

**Хабилитационна разширена справка за научните приноси**  
(приноси в трудовете, включени в група показатели „В“)

**на доц. д-р Диана Рабаджиева**

**представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „професор“ по професионално направление 4.2. Химически науки (Неорганична химия)**

Хабилитационната разширена справка за научните ми приноси върху трудовете, посочени в група показатели „В“, включва трудове с номера 36, 37, 40, 43, 48 и 49 от общия списък с публикации, отразяващи основната ми област на научни интереси, научни изследвания и постижения, а именно - химия на водно-солеви системи, включваща прогнозиране фазовите равновесия и формите на съществуване на елементите в многокомпонентни водно-солеви системи чрез прилагане на различни термодинамични модели, целенасочени експериментални изследвания, базирани на резултатите от термодинамичното моделиране, и разработване на методи и технологии за получаване на неорганични вещества с предварително зададени състав и свойства .

**1. Въведение**

Основа задача при изучаването на водно-солеви системи е построяването на фазовите им диаграми или в частност при изучаване равновесните състояния твърда фаза/разтвор – построяване диаграмите им на разтворимост. Те са фундаментална основа за установяване относителната стабилност на различните фази, проследяване промените, настъпващи в системата с промяна на условията (състав, температура, налягане), и на тази база разработване на методи и технологии за извличане на солевите компоненти и получаване на вещества с предварително зададени състав и свойства. Експерименталното построяване на диаграмите на разтворимост на сложни многокомпонентни системи е дълъг и труден процес. За това се прилагат изчислителни модели. Термодинамичното моделиране, основаващо се на количествени закономерности между концентрацията на наситените разтвори и термодинамичните величини (свободна енергия на гибс, химичен потенциал, произведение на разтворимост, равновесни константи на комплексобразуване и др.), описващи свойствата на съответните системи е полезно средство за изчисляване формите на съществуване на елементите в разтвора, видът и концентрационния интервал на стабилна или метастабилна кристализация на твърди фази, а оттам за прогнозиране поведението на системите, оптимизиране на лабораторните и индустриални процеси и за решаване на екологични проблеми.

Дългогодишната тематика на лаборатория „Солеви системи и природни ресурси“ включва провеждането на теоретични и експериментални изследвания на процесите на разтворимост и кристализация във водно-солеви дву-, три- и многокомпонентни системи и установяване на закономерности между състава и структурата на разтворите и структурата и вида на кристализиращите твърди фази. В лабораторията е натрупан богат опит, свързан

с прилагане на метода на йонно взаимодействие (метод на Питцер) за симулиране процесите на разтворимост и кристализация в три компонентни системи, като са моделирани кристализационните полета на прогнозираните чрез кристалохимични разглеждания твърди фази. Като естествено продължение на провежданите през годините изследвания върху водно-солеви системи от морски тип, се разви и тематиката за екохимични изследвания, включващи оценка на природни повърхностни водни системи. Термодинамичният модел на йонна асоциация беше адаптиран и приложен към води с различен характер на замърсяване – чисти, битови, селскостопански и индустриално замърсени, за изчисляване разпределението на неорганичните химични форми на елементите и проследяване тяхната динамика. През последните години тази тема беше разширена с екологична оценка на води с висока йонна сила (солени и хиперсолени води), почви, почвени разтвори и растителност. Включени бяха и органични компоненти в природните водни системи, което наложи търсенето и адаптирането на нови термодинамични модели.

Трудовете в група показатели „В“ представляват едно обобщение на основния ми научен принос към тематиката на лабораторията, която ще продължи да се развива и в бъдеще, а именно:

- Изследване на стабилни и метастабилни фазови равновесия в многокомпонентни системи за получаване на неорганични вещества с предварително зададени състав и свойства чрез прилагане на подхода *термодинамично моделиране – целенасочени лабораторни експерименти – разработване на технологични методи*
- Изследване върху природни системи, включващи повърхностни води, водни почвени разтвори и растителност с цел прогнозиране химичните форми на елементите и екологичното им поведение.

## **2. Основни научни приноси**

### **2.1. Стабилни и метастабилни фазови равновесия в многокомпонентни системи.**

**Получаване на неорганични вещества с предварително зададени състав и свойства чрез прилагане на подхода *термодинамично моделиране – целенасочени лабораторни експерименти – разработване на технологични методи***

#### **2.1.1. Водно-солеви системи от морски тип**

Макро компонентите определят морската вода и нейните концентрати като седем компонентна система  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ . В литературата има подробни и изчерпателни данни за системите съдържащи  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  йони. Данните обаче за системите съдържащи  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  йони са ограничени и противоречиви. Морската вода може да се използва и като източник за извличане на полезни вещества. Производството на морска сол, чрез слънчево изпаряване, е най-разпространеният метод. В резултат на изпарителния процес, концентрацията на останалите компоненти в морската вода нараства

около 30-60 пъти. Лугите, оставащи в края на солодобивния сезон представляват ценна суровина за получаване на други неорганични главно магнезиеви съединения.

Идеята за разработване на метод за получаване на едрокристален  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  от отпадни луги на морския солодобив, както и липсата на литературни данни за кристализационните процеси в системите  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}/Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}/H_2O$  и  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}/H_2O$  определи и нашият интерес към тях.

***Термодинамично моделирахме фазовите равновесия в системите***

***$Na^+$ ,  $Mg^{2+}/Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}/H_2O$  и***

***$Na^+$ ,  $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}/H_2O$  при 25°C***

чрез прилагане на метода на йонно взаимодействие, базиран на уравненията на Питцер. Получените резултати са аналогични и за двете системи. Получени са широки полета на кристализация на стабилен  $MgCO_3$ , както и на метастабилните  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$  и  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ . (Труд 37)

В системата  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}/SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}/H_2O$  изчислихме съществуването и на стабилен полета на кристализация на три прости соли -  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  и на три двойни соли -  $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ,  $Na_2CO_3 \cdot 2NaSO_4$  и  $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$ . (Труд 37)

В системата  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}/Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}/H_2O$  изчислихме съществуването и на стабилен полета на кристализация на четири прости соли -  $NaCl$ ,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$  и  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  и една двойна сол  $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3$ , както и едно поле на метастабилна кристализация на солта  $Na_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot NaCl$ . (Труд 37)

В двете системи изчислихме и широка област на съкристализация на  $Mg(OH)_2$ , без да е обособено поле на самостоятелна кристализация на  $Mg(OH)_2$ . (Труд 37)

Чрез ***кристалохимични разсъждения*** за стабилността на различните комплекси в разтвора, прогнозирахме че ***кинетични, а не термодинамични фактори*** ще определят преимуществена метастабилна кристализация на  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ . (Труд 37)

***Експериментално доказахме теоретично прогнозираната метастабилна кристализация на  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$***  от отпадни луги на морския солодобив. (Труд 37).

***Разработихме технология за получаване на едрокристален  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  с фармакопейна чистота и добри филтрувални характеристики*** (Труд 37).

***Оптимизирахме процесите на утаяване*** чрез термодинамични симулации на утаяването на  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  от отпадни луги на морския солодобив.

Разработената технология потвърдихме чрез лабораторни и уголемени полупромишлени експерименти.

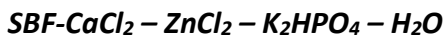
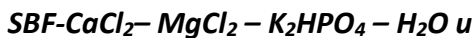
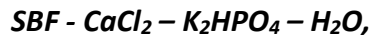
***Предимствата на предложената от нас технология са:***

- Използване на концентрирана луга (намален работен обем);
- Температурен интервал 0-40°C, който отговаря на целогодишните температурни амплитуди за региона (енергоспестяване);
- Подходящ утайтел и скорост на процеса, предотвратяващи кристализацията на  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MgCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ .
- Оптимизирани процеси на кристализация/рекристализация осигуряващи по-едри частици на утайката и добри филтрационни характеристики.

### 2.1.2. Системи, включващи симулирани тъканни течности

Биомиметичният подход (използването на симулирани тъканни течности (SBF)) се прилага за изясняване на някои от елементарните етапи на биоминерализационния процес, както и за синтез на биоматериали, наподобяващи състава, структурата и свойствата на твърдите тъкани. Счита се, че прекурсори за получаване на т. нар. „биологичен апатит“, който изгражда неорганичната компонента на минерализираните структури може да бъде аморфният калциев фосфат при нормална калцификация или дикалциевия фосфат дихидрат ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) при патологични калцификации. Експериментално е установено и наличие на октакалциев фосфат ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) при патологични калцификации. Механизмът за протичането на биоминерализационните процеси все още не е напълно изяснен. Всичко това, както и възможността за получаване на костоподобни материали с приложение в ортопедичната и дентална медицина чрез биомиметичен подход определи интересът ни към системи с участие на симулирани физиологични разтвори.

**Термодинамично моделирахме метастабилни и стабилни фазови равновесия в системите**



чрез прилагане на метода на йонна асоциация (труд 40 и 48). Във всички случаи най-висок индекс на насищане (SI), респективно най-висока термодинамична стабилност, изчислихме за хидроксиапатит,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Изчислихме и съкристализация на различни метастабилни калциево-фосфатни фази ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{am})$ ,  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$ ) в зависимост от pH на разтвора и съотношението Ca/P. Увеличаването на концентрацията на  $\text{Mg}^{2+}$  йони в системата води до увеличаване на  $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$  и включването на  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , докато увеличаването на концентрацията на  $\text{Zn}^{2+}$  йони не води до допълнителна съкристализация на цинкови соли. Поради липса на термодинамични данни е невъзможно прогнозирането на получаването на карбонат апатит  $\text{Ca}_{10}(\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{OH})_{2-z}(\text{CO}_3)_z$ .

На база кристалохимични разсъждения за образуването и стабилността на различни комплекси във разтворите и изчисляване разпределението на формите на фосфора прогнозирахме **метастабилна кристализация на  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  при pH 4 – 7 и Ca/P = 1 (труд 48) и на **аморфен калциев фосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{am})$**  при pH > 8 и Ca/P = 1,67 (труд 40).

**Експериментално получихме  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  при pH 6 (труд 48) и Ca/P = 1 и аморфен калциев фосфат  **$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{am})$**  при pH 8 и Ca/P = 1,67 (труд 40), с което потвърдихме теоретично прогнозираните метастабилни кристализации. В системите  $\text{SBF} - \text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SBF} - \text{CaCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  получихме аморфен калциев фосфат дотиран с  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Zn}^{2+}$  йони. Доказахме, че  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  йони се включват в структурата на утаения аморфен прекурсор в различна степен, дължаща се на различната стабилност на формите, под които съществуват в изходните разтвори. Симулираната тъканна течност осигури присъствието на  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$   $\text{CO}_3^{2-}$  йони в аморфната фаза, в границите установени за твърдите тъкани (труд 40).

**Термодинамично моделирахме метастабилни и стабилни фазови равновесия в системите**

***SBFc – CaCl<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – KOH – H<sub>2</sub>O,***

***SBFr – CaCl<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – KOH – H<sub>2</sub>O и***

***SBFg – CaCl<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – KOH – H<sub>2</sub>O***

с цел прогнозиране поведението на CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(am) в симулирана тъканна течност и проследяване влиянието на състава на последната (труд 40 и 48). SBFc и SBFr са симулирани тъканни течности със състави предложени в литературата и различаващи се по съдържанието на HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> йони. **SBFg** е симулирана тъканна течност **със състав разработен от нас**, на базата на SBFc и с участие на глицин (най-нисшата аминокиселина есенциална за човешкия организъм). Съдържанието на глицин е изчислено чрез **термодинамично моделиране на системата Gly – SBFc – H<sub>2</sub>O** така, че активността на свободните Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup> йони да съответства на тази в кръвната плазма.

**Прогнозирахме рекристализацията на CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(am) в** термодинамично по-стабилният хидроксиапатит независимо от състава на симулираната тъканна течност. Рекристализацията на CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O преминава през междинна фаза от октакалциев фосфат. CaCO<sub>3</sub> съкрисализира в SBFr с 6.5 пъти по-висока концентрация на HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> йони (труд 40 и 48).

Направените прогнози потвърдихме с експериментални изследвания.

**Получихме слабокристален костоподобен карбонат апатит** и от двата прекурсора - CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(am) – след престой в симулирана тъканна течност, независимо от състава ѝ. CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O преминава през междинна фаза от октакалциев фосфат (Ca<sub>8</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O).

**Доказахме едновременно протичане на процеси на разтваряне/кристализация/ре-кристализация** чрез кинетични изследвания.

**Доказахме, че съставът на симулираната тъканна течност влияе на скоростта на фазовите трансформации.** Присъствието на органична компонента в телесните течности (имитирана в нашите експерименти с глицин), както и повишеното съдържание на HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> йони стимулират процесите на разтваряне поради образуване на Ca-глицин и CaHCO<sub>3</sub><sup>-</sup> комплекси в разтвора. Високата концентрация на карбонатни йони, които се конкурират с фосфатните за включване в кристалната структура стимулират кристализацията на слабокристален карбонат апатит (Ca<sub>10</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-y</sub>(OH)<sub>2-z</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>z</sub>).

## **2.2. Изследване върху природни системи, включващи повърхностни води, водни почвени разтвори и растителност с цел прогнозиране химичните форми на елементите и екологичното им поведение.**

Повърхностните природни води и водни почвени разтвори са многокомпонентни електролитни системи. В тях химичните елементи съществуват под различни форми – свободни йони в различна степен на окисление, неорганични или органични комплекси. Известно е, че един и същи химичен елемент може да съществува под различни форми, имащи различна токсичност. Промяната във физико-химичните условия (концентрация,

температура, електрохимичен потенциал), води до промяна във химичните форми на елементите. Тази динамика обуславя засиления научен интерес към формите на съществуване на химичните елементи. Въпреки това извършваните мониторингови изследвания за контролиране качеството на водите и почвите все още определят само физикохимичните им параметри и тоталното съдържание на някои типични замърсители. Разработените нови аналитични методи за определяне формите на някои елементи не се прилагат в мониторинговите изследвания поради високата им себестойност. Не се правят научни прогнози за промяната в поведението на замърсителите с промяна на условията.

Целта на нашите изследвания бе да предложим бърз и ефективен метод за определяне формите на съществуване на елементите в природни води и водни почвени разтвори за по-точна оценка на моментния им екологичен статус и прогнозиране поведението на металните замърсители при протичане на процеси на спонтанна кристализация.

**Разработихме нов комбиниран модел** за изчисляване неорганични химични форми на елементите в солени и хиперсолени води, т.е. във води с висока йонна сила. Моделът включва модел на йонно взаимодействие, базиран на уравненията на Питцер за описание поведението на макрокомпонентите (концентрации над  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ ) в системата и модел на йонна асоциация за описване поведението на микрокомпонентите (под  $0.001 \text{ mg.L}^{-1}$ ) в системата. За прилагането на подхода **разработихме нова база данни**, която включва термодинамични данни за елементите Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb и техните бинерни параметри ( $\beta^0_{\text{Me-X}}$ ,  $\beta^1_{\text{Me-X}}$ ;  $\beta^2_{\text{Me-X}}$ ;  $C^{\phi}_{\text{Me-X}}$ ; Me = Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb; X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) на йонно взаимодействие (труд 36).

Новият комбиниран термодинамичен модел приложихме към води с широк диапазон на соленост от района на Атанасовско езеро и Поморийско езеро (йонна сила  $0.96 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ), Бургаския залив (йонна сила  $0.37 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ), река Ропотамо и река Ахелой (йонна сила  $0.01 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ). Сравнените резултати за разпределението на формите на елементите, изчислени по двата модела – йон-асоциационния модел и комбинирания модел показва незначителна разлика за води с ниска йонна сила ( $0.01 \text{ mol.kg}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ). При увеличаване на йонната сила разликите също се увеличават, като най-малки са за Fe и Cu, значителни за Mn, Zn и Cd и най-значими за Pb. При високи йонни сили, комбинираният модел показва повишено съдържание на свободни йони  $\text{Me}^{2+}$  за сметка на намаляване или напълно елиминиране на висококоординираните комплексни форми  $\text{MeCl}_n^{2-n}$  и  $\text{Me}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  (Me = Zn, Cd, Pb; n = 3,4), които доминират според модела на йонната асоциация (труд 36).

Въз основа на теоретични съображения, базирани на концепцията на Pearson за “твърди и меки” Люисови киселини и основи и скалата на Кюртан за “твърдост и мекост”, на данни от Раман спектроскопски изследвания за комплексобразуване в системата Mg, Na/Cl,  $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  доказахме, че е малко вероятно формирането на висококоординирани комплексни форми  $\text{MeCl}_n^{2-n}$  и  $\text{Me}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  (Me = Zn, Cd, Pb; n = 3,4). Тези наши разсъждения, както и литературни данни за разпределението на формите на Cd в морски води, ни дават основание да считаме, че **комбинираният метод позволява по-точно изчисляване на**

**разпределението на неорганичните химични форми** на елементите във води с висока йонна сила (труд 36).

**Разработихме модел за по-точна оценка на екологичното състояние на повърхностни води и почви**, който включва аналитични данни за тоталното съдържание на макро, микро и следи от елементи в изследвани води и почви и данни от термодинамичните изчисления на разпределението на неорганичните и органични форми на преходните метали Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb.

Моделът е приложен към води и почви от района на гр. Кърджали (труд 43) с развита металургична промишленост, района на гр. Раднево с развита въгледобивна и въглепреработвателна промишленост (труд 49).

Получени са нови аналитични данни, касаещи нивата на замърсяване с нутриенти  $PO_4^{3-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ , и  $NH_4^+$  и преходни метали метали Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb във води, както и с преходни метали Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb в почви.

За изчисляване на разпределението на формите на елементите приложихме йон-асоциативния модел за оценка на неорганичното комплексообразуване и Skockholm Humic Model (SHM) за оценка на комплексообразуването с хумични и фулвични киселини. SHM беше избран поради наличните в литературата данни за съответствие на термодинамично изчислените с експериментално определените форми.

За първи път използвахме всички налични окислително-редукционни двойки ( $O^0/O^{2-}$ ,  $N^{3+}/N^{5+}$ ,  $N^{3-}/N^{5+}$ ,  $Cu^+/Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ ) за моделиране окислително-редукционното равновесие в системата (труд 49). Доказахме доминирането на  $O^0/O^{2-}$  електронна двойка.

Изчислихме разпределението на формите на елементите Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn и Pb във води и водни почвени екстракти без отчитане възможна спонтанна кристализация на твърди фази за определяне на моментния екологичен статус и с отчитане възможна спонтанна кристализация на твърди фази с цел прогнозиране на способността на водните разтвори към самоочистване (труд 49).

Химичните форми на преходните метали във водни системи се определят от окислително-редукционния потенциал, рН и състава на разтвора, от способността на металите да се координират предпочитано с някои от неорганичните аниони и органични лиганди и от стабилността на съответните комплексни форми. Изчислените доминиращи форми на елементите са логични от гледна точка на принципа „твърди и меки киселини и основи“ (HSAB).  $Al^{3+}$  са „твърди“ Люисови киселини и предпочитано се координират с „твърди“ Люисови основи, каквито са  $OH^-$  и това определя доминирането на  $Al(OH)_4^-$ .  $Pb^{2+}$  може да се разглежда като „мека“ Люисова киселина и предпочитано ще се координира с меките органични лиганди.  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  са по-скоро междинни и разнообразни форми в зависимост от условията са логични за тях. Характерните за  $Mn^{2+}$  главно свободни йони обясняваме с нулевата стойност на енергията на стабилизация на кристалното поле ( $d^5$  високо-спиново състояние).

Показахме, че спонтанната кристализация води до редуциране концентрацията на: Al, Fe, Mn и Pb. Показахме, че в резултат от спонтанна кристализация на соли се променя

разпределението на формите на елементите, като метал-органичните комплекси нарастват за сметка на свободните йони или неорганични комплекси (труд 43).

**Доказане съществуването на връзка химична форма – фитоаккумуляция** въз основа на получени аналитични данни за тоталната концентрация на преходни метали в системата почва - почвен разтвор - растителност, данни за йонообменната и водоразтворимата им мобилност, както и от данните за разпределението на формите на елементите в почвения разтвор (труд 49).

Нашите изследвания показаха, че:

- съдържанието на преходни метали в изследваните почви се изменя в реда  $Al, Fe \gg Mn > Zn > Cu, Ni, Pb$
- йонообменна мобилност се изменя в реда  $Mn > Al, Fe, > Ni > Zn > Cu, Pb$ , а водоразтворимата мобилност в реда  $Mn > Al, Fe > Zn > Cu > Ni, Pb$ .
- редът на акумулиране на преходни метали в изследваната растителност е  $Cu > Zn \gg Mn, Ni \gg Fe, Al > Pb$ .

- доминиращите форми, на Cu, Zn, Mn, Ni и Pb са както следва:

Cu	CuOrg (b), CuOHOrg(b)
Zn, Pb	MeOrg (b); MeOrg(m) > $Me^{2+}$ , $MeCO_3^0$
Ni	$Me^{2+}$ , $MeCO_3^0$ > MeOrg (b); MeOrg(m)
Mn	$Me^{2+}$ , $MeCO_3^0$

Където: MeOrg (b) – металорганични бидентатни комплекси;  
MeOrg(m) - металорганични монодентатни комплекси

На базата на изследвания проведени в района на гр. Раднево доказахме, че фитоакмулирането на преходни метали зависи от тяхната подвижност, концентрация и химични форми във водните почвени разтвори, както и че **металоорганичните форми стимулират фитоаккумуляцията, докато неорганичните форми я подтискат.**

### 3. Заключение

Основните ми приноси могат да се обобщят както следва:

Термодинамично са моделирани стабилни и метастабилни фазови равновесия в системи от морски тип и системи с участие на симулирани физиологични разтвори с цел прогнозиране получаването на неорганични вещества с предварително зададени състав и свойства. Въз основа на направените изчисления и целенасочени ограничен брой лабораторни експерименти са разработени:

- нискоенергийна технология за получаване на едрокристален  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  с фармакопейна чистота и добри филтрувални характеристики.
- биомиметичен метод за получаване на слабо кристален костоподобен карбонат апатит от два прекурсора  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  и  $Ca(PO_4)_3(am)$ .

Чрез теоретични и експериментални изследвания са потвърдени хипотезите, че и  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  и  $Ca(PO_4)_3(am)$  могат да бъдат прекурсори в естествените минерализационни



процеси. Трансформацията на  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в костоподобен карбонат апатит преминава през междинна фаза от октакалциев фосфат ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Разработен е нов комбиниран модел за изчисляване неорганични химични форми на елементите в солени и хиперсолени води, който включва моделите на йонно взаимодействие и йонна асоциация.

Разработен е модел за по-точна оценка на екологичното състояние на повърхностни води и почви, който включва аналитични данни за тоталното съдържание на елементите и данни от термодинамичните изчисления на разпределението на неорганичните и органичните им форми.

Установена е връзка химична форма – фитоаккумуляция.