

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Луиза Димова Терзийска, представен за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР”

тема на дисертационния труд : „Прахово рентгеноструктурно изследване на клиноптилолит, модифициран чрез йонен обмен и оклюзия на соли”

рецензент: доцент д-р Росица Петрова Николова

Представеният дисертационен труд е в областта на рентгено-структурния анализ на модифицирани природни зеолити.

Получаването и характеризирането на кристални материали с предварително зададени свойства е основна задача, по която в института по минералогия и кристалография се работи още от създаването му (тогава институт по приложна минералогия). Природни и синтетични слоисти силикати и зеолити са обекти на изследване на защитилите през последните десет години докторанти в института. В този смисъл работата на Луиза Терзийска е едно логично продължение на дългогодишни изследвания и получените резултати допълват и в определена степен надграждат тези на колегите и. Обект на изследването е минералът клиноптилолит, природен зеолит с доказани високи сорбционни свойства и катионообменен капацитет. Тези негови характеристики, както и наличието му в български находища са причина да бъде изучаван и използван в разнообразни индустриални, земеделски, екологични и биологични технологии. През последните години по света интензивно се изследва антибактериалното действие на фармацевтични препарати, съдържащи клиноптилолит. Добре известни са и антибактериалните свойства на Zn и Ag. Идеята за получаване на Zn и Ag обменени клиноптилолитови образци не е нова и в литературата има описани подобни изследвания. Клиноптилолитовата суровина, обаче има различни механични и химични характеристики за различните находища, а представеното изследване е първи опит да се получи и характеризира Zn и Ag обменен клиноптилолит, като се използва клиноптилолитова скала от българско находище. От друга страна в литературата няма описани изследвания за степента на насищане на клиноптилолита с цинк или сребро, а това, както и точното определяне на позициите на тези два йона в зеолитния скелет, ще помогне за разработване

на технологии за контролирано приемане или отделяне на дадения катион от зеолитната матрица.

В този смисъл поставените в дисертационния труд три основни цели са обективно обосновани и до голяма степен предопределят успешната изследователска работа, а именно:

- да се получи максимално изчистена от съпътстващи минерали клиноптилолитова проба;
- да се разработи методология за максимален обмен на Zn и Ag;
- да се определят позициите на Zn и Ag в зеолитния скелет на клиноптилолита;

Логично следват и конкретните научни задачи за решаване:

- изчистване на изходната суровина и разделяне на фракции;
- отстраняване на fino-прораслия опал-кристобалит;
- модифициране на клиноптилолит, чрез йонен обмен и оклюзия на соли;
- структурен анализ на получените образци.

За успешното решаване на поставените научни задачи е важен подбора на подходящ комплекс от методи. Избраният от докторантката комплекс включва стандартни за подобно изследване методи: отстраняване на съпътстващи фази чрез пресяване, седиментация и разделяне с тежки течности; химическо почистване; йонен обмен и оклюзия за модифициране на клиноптилолита; анализ на пробите чрез прахова рентгенография, термичен анализ, инфрачервена спектроскопия, атомно абсорбционна спектроскопия, атомно-емисионна и енергийно дисперсионна спектроскопия.

Важно е да се подчертае, че за разлика от други изследователи, ползващи услугите на колеги за подготовка на пробите, дисертантката сама е осъществила всички стъпки по подготовка на пробите, което само по себе си е много трудоемка задача. Освен това тя е провела голяма част от експериментите за анализиране на изследваните образци. Очевидно, Луиза Терзийска се е справила успешно и с двете части на изследванията си.

Представеният дисертационен труд е в обем от *97 страници*, много добре илюстриран с 41 фигури и включва 25 таблици. Приложен е списък с обработената и цитирана научна литература, наброяваща 96 източника, както и списък с публикациите на дисертантката по темата на дисертацията, състоящ се от 6 статии в специализирани международни и български списания. Дисертацията е с качествено техническо

съдържание и оформление. Добро впечатление прави въведената в началото таблица с използваните съкращения, което много улеснява читателя. Дисертацията е структурирана в 5 глави.

В глава 1 **“Въведение”** е направена обосновка на актуалността на поставения за решаване проблем и са представени целите на изследователската работа. Освен това има части включващи анализ на състоянието на изследванията до момента.

В глава 2 **“Литературен обзор”** е направен обстоен и прецизен преглед на съществуващата научна литература, касаеща кристалохимията на природните зеолити и в частност клиноптилолита, както и модифицирането на клиноптилолит чрез йонен обмен и оклюзия. Подробно са описани кристалохимичните и структурни особености на природни и обменени с различни катиони клиноптилолитови образци, като е обърнато особено внимание на описанието на каналите в зеолитния скелет и възможните позиции на компенсиращите заряда катиони. Описани са и използваните от други автори експерименталните техники и условията за модифициране на клиноптилолит. Тази глава представя подробен анализ на състоянието на изследванията до момента и това предвещава внимателен и точен подбор на методологичния комплекс за подготовка и анализ при осъществяване на целите на дисертационния труд.

В глава 3 **“Материали и методи”** съдържа ясно обособени части, свързани с подготовка на пробите за изследване и избор на методологичен комплекс за анализ.

В първата част са дадени подходите за отделяне на клиноптилолит съдържащи фракции и изолиране на съпътстващите минерали и глинести фази, чрез прилагане на прецизна процедура, включваща седиментация и разделяне с тежки течности. След това е отстранен фино прорасъл опал-кристобалит, като е приложена модифицирана методология, позната и използвана до сега за изчистване на почви и глинени. Адаптирането на методиката за клиноптилолитови образци е едно от безспорните постижения на представената работа. Подробно са описани стъпките и условията за модифициране на клиноптилолитовите фракции, чрез катионен обмен, както и подготовката на оклюдирани образци.

Втората част на раздела описва набора от химични и физични методи, използвани при решаването на научните задачи в дисертацията. Използвани са четири различни метода за анализ на химичния състав на образците. Наред със стандартния мокър силикатен анализ са използвани атомно-абсорбционен спектрален анализ за определяне на

Zn и Ag в междинните етапи на йонния обмен и оклюзия; лазерна аблация за анализ на концентрацията на различни микроелементи в обработените клиноптилолитови фракции; електрон микросондов анализ за уточняване на елементния състав на част от образците. Използвани са също така ДТА-ТГ метод за оценка на термичното поведение на клиноптилолита в раличните проби; инфрачервена спектроскопия за част от оклюдираните проби и прахов рентгенофазов и рентгеноструктурен анализи. Подробно е описан и подхода за уточняване на кристалната структура чрез метода на Ритвелд и стъпките за определяне на позициите на Zn и Ag в модифицираните клиноптилолитови образци.

Само по себе си овладяването на метода на Ритвелд на необходимото ниво е голямо предизвикателство и факта, че дисертантката работи уверено с метода доказва високата степен на квалификация, която е придобила при решаване на поставените научни задачи.

С глава 4 **“Резултати и обсъждане”** започва същинската част на дисертацията.

В първия раздел се дискутират изходните клиноптилолитови скали и получените пречистени образци. Чрез прахов рентгенодифракционен анализ е установен фазовия състав на природния образец, както и на отделените леки и тежки фракции. Пробите използвани за модифициране са получени от леката фракция, изчистена от орал-С, чрез третиране с разтвор на NaOH. От описанието става ясно, че са получени три тежки и три леки фракции, като последните са третирани с NaOH. Въпреки, че тези девет фракции са дискутирани, рентгенограми са показани само за някои от тях. Дисертантката е обосновала това с факта, че за йонния обмен е използвана основно една от получените фракции, а именно L2. Смятам обаче, че тази част щеше да е много по-информативна и полезна за бъдещи изследвания, ако систематично бяха представени резултатите за всяка от трите фракции. Представените резултати от LA ICP MS анализа са интересни и обогатяват познанието за клиноптилолитовата суровина от разглежаното находище. Не става ясно обаче, точно коя от фракциите е използвана за това изследване.

Във втори раздел поотделно са дискутирани резултатите от обмена на клиноптилолитови образци на Zn и Ag. Доказано е, че най-голямо насищане на Zn е постигнато при обмена на фракция L2, където за 24 дни количеството на Zn йони е достигнало 6.67 тегловни %. Получените резултати от 30 дневен обмен, използвайки изчистената от опал-С фракция R2 потвърждават, че при използваната методика за обмен

максималното насищане с Zn йони е около 6.5 тегловни %. По подобен начин са описани и резултатите от обмена на клиноптилолит със сребърни йони. Интересно е наблюдението, че при обмена на очистената от опал-С фракция се отлага метално Ag.

Третият раздел описва структурните уточнения и процедурата по установяване на позициите на Zn и Ag в обменените проби. Правилно са съпоставени резултатите от рентгено-структурния анализ на изходни и обменени образци. Трябва да отбележа, че за определяне на катионните позиции не са използвани карти на разпределението на електронната плътност, което вероятно би облекчило намирането на тези позиции. Възприет е подход при който по литературни данни и различни структурни ограничения са въвеждани координати на атомите в моделната структура, която след това е уточнявана до постигане на задоволителни статистически параметри. Графиките на интензитетните разлики между моделните и експериментални резултати, както и достигнатите критерии за достоверност при уточненията, обаче нееднозначно потвърждават точността на намерените катионни позиции. В допълнение трябва да се отбележи и съвпадението на химичните формули получени от химичния анализ и тези изчислени на база получените моделни структури. Това е още едно неоспоримо доказателство не само за точно определяне на катионните позиции, но и за правилно уточнение на тяхната заселеност.

Последният четвърти раздел е посветен на работата по получаване на оклюдирани клиноптилолити и тяхната характеристика. Използвани са амониево обменени клиноптилолитови образци съдържащи и очистени от опал-С, като са използвани различна температура и времетраене на процеса. За получаване на оклюдирани образци се съди от сравняването на праховите рентгонограми и химичния състав на образците. Интерпретирани са данните получени от инфрачервена спектроскопия и термогравиметричен анализ. Основавайки се на получените резултати дисертантката описва методика за получаване на оклюдирани с  $ZnCl_2$  клиноптилолитави образци.

Като обобщение на целия обсъждан раздел “Резултати и обсъждане” може да се твърди, че е извършено много комплексно изследване. Резултатите са с високо качество и се съобщават за първи път за клиноптилолит от български находища. Смятам, че с извършените изследвания би могло да бъдат защитени две докторски дисертации. Луиза Терзийска се е опитала да обобщи в разумни граници резултатите от огромно количество, различни по рода си експерименти и това не е позволило да се направят подробни систематични дискусии по отделните части от изследването. Трябва обаче да се адмира

способността и да структурира многото експериментални данни в рамките само на 97 страници.

В глава 5 „**Заключение**” са представени накратко резултатите и са формулирани научните постижения:

Разработен е методологичен подход за пречистване на природен клиноптилолит, като получената клиноптилолитова проба е с чистота 98%.

Описана е процедура за максимално насищане на клиноптилолитов материал с Zn и Ag йони.

Описана е методика за получаване на оклюдирани образци с  $ZnCl_2$ .

Определени са позициите на Zn и Ag йони в структурата на клиноптилолит, модифициран чрез йонен обмен.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Не буди съмнение, че работата е дисертабилна. Представената дисертация е изработена на високо научно ниво и се налага извода, че тя е лично дело на докторантката. В изследването е използван подходящ методологичен комплекс. Очевидно е, че докторантката е усвоила методите и убедително интерпретира резултатите, стигайки до научни изводи, част от които се съобщават за първи път. Работата е подготвена като много добър печатен продукт и определено може да се твърди, че това е научно рентгеноструктурно изследване с високо качество. Основна част от резултатите са представени на три национални и една международна конференции, а две работи за публикувани в списанията **Microporous and Mesoporous Materials** и **Clay Minerals**.

Отново искам да подчертая, много добрата теоретична и практична подготовка на докторантката по отношение на използваните методи и по-конкретно усвояването метода на Ритвелд. Уменията на Луиза Терзийска за уточняване на кристални структури, използвайки данни от прахов рентгенов анализ без съмнение ще се използват както от работещите по тематики на ИМК, така и за обработката на данни по заявки на външни клиенти.

Въз основа на изложеното до тук, давам положителна оценка на дисертационния труд за присъждане на Луиза Димова Терзийска на образователната и научната степен “**доктор**”.

Основните ми забележки по представената дисертация са свързани със споменатия по-горе стремеж на дисертантката да представи огромното количество експериментални данни в рамките на разумните 100 страници. Смятам, че за интересуващите се от проблематиката ще бъде полезно, ако се направи подробна дискусия на различните етапи на изследваните. Вероятно подобни дискусии ще бъдат отразени в бъдещата публикационна дейност на Луиза.

Дисертационният труд на Луиза е основа и за една по-обща дискусия по отношение на кристалографската терминология. При описание на кристалните структури дисертантката е използвала или вече възприети в българския език термини, или по-често, поради липса на такива е превеждала по смисъл. Това води до някои не до там разбираеми съчетания, като например „транслационно и ротационно неподреден октаедър“. Пред кристалографската общност стои предизвикателството за уточняване на кристалографските термини в българския език и би трябвало възприетата терминология да се използва от пишещите помагала във всички учебни заведения в България.

Към дисертантката имам следните въпроси:

1. От работата не става ясно каква е характеристиката и как е приготвен образеца за лазерна аблация. Каква е връзката на този образец с обменните на различни катиони образци?
2. Защо йонен обмен е правен на трите образци от леките фракции L1, L2, L3 (съдържащи кристобалит), а не на изчистените от кристобалит R1, R2, R3 ?
3. На фиг. 17 са представени графики на развитието на избрани рефлекси, в зависимост от количеството на насищане на Zn. Вижда се, че за различните фракции, четирите изследвани рефлекса имат различаващо се поведение. Правена ли е някаква интерпретация на тези резултати. Правен ли е опит на базата на тези изследвания да се посочи коя от намерените 3 позиции за Zn се запълва първа например и дали тази тенденция е еднаква за трите фракции?
4. Правен ли е опит за получаване на оклюдирали образци, със сребърни соли?

11.05.2011.

Рецензент:

ст.н.с. II ст. д-р Росица Петрова Николова