

РЕЦЕНЗИЯ

От доц. д-р Цвета Станимирова

На дисертационния труд „Прахово рентгеноструктурно изследване на клиноптилолит, модифициран чрез йонен обмен и оклюзия на соли” на Луиза Димова Терзийска за присъждане на образователната и научна степен „Доктор”

Зеолитните минерали са обект на изследвания от десетилетия. Има стотици публикации изучаващи техния генезис, минералогия и свойства. В България групата на зеолитовите минерали е една от най-обстойно изучаваните. На територията на страната се открити огромни залежи на седиментогенни зеолитови (клиноптилолитови, морденитови, аналцимови) скали. Специфичните свойства на зеолитовите минерали – йонна селективност, специфични топлотехнични характеристики, механични свойства и т.н. предопределят огромната им сфера на приложение, както и са предпоставка за интензивен научен интерес. В продължение на последните 40 години в България са създадени и продължават да работят утвърдени научни школи, изследващи и решаващи различни научни задачи и проекти свързани с групата на зеолитите. Предоставената за рецензия работа е резултат от продължаващата научна активност на българските учени при изучаването и търсенето на нови приложения на природните зеолити.

Предоставеният за рецензия дисертационен труд е в общ обем от 105 страници, от които 97 са текст, фигури и таблици, а останалите са литературна справка. Представеният автореферат отразява съдържанието, резултатите и изводите, направени в дисертационния труд. Дисертационният труд е разделен на 6 глави: Въведение; Литературен обзор; Материали и методи; Резултати и обсъждане; Заключение и Литература

Във въведението е дадена кратка характеристика на зеолитните минерали като е акцентирано върху структурните особености, предопределящи характерните сорбционни (адсорбционни, абсорбционни, йоно-обменни) свойства на зеолитите, които обуславят огромния брой разнообразни приложения на тези минерали в различни сфери на човешката дейност – химическа промишленост, строителство, селско стопанство, екология, медицина, фармация, козметика. Точно и акуратно са представени най-важните приложения на зеолитните минерали. Може би поради факта, че обект на изследването са Zn- и Ag-обменени клиноптилолити, особено е наблегнато

на приложенията в областта на лекарствената медицина, но би могло да се обърне внимание за възможни приложения на тези йонообменни форми в козметиката, превантивната медицина, в строителството и др. Във ведението кратко и много точно са формулирани конкретните цели и задачи на изследването, подкрепени с ясна обосновка за избора на обекта на изследване.

Обширният литературен обзор и приложената библиографска справка показват, че докторантът е изключително добре запознат с научните проблеми, достиженията и изследванията в областта на зеолитните минерали. Докторантът владее теоретичните представи за особеностите на структурите, химичните състави и възможностите за изоморфни замествания на различните зеолитови минерали. Познаването на структурите е дало възможност детайлно да се представят и да се обосноват от структурна гледна точка йонообменните свойства (катионообменен капацитет, способност за оклюдиране на йонни двойки) на зеолитните минерали, както и свързаните с тях възможности за катионно модифициране. При описанието на йонообменната селективност обаче е отделено внимание само на минерала клиноптилолит. Следвайки логиката и стила на характеризиране на йонообменните свойства, би било по-удачно да се сравни йонообменна селективност на различните зеолитни минерали спрямо някои от основните обменни катиони или дори само спрямо разглежданите в работата Zn^{2+} и Ag^+ . Детайлните данни за йонообменна селективност на клиноптилолита, първо би трябвало да са в частта, в която се характеризира този минерал и второ би трябвало да се прецизират и анализират по-внимателно. Представените (9-10) различни редове на катионна селективност на клиноптилолита са не разбираеми, объркват читателя, още повече че на места данните са взаимно противоречащи.

В отделна част задълбочено е представен обектът на изследване – минералът клиноптилолит. Показани са различните мнения за номенклатурата на структурните фази в хейландит-клиноптилолитовата група.

Представени са структурните разшифровки на хейландита, клиноптилолита и на техни йонообменни форми. Прави впечатление завидното познаване на структурите, като с много разбиране и на добър научен език са описани в детайли структурните особености, атомни позиции, заселености, параметри на елементарна клетка за всяка една конкретна структура. Проследяването на разликите между структурите на хейландита и клиноптилолита, както и на промените в йонообменните форми обаче се затруднява от някои пропуски в онагледяването на описанията. Напр.: няма представен

структурен модел или структурна схема на хейландита, което силно затруднява разбирането на структурата и особено разположението на катионните позиции при катион-модифицираните хейландити; от друга страна при описанието на структурата на клиноптилолита детайно се описват особеностите и заселеностите на различните позиции, но на структурната схема (Фигура 3) не са обозначени тетраедрите T1, T2, T3, T4, T5, нито позициите (W1-W7) на водните молекули, което затруднява читателя.

Основен обект на изследване в дисертационния труд е природен клиноптилолит и негови Zn-, Ag- и NH₄-модифицирани форми и оклюдиращи с ZnCl₂ образци. Използван е клиноптилолитов туф от Бели пласт, Източни Родопи, България. Стартовата мономинерална клиноптилолитова проба е получена чрез стандартни техники – пресяване, седиментиране, разделяне с тежки течности. За пръв път е приложено върху клиноптилолитов материал третиране с кипяща NaOH с цел отстраняване на съпътстващата опал-кристобалитова фаза, методика използвана при изследването на глини и почви. Катион-модифицираните клиноптилолитови форми са получени чрез йонен обмен в нитратни или хлоридни разтвори на Zn²⁺, Ag⁺ и NH₄⁺, а оклюзията на ZnCl₂ в природен и NH₄-клиноптилолит е извършена в стопилка на цинковата сол.

Всички изследвани образци са характеризирани с голям набор от методи – XRD, AAS, ICP, LA ICP-MS, EDS, DTA-TG, IR. Определени са минералните и химичните състави на изходния клиноптилолитов туф и на материалите получени при различните етапи на сепариране. В изходния туф по прахови рентгенови данни са установени клиноптилолит, опал-кристобалит, кварц, плагиоклази, калиев фелдшпат, слюда, калцит, както и наличие на доломит, което е първа находка в туфите от находище Бели пласт. Това само по себе си би могло да бъде обект на отделно последващо изследване с цел доразвиване на представите за генезиса на находището. Чрез стандартен рентгенофазов анализ е проследена качествена промяна на минералния състав в процеса на сепариране. Прави впечатление обаче, че са представени праховите дифрактограми и са коментирани количествените взаимоотношения само на съпътстващите основната клиноптилолитова фаза минерали. От работата не стават ясни количествените взаимоотношения на основния минерал (клиноптилолит) със съпътстващите минерални фази, както и влиянието на размерите на фракциите върху клиноптилолитовото съдържание. Не са представени и не са коментирани нито дифрактограми на изходния туф, нито на пробите след седиментацията (C1, C2, C3) и на получените от тях леки фракции (L1, L2, L3). От представените три фракции (0.160-0.032 mm; 0.032-0.016 mm; 0.016-0.002 mm), за понататъшна обработка и йонообменни

модификации е избрана фракцията 0.032-0.016 mm, но критериите по които е избрана не стават ясни. Обяснението, че фракцията C2 е най-много, а опал-кристобалитът е малко е незадоволително. Например от данните се вижда, че опал-кристобалитът е най-малко във фракция C1.

За получаване на изключително чиста мономинерална клиноптилолитова проба, фракцията L2 е подложена на третиране с кипяща NaOH. Установени са условията при които единствената съпътстваща клиноптилолита фаза от опалкристобалит се отстранява без да се нарушава скелета на зеолитовия минерал. От определените чрез ICP химични състави на C2 (проба след седиментиране), L2 (лека фракция) и R2 (обработена с NaOH лека фракция) е установено, че алкалната обработка е довела до промени в състава. Авторът компетентно и коректно обяснява намаляването на съдържанията на основните обменни катиони с частичния им обмен с Na⁺ катиони, както и съответните промени в Si/Al отношение. В данните за химичните състави в Таблица 1 обаче се забелязва едно странно, непонятно повишаване на съдържанието на Ca, факт, който остава некоментиран (или незабелязан). На изходните три проби е направен и LA ICP MS анализ за определяне на микроелементния състав, а водното съдържание е определено чрез DTA-TG анализ като загуба при наляване. Тук искам да вмъкна една забележка. В работата се използва термина „тегловна загуба” за означаване на водното съдържание. Действително в случая с минерала клиноптилолит, загубите на тегло в изследвания интервал (20-800°C) са свързани с излизането само на водни молекули и в този смисъл данните за загубите на тегло съответстват на водното съдържание. По принцип обаче DTA-TG анализ отразява всички загуби свързани с отделянето на различни летливи компоненти. Би трябвало за постигането на пределна яснота и добро качество на научната продукция, да се избягва използването на научен жаргон.

Изходните клиноптилолитови проби са характеризирани и с IR спектроскопия. Докторантът е усвоил много добре спецификите на метода и професионално е интерпретирал абсорбционните ивици в спектрите на двата образеца.

Специфичните особености на основните обекти на изследване в настоящата работа, катион-модифицираните клиноптилолити са характеризирани, използвайки същия набор от изследователски методи XRD, IR, DTA-TG. Химичните състави на йонообменените форми са определяни с ICP (и EDS за една от Ag-форми), а количеството на обменения (Zn) катион с AAS.

Резултатите от прахово рентгеновото изследване на трите (NH₄-, Zn-, Ag-) обменени клиноптилолити са анализирани обстойно и професионално. Установено е влияние на интегралните интензитети на слабо текстуриращи се клиноптилолитови рентгенови отражения от количеството на обменения Zn²⁺ или Ag⁺ катион. Целесъобразно са изчертани информативни графики, описващи тези зависимости. От проведените аналогични изследвания на трите леки фракции L1, L2, L3 се установява завидна повторемост на линейната зависимост на интегралните интензитети от количеството на влезлия Zn²⁺ катион. Определена е и кинетиката на йонообменните процеси както за първоначалния етап, така и за етапа след релаксация на структурата. Установено е, че йонообменният процес (и за Zn²⁺ и Ag⁺ катион) и през двата етапа на обмен протича бързо в началото и постепенно се забавя с удължаване на опита.

Изследван е йонообменният процес на Zn²⁺ катиони в трите леки фракции. Наблюдавани са разлики в количествата обменен Zn. Възможните причини за тези различия (едрина на кристалитите, различно клиноптилолитово съдържание и т.н.) обаче не са коментирани.

Йонообменните клиноптилолитови форми са изследвани и с IR спектроскопия и DTA-TG анализ. Съпоставянето на получените IR спектри и DTA криви с тези на изходните образци показва някои различия – например наблюдавани са разлики в късовълновата област на IR спектъра на Zn-овата форма, както и центриране при пониски температури на ендотермичния пик в Ag-ната форма. Докторантът интерпретира резултатите точно и адекватно и прави обосновани предположения за възможни структурни промени.

На основата на получените резултати за химичния състав и специфични особености на изследваните обекти, в отделна глава докторантът обстойно представя резултатите от решаването на една от основните задачи на докторската теза, а именно: уточняване по прахови рентгенови данни на структурите на пълно обменени Zn- и Ag-клиноптилолитови форми. Уточняването на структурите е извършено с Ритвелд анализ като е използвана компютърната програма Toras.

При решаване на задачата, докторантът показва познаване на принципа и приложението на метода. Получените структурни разшифровки са с висока степен на достоверност определена по критериите за достоверност на резултатите. Ясно и подробно е описан всеки етап на уточняване на дадената структура. Уточнени и разшифровани са три структури:

1) Уточнена е структурата на природен клиноптилолит от Бели пласт. Възможността за разнообразен химичен състав на поликатионната структура на природните клиноптилолити, е наложило да се направи уточнение на структурата на изходния клиноптилолит. За уточняване на структурата му е използван структурния модел на Kouyama & Takeuchi (1977). След прилагане на Ритвелд метода е установено, че структурата на използвания в дисертацията природен клиноптилолит е много сходна с моделната на Kouyama & Takeuchi. Установени са малки разлики в локализацията и заетостта на някои от водните позиции в съответствие с разликите в химичния състав на двата образца.

2) Разшифрована е структурата на максимално Zn-обменен клиноптилолит. За основа на структурното уточняване отново е използван моделът на Kouyama & Takeuchi. Установени са три различни цинкови позиции и техните заселености. Позиция Zn3 е в 10-членния канал и съвпада с M4 позицията на изходния клиноптилолит; позиция Zn2 е в 8-членния канал и е близка до M2; позиция Zn1 също е локализирана в 10-членния канал, но е нова за структурата. Уточнени са позициите и заселеностите на катион-координиращите водните позиции.

3) Разшифрована е структурата на пълно Ag-обменен клиноптилолит. За основа на структурното уточняване е използван моделът на Godelitsas & Armbruster (2003). Установени са три различни сребърни позиции и техните заселености. Позиция Ag3 е в 10-членния канал и канал C и съвпада с M3 позицията на изходния клиноптилолит; позиция Ag2 е в 8-членния канал и е близка до M2; позиция Ag1 също е локализирана в 10-членния канал, но е нова за структурата. За всеки от сребърните катиони са уточнени координиращите водни молекули и скелетни кислородни атоми.

Излагането на данните от Ритвелд анализа и интерпретацията на резултатите са много прецизни и на високо научно ниво.

Към докторанта имам само няколко малки забележки:

– при представянето на уточнените атомни позиции и за трите структури (Таблицы 7, 12 и 18) в колонката „Кратност” са дадени Wyckoff означения. Както е известно тези означения показват кратността на дадена позиция, но и координатно положение изразено с буквен символ. По тази причина едно координатно положение не може да има различна кратност. И в трите таблици обаче има такива означения – напр. 8j и 4j; 2i и 4i и т.н. Разглеждайки таблиците става ясно, че най-вероятно се касае за технически грешки, но такива пропуски са съществени и трябва да се избягват.

– Резултатите от структурните разшифровки не са обвързани с резултатите от другите изследвания. На основата на прецизно определените структури би могло да се обяснят наблюдаваните и много добре характеризирани особености в праховите дифрактограми, IR спектри и DTA кривите на отделните йонообменни форми на клиноптилолита

– Надписите под фигурите онагледяващи различните атомни позиции са схематични и не особено информативни (Всъщност това е слабост характерна за целия дисертационен труд). В самите фигури гледната точка не е достатъчно ясна. На места има ненадписани атомни позиции и разминавания в цветовете означения.

Въпреки тези забележки считам, че получените резултати имат висока научна стойност и би трявало да се публикуват в реномирани научни списания, още повече като се има предвид, че за първи път се изследват максимално обменени Zn-ви и Ag-ни клиноптилолитови форми.

Последният експеримент в научното изследване на докторанта е насочен към изследването на явлениято оклюзия. Изследвана е оклюзията на $ZnCl_2$ в два образца – природен клиноптилолит и негова NH_4 -обменна форма. За всеки от образците са уточнени условията за постигане на максимално запълване на структурата с цинковата сол. Определени и характеризирани са и етапите и условията на елюиране на оклюдираната сол. Резултатите показват различно поведение на двата клиноптилолита. От анализа на химичните данни и праховите дифрактограми е установено, че при взаимодействието на природния клиноптилолит с топилката на $ZnCl_2$, протича преди всичко прцесът на оклюзия. Наличието на Zn^{2+} катиони в структурата се маркира от изменението на интензитетите на рентгеновите отражения, а слабото изменение на съдържанията на основните обменни катиони води до заключението, че протича предимно оклюзия на цинковите катиони. В експериментите с NH_4 -обменения клиноптилолит е установено, че поради подвижния характер на амониевия йон и поради образуването на летлива трета фаза (NH_4Cl), при взаимодействието на клиноптилолита с цинковата сол протичат два процеса – йонен обмен и оклюзия. Предложеният оригинален подход и получените интригуващи резултати от изследването на възможностите за оклюзия в клиноптилолита представляват една стабилна основа за бъдещи изследвания в тази област.

От всичко казано дотук, мога да заключа, че е разработена една актуална широкоспектърна в научно отношение тема. Докторантът се е запознал, овладял и

успешно приложил не само основния метод на изследване – прахово рентгеноструктурния, но и редица други изследователски методи. Приложени, а и разработени са нови методики при изследването на зеолитни минерали. Получени са изключително качествени резултати, които са интерпретирани адекватно и на добър научен език. Игнорирайки направените забележки, дисертационната работа има завършен и стойностен научен вид, за което давам ПОЛОЖИТЕЛНА оценка за разработката на темата на дисертацията. Препоръчвам на уважаемото научно жури да присъди на докторанта Луиза Димова Терзийска образователната и научна степен „Доктор”.

10.05.2011г.

София

С уважение:

/доц. д-р Цвета Станимирова/