

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ

*Христина Цветкова Цветкова-Василева*

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ИЗВЛИЧАНЕ,  
КОНЦЕНТРИРАНЕ И ДОБИВ НА РЕНИЙ ОТ ПОЧВИ И ВОДИ  
ЧРЕЗ РАСТИТЕЛНОСТ**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

на дисертация за присъждане на  
образователната и научна степен „доктор”

Научна специалност: 4.2. „Химически науки”, спец. „Аналитична химия”

Научни ръководители:

доц. д-р Огнян Божков

проф. дхн Елисавета Иванова

София, 2015 г.

Дисертацията е написана на 96 страници, включва 12 фигури и 25 таблици. Цитирани са 106 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Колоквиума на ИОНХ-БАН на заседание, състояло се на 16.12.2015 г.

Докторантката е зачислена в докторантура на самостоятелна подготовка към ИОНХ-БАН на 01.03.2012 г.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на .....от.....часа в аудитория 225, бл.11 на ИОНХ-БАН.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на ИОНХ- БАН, бл.11, стая 302.

## I. УВОД

Ренийт е един от най-редките и скъпи метали в света с уникални физикохимични свойства. Той е най-труднопимият метал след волфрама (3177°C), пластичен е и не губи своята здравина при многократни цикли на нагряване и охлаждане. Неговите сплави с волфрама, молибдена, тантала и никела са устойчиви при екстремно високи температури, поради което намират широко приложение в авиокосмическата индустрия, за производството на високотемпературни термодвойки, вакуумни тръби и рентгенови аноди, в електронната техника и др. Ренийт и неговите съединения влизат в състава на катализаторите за производството на безоловен бензин и при редица процеси в органичния синтез. Нуждите на модерната индустрия от този метал непрекъснато нарастват. Понастоящем годишната необходимост се изчислява на около 70-80 t Re при реално произвеждани 58 t.

Традиционните източници за производството на рений са молибденовите и медните концентрати. Поради ниското съдържание на Re в тях той се извлича попълно при пиро- и хидрометалургичната им преработка с цел получаването на Mo и Cu. Тези суровини не удовлетворяват изискванията на пазара, затова се търсят нови източници и ефективни технологии за покриване на този дефицит.

В последните години особена популярност добива т. нар. фитодобив - алтернативен метод за добив на метали от почви, отпадни води и руди с ниско съдържание на даден метал, където прилагането на конвенционалните методи е практически неприложимо или икономически нерентабилно. При фитодобива се използва способността на някои растителни видове да извличат металите под тяхната биоусвояема (водоразтворима) форма и да ги натрупват в надземните си части в концентрации по-високи от 1000 g метал/t суха маса. Тези растения са известни под наименованието хиперакумулатори. На практика замърсените с даден метал територии се засяват с хиперакумулиращия растителен вид, който извлича метала и впоследствие се окосява и изсушава. Сухата растителна маса най-често се опепелява, като получената пепел е с много високо съдържание на съответния метал, поради което е наречена *био-руда*. Чистият метал се получава от пепелта по класически методи. Основно предимство на фитодобива е, че той е евтин, екологично чист и лесен за изпълнение метод, свързан както с добива на метали, така и с почистването и възстановяването на замърсени с токсични метали територии. Растенията, използвани за фитодобив са евтина и възобновяема суровина.

Фитодобивът на метали се счита за рентабилен, когато:

- Металът преференциално се натрупва в надземната част на растението в концентрации с индустриална значимост;
- Добивът на растителния хиперакумулатор от декар е висок;
- Цената на добивания метал е висока.

Рений е отличен кандидат за фитодобив, защото:

- Притежава уникалното свойство да се натрупва във всякакъв вид растителност, като повече от 98% се акумулира в зелената надземна част на растението. Това е предпоставка за лесното му събиране;
- Растителността от районите на медни и молибденови рудни находища е обогатена с рений в количества многократно превишаващи неговото естествено разпространение в земната кора. Това прави растителната биосфера нов потенциален източник за добив на рений;
- Рений е един от десетте най-скъпи метали в света. Понастоящем цената му е около \$ 4 500 /кг.

## **II. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ**

Целта на настоящата работа е да се изследват възможностите за фитодобив на рений от почви и води на рудодобивни райони. Предлаганият от нас подход за решаването на поставените задачи включва следните етапи:

1. Провеждане на регионални проучвания за разпространението на рений в растителността от районите на българските предприятия за рудодобив и преработка на рений-съдържащи руди и набелязване на най-перспективните места за получаване на рений от растения.
2. Намиране на подходящи растителни хиперакумулатори на рений, които да бъдат използвани за неговия фитодобив.
3. Изясняване на механизма на натрупване на рений в растенията и разработване на нови ефективни процедури за извличането му от растителност, които да бъдат приложени в аналитичната практика и в рениевия фитодобив.
4. Пречистване на получените рений-съдържащи извличащи разтвори с цел получаване на търговската сол амониев перренат.

### III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

#### 1. Общи процедури за анализ:

1.1 Съдържанието на Re в растителност бе определяно чрез:

- Опепеляване на точно претеглено количество растителна маса (суро̀ва или суха) в кварцова чашка при  $T=480^{\circ}\text{C}$  в тигелна пещ с последващо извличане на Re от пепелта с гореща 1 M NaOH или разтвор на 6.5%  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Съдържанието на Re в получения разтвор бе определяно с високоселективния каталитичен метод с N,N- диметилдитиооксамид (ДМДТО) в капков или спектрофотометричен вариант. Методът се базира на каталитичното действие на  $\text{Re}^{4+}$  върху редукцията на ДМДТО с  $\text{Sn}^{2+}$  в алкална среда (10 M NaOH) до синьо оцветено съединение с  $\lambda_{\text{max}}=634\text{nm}$ . Той позволява определянето на Re в широк концентрационен интервал- от 3 до  $n \times 10^3$  ng/g Re.
- Чрез екстракция на рения от суро̀ва растителна маса с горещ етанол, последващо изпарение на етанола, опепеляване сухия остатък при  $T=480^{\circ}$  и извличане на рения от пепелта с алкален разтвор. Съдържанието на Re в аликвота от получения разтвор бе определяно с ДМДТО метода в капков или спектрофотометричен вариант.
- Съдържанието на Re в отпадни, речни води, водни извлекци от суха растителност и почви бе определяно директно с ДМДТО метода в капков или спектрофотометричен вариант.

1.2. Съдържанието на Re в твърдите проби (почви, концентрати и хвост) бе определяно чрез алкалното им стапяне с  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в никелови или железни тигли при  $T=520^{\circ}\text{C}$  в муфелна пещ в течение на 1 час, последващо излужване на стопилката с вода и директното определяне на рениевото съдържание във водния извлек с ДМДТО метода в капков или спектрофотометричен вариант.

1.3. Съдържанието на рений в извличащите разтвори от растителна пепел след пречиштането им с катионит бе определяно директно чрез ДМДТО метода в капков или спектрофотометричен вариант.

При определяне съдържанието на Re със спектрофотометричния вариант на ДМДТО метода за всички описани процедури за серия от 5 измервания на проба, относителното стандартно отклонение (RSD) е между 2-3%. При изпълнение на капковия тест с подходяща аликвота получените по този начин резултати се различават от резултатите, получени по спектрофотометричния вариант с 5-7%.

1.4. Съдържанието на K, Ca, Mg, Fe и Cu в рений-съдържащите извлекци от растителна пепел бе определяно чрез пламъкова атомноабсорбционна спектроскопия.

## IV. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

### 1. Регионални проучвания за разпространението на рений в растителността от районите на някои български предприятия за рудодобив и преработка на рений-съдържащи руди

Известно е, че реният се среща като примес в медно-молибденовите сулфидни руди. По тази причина в периода 2006-2010 г. ние проведехме нашите регионални изследвания за разпространението на рений в растителност от околната среда на водещите български предприятия за добив и преработка на медни руди. Проучени са районите на рудниците „Асарел” и „Медет”- Панагюрско, рудник „Елаците”- Етрополе, района на обогатителния комбинат в с. Мирково, мина „Росен”-Бургаско и са изследвани отделни растителни проби от района на медопреработвателния комбинат „Аурубис”- Пирдоп. За съдържание на рений бяха анализирани проби от 25 вида растителност, характерна за съответните рудни и рудопреработвателни райони, проби от почви, отпадни и промишлени води, флотационни и цементационни концентрати, хвост и др. Растителните проби бяха взимани от различни места- непосредствено около рудниците, от рекултивирани насипища, от териториите около хвостохранилищата, инсталациите за добив на медни концентрати и местата в близост до оттичането на отпадни води от производствата. Почвените проби бяха взимани от горния почвен слой. Преди да бъдат анализирани за съдържание на рений почвените и растителните проби бяха изсушавани в сушилня при  $T=70^{\circ}\text{C}$  до постоянно тегло. Съдържанието на Re бе определяно с полуколичествения капков метод с ДМДТО.

В резултат на проведените изследвания бе установено, че анализираната растителност от всички гореизброени райони натрупва рений в зелената си част в количества, превишаващи неговия Кларк ( $0.7 \text{ ng/g} = 7 \times 10^{-8}\%$ ) от 29 до  $2.4 \times 10^6$  пъти. Проучванията показваха, че реният е неравномерно разпределен в растителността от изследваните територии. Най-високи Re съдържания са намерени в растителност от районите, в които има предпоставки за генериране на водоразтворимите и биоусвояеми перренатни йони ( $\text{ReO}_4^-$ ) в околната среда. Това са:

- Районите непосредствено около откритите рудници с по-дълбока окислителна зона.

Известно е, че окислителна зона на рудника е участък, в който протичат т. нар. хипергенни процеси. Под въздействието на водата, вятъра, микроорганизмите и др. първичните минерали се променят и се превръщат в устойчиви при новите физикохимични условия минерали, като някои компоненти от състава им преминават в

разтвор. Най-важна роля при хипергенните процеси има водата, която съдържа разтворени кислород, въглероден диоксид и други вещества. Твърде вероятно е, в резултат на нейното окислително действие част от присъстващия в рудата  $\text{ReS}_2$  да се окислява до разтворим  $\text{ReO}_4^-$ , който лесно мигрира в почвата, а от там в растителността. По тази логика по-дълбоката окислителна зона би трябвало да генерира повече перренатни йони. Ако сравним резултатите за съдържание на рений в растителни проби, взети от двата големи открити рудника “Асарел” и “Елаците”, ще установим, че растенията, растящи в непосредствена близост до рудник „Асарел” натрупват по-големи количества рений в сравнение с тези около рудник „Елаците” (виж Табл. 1). Тези резултати могат да се обяснят с факта, че окислителната зона на рудник “Асарел” е по-дълбока от тази на рудник “Елаците”, което спомага за окисляването на по-големи количества рений до мобилната биоусвояема форма  $\text{ReO}_4^-$ .

Табл. 1. Резултати от анализа за съдържание на Re в растителни проби от районите около откритите рудници „Асарел” и „Елаците”

N	Вид проба	Място на пробоотбор	$C_{\text{Re}}$ µg/g пепел	$C_{\text{Re}}/\text{Кларк}$ $\text{Re}^*$
1.	Зелени листа от акация	Ю.И. склон на рудник „Асарел”	13.2	18 857
2.	Зелени листа от бреза	Ю.И. склон на рудник „Асарел”	4.1	5 857
3.	Зелена трева	Ю.И. склон на рудник „Асарел”	1.8	2 571
4.	Листа от акация	Рудник „Елаците” Източно насипище- 1	0.8	1 143
5.	Листа от подбел	Рудник „Елаците” Източно насипище- 1	0.1	143
6.	Листа от бреза	Рудник „Елаците” Източно насипище- 1	0.02	29
7.	Листа от живовляк	Рудник „Елаците” Източно насипище- 2	0.1	143
8.	Листа от подбел	Рудник „Елаците” Източно насипище- 2	0.7	1 000
9.	Листа от детелина	Рудник „Елаците” Източно насипище- 3	0.9	1 286
10.	Листа от бреза	Рудник „Елаците” Старо западно насипище	0.3	429
11.	Листа от планинска трошлива върба	Рудник „Елаците” Старо западно насипище	0.5	714

Табл. 2. Резултати от анализа за съдържание на Re в растителни проби от районите на рекултивираното насипище на рудник „Асарел” и ез. „Гелев чучур”\*, взети през м. юни’2007г.

N	Вид проба	Място на пробоотбор	C <sub>Re</sub> µg/g пепел	C <sub>Re</sub> / Кларк Re*
1.	Листа от акация	Рекултивирано насипище по пътя за ез. „Гелев чучур”	0.6	286
2.	Цъфнала детелина - листа, цвят, стъбло	Рекултивирано насипище по пътя за ез. „Гелев чучур”	2.3	3 286
3.	Зелени листа от подбел	20 m от ез. „Гелев чучур”	0.2	286
4.	Листа от дъб	15 m от ез. „Гелев чучур”	7.2	10 286
5.	Листа от камшиче	10 m от ез. „Гелев чучур”	1.0	1 429
6.	Листа от подбел	Непосредствено до ез. „Гелев чучур”	0.7	1 000
7.	Жълт кантарион - листа, цвят и стъбло	Непосредствено до ез. „Гелев чучур”	0.8	1 143

\*ез. „Гелев чучур” - мястото, където се събират дренажните води от рудник „Асарел”

В България едни от най-често използваните растения за рекултивация на рудни райони са акацията и брезата. Резултатите от Табл. 2 показват, че в листа от акация от юго-източния склон на рудник „Асарел” се натрупва около 3 пъти повече рений, отколкото в листа от растящата в непосредствена близост бреза. Това потвърждава известния от литературата факт, че различните растителни видове имат различен капацитет за натрупване на рений. Нашите изследвания показаха, че растенията с богата листна маса и добре развита коренова система (детелина, дъб) при едни и същи условия натрупват повече рений в сравнение с растенията, които не отговарят на тези критерии. При анализ за съдържание на рений в детелина и листа от акация от района на рекултивираното насипище на рудник „Асарел” беше установено, че детелината натрупва близо 4 пъти повече рений в сравнение с акацията. Така детелината се очерта като един от най-добрите акумулатори на рений с възможност за приложение в рениевия фитодебит.

- Териториите около крайбрежието на отвежданите отпадни води от производството на медни концентрати.

На територията на изследваните рудници има множество канали, по които се отвеждат отпадните води от производството на медни концентрати. Дренажните води от рудник „Асарел” се събират в малкото езерце „Гелев чучур”, откъдето извира р. Мареш, която минава през гр. Панагюрище. Анализът на водни проби показва, че съдържанието на рений във водите от районите на рудниците „Асарел” и „Медет” превишава неговия Кларк от 57



до 171 пъти (виж Табл. 3.). Нашите изследвания показаха, че крайбрежната растителност е в състояние да извлича и концентрира рений от течаща вода (виж Табл. 2. и Табл. 4.).

Табл. 3. Резултати от анализа за съдържание на Re във водни проби от районите на рудниците „Асарел” и „Медет”, взети през м. ноември’ 2006 год. и м. юни’ 2007 г.

N	Вид проба	Място на пробоотбор	C <sub>Re</sub> µg/ml	C <sub>Re</sub> / Кларк Re
1.	Вода от р. Мареш pH= 4.5	р. Мареш преди вливането ѝ в р. Луда Яна, гр. Панагюрище	0.09	129
2.	Дренажна вода pH= 3.5	Рудник „Медет” при водоема на закрыта микробиологична инсталация	0.08	114
3.	Отработена вода от инсталация за флотационен меден концентрат, pH=2	Рудник „Асарел”	0.04	57
4*.	Дренажна вода, pH=3	ез. „Гелев чучур”	0.12	171
5*.	Речна вода, pH= 3	р. Мареш преди гр. Панагюрище	0.04	57
6*.	Отпадна вода с бактерии, pH=1.5	Цементационна инсталация на рудник „Асарел”	0.06	86

\*Проби 4, 5 и 6 са взети през м. юни’2007 г.

Табл. 4. Резултати от анализа за съдържание на Re в растителни проби от поречието на р. Мареш, преди вливането ѝ в р. Луда Яна в гр. Панагюрище, взети през м. ноември’ 2006 год.

Вид проба	C <sub>Re</sub> µg/g пепел	C <sub>Re</sub> растение/ C <sub>Re</sub> вода	C <sub>Re</sub> / Кларк Re
Зелени листа от бърза на брега на реката	30	333	42 857
Окапали жълти листа от бърза на брега на реката	30	333	42 857
Зелени листа от широколистен храст на брега на реката	13.5	150	19 314
Окапали жълти листа от широколистен храст в коритото на реката	4.0	44	5 643

\* C<sub>Re р. Мареш</sub>= 0.09 µg Re/ml

Интересен момент в нашите изследвания бе установяването на факта, че съдържанието на рений в зелени и окапали сухи листа от бърза, растящ на брега на р. Мареш е еднакво. Това свидетелства, че:

1. Ренийт не участва в метаболизма на растението, тъй като посредством листопада то се освобождава от ненужните му вещества;

## 2. Сухите и окапали листа са нов потенциален източник на рений.

Както се вижда от Табл. 4., концентрацията на рений в окапали в речното корито жълти листа от неизвестен широколистен храст е повече от 3 пъти по-ниска в сравнение с неговата концентрация в зелените листа от същия храст, растящ на брега. Това би могло да се обясни с отмиването на натрупания метал в сухите листа от речната вода. Този факт е особено важен за изясняване механизма на акумулиране на рений в растенията, както и за разработването на ефективни процедури за неговия фитодобив.

### ➤ Районите около медопереработвателния комбинат “Аурубис”

През м. ноември’ 2006 год. бяха взети няколко проби от дървесни видове, растящи в района на медодобивния комбинат „Аурубис България”- Пирдоп. Концентрацията на рений в листа от бреза, растяща на 50 m разстояние от опашката на комина превишава неговия Кларк 26 714 пъти. От получените резултати може да се предположи, че при пирометалургичната преработка на медните концентрати се образува летлив  $Re_2O_7$ , който не се улавя от филтрите на комина и се разпръсква из околността. Вероятно той седиментира в почвата, където при контакт с водите преминава в  $ReO_4^-$ , а оттам се извлича от растителността. Друг потенциален източник на антропогенен рений в района могат да бъдат киселите отпадни води. И в този случай акацията е най-добрият биоколектор на рений.

### ➤ Територията около инсталацията за микробиологично получаване на меден концентрат в района на рудник “Асарел”

Интересни резултати получихме за съдържанието на рений в проби от района на обогатителната инсталация за цементационен меден концентрат, взети през м. юни’ 2007. Резултатите са обобщени в Табл. 5. и Табл. 6.

За икономически рентабилно се счита извличането на рений от концентрати със съдържание на рений по-голямо от 50 g Re/t. Средното съдържание на Re в медните концентрати варира между 1-3 g/t, като в някои случаи достига максимално 30-40 g/t. От Табл. 5. се вижда, че произведеният в „Асарел” цементационен меден концентрат е много богат на рений -128 g Re/t. Още по-интересно е, че растителността от района на цементационното производство (в случая акация -  $1.69 \times 10^3$  g/t пепел и поветица -  $1.38 \times 10^3$  g/t пепел) е в състояние да извлича и концентрира Re по естествен начин до съдържания, съизмерими с тези в най-богатите на Re молибденити (3100 g/t (Норвегия, Ставангер), 2800 g/t (Югозападна Африка), 2500 g/t (Швеция, Лайнеджаур), 1930 g/t (Казахстан).

Табл. 5. Резултати от анализа за съдържание на Re в твърди проби от районите на обогатителната фабрика за цементационен меден концентрат

N	Вид проба	Място на пробоотбор	C <sub>Re</sub> µg/g проба	C <sub>Re</sub> /Кларк
1.	<b>Цементационен Си концентрат*</b>	Инсталацията за получаване на цементационен меден концентрат	<b>128 ± 4</b>	
2.	Флотационен меден концентрат	Инсталацията за получаване на флотационен меден концентрат	1.0	
3.	Почва (воден извлек)	До инсталацията за получаване на цементационен меден концентрат	0.07	100
4.	Почва* (воден извлек)	Непосредствено до склада за цементационен меден концентрат	5.0 ± 0.1	7 143

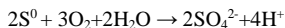
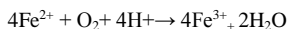
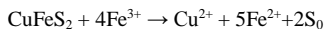
\* Съдържанието на Re в пробите е определено със спектрофотометричния вариант на ДМДТО метода, N=5, P=95%

Табл.6. Резултати от анализа за съдържание на Re в растителни проби от района до площадката за складиране на цементационен меден концентрат

N	Вид проба	C <sub>Re</sub> µg/g пепел*	C <sub>Re</sub> /Кларк Re	C <sub>Re</sub> растение/ C <sub>Re</sub> почва **
1.	<b>листа от акация</b>	<b>1.69×10<sup>3</sup>± 0.04×10<sup>3</sup></b>	<b>2.4×10<sup>6</sup></b>	<b>338</b>
2.	<b>поветица</b>	<b>1.38×10<sup>3</sup>± 0.04×10<sup>3</sup></b>	<b>2.0×10<sup>6</sup></b>	<b>276</b>
3.	троскот	154 ± 5	220 000	30.8

\* Съдържанието на Re в пробите е определено със спектрофотометричния вариант на ДМДТО метода, N=5, P=95%, \*\*C<sub>Re</sub> почва= 5µg Re/g почва

Очевидно, източникът на рения, който се акумулира в растителността от този район е самият цементационен концентрат. Генератор на ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> йони в околната среда са окислителните процеси, използвани за получаването на концентрата. В производствената практика на „Асарел-Медет“ се прилага бактериално окисление на бедните на мед сулфидни руди, които не са подходящи за флотационно извличане на медта от тях. В този случай през рудата се пропуска сяроокисел разтвор, съдържащ ацидофилната бактерия *Thiobacillus ferrooxidans*, Fe<sup>3+</sup> йони и разтворен кислород. Fe<sup>3+</sup> йоните окисляват сярата в сулфидната руда, в резултат на което Cu<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> преминават в разтвора. Ролята на бактериите се състои в окислението на сярата до разтворим сулфат и на Fe<sup>2+</sup> до Fe<sup>3+</sup>. Най-общо процесите на окисление на медната руда (в случая халкопирит) могат да бъдат изразени със следните уравнения:



По-нататък медните разтвори се подлагат на цементация с парчета метално желязо, при което се получава меден концентрат със съдържание на мед до 80 %. Твърде вероятно е в процеса на бактериалното окисление съдържащият се в медната руда  $\text{ReS}_2$  да се окислява частично до  $\text{ReO}_4^-$ . Складираният на площадката до обогатителната фабрика цементационен меден концентрат е подложен на атмосферни влияния. По всяка вероятност падащите дъждове отмиват перрената от концентрата и по този начин той попада в почвата. Резултатите от анализите на воден извлек от почва, взета от района на склада за оксиден меден концентрат показаха, че съдържанието на водоразтворимия  $\text{ReO}_4^-$  в нея превишава с повече от 70 пъти съдържанието на Re в почва на територията на самата цементационна инсталация. Този факт потвърждава нашето предположение, че източникът на перренатни йони в почвата е оксидният меден концентрат. От почвата растителността извлича рения и го концентрира в зелената си част. Анализите показаха, че неговото съдържание в листа от акация, растяща в непосредствена близост (5 m) от складирания концентрат е 13 пъти по-високо от това в самия концентрат. Установено бе, че концентрацията на биоакумулирания рений се определя от една страна от високата концентрация на биоусвояемата форма на рения в почвата- 5  $\mu\text{g/g}$  проба, а от друга страна, от вида на растението. Както се вижда от Табл. 6, при едни и същи условия в акацията, растяща на територията на склада за цементационен концентрат се натрупва близо 11 пъти повече рений, отколкото в треската от същия район.

Ниското съдържание на рений във флотационния меден концентрат, произвеждан в „Асарел-Медет“ (1 g Re/t), във флотационните отпадни води от производството на молибденов концентрат (<1ng Re/ml) и алкалната вода от сгъстителя на молибденов концентрат (6 ng Re/ml) на територията на обогатителния комбинат в с. Мирково би могло да се обясни с това, че реният в молибденовите и флотационните медни концентрати се намира под формата на неразтворим рениев дисулфид, а флотационните процеси не включват окислителни операции, които да приведат рения в биоусвояемата му форма. Очевидно, при флотационния производствен процес няма загуби и разпръскване на рений в околната среда. Анализът на растителност от района на обогатителния комбинат в с. Мирково показва, че най- високо е съдържание на рений в листа от акация, растяща на територията на старото насипища „Бенковски 1“ - 12.0  $\mu\text{gRe/g}$  пепел. Получената стойност е 140.5 пъти по-малка в сравнение със съдържанието на рений в листа от растящата до

склада за цементационен концентрат акация на територията на рудник „Асарел” (виж Табл. 6).

Всички получени от нас резултати свидетелстват, че растителната биосфера в районите на българските предприятия за рудодобив и рудопреработване е естествен биоколектор и концентратор на разпръснатия в околната среда рений. Тя е потенциален източник за добив на рений от почвите и отпадните води на тези райони. Като най-перспективен за фитодобив се очертава районът около складовата площадка за цементационен меден концентрат на рудник „Асарел”. Засаждането на района с подходящ рениев хиперакумулятор би дало възможност за просто и ефективно получаване на рений с минимални инвестиции.

### **1.1.1. Лабораторни експерименти за извличане на рений от цементационен меден концентрат**

Произвежданият в „Асарел” оксиден меден концентрат се използва като суровина за добив на мед. В процеса на неговата преработка реният се губи с отпадните разтвори. Предвид високото съдържание на рений в този концентрат, би било целесъобразно металът да се извлича от него. Фактът, че част от рения присъства в концентрата под формата на водоразтворим перренат, който може да бъде отмит от падащите дъждове би могъл да се използва за разработване на бърза и лесна процедура за директното извличане на  $\text{ReO}_4^-$  от оксидния концентрат чрез престояването му във вода за определен период от време, откъдето след изпарение и алкализиране с амоняк лесно може да се получи амониев перренат. В резултат на проведените експерименти, при които проби от по 1 g цементационен концентрат с  $C_{\text{Re}}=128 \mu\text{g Re/g}$  проба бяха оставени да престоят в различни количества дестилирана вода - 15 ml, 10 ml и 5 ml и разбърквани на електромагнитна бъркалка в течение на 1 h, 30 min и 15 min бе установено, че във всички случаи във водните извлекци преминават 22% от съдържания се в концентрата рений. Ако за екстракцията вместо студена се използва 5 ml гореща дестилирана вода и разбъркване на пробата в течение на 15 min, количеството на извлечения рений нараства на 44%. За привеждане на останалия недоокислен рений в перренатна форма ние нагряхме концентрата във въздушна атмосфера при различни условия. В резултат на проведените експерименти бе установено, че след нагриването на концентрата при  $T=180-200^\circ\text{C}$  в течение на 1 h и периодично разбъркване, във водния извлек преминава 99.5% от съдържания се в концентрата рений. 100% извличане на рения беше постигнато при съотношение концентрат:вода = 1:5 и престой на термично обработения концентрат във водата за 1 нощ. Резултатът от FAAS анализа показва, че във водния извлек преминава

само 0.01% от съдържанието на мед в пробата. Това означава, че при процедурата се извлича цялото количество рений, а загубите на мед са нищожни и концентратът може да бъде използван за добив на мед по конвенционалните методи.

Предложеният метод за извличане на рений от цементационен меден концентрат е прост за изпълнение, ефективен и екологично чист. Той включва следните 2 етапа:

1. Предварителна термична обработка на концентрата с цел привеждане на рения във водоразтворима форма;
2. Екстрахиране на рения чрез престояване на концентрата във вода.

Методът е лесно осъществим и би могъл да се внедри в производствената практика. От водния разтвор след концентрирането му чрез изпарение и алкализиране с амониак може да се получи търговската сол амониев перренат, която да бъде допълнително пречистена. Прилагането на метода не изисква инвестиции за скъпо струваща апаратура като използваните при конвенционалния добив на рений скрубери, барботьори, електрофилтри и др. Предварителното нагряване може да се извърши в пещите, в които се пържи цементационния концентрат, а реният да бъде извлечен от концентрата чрез промиването му с вода. По този начин освен от продажбата на мед производителите могат да получат допълнителна печалба и от продажбата на амониев перренат.

## **2. Лабораторни изследвания за намиране на подходящи за фитодобив на рений растителни хиперакумулатори**

### **2.1. Изследване на динамиката и капацитета на натрупване на рений в люцерна, бяла детелина, елда и лобода от почви, дотирани с $\text{ReO}_4^-$**

За разработването на технологична процедура за извличане на рений от почвите около цементационната инсталация за производство на оксиден меден концентрат на рудник „Асарел“ е необходимо засаждането на района с растителен вид, отговарящ на следните критерии:

- Да бъде непретенциозен за отглеждане, да расте бързо и да покрива голяма по територия площ;
- Да има добре развита коренова система и голямо количество зелена маса, което е предпоставка за хиперакумулирането на рений;
- Да се събира лесно чрез косене и по възможност да расте отново след окосяването му.

При лабораторни условия беше изследвана динамиката и капацитетът за натрупване на рений в четири вида растения, отговарящи на горепосочените критерии, от почви

дотирани с  $\text{ReO}_4^-$  - люцерна (*Medicago*), бяла детелина (*Trifolium repens*), лобода (*Atriplex hortensis*) и елда (*Polygonum fagopyrum*).

Експериментите бяха проведени по следния начин: в четири саксии с по 1 kg въздушно суха почва бяха засяти съответно семена на люцерна, бяла детелина, лобода и елда. Семената бяха редовно поливани и за около 2 седмици растенията покълнаха и развиха свежи зелени листа. След това почвата във всяка саксия беше дотирана с по 100 ml воден разтвор на  $\text{KReO}_4$  (0.2 g  $\text{KReO}_4$  в 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) с  $C_{\text{Re}} = 128 \mu\text{g Re/g}$  почва. За изследване на динамиката на натрупване на рений в отглежданите растения, периодично бяха вземани проби от зелената маса, изсушавани до постоянно тегло и след опепеляване и извличане на Re с гореща 1 M NaOH беше определяно неговото съдържание в аликвоти от алкалния разтвор със спектрофотометричния вариант на ДМДТО метода след съответно разреждане. Резултатите от анализите са представени в Табл. 7.

Табл. 7. Динамика на натрупване на Re в люцерна, детелина, лобода и елда от почва с  $C_{\text{Re}} = 128 \mu\text{g Re/g}$  почва

Ден на пробовземане след дотирането на почвата с $\text{ReO}_4^-$	$C_{\text{Re}}^*$ $\mu\text{g/g}$ суха лобода	$C_{\text{Re}}^*$ $\mu\text{g/g}$ суха елда	$C_{\text{Re}}^*$ $\mu\text{g/g}$ суха детелина	$C_{\text{Re}}^*$ $\mu\text{g/g}$ суха люцерна
*3 <sup>ти</sup> ден	$1.52 \times 10^3$ $\pm 0.04 \times 10^3$	$9.1 \times 10^3$ $\pm 0.2 \times 10^3$	$2.83 \times 10^3$ $\pm 0.07 \times 10^3$	$5.6 \times 10^3$ $\pm 0.2 \times 10^3$
**5 <sup>ти</sup> ден	$2.34 \times 10^3$ $\pm 0.04 \times 10^3$	$9.1 \times 10^3$ $\pm 0.2 \times 10^3$	-	$6.2 \times 10^3$ $\pm 0.2 \times 10^3$
**7 <sup>ми</sup> ден	$3.15 \times 10^3$ $\pm 0.06 \times 10^3$	$9.1 \times 10^3$ $\pm 0.2 \times 10^3$	$5.79 \times 10^3$ $\pm 0.09 \times 10^3$	$46.6 \times 10^3$ $\pm 0.8 \times 10^3$
**8 <sup>ми</sup> ден	-	-	$8.3 \times 10^3$ $\pm 0.2 \times 10^3$	$46.6 \times 10^3$ $\pm 0.8 \times 10^3$
**11 <sup>ти</sup> ден	$3.15 \times 10^3$ $\pm 0.08 \times 10^3$	-	$16.5 \times 10^3$ $\pm 0.3 \times 10^3$	$46.6 \times 10^3$ $\pm 0.9 \times 10^3$
**14 <sup>ти</sup> ден	-	$9.1 \times 10^3$ $\pm 0.2 \times 10^3$	$16.5 \times 10^3$ $\pm 0.3 \times 10^3$	$46.6 \times 10^3$ $\pm 0.9 \times 10^3$
**22 <sup>ри</sup> ден	$3.15 \times 10^3$ $\pm 0.06 \times 10^3$	$9.1 \times 10^3$ $\pm 0.2 \times 10^3$	$35.1 \times 10^3$ $\pm 0.6 \times 10^3$	$46.6 \times 10^3$ $\pm 0.9 \times 10^3$

$C_{\text{Re}}$  е определена спектрофотометрично с ДМДТО метода, \*N=5, P=95%, \*\*N=2, R= $x_{\text{max}}-x_{\text{min}}$

От данните за динамиката на натрупване на рений се вижда, че различните растителни видове акумулират метала с различна скорост. Така например елдата само за 3 дни достига своя капацитет за натрупване на рений. За люцерната е характерно екстремно бързото акумулиране на Re между петия и седмия ден от дотирането на почвата с  $\text{ReO}_4^-$ , след което растението престава да усвоява този метал. При бялата детелина се наблюдава плавно повишение на концентрацията на рения в листата, като между единадесетия и

четирнадесетия ден има известна задръжка, след което растението продължава да усвоява метала до достигане на пълния си капацитет на 22-рия ден. Очевидно скоростта, с която се усвоява рения е специфична за всяко растение и зависи от неговия собствен метаболизъм. След едномесечен период, изследваните растителни видове бяха отново анализирани и бе установено, че съдържанието на рений в тях остава непроменено.

Според общата дефиниция, хиперакумулатори са растения, които са в състояние да натрупат повече от 1000 g метал/t суха маса (0.1%) . Резултатите показаха, че съгласно тази дефиниция и четирите изследвани от нас растения са рениеви хиперакумулатори. Най-голям капацитет за натрупване на рений показва люцерната - 4.7 % Re в суха маса, следвана от бялата детелина – 3.5 % Re в суха маса. Тези два растителни вида имат много добре развита коренова система, което позволява засмукването на по-големи количества  $ReO_4^-$  от почвата. Елдата и лободата натрупват Re в значително по-малка степен - 0.9 % Re в суха елда и 0.3 % Re в суха лобода.

Фиг. 1. Растителни хиперакумулатори на рений



Известно е, че съдържанието на рений в най-богатите молибденови концентрати достига най-много до 0.3 % Re. Ако преизчислим съдържанието на рений в пепел от люцерна и детелина ще получим екстремно високи стойности: 29.4% Re в пепел от люцерна и 22.5% Re в пепел от детелина. На практика за пръв път е постигнато такова концентриране на рений в растителност. По аналогия с известното от литературата понятие за *био-руда*, ние нарекохме получената пепел *рениев фитоконцентрат*. Важно предимство при получаването на фитоконцентрата е, че реният се акумулира в листната



маса на люцерната и детелината много бързо и то по естествен начин без използването на каквито и да е химически реагенти- достатъчно е само растенията да се поливат редовно с вода. Освен това растителните видове поглъщат тези необичайно високи количества рений без това видимо да вреди на тяхната жизнеспособност- те остават все така свежи и зелени. Известно е, че люцерната и детелината са многогодишни тревисти растения, които при добри грижи и благоприятни условия на отглеждане се косят по няколко пъти за един вегетационен период. Нашите изследвания показваха, че след цялостното окисляване на акумулиралата рений люцерна, новопорасналата такава продължава да извлича метала от почвите и да го натрупва, т.е. този растителен вид е самовъзпроизвеждащ се биоколектор на рения.

## **2.2. Лабораторни опити за фитоекстракция на рений с хиперакумулаторите люцерна и бяла детелина от почва, взета от района на склада за оксиден меден концентрат на рудник „Асарел”**

С цел изследване на възможностите за фитодобив на рений от минни райони бяха проведени лабораторни експерименти с новооткритите хиперакумулатори люцерна и бяла детелина от почва, взета от района на склада за оксиден меден концентрат на рудник „Асарел”. Във воден извлек от почвата бе определено съдържанието на биоусвояемата форма на рения ( $\text{ReO}_4^-$ ) -  $C_{\text{Re}}=5\mu\text{g Re/g}$  и измерено нейното  $\text{pH}=8.5-9$ . Съгласно съществуващата класификация почвата е силно алкална.

В две пластмасови ванички с по 500 g въздушно суха почва от района на склада за цементационен меден концентрат, бяха засяти люцерна и бяла детелина и редовно поливани. След 3 дни люцерната и детелината покълнаха, но не се развиха повече в течение на 10 дни, а около 14-ия ден увяхнаха и изсъхнаха. Проби от кълновете бяха взети на 5-ия и на 10-ия ден. Анализът за съдържание на рений показа, че за 5 дни в люцерната се натрупват  $2.78 \times 10^3 \mu\text{g Re/g}$  пепел, а в детелината  $1.70 \times 10^3 \mu\text{g Re/g}$  пепел, като тези концентрации не се променят в следващите 5 дни. Намерените стойности са сравними с тези в листата на акация ( $1.69 \times 10^3 \mu\text{g Re/g}$  пепел), растяща върху същата почва. С цел пълноценното развитие на културите, изтощената почва бе напоена предварително с 50 ml хранителен разтвор, съдържащ 50 mg  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 12.5 mg  $\text{KNO}_3$ , 12.5 mg  $\text{MgSO}_4$ , 12.2 mg  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 0.5 mg  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . В ботаниката този разтвор, който съдържа солите на най-необходимите за развитие на растенията химични елементи - Ca, K, Mg, Fe, N, S и P е известен под наименованието *разтвор на водните култури*. Върху така обработената почва отново бе засадена люцерна. Този път културата се разви по-добре и след покълването разви миниатюрна листна маса. Резултатите от анализите

показаха, че за 35 дена акумулираното количество рений достига максимална стойност от  $4.87 \times 10^3 \mu\text{g Re/g}$  пепел. Това количество е 1.75 пъти по-високо от количеството, натрупано в люцерната от ненаторена почва. Факторът на концентриране от почвата е 974.

Проведените лабораторни изследвания показаха, че фитоизвличането на рений от изтощени почви на рудни райони е реално осъществимо. Рентабилността на метода се илюстрира със следния пример. От 1 дка люцернови насаждения се получава около 1 t сено. Даже при концентрация  $C_{\text{Re}}=4.87 \times 10^3 \text{ g Re/t}$  пепел в слабо развита люцерна и актуална цена на метала от \$ 4 500 за 1 kg Re, печалбата за производителя ще бъде около \$ 6 200. Ако люцерната и детелината се развият пълноценно на тези почви, натрупаното количество рений в тях ще се увеличи, а от тук и печалбата при неговото фитоизвличане. От друга страна, отглеждането на люцерна върху изтощени рудни почви ще доведе до тяхното възстановяване и подхранване.

### 2.3. Фитоизвличане на рений от водни разтвори със *Salvinia natans* L. (водна папрат)

Рений би могъл да бъде извлечен директно от водните басейни в рудодобивните райони и от индустриалните разтвори чрез използването на подходящи водни растения. *Salvinia natans* L. (водна папрат) е сладководно плаващо растение, виреещо в блата, езера и водоеми с отпадни индустриални води.

Фиг.2. *Salvinia natans* L. (водна папрат)



Водната папрат е непретенциозна за отглеждане, бързо се възпроизвежда и е лесно събираема от повърхността на затворените водоеми. Поради способността си да

поглъщат тежки метали, различни органични съединения, радионуклиди, експлозиви и др. замърсители, растенията от вида *Salvinia* притежават големи потенциални възможности за пречистване на отпадни води. Акумулирането на тежки метали се извършва по два начина- бърз физикохимичен чрез адсорбция, йонен обмен и хелатообразуване върху повърхността на растението и бавен биологичен, който се осъществява на вътреклетъчно ниво. *Salvinia natans* L. с успех е използвана за извличането на токсични метали от отпадни води под формата както на катиони ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и др.), така и на аниони ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ). Това ни даде основание да изпробваме възможностите на водната папрат за извличане на Re от водни разтвори, където той се намира под биоусвояемата перренатна форма  $\text{ReO}_4^-$ . Освен това, *Salvinia natans* L. притежава достатъчно зелена листна маса, което е една от предпоставките за натрупване на рений.

### 2.3.1. Изследване на динамиката на сорбционно и метаболитно натрупване на рений във водна папрат (*Salvinia natans* L.) от водни разтвори, дотирани с $\text{ReO}_4^-$ .

Първоначално бяха проведени опити за установяване на способността на водната папрат да натрупва рений от водни разтвори, дотирани с перренатни йони. Установено бе, че подобно на  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{ReO}_4^-$  се усвояват от *Salvinia natans* L. по два механизма - сорбционен и вътреклетъчен. Сорбираното количество рений може лесно да се отбие с вода, което свидетелства за слаби взаимодействия между сорбционните центрове на растението и задържащите се върху повърхността му перренатни йони. Промитите с вода растителни проби съдържат натрупания по метаболитен път рений.

Табл. 7. Динамика на сорбционно и метаболитно натрупване на рений в *Salvinia natans* L. от воден разтвор с  $C_{\text{Re}}=40 \mu\text{g/ml}$ .

Проба	Време на престой на пробата в разтвора	Механизъм на акумулиране	$C_{\text{Re}^+}$ $\mu\text{g/g}$ суха маса	% от общо акумулирания Re
P1 растителна	3 часа	метаболитен	4.6	5.3
P1 водна	3 часа	сорбционен	82.8	94.7
P2 растителна	5 часа	метаболитен	5.4	5.6
P2 водна	5 часа	сорбционен	99.4	94.4
P3 растителна	24 часа	метаболитен	14.6	11.2
P3 водна	24 часа	сорбционен	115	88.8
P4 растителна	5 дни	метаболитен	35.5	23.4
P4 водна	5 дни	сорбционен	116	76.6
P5 растителна	7 дни	метаболитен	37.3	24.3
P5 водна	7 дни	сорбционен	116	75.7

Изследвана бе динамиката и капацитетът на натрупване на рений във водната папрат от воден разтвор с  $C_{Re}=40 \mu\text{g Re/ml}$ . Получените резултати показаха, че за 7 дни растението натрупва общо  $153 \mu\text{g Re/g}$  суха маса. Сумарният фактор на концентриране  $F= C_{Re}$  в растението/ $C_{Re}$  в разтвора = 3.8. От общо акумулираното количество рений 75.7% се натрупват чрез сорбция, а 24.3% по метаболитен път. Сорбционните процеси протичат значително по-бързо от процесите на вътреклетъчното натрупване на перрената в растението. Основната част от рения се сорбира още на 3-тия час, а за 24 часа количеството на сорбирания рений достига своята максимална стойност, която не се променя в течение на 7 дни. Най-вероятно сорбционният капацитет на *Salvinia natans L.* е ограничен от броя на свободните сорбционни центрове на повърхността на растението, които се насищат с  $\text{ReO}_4^-$  за 1 денонощие.

Метаболитното натрупване на рения протича постепенно и значително по-бавно, което може да се обясни с физиологията на растението. Известно е, че за да проникнат в растителните клетки, анионите трябва първо да преминават през кореновите власинки, преодолявайки градиента на клетъчните мембрани. Този процес отнема известен период от време за осъществяването на активния транспорт, при който анионите се свързват със специфични протеини, които осигуряват достъпа им до растението. С това може да се обясни и по-бавното протичане на процесите на вътреклетъчно натрупване на  $\text{ReO}_4^-$ .

### **2.3.2. Фитоизвличане на рений с водната папрат (*Salvinia natans L.*) от кисели индустриални разтвори**

Известно е, че *Salvinia natans L.* вирее най-добре във води с  $\text{pH}= 5.5-9.0$ . Въпреки това решихме да изпробваме това растение за извличането на рений от отпадни кисели води от рудник „Асарел“. За целта растението бе пуснато да плува в три вида индустриални води с  $\text{pH}= 1-2$  и различна концентрация на рений в тях ( $C_{Re}= 60, 120, 420 \text{ ng/ml}$ ). Водната папрат реагира на повишената киселинност с потъмняване и увяхване на листата. Растението загива и изхвърля спори в киселия разтвор. Въпреки това беше интересно да се оцени способността на *Salvinia natans L.* да натрупва рений при тези извънредно неблагоприятни условия. По тази причина, през определени периоди от време от разтвора с  $C_{Re}=0.42 \mu\text{g/ml}$  и  $\text{pH}=2$  бяха изваждани проби и анализирани за съдържание на рений. Резултатите показаха, че в първите часове от потапянето на растението в киселия разтвор се наблюдава много интензивно натрупване на рений по метаболитен път. На 4-тия час, 88.9% от цялото акумулирано количество рений се натрупва по вътреклетъчен механизъм. При това съдържанието на метаболитния рений е с около един порядък по-

високо, отколкото натрупания и по двата механизма рений за 7 дни от дотириания с перренат воден разтвор.

Табл. 8. Динамика на сорбционно и метаболитно натрупване на рений в *Salvinia natans L.* от отпадна индустриална вода с  $C_{Re}=0.42 \mu\text{g Re/ml}$ ,  $\text{pH}=2$

Проба	Време на престой на пробата в разтвора	Механизъм на акумулиране	$C_{Re}$ ng/g суха маса	% от общия Re
P1 растителна	2 часа	метаболитен	$1.4 \times 10^3$	87.5
P1 водна	2 часа	сорбционен	$0.2 \times 10^3$	12.5
P2 растителна	4 часа	метаболитен	$1.6 \times 10^3$	88.9
P2 водна	4 часа	сорбционен	$0.2 \times 10^3$	11.1
P3 растителна	24 часа	метаболитен	$1.3 \times 10^3$	29.5
P3 водна	24 часа	сорбционен	$3.1 \times 10^3$	70.5
P3 растителна	7 дни	метаболитен	$< 0.001$	0
P3 водна	7 дни	сорбционен	$3.1 \times 10^3$	100.0

По наше мнение, когато водната папрат е поставена при екстремни условия, за да се възпроизведе (чрез изхвърляне на спори), тя засилва метаболизма си за кратък период от време преди да загине. Засиленият метаболизъм е в пряка връзка със скоростта на натрупване на перренат в растението. В следващите часове *Salvinia natans L.* започва бавно да загива, при което растителните клетки деструктират и натрупаният в тях рений постепенно се освобождава в околния кисел разтвор. Така на 7-мия ден цялото количество на акумулирания по метаболитен път рений се изпуска обратно в разтвора. Интересно е да се отбележи, че на 4-тия час от престоя на растението в разтвора само 11.1% от рения се натрупват чрез сорбция. По всяка вероятност, метаболитните и сорбционните процеси се конкурират помежду си, като интензивното вътреклетъчно натрупване в първите часове подтиска сорбцията на перренатните йони. След като водната папрат започне да загива, метаболитните процеси затихват и започва ускорено сорбционно натрупване на рений, което достига максимум след 1 денонощие. В следващите 7 дни количеството на сорбирания рений почти не се променя.

В заключение, оптималното време за максимално извличане на метала от кисели разтвори със *Salvinia natans L.* е 24 часа, когато растението не е изхвърлило целия натрупан по метаболитен път рений и сорбционните процеси протичат най-интензивно. В този период от време във водната папрат се натрупват  $4.4 \mu\text{g Re/g}$  суха маса, от които 70.5% са акумулирани чрез сорбция. Сумарният фактор на концентриране  $F=10.5$ .

Проведените експерименти показаха, че *Salvinia natans L.* натрупва рений главно чрез сорбция на перренатните йони от неутрални и кисели водни разтвори, което означава, че

за практически цели би било по-удобно да се използва изсушеното, а не живото растение. За да бъде проверена тази възможност, добре изсушена водна папрат беше пусната в разтвор с  $C_{Re}=40 \mu\text{g Re/ml}$  и след 24 часа бяха изваждани растителни проби. Резултатите от анализа показаха, че за 1 денонощие върху водната папрат се сорбират  $390 \mu\text{g Re/g}$  суха маса. В този случай факторът на концентриране е  $F= 9.8$ . За сравнение, в живото растение за 7 дни сумарният фактор на концентриране е  $F= 3.8$ . Най-вероятно причината за по-големия сорбиционен капацитет на мъртвата *Salvinia natans L.* е липсата на конкуренция между метаболитните и сорбционните процеси, характерни за живото растение.

От всичко казано до тук може да се направи изводът, че *Salvinia natans L.* е подходящ колектор на рений от води и индустриални разтвори. За практически цели би било удобно да се използва изсушеното растение като лесен за съхранение и транспорт сорбент, който след промиване може да се използва многократно в производствената практика.

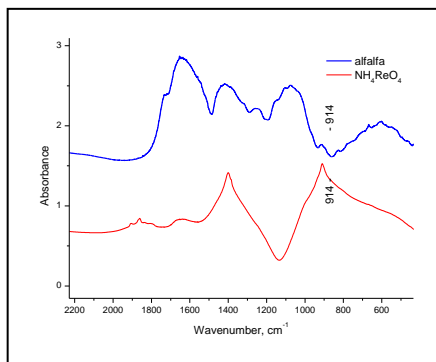
### 3. Изследване на механизма за натрупване на рений в растенията

При всички извършени от нас експерименти по натрупването на рений в растителност, почвите и водните разтвори бяха дотирани с рений под формата на водоразтворим перренатен анион. Най-вероятно кореновите власинки на растенията усвояват  $\text{ReO}_4^-$  подобно на анионите на хранителните вещества. При дишането си те отделят въглена киселина, чиито йони  $\text{H}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ , биват обменени със съответните катиони и аниони на минералните вещества от околния почвен разтвор.  $\text{H}^+$  се отделя, а на негово място навлизат катиони ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и др.).  $\text{HCO}_3^-$  се обменя с хранителните аниони  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , а също така и с  $\text{ReO}_4^-$ . След като бъдат засмукани през кореновите власинки, водата, разтворените в нея минерални вещества и перренатните йони се придвижват нагоре по ксилема на растението под въздействието на смукателната сила на кореновото налягане и транспирацията (изпаряването) на вода през листата. Хранителният разтвор се изкачва нагоре по стъблото, минава през клоните и достига до листата. Известно е, че повече от 98 % от рения се натрупва в листата, но механизма на проникването му в тях, както и формата, под която се съхранява там не са изяснени. Ние предположихме, че реният прониква и се съхранява в клетъчния сок на вакуолите на листните клетки под формата на перренатен анион. Необходимо бе да проверим тази хипотеза.

Известно е, че при изсушаване растението губи вода, но запазва минералния си състав непроменен. Следователно, директно доказателство за формата, под която реният се съхранява в растителните клетки би могло да бъде получено чрез ИЧ спектроскопия на изсушена растителност с акумулиран рений. От литературата е известно, че в ИЧ

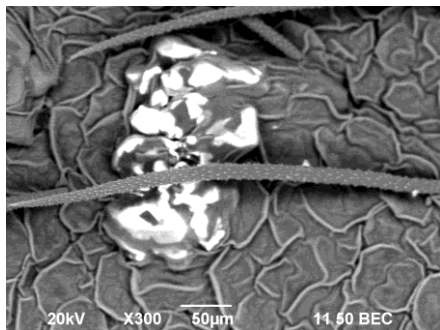
спектъра на перренатите се наблюдава ивица с пик при  $914\text{ cm}^{-1}$ , която отговаря на трептенето на връзката Re-O в  $\text{ReO}_4^-$ . С цел да бъде проверено наличието на такава ивица, беше подготвена фино стрита растителна проба от изсушена люцерна с известно рениево съдържание в таблетка от КВг. За сравнение беше използван чист  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  в таблетка от КВг. ИЧ спектрите на пробата и репера бяха сканирани в обхват  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  при спектрална резолюция от  $2\text{ cm}^{-1}$  и натрупване на 64 сканирания. От получените спектри ясно се вижда поглъщане при  $914\text{ cm}^{-1}$ , характерно за връзката Re-O, което е директно доказателство за това, че Re се съхранява под формата на  $\text{ReO}_4^-$  в растителните клетки. Това означава, че в процеса на фитоакмулиране перренатните йони не претърпяват никакви химически промени.

Фиг. 3. ИЧ спектри на проба от изсушена люцерна с  $C_{\text{Re}} = 4.0 \times 10^3\text{ }\mu\text{g Re/g}$  суха маса и на чист  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ .

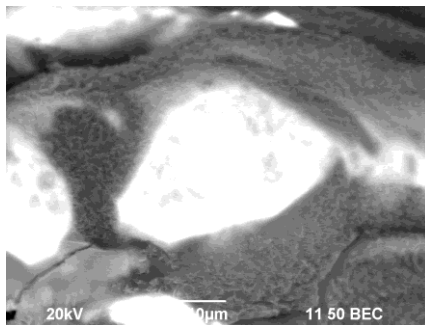


Сканиращата електронна микроскопия (СЕМ) е метод, с който може да се изследва както морфологията на различни биологични проби, така и химичният състав на избрани области от изследвания обект. СЕМ анализът на сурова растителност с акумулиран Re би доказал директно неговото местоположение в растителната клетка. За да се запази морфологията на живата клетка при това изследване е необходимо растителните проби да бъдат фиксирани предварително. Ние се спряхме на т. нар. „freeze-drying” метод. Свежи листа от детелина с известно рениево съдържание бяха замразени с течен азот, след което пробите бяха изсушени чрез лиофилизация при  $T = -50^\circ\text{C}$  в продължение на 6 часа. Така приготвените проби бяха анализирани на СЕМ апарат JEOL JSM 6390 при ускоряващо напрежение  $20\text{ kV}$ . Получените изображения са показани на Фиг.4(a, b) и Фиг. 5 (a, b).

Фиг. 4. СЕМ изображение на клетъчната структура на лист от детелина с акумулиран Re при различно увеличение

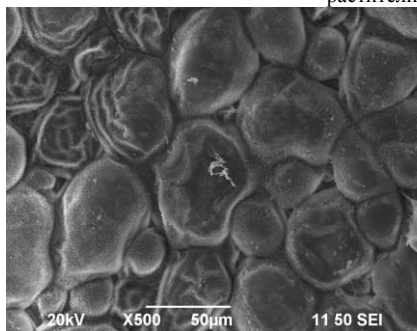


(a) Увеличение 300 пъти

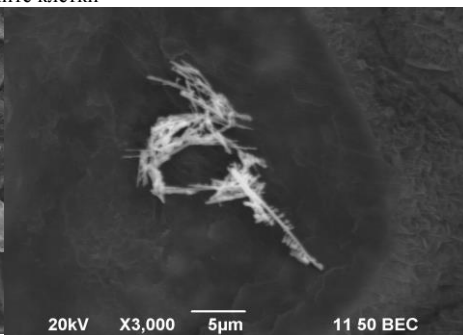


(b) Увеличение 3000 пъти

Фиг. 5 (a, b) СЕМ изображение на кристалчета от  $KReO_4$ , разположени във вакуолите на растителните клетки



(a) Клетъчна структура на лист от детелина с кристалчета от  $KReO_4$  във вакуола на една от клетките при увеличение 500 пъти



(b) Клетъчна структура на лист от детелина с кристалчета от  $KReO_4$  във вакуола на една от клетките при увеличение 3000 пъти

Резултатите от рентгеновия спектрален микроанализ показват, че най-вероятно кристалчето, което се наблюдава на Фиг. 4 (b) е от  $KReO_4$ . В калиевия перренат тегловното съотношение  $Re:K=4.76$ . В изследвания участък от растителния образец отношението между тегловните %  $Re:K=4.64$ , което е в рамките на грешката на определянето. Изчисленията показват, че 12.8% от определения кислород са свързани в



$KReO_4$ , а останалите 15.8% по всяка вероятност влизат в състава на органични съединения, които изграждат структурата на растителния материал.

СЕМ изображенията от Фиг. 5 (а, б) много ясно показват, че ренийт се натрупва във вакуолите на листните клетки. Растителната вакуола представлява централно разположено в клетката мехурче, изпълнено с клетъчен сок, съдържащ основно (70-95%) вода, минерални соли, въглехидрати, протеини, аминокиселини и други органични вещества. По наше мнение, изолирането на рений в клетъчните вакуоли свидетелства за това, че той не участва в метаболизма на растението. Известно е, че в тази клетъчна органела се складира хранителните запаси на растението, а също така се изолират непотребните и вредни за клетката вещества. Потвърждение на това предположение е фактът, че съдържанието на рений в зелени и окапали сухи листа от един и същи растителен вид е еднакво. Известно е, че чрез листопада растението се освобождава от ненужните му вещества, което доказва, че ренийт не е необходим за жизнените процеси на растението.

Постепенното натрупване на рений в листата е в пряка връзка с физиологичните процеси, извършващи се в растението. Тъй като концентрацията на солите в клетъчния сок на листната клетка е по-висока от тази на постъпващия от корените водно-солеви разтвор, водата от външния разтвор прониква в листните клетки през плазмалемата чрез проста дифузия.  $ReO_4^-$  преминават през полупропускливата клетъчна мембрана подобно на анионите на хранителните вещества. Процесът е динамичен, тъй като съдържанието на вода и соли в клетката непрекъснато се променя, поради транспирацията на вода през листата и синтеза на органични вещества, които се асимилират от растението. По тази причина нови порции вода, хранителни вещества и перренатни йони непрекъснато постъпват в листните клетки. За разлика от хранителните йони, които се изразходват поради участието им в синтеза на необходимите за растението органични вещества, ренийт се натрупва в клетъчния сок на листните клетки постепенно до достигане на определена пределна концентрация.

#### **4. Нови методи за извличане на рений от растителност и възможности за тяхното приложение в аналитичната практика и рениевия фитодобив**

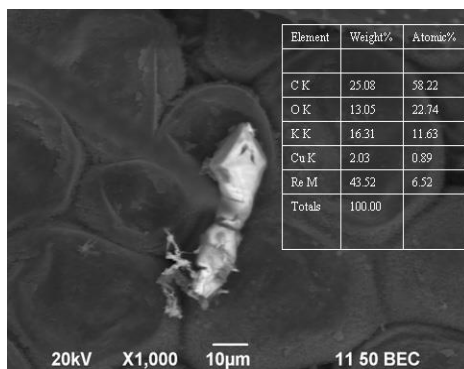
##### **4.1. Метод за 100% извличане на рений с вода от замразена с течен азот сурова растителност и последващото му аналитично определяне при полски условия**

Първата стъпка за практическото приложение на рениевия фитодобив е провеждането на регионални проучвания за разпространението на рений в растителност от рудни и

рудопереработвателни райони и намиране на най-подходящото място за неговото осъществяване. За получаването на бърза информация за съдържанието на Re в растителните проби е много удобно използването на полеви тест. За тази цел бе необходимо да се разработи лесна и приложима при полеви условия аналитична процедура за 100% извличане на Re от сурова растителност с последващо прилагане на капковия каталитичен ДМДТО тест за неговото определяне.

В резултат на проведените експерименти бе установено, че реният се натрупва във вакуолите на растителните клетки под формата на водоразтворим перренат. Следователно, за да бъде извлечен металът, е необходимо да се разкъсат растителните мембрани- тонопласта (мембраната на вакуолата) и плазмалемата (клетъчната мембрана), след което перренатът да бъде лесно отмит с вода. Най-бързият начин за деструкция на клетките на суровото растение е то да бъде замразено с течен азот, в резултат на което съдържащата се в клетъчния сок вода да формира ледени кристалчета, които да разкъсат растителните мембрани. СЕМ анализът на замразена и лиофилизирана детелина с известно рениево съдържание показва, че съдържащият се в клетъчния сок на вакуолите перренат преминава в междуклетъчното пространство.

Фиг. 6. СЕМ изображение на замразена и лиофилизирана детелина с  $C_{Re} = 1.5 \times 10^3 \mu\text{g Re/g}$  при увеличение 1000 пъти. Вследствие деструкция на мембраните и изтичането на клетъчен сок,  $\text{KReO}_4$  изкристализира и в междуклетъчното пространство



Нашите експерименти показаха, че при добавяне на вода към замразената растителна проба, ледените кристалчета се разтапят и всички разтворими компоненти от клетъчния сок, включително и водоразтворимите  $\text{ReO}_4^-$  йони преминават във водния екстракт. Анализът показва, че по този начин се извлича 100% от акумулирания Re.

Поради ефективността и бързината на изпълнение, тази процедура може да бъде използвана за извличане на рений от сурова растителност при полеви условия. Течният азот може да бъде съхраняван в термос и растителните проби могат да бъдат замразявани на място. След добавяне на вода и отделяне на растителната маса чрез филтруване, реният може да бъде определян във водния екстракт с капковия каталитичен тест с ДМДТО. Цялото оборудване, необходимо за провеждането на полевия тест може да бъде събрано в една малка чанта. Пълният анализ на пробите не отнема повече от 30 min., като използваното количество реагенти е минимално.

Фиг. 7. Оборудване, необходимо за определяне съдържанието на Re в сурова растителност при полеви условия



#### 4.2. Метод за 100 % извличане на рений с вода от изсушена растителност

При провеждане на регионалните изследвания за разпространение на рений в растителността от района на рудник „Асарел” установихме, че съдържанието на рений в листа от широколистен храст, растящ по поречието на р. Мареш превишава с около 3.5 пъти неговото съдържание в окапали в коритото на реката листа от същия храст. Ние предположихме, че течашата вода от реката отмива акумулирания в листата рений. За да проверим дали това в действителност се случва, изсушена люцерна с известно рениево съдържание беше оставена да престои във вода (при различно съотношение проба:вода) за различни периоди от време (от 5 min до 1 денонощие). В някои случаи пробите бяха разбърквани интензивно на електромагнитна бъркалка, а в други случаи само разбърквани периодично. В резултат на проведените експерименти, беше установено, че

престояването на 1 g суха люцерна за 40 min в 30 ml студена вода и периодично разбъркване със стъклена пръчка за по-добро омокряне, е напълно достатъчно за извличане на цялото акумулирано количество рений. Логично възникна въпросът, коя е причината за толкова лесното отмиване на рения от изсушената растителност. Отговорът според нас се заключава в деструкцията на клетъчните мембрани, вследствие загубата на вода при изсушаване на растението. В резултат на това, след престояване на сухата растителна маса във вода, всички разтворими минерални съставки, вкл. и  $\text{ReO}_4^-$  преминават във водния извлек.

На практика водното извличане на Re от суха растителност може да се приложи в рениевия фитодобив както следва: след окосяване и изсушаване на акумулиралата рений люцерна от съответната територия, сеното престоява във вани с вода. По-нататък, полученият Re-съдържащ разтвор се концентрира чрез изпаряване на водата на слънце, пречиства се от примеси с йонообменни смоли и след алкализирание с амониак се получава амониев перренат. Методът е прост за изпълнение, екологично чист и без необходимост от инвестиции за скъпоструващи инсталации.

## **5. Пречистване на рений-съдържащите извличащи разтвори с цел получаването на търговския продукт амониев перренат**

### **5.1. Определяне съдържанието на основни пепелни елементи в получените чрез различни методи на обработка на растителната суровина извличащи разтвори**

Разработените от Божков и съавтори процедури за аналитични цели, описани в т. III.1., както и предложената в т. 4.2. нова процедура за екстракция на рений от изсушена растителност с вода, по наше мнение са подходящи за технологични цели и могат да бъдат на практика приложени в рениевия фитодобив. И при трите метода на обработка на растителната маса получените извличащи разтвори освен Re съдържат и компонентите на растителната матрица. За да бъдат разтворите пречистени в максимална степен бе необходимо да се определи съдържанието на основните нечиствания от K, Ca, Mg, Fe и Cu в амониачни и водни извлекци от люцерна с известно рениево съдържание. За целта беше използвана люцерна с  $C_{\text{Re}}=5.6 \times 10^3 \text{ } \mu\text{gRe/g}$  сурова маса, отгледана върху почва от района на склада за цементационен концентрат на мина „Асарел“. След изсушаване на 1 g растителна проба се получава 0.1557 g суха люцерна с  $C_{\text{Re}}= 35.9 \times 10^3 \text{ } \mu\text{g/g}$  суха маса. В зависимост от използвания метод за извличане на рений експериментите бяха проведени по следните начини:

1. Екстракция на рений с вода от суха люцерна: 0.4 g суха люцерна беше оставена да престои в 15 ml дестилирана вода при периодично разбъркване за 40 мин. Пробата бе филтрувана през филтър жълта лента и промита с вода до краен обем на филтратата от 20 ml.

2. Опепеляване и етанолна екстракция: Вземат се две проби от сурова люцерна с тегло от по 1 g. Едната проба бе директно опепелена при  $T= 480^{\circ}\text{C}$  в тигелна пещ. Втората проба беше обработена с 4 порции  $\times 10$  ml горещ 96% етанол до пълното обезцветяване на листната маса. Обединените етанолни екстракти, съдържащи цялото количество рений, хлорофила и останалите органични пигменти бяха изпарени до сухо под ИЧ лампа. Сухият остатък бе опепелен при  $T= 480^{\circ}\text{C}$ . Реният беше екстрахиран от получената по двата метода пепел с 5 порции по 2 ml 6.5%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а алкалните извлеци бяха филтрувани през филтър жълта лента, върху който се задържа образуваната утайка от неразтворими хидроксиди и карбонати на Ca, Mg, Fe, Cu и др., както и въглеродни частици. Крайният обем на бистрите филтрата беше доведен до 20 ml с дестилирана вода.

Трите извличащи разтвора бяха директно анализирани за съдържание на Re със спектрофотометричния вариант на каталитичния ДМДТО метод. Съдържанието на K, Ca, Mg, Fe и Cu бе определено чрез пламъков атомноабсорбционен анализ. За да бъдат съпоставими, получените резултати бяха преизчислени и представени в Табл. 9. като totally екстрахирано количество от съответния елемент (в mg) от 1 g суха люцерна.

Табл. 9. Резултати от анализа за totally екстрахирано количество Re, K, Ca, Mg, Fe и Cu в 20 ml-овите извличащи разтвори, получени след трите метода на обработка

Елемент	Опепеляване	Етанолна екстракция	Екстракция с вода
	Екстрахирано количество елемент (в mg) от 1 g суха люцерна в 20 ml разтвор		
Re	35.9	35.9	35.9
K	31.5	15.1	31.4
Ca	0.112	0.033	3.36
Mg	1.31	1.27	5.38
Cu	$7 \times 10^{-3}$	0.003	0.02
Fe	$\leq 1 \times 10^{-4}$	$\leq 1 \times 10^{-4}$	
Σонечиствания	32.9	16.4	40.2

Резултатите от Табл. 9. показват, че основният замърсител на Re-извличащите разтвори са калиевите йони. Водният извлек от суха люцерна е замърсен в по-голяма степен по отношение на изследваните елементи, отколкото амонячните извлеци, получени при другите два метода на обработка. Алкалното извличане на Re от пепелта, получена чрез директно опепеляване на растението и чрез опепеляване на сухия остатък след етанолна

екстракция води до предварително пречистване на разтворите от Ca, Mg, Cu и Fe, тъй като образуваните при тези условия неразтворими хидроксиди се задържат върху филтъра. От получените резултати се вижда, че съдържанието на Mg и Cu във водния извлек е около 5 пъти по-високо, отколкото в извлека след етанолна екстракция и 100 пъти по-високо по отношение на Ca. Сумарното съдържание на основни пепелни елементи в извличащия разтвор след етанолна екстракция е от 2 до 2.5 пъти по-ниско, отколкото в другите два разтвора. Причината за това е, че етанолът извлича само съдържащите се в клетъчния сок на растението разтворими минерални вещества, хлорофила и останалите органични пигменти. При опепеляването на получения сух остатък след изпарението на етанола, органичните компоненти се разлагат и в пепелта остават само реният и разтворимите минерални вещества от клетъчния сок. При директното опепеляване на растението, в пепелта преминава цялото минерално съдържание на растителната матрица.

Въпреки разликата в степента на онечистване на рений-съдържащите разтвори, получени чрез различните методи на обработка на растителната суровина, при всички случаи замърсяването е значително и е необходимо допълнителното им пречистване с цел получаването на чист амониев перренат.

## **5.2. Пречистване на рений-съдържащите извличащи разтвори от основни пепелни елементи със силнокисел катионит Dowex 50WX8**

В извличащите разтвори реният се намира под формата на перренатен анион, а основните пепелни елементи K, Ca, Mg и Cu са под формата на катиони. Обичайният метод за пречистване на разтвори от катиони е тяхната сорбция върху катионобменни смоли. За нашите цели бе използван силнокисел катионит Dowex 50Wx8 във водородна форма с капацитет на смолата  $5.2 \pm 0.3$  мг екв. на 1 g суха смола. За сорбцията на катионите от разтворите бе използван batch метод, поради простия начин на изпълнение. Резултатите от експериментите показаха, че и при трите метода на извличане на Re от суровата люцерна, при разклащане на на 20 ml-овите извличащи разтвори с 1 g йонообменната смола в течение на 3 часа, се постига повече от 89% пречистване от основните замърсители. Пречистените по този начин разтвори бяха оставени в статичен контакт с катионита в течение на две денонощия. Установено бе, че разтворите, получени от директното опепеляване на растителната маса са с 3.9% по-чисти по отношение на основните пепелни елементи. В извличащия разтвор, получен от етанолна екстракция на суровата люцерна, съдържанието на онечистванията от K, Ca, Mg и Cu бе намаляло с 2.9%, а във водния извлек - с 3.1% (виж Фиг. 8)

Фиг. 8. Процентно съдържание на Re и основни пепелни елементи в извличащите разтвори преди и след контакт на разтворите с катионит Dowex Wx8



От така получените разтвори, след концентриране и алкализирание с амоняк лесно може да се получи амониев перренат, който да бъде допълнително пречистен чрез прекристализация. На практика най-лесно и без значителни разходи може да се реализира методът на извличане на рений от сено чрез престояването му във вода. Както беше споменато по-горе, това може да стане на място във вани, поставени на открито, за да може да се концентрира извличащия разтвор чрез изпарение на слънце.

За пречистването на рений-извличащите разтвори би било удачно и използването на слабоосновни анионообменни смоли като АН-21, АН-82-14 и др., които намират приложение в конвенционалния добив на рений. В този случай перренатните йони се задържат върху смолата, а катионите на примесите преминават в изтичащия от колоните разтвор. Освен йонообменни смоли, за получаването на  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  с висока чистота могат да се използват и други описани в литературата методи като екстракционни, електродиализни и др., при комбинирането на които се постига дълбоко почистване от всички примеси.

## V. ИЗВОДИ

I. В резултат на проведените регионални проучвания за съдържанието на рений в растителност от районите на най-големите български предприятия за добив и преработка на медни руди беше установено:

1. Най-големи количества рений се натрупват в растителност с добре развита коренова система и богата зелена листна маса, растяща в райони, където реният присъства в околната среда под формата на биоусвояемите перренатни йони. Генератор на тези йони от една страна са окислителните зони на откритите рудници, а от друга - самите производствени процеси, включващи окислителни операции. Този факт дава възможност да бъдат прогнозирани перспективните за фитодобив на рений територии.
2. Намерено е най-подходящото за фитодобив на рений място- районът на цементационната инсталация за добив на оксиден меден концентрат на територията на рудник „Асарел”. В листа от акация, растяща в непосредствена близост до площадката за складиране на концентрата бе намерена  $C_{Re} = 1.69 \text{ kg Re / t}$  пепел, която е съпоставима с концентрацията на рений в най-богатите молибденови концентрати ( $2 \text{ kg Re/t}$ ) и е с индустриална значимост.

II. Лабораторните експерименти за фитоекстракция на рений от почви и води дадоха следните резултати:

1. Бяха намерени четири нови растителни хиперакумулатора на рений - лобода, елда, бяла детелина и люцерна. От почви с  $C_{Re} = 128 \mu\text{g Re/g}$  почва, в пепел от детелина и люцерна се натрупват съответно 22.5% Re и 29.4% Re. На практика за пръв път е постигнато такова концентриране на рений в растителност. Получената пепел нарекохме *рениев фитоконцентрат*, чието основно предимство е, че той се получава много лесно и по естествен начин без използването на каквито и да е химически реагенти.
2. Доказано е, че фитоизвличането на рений с люцерна от изтопени почви на рудни райони е реално осъществимо. При лабораторни условия от почви с  $C_{Re} = 5 \mu\text{g Re/g}$  почва за 35 дни е постигнато близо 1000-кратно концентриране на Re от почвата в растението. Изчисленията показват, че в този случай при актуална цена на метала от \$ 4 500 за 1 kg рений от 1 дка люцернови насаждения печалбата за производителя ще бъде около \$ 6 200.
3. Изследвани са възможностите за директното фитоизвличане на рений от дотирани с рений водни разтвори и от силно кисели индустриални води с водната папрат *Salvinia natans L.* Установено е, че растението натрупва рений по два механизма - сорбиционен и метаболитен. И в двата случая повече от 70 % от акумулирания рений се натрупва чрез



сорбция. Показано е, че изсушената *Salvinia natans* L. е добър сорбент на рений, който след промиване с вода може да се използва многократно в производствената практика.

4. Изяснен е механизма на натрупване на рений в растителност. Подобно анионите на хранителните вещества реният се усвоява под формата на перренатни йони, които не претърпяват химически промени по пътя от корените до листата на растението. С методите на ИЧ спектроскопия и сканиращата електронна микроскопия (СЕМ) е доказано, че те се акумулират в клетъчния сок на растителните вакуоли. Постепенното натрупване на рения е обяснено с динамиката на физиологичните процеси. За разлика от хранителните йони, които участват в синтеза на органични вещества,  $\text{ReO}_4^-$  йони не са необходими за растителния метаболизъм.

5. Разработени са две нови аналитични процедури за 100 % извличане на рений от растителност, които се базират на деструкцията на клетъчните мембрани на растението и последващо екстрахиране на перренатните йони с вода. В първия случай суровата растителност се замразява с течен азот, а съдържанието на рений във водния извлек се определя с капковия тест с ДМДТО. Процедурата може да се приложи в аналитичната практика като експресен метод за определяне на рений в растителност при полеви условия. Във втория случай реният се извлича директно от изсушената растителна маса след престояването и във вода. Освен за аналитични цели на базата на тази процедура може да се разработи прост, евтин и екологично чист метод за добив на рений от растителност.

6. Разработен е и метод за 100% извличане на рений от цементационен меден концентрат, получен чрез микробиологично излужване на бедни на мед руди. Процедурата включва предварителна термична обработка на концентрата с цел привеждане на рения във водоразтворима форма и екстрахиране на  $\text{ReO}_4^-$  чрез престояването на концентрата във вода. При тази обработка съдържанието на Cu в концентрата не се променя. Методът може да се приложи в производствената практика.

7. Показано е, че разработените за аналитични цели процедури за извличане на рений от растителност чрез опепеляване и екстракция с етанол и вода са приложими и за технологични цели. Във връзка с получаването на чист амониев перренат рений-извличащите разтвори са пречистени от катионите на основните пепелни елементи чрез сорбцията им върху силнокиселия катионит Dowex 50WX8 с използване на batch метода. Пречистените разтвори съдържат до 94.8% Re и 5.2% примеси.

## СПИСЪК НА НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ И ЗАБЕЛЯЗАНИ ЦИТАТИ

### Научни публикации в списания с импакт фактор

1. L.V. Borisova, V. A. Ryabukhin, O. D. Bozhkov and **Kh. Ts. Tsvetkova**, "Field Determination of Rhenium in Plants Using Catalytic Test Methods with Dimethylthiooxamide and Sulfonitrazo P", *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 65, N5, 2010, pp.535-541, 2010, ISSN 1061-9348.

➤ *O. V. Evdokimova, N. V. Pechishcheva, K. Yu. Shunyaev, Zhurnal analiticheskoy khimii, 67 (9), 828-841, 2012.*

2. O. Bozhkov, **Chr. Tsvetkova**, L. Borisova, B. Briskin, "Phytomining: New Method for Rhenium Production", *Advanced Materials & Processes*, Vol. 170, Issue 5, May 2012, pp34-37, 2012 ISSN 0882-7958, USPS 762080.

➤ *C. Anderson, RSC GREEN CHEMISTRY, Edited by A. Hunt, Chapter 5, Hyperaccumulation by plants, N 22, P. 118, 2013.*

➤ *Robinson, B. H.; Anderson, C. W. N.; Dickinson, N. M., „Phytoextraction: Where's the action”, J. Geochemical Exploration, Vol.151, pp: 34-40, 2015.*

➤ *Lui's A. B. Novo, • Claudio F. Mahler, • Lui's Gonza'lez, "Plants to harvest rhenium: scientific and economic viability", Environmental Chemistry Letters, 07, 2015, DOI 10.1007/s10311-015-0517-3.*

### Научни публикации в списания без импакт фактор

1. O. Bozhkov, **Chr. Tsvetkova**, L. Borisova, V. Ermakov and V. Ryabukhin, "Study of Rhenium Accumulation in Plants", *Trends in Inorganic Chemistry*, review, Vol. 9, pp. 1- 10, 2006, ISSN 0972-4338.

2. O. D. Bozhkov and **Chr. Tz. Tsvetkova** „*Salvinia natans L.* as an Extractor of Rhenium from Aqueous and Industrial Solutions", *Environment & We- An International Journal of Science and Technology*, 9 (1-2), pp 11-18, 2014, ISSN: 0975-7112.

### Научни публикации в пълен текст в сборници от научни мероприятия

1. **Christina Tsvetkova**, Ognyan Bozhkov and Elena Russeva, "Study of the Possibility of Rhenium Extraction and Preconcentration from Plants", *Proceedings of the WSEAS International Conference on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate*, Arcachon, France, October 13-15, 2007, pp.253-256, ISSN: 1790-5095, ISBN: 978-960-6766-09-1.

➤ *Lui's A. B. Novo, • Claudio F. Mahler, • Lui's Gonza'lez, "Plants to harvest rhenium: scientific and economic viability", Environmental Chemistry Letters, 07, 2015, DOI 10.1007/s10311-015-0517-3.*

2. Ognyan Bozhkov, **Christina Tzvetkova** and Temenuzhka Blagoeva, “Plant Biosphere-Natural Extractor and Concentrator of Rhenium from Soils and Waters”, Proceedings, of the WSEAS International Conference on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate, Arcachon, France, October 13-15, 2007, pp.257-261, ISSN: 1790-5095, ISBN: 978-960-6766-09-1

3. **Christina Tzvetkova** and Ognyan Bozhkov, ”Study of Rhenium Bioaccumulation in Lucerne (Medicago) and its Extraction from Plants and Purification from Main Ash Elements” Proceedings, of the 2nd International Conference on WASTE MANAGEMENT, WATER POLLUTION, AIR POLLUTION, INDOOR CLIMATE (WWAI’08), Corfu, Greece, 26-28 October 2008, pp. 82- 85, ISSN: 1790-5095, ISBN:978-960-474-017-8

4. Ognyan Bozhkov, **Christina Tzvetkova** and Temenuzhka Blagoeva, “An Approach to Rhenium Phytorecovery from Soils and Waters in Ore Dressing Regions of Bulgaria”, Proceedings ISSN: 1790-5095, ISBN:978-960-474-017-8, of the 2nd International Conference on WASTE MANAGEMENT, WATER POLLUTION, AIR POLLUTION, INDOOR CLIMATE (WWAI’08), Corfu, Greece, 26-28 October 2008, pp.262- 265

➤ *Ch. Arapatsakos, A. Dratzidis, A. Karkanis „The water vapor influence in gas emissions in a four stroke diesel engine” International Journal of Systems Applications, Engineering & Development, 1(6), 9- 16, 2012.*

5. **Christina Tzvetkova** and Ognyan Bozhkov, ”Study of Rhenium Phytoaccumulation in White Clover (*Trifolium Repens*) and Water Fern ( *Salvinia Natans L*)”, Proceedings Published by WSEAS Press of the 7 th International Conference on ENVIRONMENT, ECOSYSTEMS and DEVELOPMENT (EED ‘09), Puerto De La Cruz, Tenerife, Canary Islands, Spain, December 14-16, 2009, pp.123-126, ISSN: 1790-5095, ISBN:978-960-474-142-7

➤ *S. Stolte, H. T. T. Bui, S. Steudte, V. Korinth, J. Arning, A. Bialk-Bielińska, U. Bottin-Weber, M. Cokoja, A. Hahlbrock, V. Fetz, R. Stauber, B. Jastorff, C. Hartmann, R. W. Fischer and F. E. Kühn, “Preliminary toxicity and ecotoxicity assessment of methyltrioxorhenium and its derivatives”, Green Chem., 17, 1136-1144, 2015.*

6. Ognyan Bozhkov, **Christina Tzvetkova**, “Advantages of Rhenium Phytomining by Lucerne and Clover from Ore Dressing Soils”, Proceedings Published by WSEAS Press of the 7 th International Conference on ENVIRONMENT, ECOSYSTEMS and DEVELOPMENT (EED ‘09), Puerto De La Cruz, Tenerife, Canary Islands, Spain, December 14-16, 2009, pp.127-131, ISSN: 1790-5095, ISBN:978-960-474-142-7

7. O. Bozhkov, **Chr. Tzvetkova**, L. Borisova, “Phytomining of Rhenium- an Alternative Method for Rhenium Production”, Proceedings of 7 th International Symposium on Technetium and Rhenium- Science and Utilization, July 4-8, 2011, Moscow, Russia, pp. 223-229, ISBN: 978-5-94691-469-7

8. **Chr. Tzvetkova**, O. Bozhkov, L. Borisova, “Rhenium Phytomining by Alfalfa (Medicago) from Soils of Ore Dressing Regions at Laboratory Conditions”, Proceedings of 7 th International Symposium on Technetium and Rhenium- Science and Utilization, July 4-8, 2011, Moscow, Russia, pp. 262-264, ISBN: 978-5-94691-469-7

## УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ И СЕМИНАРИ

### Устни и постерни доклади

1. **Chr. Tzvetkova**, O. Bozhkov and A. Kovatcheva, “New possibility for rhenium extraction by green plants from contaminated soils and waters”, 6 th International Congress of Chemistry “Chemistry and Sustainable Development”, Topic 2: Chemistry in the Development of Sustainable Processes and Products, 2.4 Clean technologies, - 2006, 5-7 th December, Puerto da la Cruz, Tenerife, Spain, Abstracts book, vol 2, T-2-97- постерен доклад
2. **Christina Tzvetkova**, Ognyan Bozhkov, Temenuzhka Blagoeva, “Plant Biosphere- a New Source for Rhenium Recovery from Soils and Waters”, Workshop on Ecomaterials and Processes: Characterization and Metrology, April 19-21, 2007, St. Kirik, Plovdiv, Bulgaria, EP2, p.84.- постерен доклад
3. Ognyan Bozhkov and **Christina Tzvetkova**, “Study of Rhenium Extraction from Plants by Incineration”, Workshop on Ecomaterials and Processes: Characterization and Metrology, April 19-21, 2007, St. Kirik, Plovdiv, Bulgaria, EP3, p.85.- постерен доклад
4. **Christina Tzvetkova**, Ognyan Bozhkov and Elena Russeva, “Study of the Possibility of Rhenium Extraction and Preconcentration from Plants”, WSEAS International Conference on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate, Arcachon, France, October 13-15, 2007- устен доклад
5. Ognyan Bozhkov, **Christina Tzvetkova** and Temenuzhka Blagoeva, “ “Plant Biosphere-Natural Extractor and Concentrator of Rhenium from Soils and waters”, WSEAS International Conference on Waste Management, Water Pollution, Air Pollution, Indoor Climate, Arcachon, France, October 13-15, 2007- устен доклад
6. **Christina Tzvetkova** and Ognyan Bozhkov, “Study of Rhenium Bioaccumulation in Lucerne (Medicago) and its Extraction from Plants and Purification from Main Ash Elements”, 2nd International Conference on WASTE MANAGEMENT, WATER POLLUTION, AIR POLLUTION, INDOOR CLIMATE (WWAI'08), Corfu, Greece, 26-28 October 2008 - устен доклад
7. Ognyan Bozhkov, **Christina Tzvetkova** and Temenuzhka Blagoeva, “An Approach to Rhenium Phytorecovery from Soils and Waters in Ore Dressing Regions of Bulgaria”, 2nd International Conference on WASTE MANAGEMENT, WATER POLLUTION, AIR POLLUTION, INDOOR CLIMATE (WWAI'08), Corfu, Greece, 26-28 October 2008 - устен доклад
8. **Christina Tzvetkova**, Ognyan Bozhkov, and Temenuzhka Blagoeva, “Study of the Possibilities for Rhenium Phytorecovery from Soils and Waters”, MISSION Closing Conference, April 3- 5, 2008, Bankya- устен доклад
9. **Christina Tzvetkova** and Ognyan Bozhkov, “Study of Rhenium Phytoaccumulation in White Clover (*Trifolium Repens*) and Water Fern (*Salvinia Natans L*)”, 7 th International Conference on ENVIRONMENT, ECOSYSTEMS and DEVELOPMENT (EED '09), Puerto De La Cruz, Tenerife, Canary Islands, Spain, December 14-16, 2009- устен доклад
10. Ognyan Bozhkov, **Christina Tzvetkova**, “Advantages of Rhenium Phytomining by Lucerne and Clover from Ore Dressing Soils”, 7 th International Conference on ENVIRONMENT, ECOSYSTEMS and DEVELOPMENT (EED '09), Puerto De La Cruz, Tenerife, Canary Islands, Spain, December 14-16, 2009 – устен доклад

11. Ognyan Bozhkov, **Christina Tzvetkova**, “Advantages of Rhenium Phytomining by Lucerne and Clover from Ore Dressing Soils”- UNION, Баня, 2010 г.- устен доклад
12. **Christina Tzvetkova**, Ognyan Bozhkov, “Impact of Rhenium Phytomining on the Soils of Ore Dressing Regions”, Second Workshop on Size-Dependent Effects in Materials for Environmental Protection and Energy Application (SIZE MAT2), September 19-21, 2010, Nessebar, Bulgaria - постерен доклад
13. Ognyan Bozhkov, **Christina Tzvetkova** and L. Borisova, “Phytomining of Re- an alternative method for Re production”, 7<sup>th</sup> International Symposium on Technetium and Rhenium- Science and Utilization, July 4-8, 2011, Moscow, Russia- устен доклад
14. **Christina Tzvetkova**, Ognyan Bozhkov and Ludmila Borisova, “Rhenium phytomining by alfalfa (Medicago) from soils of ore dressing regions at laboratory conditions”, 7<sup>th</sup> International Symposium on Technetium and Rhenium- Science and Utilization, July 4-8, 2011, Moscow, Russia, Book of abstracts, p. 116, 3.P2. 2011- постерен доклад
15. **Христина Цветкова** и Огнян Божков, “Фитоизвличане на рений с водна папрат (*Salvinia natans* L.) от води и индустриални разтвори”, V-ти пролежен семинар за докторанти и млади учени от БАН „Интердисциплинарна химия” 20-22 април 2012 г., ТД на БАН, Витоша- устен доклад
16. **Хр. Цветкова**, О. Божков и Л. Борисова, “Изучение степени биоаккумуляции рения сорбционным и метаболитным путем в водном папоротнике (*Salvinia Natans* L.) из рений содержащих растворов”- Международная конференция „Рений- научные исследования, технологические разработки, промышленное применение”, гр. Москва, ФГУП Институт „ГИНЦВЕТМЕТ”, 21-22 март 2013 г.- постерен доклад
17. **Chr. Tzvetkova** and O. Bozhkov, “*Salvinia natans* L. as an extractor of rhenium from industrial waters.”, Юбилейна научна сесия по „ИНТЕРДИСЦИПЛИНАРНА ХИМИЯ“ Посветена на 90 годишнината от рождението на акад. Й. Малиновски 17 -18 октомври 2013 г. гр. Баня- постерен доклад
18. **Chr. Tzvetkova** and O. Bozhkov, „Green method for rhenium extraction from oxide copper concentrate”, Eighth National Conference on Chemistry: Chemistry for Sustainable Development, гр. София, 26-28 юни 2014 г.- постерен доклад
19. O. Bozhkov and **Chr. Tzvetkova** „A new method for rapid extraction of rhenium from raw vegetation with subsequent determination of the metal under field conditions”, 8<sup>th</sup> International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization, La Baule – Pornichet, France, 29.09-3.10. 2014 г.- устен доклад
20. **Chr. Tzvetkova**, O. Bozhkov and Lidia Ivanova, “Method for 100 % extraction of Re from cementation copper concentrate only by water after its simple pre-heat treatment”, 8<sup>th</sup> International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization, La Baule – Pornichet, France, 29.09-3.10. 2014 г.- постерен доклад
21. **Хр. Цветкова** и Огнян Божков „Нов полеви тест за определяне на рений в растителност и приложението му в рениевия фитодобив”, научна сесия на участниците в целевата група на тема „Съвременни материали: от дизайн до иновации”, ИОНХ-БАН, 27 и 28 ноември 2014 г.- устен доклад