

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд и материали, представени от
асистент Христина Цветкова Цветкова-Василева,
докторант на самостоятелна подготовка в Института по обща и неорганична химия-
БАН по професионално направление 4.2. „Химически науки” (Аналитична химия)
за присъждане на образователната и научна степен „Доктор” на тема „Изследване на
възможностите за извличане, концентриране и добив на рений от почви и води чрез
растителност”

от чл.-кор. проф. дхн Димитър Любомиров Цалев,
пенсиониран преподавател (последна месторабота Катедра аналитична химия,
Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски”)

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е оформен на 96 стр., вкл. 25
таблици, 12 фигури и 106 цитирани литературни източници.

Актуалността на темата се обуславя от ценните свойства на рения като един от
материалите на новите технологии, от неговата висока цена като една от
стратегическите, търсени суровини на международния пазар. От друга страна, реният
представлява подходящ кандидат за фитодобив, поради уникалното свойство да се
натрупва в растителност, особено в зелената надземна част на растенията, която е лесна
за събиране. В нашата страна има райони на медни и молибденови рудни находища и
рудопереработване и очаквана перспектива за рентабилен фитодобив на рений. Не на
последно място – изследването на рения в аналитичен и друг аспект е една установена
дългогодишна, плодотворна тематика в ИОНХ, включително и по линията на
международното сътрудничество.

Общото впечатление от дисертационния труд и останалите материали:
автореферат, 12 публикации, списък с 21 участия в конференции, 7 цитата и др. е
напълно положително. Изследванията са част от традиционна, многогодишна тематика
в Института. Те имат научно-приложен характер и са проведени с реални проби от
растителни материали, включително и от добре планирани от полеви опити.

Дисертационният труд е представен в 6 основни части, следващи класическата
схема.

Литературният обзор в 5 части (общо 21 стр.) разглежда физичните и химични
свойства на рения, суровинните източници и методите за неговото получаване и
основни области на приложение. Обобщени са сведения за бионатрупването на Re в
сухоземна и морска растителност, както в природни условия, така и из разтвори,
дотирани с перренат. Разгледани са и известните данни за фитодобив на други метали.
Показано е добро познаване на научната литература (19 заглавия на кирилица и 87 на
латиница). Библиографията е съвременна и добре подбрана, като половината от
публикациите са от последните 10 год. (≥ 2005 г.). Върху тематиката на обзора е
направена една обзорна статия в чуждестранно издание с IF (*Advanced Materials and
Processes*).

Направните заключения от литературния преглед служат за основа на ясно
поставени **цел и задачи** на дисертационния труд. Целта на дисертационния труд е да се
изследват възможностите за фитодобив на Re от почви и води на рудодобивни райони.

За целта са добре планирани следните основни задачи: (1) регионални проучвания за разпространението на Re в райони на български предприятия за рудодобив и преработка на Re-съдържащи руди и разкриване на перспективните места за получаване на рений от растения; (2) Намиране на подходящи растителни хиперакумулатори на рений, подходящи за фитодобив; (3) Изследване механизма на биоакумулиране и разработване на нови ефективни процедури за извличане, приложими за аналитични цели и за Re фитодобив; (4) Методи за пречистване на получените извлекци за получаване на търговската сол амониев перренат.

В **Експерименталната част** (3 стр.) са приведени детайли за използваните апарати, реактиви и аналитични методики, които са адекватни на поставените цели и задачи и имат насоченост към сравнително прости за изпълнение операции, щадящи околната среда. При изследванията са приложени разнообразни методи: каталитичен спектрофотометричен метод, пламъкова атомноабсорбционна спектрометрия (за определяне на съпътстващите K, Ca, Mg, Fe и Cu в Re-съдържащи извлекци от растителна пепел), молекулна абсорбционна спектрофотометрия, инфрачервена спектрофотометрия, сканираща електронна микроскопия, йонен обмен, екстракция и др.

Основна по обем и значимост част на дисертационния труд (>1/2) представлява разделът **“Резултати и обсъждане”** (56 стр.).

Изследвани са два основни подхода: сухо опепеляване на растителните материали с последващо извличане на Re от пепелта с гореща 1 M NaOH или разтвор на 6,5% NH₄OH. Другият подход предлага екстракция на рения от сурова растителна маса с горещ етанол, последващо изпарение на разтворителя, опепеляване на сухия остатък и извличане на Re от пепелта с алкален разтвор. Самата процедура за аналитично измерване на рения в крайните разтвори не претендира за новост и се основава на предишни публикации на Божков и съавт. [34,35] върху високоселективен каталитичен метод с *N,N*-диметилдитиооксамид (ДМДТО) в капков или спектрофотометричен вариант, съответно адаптирани за целта на изследванията. За твърди проби като почви, концентрати и хвост се предлага алкално стапяне с Na₂O₂ и Na₂CO₃, излужване на стопилката с вода и директно определяне на Re в извлекка. Приложено е и катионообменно пречистване на извличащите разтвори от растителна пепел. Разработените и приложени аналитични процедури имат добри аналитични характеристики. Прецизността на анализа е адекватна за целта (относително стандартно отклонение 2–3%), а резултатите от капковия тест и спектрофотометричния вариант са в добро съгласие (5–7%). Резултатите са обработени и представени компетентно и прегледно.

Проведени са регионални проучвания за разпространението на рений в растителност от районите на някои български предприятия за рудодобив и преработка на Re-съдържащи руди: около рудниците „Асарел” и „Медет”, в района на мина „Росен”; рудник „Елаците”, обогатителния комбинат в с. Мирково; определяне на рений в растителност от района на медодобивния комбинат „Аурубис”; лабораторни експерименти за извличане на Re от цементационен меден концентрат. Изследвани са подходящи за фитодобив на рений растителни хиперакумулатори, сред които динамиката и капацитета на натрупване на рений в люцерна, бяла детелина, елда и лобода от почви, дотирани с ReO₄⁻; лабораторни опити за фитоекстракция на Re с хиперакумулаторите люцерна и бяла детелина от почва в района на склад за оксиден меден концентрат на рудник „Асарел”. Проведени са експерименти с водна папрат *Salvinia natans* за фитоизвличане на Re от водни разтвори дотирани с ReO₄⁻ и от кисели индустриални разтвори. Изследван е механизма за натрупване на рений и по-конкретно

динамиката на сорбционно и метаболитно натрупване на Re в *Salvinia natans* от водни разтвори. Изпитани са нови методи за 100%-но извличане на Re от растителност и възможности за тяхното приложение в аналитичната практика и рениевия фитодобив. Предложен е метод за извличане на Re с вода от замразена с течен азот сурова растителност с последващо аналитично определяне при полеви условия и за извличане на рений с вода от изсушена растителност. Проведени са експериментални изследвания по пречистване на рений-съдържащите извличащи разтвори с цел получаването на търговския продукт амониев перренат, като са определени някои пепелни компоненти в извличащите разтвори, получени чрез различни методи и е предложено пречистване на тези извлеци със силнокисел катионит.

Върху дисертационния труд са направени 12 **публикации** на английски език: две в издания с импакт фактор *Journal of Analytical Chemistry* (2010; англоезично издание на *Журнал аналитической химии*) и в поредицата *Advanced Materials & Processes* (обзор от 2012). Върху първата статия е намерен 1 цитат, а върху втората – 3 цитата в чуждестранни издания. Две публикации са в чуждестранни списания *Trends in Inorganic Chemistry* (2006) и *Environment & We - An International Journal of Science and Technology* (2014). Останалите 8 публикации са в сборници на конференции с ISSN във Франция, Гърция, Испания и Русия, върху които са забелязани още 3 цитата от чуждестранни автори в межд. издания. Постиженията на докторантката са представени в 12 устни и 9 постерни съобщения на 21 научни форуми и семинари (9 презентации в България и 12 в чужбина с межд. характер. Има добро съответствие между съдържанието и приносите, представени в дисертационния труд, автореферата, публикуваните статии и заглавията на докладите на научни форуми. Асистент Христина Цветкова-Василева е първи автор в 4 публикации и втори – в 7 публикации. Съавтори на статиите са научния ръководител доц. д-р О. Божков, колеги от ИОНХ-БАН и от двустранното сътрудничество с Русия.

Основните **приноси** в дисертационния труд могат да бъдат обобщени като новост за науката, получаване на нови и потвърдителни факти, нови процедури за подготовка, пречистване и анализ на растителни материали и фитоконцентрати, приложение на научни постижения в практиката.

1. Установено е че най-големи количества Re се натрупват в растителност с добре развита коренова система и богата зелена листна маса от райони на най-големите български предприятия за добив и преработка на медни руди, където реният присъства в околната среда под формата на биоусвояемите перренатни йони. Тези форми на рения се получават в окислителните зони на открити рудници и при самите производствени процеси в резултат на окислителни операции.

2. Намерено е най-подходящото за фитодобив на Re място – районът на цементационната инсталация за добив на оксиден меден концентрат на територията на рудник „Асарел“. В листа от акация в непосредствена близост до площадката за складиране на концентрата е намерена C_{Re} 1.69 kg Re/t пепел, която има индустриална значимост, т.к. е съпоставима с концентрацията на Re в най-богатите молибденови концентрати (2 kg Re/t).

2. В резултат от лабораторни експерименти за фитоекстракция на рений от почви и води са намерени 4 нови растителни хиперакумулатора на Re – лобода, елда, бяла детелина и люцерна, като за пръв път е постигнато толкова високо концентриране в растителност (около 22 до 29% Re). Това дава основание получената пепел да бъде наречена рениев фитоконцентрат, при това без използване на вредни реагенти.

2. Доказано е, че фитоизвличането на рений с люцерна от изтощени почви на рудни райони е реално осъществимо, постигайки около 1000-кратно концентриране.
3. Установено е, че водната папрат *Salvinia natans* натрупва рений от дотирани с рений водни разтвори и от силно кисели индустриални води по два механизма – сорбционен и метаболитен. При такова директно фитоизвличане над 70% от рения се натрупва чрез сорбция. Самата изсушена водна папрат е добър сорбент на рений, който след промиване с вода може да се използва многократно.
4. Направено е обобщение за механизма на натрупване на Re в растителност под формата на перренатни йони ReO_4^- . С помощта на физични методи (IR, SEM) е наблюдавано акумулиране на ReO_4^- в клетъчния сок на растителните вакуоли.
5. Разработени са две нови аналитични процедури за 100% извличане на рений от растителност: (1) чрез замразяване с течен азот на суровата растителност и определяне на рений във водния извлек с капков тест с ДМДТО (експресен полеви метод); (2) след директно извличане от изсушената растителна маса след на кисването ѝ във вода.
6. Разработен е метод за 100% извличане на рений от цементационен меден концентрат, получен чрез микробиологично излужване на бедни на мед руди, термична обработка на концентрата и екстахиране на ReO_4^- с вода.
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.
8. Предложено е сорбционно пречистване на извличащите разтвори от катионите на примесните пепелни компоненти чрез силнокисел катионит до около 95% Re съдържание, с оглед получаване на чист амониев перренат.

Въпроси и забележки: Оценката на икономическия ефект от използване на фиторемедиация и фитодобив при евентуално малко промишлено производство на концентрат от амониев перренат не изглежда достатъчно задълбочена и професионално направена.

Част от забележките и пожеланията към дисертационен труд и оформянето бяха направени преди и по време на предварителната защита и са отчетени при окончателното оформяне на дисертационния труд и автореферата.

Лични впечатления: Познавам бегло ас. Цветкова-Василева от няколко нейни представяния на конференции в България, от които имам добро впечатление. Тя докладва много добре пред Колоквиума на ИОНХ по време на своята предварителна защита. Г-жа Цветкова работи отдавна като химик в ИОНХ-БАН и свободната докторантура очевидно е изиграла положителна роля за нейното научно-образователно изграждане и развитие, отразено в качествени научни публикации и многобройни участия в научни форуми.

В заключение: Дисертационният труд на докторант асистент Христина Цветкова-Василева отговаря по обем и качество на изискванията на ЗРАСРБ и на правилника на ИОНХ-БАН. Убедено препоръчвам на научното жури да присъди на Христина Цветкова Цветкова-Василева образователната и научна степен „доктор” в професионално направление 4.2. „Химически науки” (Аналитична химия).

София, 05.04.2016 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:

чл.-кор. проф. дхн Димитър Л. Цалев