

## РЕЦЕНЗИЯ

на **дисертационния труд на маг. Тихомир Радев Тодоров**,  
редовен докторант към ИОНХ при БАН с *научен ръководител* доц. д-р Стефка  
Тепавичарова на *тема* «Форми на съществуване на преходни метали в повърхностни  
води», представен за придобиване на образователната и научна степен “Доктор” по  
*професионално направление* 4.2 “Химически науки” (неорганична химия)  
от **проф. дхн Димитър Стефанов Тодоровски**

Г-н Тихомир Тодоров е придобил магистърска степен по специалността Химия със специализация Химична екология в Софийския университет през 2001 г. От 2004 г. е докторант, след това работи като специалист-химик, а през 2009 - 2011г. е асистент в ИОНХ при БАН. Участвал е в различни форми на квалификация по изчислителна химия и няколко спектроскопски техники (вкл. тримесечна специализация в Мичиганския университет).

**Темата** на представения дисертационен труд е несъмнено особено актуална в областта на контрола на замърсяването на околната среда и по-специално на повърхностните води – определяне на химичните форми на замърсителите, които в редица случаи са определящи за тяхното въздействие върху биологичните системи. Решаването на тази задача по методите на аналитичната химия е очевидно много трудоемко и скъпо, изискващо приложение на широк набор от аналитични техники от високо квалифицирани изпълнители. **Целта** на дисертационния труд е свързана с практически единствения рационален подход за решаване на тази задача – развитие на модели, които на базата на данни за общото съдържание на замърсителите и за другите основни физикохимични параметри на водите да позволят достатъчно адекватно прогнозиране на химичните форми на замърсителите в обекта.

Докторантът прави комплексен и целенасочен преглед на **литературните данни** в областта на изследването. Цитирани са повече от 300 литературни източника. Разгледани са химичните процеси, протичащи в природни води, резултатите от контрола на съдържанието главно на някои преходни елементи, както в глобален, така и в национален мащаб и аналитичните методи за определяне на химичните им форми. Както може да се очаква, най-голямо внимание е отделено на термодинамичното моделиране на химични

форми в природни води. Обобщени са голям обем литературни данни за резултатите от моделирането в разнообразни природни води, представен и в Таблици 1-8 на Приложение 1, които ще бъдат полезни при развитие на изследванията в областта. Обзорът създава впечатление за много добра литературна осведоменост на докторанта и познаване на всички аспекти, вкл. нормативната база в областта на проучването.

**Задачите на работата** очертават комплексно изследване, обхващащо аналитична част, приложение и развитие на термодинамичните бази данни и термодинамичните модели за моделиране на неорганични химични форми в избраните водни обекти.

За определяне на съдържанието на примеси във водите и на някои техни физикохимични параметри както в полеви, така и в лабораторни условия са използвани познати **аналитични процедури**, представени в общ вид.

**Основните резултати** от дисертационната работа се свеждат до следното:

1. Проследени са най-важните физикохимични параметри и съдържанието на основни примеси (алкални, алкалоземни и d-елементи, хлоридни, сулфатни, фосфор- и азот-съдържащи йони) във водни проби, а в някои случаи и от суспендираната фракция от общо около 30 пробоотборни пункта, характеризиращи четири типа повърхностни води: чисти и битово замърсени в системата *река* (Камчия/Ропотамо) – *естуар - море*; минно замърсени (реките Мареш и Луда Яна около Минно-обогатителния комплекс „Асарел-Медет”); индустриално замърсени (ОЦК, Кърджали); солени води от морето и езерата около Бургас и Поморие и морски луги. Пробите са вземани в правилно подбрани годишни периоди, обикновено веднъж в годината, в продължение на 1-3 години. Макар и базирани на относително малък (за отделните райони) брой проби, получените данни несъмнено са полезни при оценката на състоянието на околната среда в тези екологично „чувствителни” райони на страната.

2. Като изхождат от известните бази данни за термодинамични константи, докторантът и съавторите му създават две, по същество нови данни бази. В първата, приложима за води с ниска соленост, са включени допълнително около 600 константи за минерали и главно за неорганични и органични комплекси не само на преходните, но и на редаца s-и p-елементи. Развитие на втората база (отнасяща се за водни системи с висока соленост), чрез включване на параметри на Питцер за 6 катиона с главните аниони, както и на

стабилитетните константи на редица комплекси, разширява приложимостта на модела на Питцер за адекватно описание на химичното поведение не само на макрокомпонентите (каквито са ограничените възможности на оригиналната *pitzer.dat*).

3. За по-прецизно описание на изследваните електролитни системи с висока йонна сила е предложено комбиниране на моделите на йонна асоциация и на йонно взаимодействие. Това позволява отчитане както на кулоновите взаимодействия между отдалечени йони, така и на неспецифичното „близко” взаимодействие между двойки и тройки йони на макрокомпонентите в електролитната среда.

4. В резултат на аналитичната работа и проведеното моделиране са получени голям обем данни за относителното съдържание на 12-16 химични форми на Cu, Fe, Al, Mn, Zn, Cd, Pb, някои алкални и алкалоземни метали и на азот- и фосфор-съдържащи аниони, както и за разпределението на металите между течната и суспендирана фракции.

5. В дисертационната работа е направена детайлна интерпретация на аналитичните резултати и на тези за химичните форми на замърсителите, получени в резултат на процедурите на моделиране. Обясненията на комплексобразуването на преходните метали е базирано на концепцията за „твърдост-мекост” и на енергиите на стабилизация в кристалното поле при няколко общоприети приближения.

Направени са изводи относно доминиращите форми на всеки елемент в различните видове води, ролята на анионното съдържание върху химичните форми на металите, сходствата и различията между различните йонни системи, ролята на пречиствателните съоръжения, както и на количеството на валежите и речния отток върху замърсяването на водите в съответните райони, промените на концентрациите на различните химични форми на някои метали по течението на реките, съотношението на концентрациите на метали в разтвор и в суспендирания материал. Определен интерес представлява сравнението на резултатите за разпределението на химичните форми на някои елементи при изчисления с различни бази данни. Проблемът е особено съществен при изследване на системи с висока йонна сила. Показани са данни за самоочистващата способност на водите по отношение на преходни метали в зависимост от рН на средата, за съотношението на концентрацията на свободни метални йони и метални комплекси в морски води и в лугите от кристализаторите на морските солници. Достига се до някои неочевидни резултати като

този, че поради доминиращата им химична форма Mn и Zn са по-опасни за екосистемата в сравнение с Pb.

Следва да се отбележи, че в хода на изследването дисертантът реагира на установените особености на състава на изследваната система, въвежда необходимите корекции в моделите или допълва базите данни.

**Научните приноси** в дисертацията представляват обогатяване на знанията в областта на контрола на състоянието на водите и развитие на методите за прогнозиране на химичните форми на замърсителите в тях. За първи път се съобщават резултати за химичните форми на примесите в изследваните речни басейни. Обогаените бази термодинамични данни са сериозна стъпка в осигуряването на по-голяма прецизност на резултатите от моделирането. Получените от него резултати са основа за прогнозиране на самоочистващата способност на природните води. Независимо от ограниченията на подобни модели, основани на ограничен обем експериментални данни, може да се очаква, че развитата в дисертацията процедура би могла да се използва от лаборатории, осъществяващи по-прецизен контрол на състоянието на околната среда. Полезни за съответната екосистема са направените препоръки за начина на изпускане на лугите от кристализаторите на солниците.

Естествено е подобно интересно и актуално изследване да възбужда въпроси. Така напр. според мен би било желателно в текста да се обосноват по-директно някои заключения, направени в частта „Изводи и приноси на дисертационния труд“:

- Точка 1. „Предложен е нов подход за комплексна екологична оценка на повърхностни води...”. Кое точно е новото в **подхода**?

- Точка 2. «Моделът на йонна асоциация е успешно приложен за моделиране на неорганичните химични форми ...» Как точно е доказано **успешното** приложение на модела? Достатъчно доказателство ли е фактът, че по този модел се достига до прогнозиране на присъствието на повече химични форми в изследваната система?

- Точка 7. „Разработеният модел за комплексна екологична оценка на повърхностни води е препоръчителен ...”. Като че ли в дисертационната работата е

трябвало да се отдели повече внимание на детайлите за същността и приложението на този модел.

Моето очакване, когато се развива модел и/или се прилага към нови обекти, е да се приведат доказателства за неговата адекватност. Добре разбирам много сериозната трудност за експериментално доказване на получените при моделирането резултати. Сторено ли е това в предишни изследвания на други автори и ако е направено добре е тези доказателства да се представят. В противен случай би ли могло да се направи опит за такова доказване макар и само на част от резултатите и само за отделен обект?

Резултатите от дисертацията са отразени в 9 **научни съобщения**, 4 от които в специализираното списание с импакт фактор Environmental Monitoring and Assessment, 2 в други списания и 3 в поредица и материали от международни научни форуми. Части от дисертационния труд са представени в 14 доклада на научни форуми, 10 от които международни. Публикациите засягат всички основни резултати от работата на докторанта. Забелязани са 5 цитата на работи от дисертационния труд. Добре би било да се покаже кои са цитираните публикации.

Съавтори на докторанта (освен научния му ръководител) са Д. Рабаджиева и чуждестранни партньори. Считаю, че личният принос на докторанта е значим и напълно достатъчен.

Нямам **лични впечатления** от работата на докторанта.

**Заклучение.** Дисертационната работа е посветена на много актуална област от контрола на околната среда – определянето на химичните форми на замърсителите, които в редица случаи са определящи за тяхната токсичност. Изградена е върху голям обем експериментален и литературен материал и съдържа съществени приноси в развитието на методите за моделиране на замърсяването с неорганични вещества. При нейното изпълнение докторантът е получил възможност да се запознае и да прилага разнообразни методи за моделиране и за анализ на неорганични съединения. Резултатите са отразени в голям брой научни съобщения (далеч надхвърлящ изискванията и утвърдилата се практика), значителна част от тях публикувани в специализирани международни списания и вече получили отзвук в научната литература. Очевидно са изпълнени както

образователните, така и научните изисквания за получаването на исканата степен и докторантът се е утвърдил като специалист в областта на химичните проблеми в контрола на състоянието на околната среда. Казаното ми дава основание да предложа на почитаемото Научно жури на **маг. Тихомир Радев Тодоров** да бъде присъдена образователната и научна степен “**доктор**”.

30.11.2011 г.

Д. Тодоровски