. Структурни мотиви на ETS-10, ETS-4 (зорит) и STS (умбит)

В областта на синтеза, характеристиката и кристалохимията на микропорестите титаносиликати са направени изследвания чрез прилагането на нискотемпературен хидротермален синтез в системите $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и са получени следните резултати:

- Изследвана е кристализацията на порести калиево-натриеви титаносиликати чрез нискотемпературни хидротермални синтези в системата $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ с цел да се изучи влиянието на различни физикохимични параметри върху вида на получените фази, размера, ориентацията, морфологията и симетрията на крайните продукти (Kostov-Kyutin, Ferdov, 2002; Фердов, 2004);

- Синтезирани са натриеви, калиеви и натриево-калиеви титаносиликатни фази с или без природни аналози. От тях 5 (ETS-4, ETS-10, STS, GTS-1, синтетичен ситинакит) са с микропорести структури (Kostov-Kyutin, Ferdov, 2002; Фердов, 2004; Ferdov *et al.*, 2004), 2 фази (AM-4 и JDF-L1) са със слоисти (Ferdov *et al.*, 2002;

Kostov-Kytin *et al.*, 2004) и 3 фази (паранатисит, натисит, нарсарсукиит) - с плътни структури (Kostov-Kytin *et al.*, 2002);

- Извършено е прецизно индексирание и уточняване на параметрите на елементарната клетка на 5 фази - паранатисит и натисит (Ferdov *et al.*, 2002), JDF-L1 (Ferdov *et al.*, 2002), GTS-1 (Ferdov *et al.*, 2004) и синтетичен нарсарсукиит (Kostov-Kytin *et al.*, 2004), които са с по-добри от досега публикуваните показатели на достоверност, което ги прави еталонни за съществуващите бази данни за подобни съединения. Изучени са полетата на кристализация и термичната стабилност на фазите (Фердов, 2004);

- Кинетичните изследвания в системата доказаха фазови преходи, водещи до по-устойчиви продукти, както следва: микропорести фази с ниско съдържание на Ti и по-големи пори; такива с високо съдържание на Ti и по-малки пори; слоисти фази и фази с плътни структури;

- Проведени са нискотемпературни (200°C) хидротермални синтези в системата $\text{Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ без участието на органични съединения като реагенти или порообразуватели (темплети). Синтезиран са следните съединения: циркон - ZrSiO_4 ; гайдонаит - $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; синтетична фаза - $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot \text{H}_2\text{O}$; слоист натриев силикат - аналог на минерала кенияит - $\text{NaSi}_{11}\text{O}_{20,5}(\text{OH})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Kostov-Kytin, Kalvachev, 2005); две вече известни натриеви цирконосиликатни фази; две слабо изучени натриеви цирконосиликатни фази (микропореста и слоиста без решени кристални структури); и една нова и без структурен аналог натриева цирконосиликатна фаза с предполагаема плътна структура. Установени са полетата на кристализация и термична стабилност на синтезираните съединения.

- Въз основа на експерименти, насочени към синтез на нови цирконосиликати, беше получен нов микропорест Na-Ва цирконосиликат (MCV-2, Mineralogy and Crystallography Vienna 2), за който няма познат минерален или структурен аналог. Това е първият известен досега Na-Ва цирконосиликат. Структурата на фазата е решена посредством монокристален рентгеноструктурен анализ (Ferdov *et al.*, 2004). Тя е орторомбична, изградена от изолирани ZrO_6 -октаедри, свързани с групи от SiO_4 тетраедри, формиращи канална система в посока [100].

В областта на катализаторните системи, нанесени върху микропорести материали, са получени следните резултати:

- Изследвана е активността на CuKMo-катализатори (нанесени върху зеолити чрез импрегниране) по отношение на пречистването на отпадни газове от окиси на азота (Kalvachev, Verpoort, 2000). За пръв път е приложен методът на пулверизация;

- При нанасяне чрез съгъвяване на злато върху титаносиликати са получени катализатори, при които

златните частици са финнодиспергирани върху носителя и са със среден диаметър 2 nm. Тези катализатори са активни за едностадийно окисление на алифатни въглеродороди в газова фаза с използване на кислород. Селективно се окисляват пропилен до пропиленов окис, пропан до ацетон и изобутен до *t*-бутанол. Счита се, че активността на тези катализатори се дължи на синергичния ефект между златото и титана (Kalvachev, 2003).

- С помощта на инфрачервена спектроскопия е изучена адсорбцията на азотен оксид върху наноразмерни златни катализатори. Наблюдавани са различни монокитрозилни и динитрозилни адсорбирани частици, както и нитро и нитро-нитрито комплекси. Проследено е влиянието на времето и температурата върху стабилността на тези частици, което допринася за изясняване на механизма на адсорбция на азотен оксид (Kalvachev *et al.*, 2004).

Минерали и аналози със слоисти структури

Минерали

Глинестите минерали от монтморилонитовата група (филосиликати от структурен тип 2:1) са основни структурни матрици при модифицирането на слоисти структури чрез интеркалиране с подходящи подпори от атомни конфигурации (pillaring process). Така модифицираните слоисти минерали придобиват интересни свойства (йонен обмен, сорбция на атоми и молекули, катализаторни системи), свързани с увеличаване на междуслоевото разстояние и промяна в заряда на структурните пакети.

Изучени са структурните промени, дължащи се на интеркалирането на монтморилонит от находище Димитровград и са оценени факторите, влияещи върху формирането на термично стабилен междуслоевоподпрян монтморилонит (Ilieva, 1997; Dimov *et al.*, 2000). При интеркалирането (подпирането в междуслоя) са използвани два типа полимерни оксид-хидроксилни катиони – Al-съдържащи (Al_{13}) и Sr-съдържащи. С използването на морфоложки, кристалохимични и структурни подходи е установено, че най-подходящ за получаването на стабилни подпярни слоисти структури е монтморилонитът от белите бентонити край Димитровград. Този материал е с най-висока степен на кристалност, с най-ниско съдържание на Fe и междуслоевия катионен комплекс е доминиран от Ca.

Степента на структурна подреденост на подготвените подпярни форми на монтморилонит е изследвана с ТЕМ, като са използвани структурни модели на скелета и геометрията на подпорите от Al_{13} . На базата на моделираната структура са симулирани дифракционни картини, които са сравнявани с експерименталните ТЕМ-дифракции. Уточненият структурен модел добре описва структурата на така подпярния монтморилонит с различни разпределения и ориентация на подпората Al_{13} между слоевете.

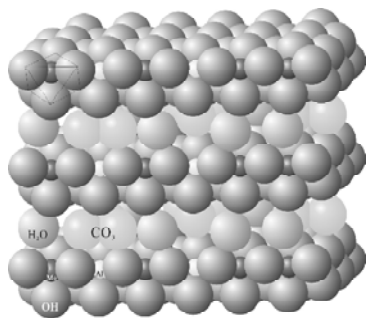
Създаден е също така модел на подпрян с хром-

оксидни подпори монтморилонит и е симулиран образ на електронна дифракция. И в този случай се установява добро съответствие между модела и експерименталните данни.

Синтетични аналози със слоисти структури

Изучени са кристалохимичните, термичните и сорбционните особености на хидроталкита и хидроталкит-подобните съединения.

Хидроталкитът (ХТ), $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot (1-3x/2)H_2O$ ($0.20 < x < 0.33$) е минерал от групата на слоистите двойни хидроксили, известни още като анионообменни глини. Структурата му е изградена от редуване на положително заредени (Mg, Al)-ОН бруситоподобни слоеве и между-слоеве, съдържащи компенсиращи заряда CO_3^{2-} -обменни аниони и водни молекули (фиг. 3). Съществува голямо разнообразие от синтетични аналози, дължащо се както на дву- и тривалентния катионен изоморфизъм в слоя, така и на анионния обмен в междуслоя. Тази структура обуславя използването на ХТ-подобни състави и продуктите на тяхната термична декомпозиция като катализатори и носители на катализатори, анионни обменници и сорбенти.



Фиг. 3. Модел на структурата на хидроталкит.

Изучена е термичната декомпозиция на ХТ (природни и синтетични образци с различни Mg/Al и Mg/Ni отношения) (Stanimirova et al., 1999; 2004; Stanimirova, Petrova, 1999a; 1999b). Използвани са различни методи: ДТА-ТГ и ЕГА, калориметрични, ХРПД, ИР и SEM. Декомпозицията включва дехидратация, дехидроксилизация и декарбонатизация и води до образуването на редица метафази: дехидратирана (ХТ-Д), частично дехидроксилизирана (ХТ-В), с променени решетъчни параметри, симетрия и позиция на карбонатната група и смесен оксид (СО) с периклазоподобна кристална структура (NaCl-тип).

От особен интерес за топлино-помпените системи е метафазата ХТ-В. Топлини на сорбция на водни пари на нискотемпературни метафази с различно Mg/Al отношение са измерени калориметрично (Petrova et al., 2002; 2003). При еднаква температура на дехидратация, топлините на хидратация на ХТ-В са 2-3 пъти по-високи от тези на ХТ-Д. При ниска температура на активация (70°C) сорбционната способност на Mg-ХТ-В е по-висока в сравнение с другите форми, което го

прави атрактивен нов топлинен адсорбент. В температурния интервал на ХТ-декомпозиция (350-850 °С) съществуват два (Mg, Al)-оксида: СО-Р (периклазоподобен, беден на Al) и СО-С (шпинелоподобен, богат на Al в сравнение с изходния образец) (Stanimirova et al., 2004). Връзката между двете фази определя стабилността на синтероване на периклазоподобните частици. Важна характеристика на СО е малкото рентгеново разсейване, с което се обяснява порьозността на продукта. По-горе изброените свойства и наноразмерността определят приложимостта на смесените оксиди като базични катализатори.

Екологични приложения на минерали с микропорести и слоисти структури

Сорбционен ефект на природни zeолити, монтморилонит и вермикулит спрямо йонизамърсители във водни разтвори

Важен екологичен и приложен аспект имат резултатите, получени при моделирането на филтърни системи за пречистване на замърсена вода, при които са използвани природни сорбенти – клиноптилолит и негови йонообменни форми, монтморилонит и вермикулит (Yossifova et al., 1996; Vassileva et al., 2001).

Извършено е сравнително изследване на сорбционната активност на филтърни материали на основата на български и египетски бентонити в комбинация с клиноптилолит от находище „Бели пласт”, Източни Родопи. Използван е модел на воден разтвор, отговарящ на отпадъчни води с високо съдържание на йонизамърсители (Ca, K, Zn, Cu, Cd). Експериментът е проведен в лабораторна колона с периодичен анализ на пропуснатата вода. Получените резултати показват, че използваните природни сорбенти са ефективни при пречистване на замърсени води.

Извършено е сравнително изследване на сорбционната активност на монтморилонит, вермикулит и техни смеси по отношение на йонизамърсители във водни разтвори. Установено е, че използваните комбинации от природни сорбенти имат значителен сорбционен ефект към йоните на NH_4 , K, Ca, Cu, Zn, F и Cl. Най-добър резултат дава комбинираният филтър клиноптилолит: вермикулит = 1:1.

Структурно състояние на фазите на $SiO_2 \cdot nH_2O$

С помощта на прахова рентгенография (XRD), SEM, ДТА/ТГ и раманова спектроскопия са изследвани опали от Източни Родопи с различен генезис. Доказано е, че обектите са микрокристални представители от групата на опал-кристобалит/тридимита (ОСТ). Резултатите показват, че опалите от опал-силицитите са предимно от тридимитов тип. Рамановите им спектри показват преобладаване на тридимитови домени (Ilieva, Mihailova, 2002), а чрез микро-раманова спектроскопия е установено, че структурата на т.н. леписфери отговаря на моноклинен тридимит.

Получените данни за първи път определят опалът в някои от пробите като опал-тридимит (опал-Т).

Характеризиране на калциево-фосфатни фази, получени в процеса на синтероване на бифазни Са-Р биокерамики

Поликристалната калциево-фосфатна (Са-Р) система (представена основно от хидроксилapatит) е модерен обект за изследване като биокерамичен материал, използван в клиничната практика като костен заместител при реконструкцията на костни дефекти – пародонтални поражения, алвеоларни гребени, запълване на костни дефекти след отстраняване на тумори. Материалът показва много добра биосъвместимост.

Важен етап от синтеза на керамиката е подготовката на изходния Са-Р прекурсор. Изследването на неподредената апатитова структура на хидролизирания прекурсор е осъществено чрез раманова спектроскопия, за да се моделират промените в обекта, свързани с хидролизата. Установено е, че добавката на Са силно влияе на неподредеността на структурата на изходния материал и води до увеличаване на съдържанието на хидроксилapatита в синтерованите продукти (Mihailova *et al.*, 2001).

При синтероване на изходния материал от 1100 до 1200°C се получават най-качествени биокерамики (Petrov *et al.*, 2001). За контролиран синтез на Са-Р бифазни биокерамики е разработен методологичен подход, включващ прахова рентгенография, СЕМ, ТЕМ и раманова спектроскопия.

Важен етап при оценката на технологичните показатели на керамиката е изследването на текстурата и пористостта на материала. При 800 °C керамиката се характеризира с пореста структура (фиг. 4 А) и едва при 1050–1200 °C керамиката е с плътни контакти на зърната (фиг. 4 Б).

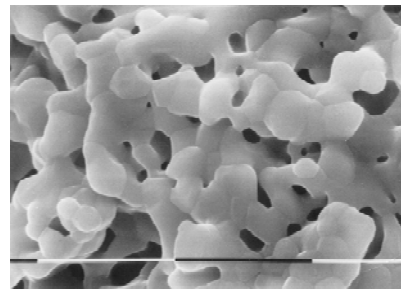
За първи път бяха установени и изследвани също така антимикробните и бактерицидните свойства на синтезираната двуфазна Са-Р биокерамика (Oralchenova *et al.*, 1996a; 1996b). Извършени са редица тестове на грам-отрицателни и грам-положителни микроорганизми (стандартни щамове), ефектът от които е значителен и количествено зависим.

Резултати, получени при съвместната работа с колеги от други научни звена

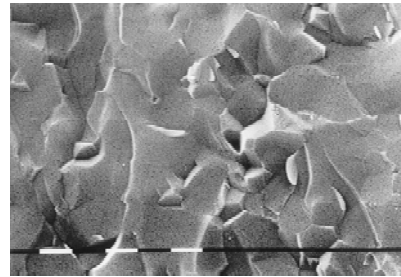
През периода 1995-2004 г. бяха осъществени поредица от съвместни изследвания с колеги от други научни звена, работещи в областта на минералогията, кристалографията, материалознанието и екологията.

С колектив от МГУ бяха изследвани хидратационните процеси и фазообразуването през първите часове на хидратация на циментови смеси с добавка от пепели от ТЕЦ и силициев прах (Lilkov, Petrov, 1997; Lilkov *et al.*, 1997; Lilkov *et al.*, 2000).

Със сътрудници от „НИПРОРУДА“ АД бяха изслед-



А



Б

Фиг. 4. Пореста структура на биокерамика синтерована на 800°C (А) и плътна структура на проба синтерована при 1200°C (Б).

вани природни и модифицирани (феритизирани) клиноптилолитови състави и ефекта от тяхното използване като почвени подобрители и мелиоранти (Chakalov *et al.*, 2003; Filcheva *et al.*, 2003; Popova *et al.*, 2003).

С колеги от ХТМУ-София, беше синтезирана и изучена нова кристална фаза ($Ba_3MnSi_2O_8$), получена в системата $BaO-MnO-SiO_2$. Фазата беше охарактеризирана праховорентгенографски. Беше изработена еталонна картичка с кристалографски и рентгенографски данни, отговаряща на изискванията на Международния Център за Дифракционни Данни (ICDD).

Заклучение

Получените научни резултати по проекта „Моделиране и модифициране на минерални системи“ през периода 1995-2005 са една добра база за продължаване на изследванията в следните основни насоки: синтез и кристалохимия на микропорести алумо-, титано-, и цирконосиликати; термична стабилност и йонообменни свойства на тези фази; свойства на минерали и материали със слоисти структури – състав, структура, йонообменни и сорбционни особености, и др.

Литература

- Фердов, С. 2004. *Синтез и кристалохимична характеристика на микропорести титанисиликати*. - Автореферат на докторска дисертация.
- Петрова, Н. 1996. *Калориметрично изследване на образуването и свойствата на природни зеолити*. - Автореферат на докторска дисертация.
- Chakalov, K., T. Popova, K. Mitov, E. Filcheva, O. Petrov. 2003. Influence of natural and modified zeolites on the mobility of heavy metals in soils and model experiments. - In: Proc. of X Balkan congress „Mineral Processing in the 21st century”, June 15-20, Varna, Bulgaria, 780-786.

- Dimov, V., A. Ilieva, N. Khaltakova, L. Filizova. 2000. Structural model of Al-13-pillared montmorillonite. - *Clay and Clay Minerals*, 48, 1, 1-9.
- Ferdov, S., U. Kolitsch, O. Petrov, V. Kostov-Kytin, C. Lengauer, E. Tillmans. 2004. Synthesis and crystal structure of a new microporous zirconosilicate, MCV-2. - *Microporous Mesoporous Materials*. (in press)
- Ferdov, S., V. Kostiv-Kytin, O. Petrov. 2002. A rapid method for synthesizing the layered titanosilicate JDF-L1. - *Chemical Communication*, 16 (issue), 1786-1787.
- Ferdov, S., V. Kostiv-Kytin, O. Petrov. 2002. Improved powder diffraction patterns for synthetic paranatisite and natisite. - *Powder Diffraction*, 17, 3, 234-237.
- Ferdov, S., C. Lengauer, V. Kostov-Kytin, O. Petrov. 2004. A rapid method for low-temperature synthesis of the Na analogue of the microporous titanosilicate GTS-1. - *Journal of Materials Science*, 39, 4343-4344.
- Filcheva, E., K. Chakalov, T. Popova, K. Mitov, O. Petrov. 2003. A new method for preparation of humic containing materials for their use in ecology. - In: Proc. of X Balkan congress „Mineral Processing in the 21st century”, June 15-20, Varna, Bulgaria, 757-762.
- Georgieva, I., I. Ivanov, O. Petrov. 1996. X-ray powder diffraction data for Ba₃MnSi₂O₈-a new phase in the system BaO-MnO-SiO₂. - *Powder Diffraction*, 11, 26-27.
- Ilieva, A., 1997. Layer charge determination of montmorillonites from Bulgarian bentonite clays. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 49, 11-14.
- Ilieva, A., B. Mihailova. 2002. Structural state of opal siliceous rocks, Eastern Rhodopes. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 55, 2, 65-70.
- Kalvachev, Yu., F. Verpoort. 2000. CuKMo catalysts for simultaneous removal of diesel soot and nitrogen oxides. - In: *Heterogeneous Catalysis* (eds. L.Petrov, Ch. Bonev, G. Kadinov), Proc. 9th Int. symp. Inst. of catalysis, Bulg. Acad. of Sciences, 713-718.
- Kalvachev, Yu. 2003. Oxydation of hydrocarbons over nanosized gold catalysts. - *Nanoscience&Nanotechnology*, 3, Heron Press, Sofia, 45-47.
- Kalvachev, Y., V. Kostov-Kytin, H. Papp. 2004. IR investigation of NO adsorption over nanosized gold deposited on titanosilicates ETS-4 and ETS-10. - *Nanoscience & Nanotechnology*, Heron Press, Sofia, 4, 168-171.
- Kamenov G., V. Kostov-Kytin, O. Petrov. 1999. Sr-Bearing Chabazite from the Kayryaka Quarry, Bourgas Region, Bulgaria. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 52, 9-10, 59-62.
- Kostov-Kytin, V., S. Ferdov. 2002. Investigations in the system Na₂O-K₂O-TiO₂-SiO₂-H₂O. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 55, 1, 51-54.
- Kostov-Kytin, V., Yu. Kalvachev. 2005. Synthesis of kenyaite in Zr-containing reaction medium. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 58, 2, 69-74.
- Kostiv-Kytin, V., S. Ferdov, O. Petrov. 2002. Hydrothermal synthesis and successive transformation of paranatisite into natisite. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 55, 2, 61-64.
- Kostov-Kytin, V., B. Mihailova, S. Ferdov, O. Petrov. 2004. Temperature-induced phase transformations of layered titanosilicate JDF-L1. - *Solid State Sciences*, 6, 967-972.
- Lilkov, V., O. Petrov. 1997. Hydration of cement mixed with „Pozzolite” mineral additive. - In: Proc. 10th Int. Congress „Chem. Cement: Additives, Admixture, Characterization Techniques” (ed. H. Justnes), Gotheburg, Sweden, June 2-6, 3ii1167.
- Lilkov, V., E. Dimitrova, O. Petrov. 1997. Hydration process of cement containing fly ash and silica fume: the first 24 hours. - *Cem.Concr. Res.*, 27, 577-588.
- Lilkov, V., N. Djabarov, G. Bechev, O.Petrov. 2000. Properties and hydration products of lightweight and expansive cements. Part 2: Hydration products. - *Cem. Concr. Res.*, v. 29/10, 1641-1646.
- Mihailova, B., B. Kolev, Ch. Balarev, E. Dyulgerova, L. Konstantinov. 2001. Vibrational spectroscopic study of hydrolyzed starting materials for preparation of calcium phosphate bioceramics. - *Journal of Materials Science*, 36, 4291-4297.
- Mizota, T., N. Petrova, N. Nakayama. 2001. Entropy of zeolitic water. - *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, 211-217
- Opalchenova, G., E. Dyulgerova, O. Petrov. 1996a. A study of the influence of biphasic calcium phosphate ceramics on bacterial strains-in vitro approach. - *J. BioMed. Mat. Res.*, 31, 219-226.
- Opalchenova, G., E. Dyulgerova, O. Petrov. 1996b. Effect of calcium phosphate ceramics on gram-negative bacteria resistant to antibiotics. - *J. BioMed. Mat. Res.*, 32,115-121.
- Petrov, O. 1995. Cation exchange in clinoptilolite: an X-ray powder diffraction analysis. - *Natural Zeolites '93* (D. Ming and F. Mumpton, eds.), 271-279.
- Petrov, O., V. Valentinov. 1997. Heulandite - clinoptilolite in zeolite rocks: a profile-fitting analysis of 020 powder diffraction peak. - *Natural Zeolites Sofia '95*, (Proc. of Sofia Zeolite Meeting' 95, eds. G. N. Kirov, L. Filizova, O. E. Petrov), Pensoft, Sofia, 126-132.
- Petrov, O., E. Dyulgerova, L. Petrov, R. Popova. 2001. Characterization of calcium phosphate phases obtained during the preparation of sintered biphasic Ca-P ceramics. - *Materials Letters*, 48, 162-167.
- Petrova, N. 1997. Enthalpy of formation of chabazite, heulandite and clinoptilolite. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 50, 4, 69-72.
- Petrova, N., D. Kirov. 1995. Heats of immersion of clinoptilolite and its ion-exchanged forms: a calorimetric study. - *J. Thermal Analysis*, 43, 323-328.
- Petrova, N., G. Kirov. 1995. Zeolitization of glasses: a calorimetric study. - *Thermochimica Acta*, 269/270, 443-452.
- Petrova, N., L. Filizova, G. Kirov. 1995. Calorimetric study of Na-K ion-exchange in clinoptilolite. - *Natural Zeolites '93: Occurrence, Properties, Use*, (Eds. D. Ming, F. Mumpton, Brockport, N.Y.), 281-287.
- Petrova, N., L. Filizova, G. Kirov. 1997. Calorimetric study of ion-exchange of clinoptilolite and mordenite at different temperature. - *Natural Zeolites Sofia '95*, (Proc. of Sofia Zeolite Meeting' 95, eds. G. N. Kirov, L. Filizova, O. E. Petrov), Pensoft, Sofia, 173-181.
- Petrova, N., T. Mizota, K. Fujiwara. 2001. Hydration heats of zeolites for evaluation as heat exchangers. - *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 64, 157-166.
- Petrova, N., T. Mizota, Ts. Stanimirova, G. Kirov. 2002. Hydration enthalpy of hydrotalcite low-temperature metaphases. - *J. of Mineralogy and Petrology Science*, 97, 1-6.
- Petrova, N., T. Mizota, Ts. Stanimirova, G. Kirov. 2003. Sorption of water vapor on a low temperature hydrotalcite metaphase: calorimetric study. - *Microporous and Mesoporous Materials*, 63, 139-145.
- Popova, T., O. Petrov, K. Chakalov, K. Mitov, E. Filcheva. 2003. Modified zeolites – properties and application in ecology. - In: Proc. of X Balkan congress „Mineral Processing in the 21st century”, June 15-20, Varna, Bulgaria, 844-849.
- Stanimirova, Tz., N. Petrova. 1999a. DTA and TG study of minerals from the hydrotalcite-takovite isomorphic series. Influence of Mg-Ni substitution. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 51, 6.
- Stanimirova, Tz., N. Petrova. 1999b. DTA and TG study of minerals from the hydrotalcite-takovite isomorphic series: II. Influence of M²⁺/M³⁺ cation ratio. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 52, 11-12, 59-62.
- Stanimirova, Ts., N. Piperov, N. Petrova, G. Kirov. 2004. Thermal Evolution of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites. - *Clay Minerals*, 39, 177-191.
- Yossifova, M., B. Vassileva, Yu. Georgieva. 1996. Characterization of waste waters from coals and solid waste products from their enrichment. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 49, 12-15.
- Vassileva, B., O. Petrov, S. Hammad. 2001. Effect of natural sorbents during clean-up of cation polluted water: I. An example on Egyptian bentonite - Bulgarian clinoptilolite filter. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 54, 12, 63-66.