



Научно-приложни аспекти в изследванията на ЦЛМК - БАН

И. Дончев

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София; e-mail: idonchev@cclmc.bas.bg

Научните и научно-приложни изследвания в ЦЛМК са неразривно свързани и точна граница между тях е трудно да се постави. Към научно-приложните отнасяме резултатите от научноизследователската дейност, които бързо и пряко се ползват като неотменна част от технологични решения в практиката и имат дял за формиране на стокова продукция с икономически изгодна пазарна реализация. Научно-приложни аспекти в дейността на ЦЛМК-БАН, за целия десетгодишен период, могат да бъдат открити в почти всички проекти и задачи към тях. Поради това, изчерпателното представяне на приложните страни на изследванията в обема на такъв обзор е доста трудно. По-долу ще бъдат разгледани научно-приложните постижения, които са с най-голяма относителна тежест в общата юбилейна ретроспекция, групирани както следва:

- *Минералого-технологични изследвания* на рудни и нерудни полезни изкопаеми за проучвателни и производствени цели като елементи на технологични решения или база за създаване на технология за преработка на руди и промишлени минерали;

- *Минералогия* на техногенни материали, металургични отпадъци и отпадъци от минни дейности, технология и методи за тяхното оползотворяване и възстановяване на околната среда;

- *Шлихово-минераложки и други геохимични изследвания* с прогнозна насоченост;

- *Геохимия и минералогия на околната среда*, в т.ч. *нови материали и технологии* за пречистване на отпадни води, синтез на: сорбенти, различни видове катализатори, изкуствени фази - аналози на минерали, композити, торове, фитопродукти за растителна защита, геохимия и минералогия на въглища и на продукти от тяхното изгаряне и пиролиза, синтез на кристални матрици за включване на радиоактивни отпадъци в тях.

- *Израстване на изкуствени кристали* за високо-технологичните отрасли.

Минералого-технологични изследвания

Те засягат главно поведението на минералите в процеса на преработка на рудните и нерудните полезни изкопаеми с цел получаване на концентрати, съдържащи индустриални минерали и метали. Последните са стоков продукт и намират реализация в различни отрасли на икономиката.

В най-широк мащаб тази научно-изследователска дейност дълги години е извършвана във ведомствени институти на стопанските организации („Цветна металургия”, „Черна металургия”, „Нерудни полезни изкопаеми”, „Комитет по геология” и др.). След 1989 г., поради преминаване на националното ни стопанство на пазарни основи, обемът на изследванията значително намаля, като по-голямата част от тях преминаха към ЦЛМК - БАН и малка част - в Минно-геоложкия университет „Св. Иван Рилски” и „Евротест-контрол” АД (Дончев, 2001). През десетгодишния период такива са изследванията на продуктите от обогатителната фабрика за металургични шлаки на „Юнион минierer” АД, на рудите и продуктите от обогатяването на обогатителните фабрики „Елаците - мед” АД и „Кремиковци” АД, на отпадъчен клинкер от КЦМ - Пловдив, възлагани от „Металко” ЕООД, „Нипроруда” АД, както и от някои чужди фирми (например Бучим, Македония). Главна роля при минералого-технологичните изследвания с практическа насоченост играе определянето на степента на разкритие на рудните и нерудните минерални агрегати, за което е разработена съответна методика. Тя е частично публикувана (Дончев, Зидарова, 1999), като новото в нея е определянето на степента на прорастване в аншлифи чрез наблюдения с поляризационен микроскоп, което води до повишаване на точността. Преди време тези изследвания са провеждани в бинокулярна лупа и в класовете под 0.063 mm определянето на характера на прорастване бе затруднено. Това се отнася най-вече за изкуствените минерали, като тези в шлаките и други техногенни продукти, в които количеството на

стъклокристалните фази и други маскиращи компоненти е значително. От особено значение за технологиите за преработка на полезни изкопаеми е определянето на структурните и неструктурните примеси в полезните и вредни минерали, тъй като най-голямата част от загубите в отпадъците се дължат на тях. Това се осъществява с методите на минералогията - електронно-сондови микроанализи, рентгенофазов и структурен анализ и минераграфски анализи, които се използват традиционно в ежедневната практика на ЦЛМК. На основата на новата методика могат да се правят разчети за загубите при обогатяване, дължащи се на различните видове микроструктурни отношения - свободни зърна, едри и фини прораствания.

През 1998 г. са проведени минералого-технологични изследвания на продуктите от фабриката за обогатяване на медни шлаки на „Юнион миниер“ АД - Пирдоп, на базата на които са направени препоръки за реконструкция на фабриката и повишаване извличането на мед до 90%. Подобен вид изследвания са проведени и в Обогабителната фабрика на „Кремиковци“ АД за анализ на прорастванията на барита с железните минерали и карбонатите, като в резултат на това бяха взети технически и технологични решения и беше повишено извличането на барит, както и производителността на фабриката.

Изследванията са провеждани съвместно с обогатители от съответните предприятия и резултатите от тях оказват решаваща подкрепа на иновационни технологични и технически решения. Една част от тях са публикувани в наши списания и докладвани на национални и регионални международни конференции и конгреси (Дончев, Зидарова, 1999; Hristov *et al.*, 2003).

Изследвания на технически продукти и металургични отпадъци

Те са били винаги примамлива област на минералогията, тъй като по-голямата част от тези обекти се състои от техногенни минерали - аналози на природните. Това дава възможност да се правят сравнения с природните минерали в генетичен и физикохимичен аспект. От друга страна, тези изследвания са изключително полезни за технологиите и понякога имат пряко отношение към производството и оползотворяването на такъв род продукти в практиката - хидро- и пирометалургия, керамика, циментова промишленост и др. Голяма част от работите в това направление имат и връзка с дейностите по възстановяване на околната среда. Примери от дейността на ЦЛМК са изследванията за оползотворяване на металургични отпадъци от КЦМ (Дончев, Митов, 1995; Митов и др., 1999; Atanassova *et al.*, 2004). Проведени са изследвания на шлаки от медодобивното производство (Дончев, Станчев, 1995). На основата на отпадни пепели от ТЕЦ „Бобов дол“ и ТЕЦ „Република“ и портландциментов клинкер от „Златна Панега“ АД са изследвани експериментално условията на фазообразуване и са получени пепелно-циментни смеси, чиито

якостни показатели съответстват на БДС-EN (Дончев и др., 1999; Ленчев и др., 1999; Donchev *et al.*, 2001). В тази област са много добри резултатите от изследванията на О. Петров в съавторство с В. Лилков (Lilkov, Petrov, 1997; Lilkov *et al.*, 1997; Lilkov *et al.*, 2000). Те се отнасят главно до фазообразуването в смеси от портландциментов клинкер и различни по състав добавки - пепели, силициев прах и др.

Повечето постижения с практически резултат са реализирани чрез преки договаряния с външни възложители - „Нипроруда“ АД, „Металко“ ООД и частни предприемачи.

Шлихово-минераложки изследвания

Базирано се на данните от направените през годините шлихови опробвания при геоложкото картиране в различни мащаби. За тази цел е създадена виртуална среда за тяхното съхранение и обработка.

Въз основа на тази информация е направена оценка на изучеността и плътността на мрежата на опробване. Изготвени са таблици и карти на разпределение на шлиховите минерали на територията на България, които онагледяват суровинния потенциал на страната. Създадени са прогнозни карти за търсене на полезни изкопаеми: злато, олово, цинк, мед, бисмут, антимон, живак, волфрам, молибден, калай.

Построени са карти за потенциалната опасност от замърсяване на околната среда (въздух, води, почви, строителни материали, прах) с токсични и радиоактивни емисии. Представените резултати са с пряк приложен характер и се използват за разработването на прогнози за търсене и проучване на полезни изкопаеми. Установена е също така закономерност в пространственото разпределение на златоносните площи в Източните Родопи, на основата на които може да бъде повишена ефективността на търсецо-оценъчните работи за злато. Тези проблеми се разглеждат в работата на О. Витов (вж. О. Витов - „Шлихово-минераложка карта на България“).

Геохимия и минералогия на околната среда

В това приоритетно научно направление са реализирани сериозни постижения:

а) В областта на геохимията и минералогията на околната среда

Към научно-приложните постижения в областта на геохимията и минералогията на въглища и на продуктите от тяхното изгаряне и пиролиза се отнасят установяването на причините и компонентите, които водят до замърсяване на околната среда (въздух, води, почви и растителност) в районите на ТЕЦ. Извлечени са шест полезни продукта от пепели от ТЕЦ с цел разнообразното им приложение в индустрията, създадени и предложени са още технологични решения за инертизиране на токсичните тежки метали при изгаряне на кокс от твърди битови отпадъци, както и

евтини каталитични сорбенти за редуциране на промишлени NOx газове, които се базират на въглищен кокс, импрегниран с преходни метали от петролни отпадъци. На тези проблеми е посветена работата на С. Василев и Х. Василева (вж. С. Василев, Х. Василева „Минералогия и геохимия на въглища и на продукти от тяхното изгаряне и пиролиза”). Разработени са минерални сорбенти за пречистване на отпадни води от тежки метали, на зеолитова основа и на основата на бентонит, вермикулит и др. Публикувани са две статии, посветени на тези проблеми. Едната (Vassileva *et al.*, 1996) касае пречистването на води от ТЕЦ, а другата (Vassileva, Ivanova, 1996) - пречистване на промишлени води от тежки метали. По тези проблеми през 1996 г. са подадени две патентни заявки, едната от които е утвърдена - ”Сорбент на зеолитна основа за омекотяване на води и технически нужди”.

С особено висока значимост са научно-приложните постижения, свързани с характеризирани на промишлените замърсявания с тежки метали и арсен, каквито са тези, причинени от големите металургични заводи - МДК-Пирдоп („Синята лагуна”), КЦМ-Пловдив и др. Разработени са аналитични методики за определяне валентните форми на арсена (Лихарева, Митов, 1999) и други метали (Lihareva, 2003a; Lihareva, 2003b), изследвано е влиянието на радиоактивността върху концентрацията на някои елементи в растения и зеленчуци, по съвместен проект с ИЯИЯЕ, в който участва Н. Лихарева (Baicheva *et al.*, 2003; Damianova *et al.*, 2003a, Damianova *et al.*, 2003b; Damianova *et al.*, 2004).

б) Към проблемите, засягащи екологичната минералогия и почвената геохимия отнасяме тези по разработване на технологии за екологично балансиран минерални торове, на базата на фосфоритови суровини, на отпадъци от ТЕЦ и някои други производства. Осъществен е твърдофазов синтез на пиро- и полифосфати чрез механохимична активация и термична обработка на смеси от природни фосфорити и амониев сулфат, с което е доказана възможността за получаване на торови компоненти и сорбенти от нискокачествени природни суровини и отпадни продукти. По тази проблематика ЦЛМК установи контакти с Естонската академия на науките и на тази основа се работи по съвместен проект.

Към постиженията в тази област трябва да се отчете участието на наши учени в модерни решения за пречистване на силно заразени почви с тежки метали чрез използване на модифицирани зеолити, като са направени моделни опити (Chakalov *et al.*, 2003; Filcheva *et al.*, 2003).

Най-значимите научно-приложни резултати в това направление са следните:

- Оптимизирана е технологията за синтез на Zn₂SnO₄ (газов сензор за NO), като в сравнение с конвенционалния метод, температурата на синтез е снижена с около 600 °C (Toneva, 2003);

- Изследвани са възможностите за преработка и

определяне на структурните и фазови изменения, които настъпват при механохимичната активация на смеси от природни фосфати и амониев сулфат (Петкова и др., 2002a; Петкова и др., 2002б; Петкова и др., 2002в; Пеловски и др., 2002; Pelovski *et al.*, 2003).

- Получени са полезни крайни продукти (сорбенти, оксиди, сулфати, торови компоненти) при преработване на технологични отпадъци и суровини (пиритни концентрати, пепели от ТЕЦ, технически продукти - (NH₄)₂SO₄) чрез използване на термични и механохимични методи (Paunova *et al.*, 2000; Ivanova *et al.*, 2003; Kunev *et al.*, 2003; Петкова и др., 2003a; Петкова и др. 2003б).

- Изследвани са термичната стабилност и структурните характеристики на полимер-силикатни нанокмозити (Коцилкова и др., 2000; Kotsilkova *et al.*, 2001).

- Разработен е метод за получаване на свободен от неорганични соли магнезиев хлорат хексауреат (Todorov *et al.*, 1998a; 1998b; 1998c), който може да намери приложение при производството на памук и други култури и да замени използваните в момента и налични на пазара продукти от този клас. Получават се по-високи добиви и пълно отделяне на съпътстващите соли, което го прави без аналог в практиката. По същество той е готов за реализация.

- Изследвани са полимерни носители за имобилизиране на биообекти с широко приложение в биотехнологиите. Синтезирани са носители от поли(мет)акрилатен тип със свързващи групи от циклокарбонатен тип. Те са с повишена стабилност на съхранение и повишена активност и селективност на свързване на ензими и живи клетки към този носител.

- Направени са изследвания на структурата и свойствата на кристални матрици, тип Синрок, за включване в решетката им на радиоактивни елементи, с оглед тяхната трайна имобилизация. Получени са пробни тела със състав от перовскит, цирконолит и холандитоподобен минерал чрез твърдофазов синтез в електропещ при T° 1320±10° C.

- Изучена е микроструктурата на материалите и е определена кристалохимичната характеристика на перовскита и цирконолита чрез рентгеноструктурни и електронномикроскопски методи (Donchev *et al.*, 2002). Получените образци са изследвани по отношение на тяхната химична устойчивост. Резултатите показват, че при обикновена температура те са стабилни и в разтворите преминават минимални количества Nd, Sr и Sm, докато в условията на висока T° и налягане Синрок-материалът е неустойчив и „изпуска” в излужващия разтвор неколккратно по-голямо количество от тези елементи. Това направление е перспективно от практическа гледна точка и изследванията ще продължат със синтези в гореща преса и симулативни добавки на радиоактивни елементи.

Израстване на изкуствени кристали

За десетгодишния период от съществуването на ЦЛМК в Лабораторията по кристален растеж са извършени редица израствания на монокристали, като:

Таблица 1. Основни направления и най-важни резултати от научно-приложната дейност на ЦЛМК - БАН за периода 1995-2004 г.

Направление	Най-важни резултати	Брой участници	Брой публикации
Минералого-технологични изследвания	Нова методика за определяне на степента на прорастване на полезни с не полезни минерали, изследване на технологичния режим на обогатителни фабрики и повишаване на технологичните показатели на действащите мощности	5	3
Техническа минералогия	Минераложки характеристики на технически продукти, на металургични отпадъци и сродни с тях материали	3	11
Шлихово-минераложка карта на България	Прогнози за търсене и проучване на полезни изкопаеми	2	23
Геохимия и минералогия на околната среда, нови материали и екологични технологии	Пречистване на отпадни води, синтез на сорбенти, анализи на вредни за околната среда отпадъци, синтез на екологично балансирани минерални торове, синтез и характеристика на селскостопански препарати и др. Получени пробни тела от Синрок материал с редкоземни елементи; изследвана е химичната му устойчивост в агресивни среди	13	32
Израстване на изкуствени монокристали	Получени са литиеви борати, оловни молибдати, смесени калциево-стронциеви флуориди и др.	7	13
	Общо	30	82

литиеви борати, неодим-алуминиеви борати, оловни молибдати, калциево-стронциеви флуориди и др. Всички получени монокристали са характеризирани по отношение на условията на кристален растеж (термодинамични изследвания) и кристалоструктурните особености, изследвани са техните оптични свойства и други физични показатели. Те са с ценни качества за приложения в лазерната техника, нелинейната оптика, електрониката, микролитографията и др.

Резултатите от тези изследвания са публикувани в престижни списания, като *J. of Crystal growth* (Shumov *et al.*, 1996; Mouhovski *et al.*, 1996; Nihtianova *et al.*, 1996; Nihtianova *et al.*, 1997), *Physics and Chemistry of Glasses* (Shumov, 2000a, 2000b), *Cryst. Res. Technol.* (Mouchovski *et al.*, 1996), *Mat. Res. Innovat.* (Mouchovski *et al.*, 1999), Сб.: *Current Topics in Crystal Growth Research*, Ed. J. Menon, (Nihtianova, 1998; Shumov *et al.*, 1998) *Applied Surface Science* (Starbova *et al.*, 2001) и докладвани на международни форуми.

Заклучение

През десетте години от съществуването на ЦЛМК-БАН могат условно да се посочат 82 публикации, които в най-чист вид представляват работи с научно-приложен характер (таблица 1). В работите по петте направления, анализирани по-горе, са взели участие 30 учени и специалисти с висше образование.

Наред с това към научно-приложните изследвания трябва да се отнесат и големия брой анализи, извършвани в Сервизния лабораторен сектор по заявки на външни възложители, както и експертната и консултантска дейност на учените и специалистите от Лабораторията.

Като цяло дейността на ЦЛМК в приложен аспект се вписва в съвременното понятие приложна минерало-

гия (Applied mineralogy). Трябва да се отбележи, че изнесените доклади на последния конгрес на ICAM в Бразилия през 2004 г., издадени в два обемисти тома, засягат много широк спектър от въпроси на приложната минералогия в областта на миннодобивната, металургичната и химическата индустрии, както и проблемите по рециклирането на отпадъците и на минералогията на околната среда. От изложението по-горе се вижда, че между нашите резултати и проблематиката в световен мащаб, има покритие. Това показва, че сме на верен път, т. е. изследванията, които се провеждат в ЦЛМК в голяма степен съответстват на световните тенденции за устойчиво развитие и хармония със заобикалящата ни природа.

Литература

- Витов, О. 1995. Шлихоминераложка карта на България. - *Геология и минерални ресурси*, 4, 5-11.
- Витов, О., В. Ямаков. 1996. Фурие модел и обобщение на извършените геохимични работи в Кюстендилско. - *Геология и минерални ресурси*, 4, 25-29.
- Витов, О. 1997. Шлихоминераложка прогноза за търсене на златни орудявания в Източни Родопи. - *Геология и минерални ресурси*, 6-7, 42-46.
- Витов, О. 1997. *Шлихоминераложко райониране и прогнози за търсене на полезни изкопаеми в региона западно от река Струма – Кюстендилско*. - Автореферат за присъждане на научно – образователната степен „Доктор”, 36 с.
- Витов, О., И. Маринова. 1998. Термотрансфузионен модел на миграция на златото по данни от вторични ореоли на разсейване. - *Геология и минерални ресурси*, 10, 15-22.
- Витов, О. 1999. Шлихово-минераложка карта в М 1: 100 000 за решаване на металогенни и екологични проблеми. - В: Сб. *III Нац. симпозиум „Металогения на България”*, ноември, 23-24, 19-21.
- Витов, О. 1999. Шлихово-минераложко картиране и прогноза за проучване за злато в Рило-Родопската област и Краището. - В: Сб. *III Нац. симпозиум „Металогения на България”*, ноември, 23-24, 15-18.

- Витов, О. 2000. Литохимични ореоли на разсейване на оловото в Каменшиското понижение – Кюстендилско. - *Минно дело и геология*, 10, 16-20.
- Витов, О. 2001. Шлихоминераложка изученост на България. - *Геология и минерални ресурси*, 9, 19-22.
- Витов, О. 2002. Шлихоминераложка прогноза за търсене на златни орудявания в България. - *Геология и минерални ресурси*, 4, 41-44.
- Витов, О. 2002. Индикации за каситеритови орудявания в България. - *Минно дело и геология*, 3-4, 34-37.
- Витов, О. 2002. Шлихоминераложко райониране и прогнози за търсене на полезни изкопаеми в България. - В: Сб. „*Минералните ресурси и човекът*”, септември 17-19, Варна, 2, 227-237.
- Витов, О. И. Маринова. 2003. Избор на мрежа на опробване за търсене на малки златни находища в Западен Балкан. - *Минно дело и геология*, 10, 35-40.
- Георгиев, В., О. Витов. 2003. Шлихоминераложки особености на Момчилградската депресия и нейната рамка (Източни Родопи). - В: Сб. „*Металогения на България IV*”, май 07-09, НМЗХ-София, 73-77.
- Георгиев, В., О. Витов. 2004. Момчилградската депресия (Шлихоминераложко райониране). - *Минно дело и геология*, 5, 37-42.
- Георгиев, В., О. Витов. 2004. Момчилградската депресия (Шлихоминераложка прогноза за търсене на полезни изкопаеми). - *Минно дело и геология*, 9, 35-38.
- Дончев, И. 2002. 40 години минералого-технологични изследвания в „НИПРОРУДА”. - *Минно дело и геология*, 5, 32-35. (с резюме на английски).
- Дончев, И., К. Митов. 2002. Минералогия на отпадъчен клинкер и възможности за извличане на полезните компоненти. - *Геология и минерални ресурси*, 2-3, 26-29.
- Дончев, И., Н. Зидаров. 1999. Синтез на изкуствени скали (SYNROC) - модерно направление за стабилна, трайна и природосъобразна имобилизация на радиоактивните отпадъци. - *Геология и минер. ресурси*, 6, 28-32.
- Дончев, И., Б. Зидарова. 1999. Минералого-технологични изследвания на продукти от фабриката за обогатяване на медни шлаки на „Юнион миниер Пирдоп мед”. - *Геология и минерални ресурси*, 2, 13-16.
- Коцилкова, Р., В. Петкова, М. Натова, С. Русева. 2000. Получаване и структурни особености на епокси-силикатни хибридни нанокompозити. - *Физикохимическа механика*, 26, 42-56.
- Ленчев, А., И. Дончев, Л. Гигова. 1999. Изследване зол ТЕС для производства смешанных цементов. - *ЦЕМЕНТ и его применение*, 2 (март-апрел), 36-38.
- Лихарева, Н., К. Митов. 1999. Определяне на арсениди и арсенати в утайки. - *Минно дело и геология*, 54, 6-7, 47-49.
- Маринова, И., О. Витов. 1996. Геохимично райониране и прогнози за търсене на полезни изкопаеми в региона Боснек – Горна Диканя – Дрен, Радомирско. - *Сп. БГД*, 57, 3, 21-29.
- Маринова, И., О. Витов. 1998. Статистически модел на разпределението на съдържанията на злато във вторичните ореоли на разсейване. - *Геология и минерални ресурси*, 4, 35-38.
- Муховски, Й., О. Витов. 1995. Израстване на кристали от калциев дифлуорид с материали от флуоритово проявление „Зидинци”. - *Геология и минерални ресурси*, 5, 23-28.
- Петкова, В., А. Тонева, П. Костадинова, С. Стефанова, Й. Пеловски, И. Домбалов. 2002а. Влияние на механохимичната активация при фазообразуването в системата природен фосфат-амониев сулфат. - В: Сб. *КОНТАКТ 2002*, София, 110-119.
- Петкова, В., П. Костадинова, В. Стоянов, А. Тонева, Й. Пеловски, И. Домбалов. 2002б. Възможности за твърдофазен синтез в системата туниски фосфорит - амониев сулфат при механохимична активация. - В: Сб. *КОНТАКТ 2002*, София, 138-145.
- Петкова, В., А. Тонева, П. Костадинова, Й. Пеловски, И. Домбалов. 2002в. Изследване на термичното поведение на трибоактивирани смеси от туниски фосфорит и амониев сулфат. - В: Сб. *КОНТАКТ 2002*, София, 120-127.
- Пеловски, Й., В. Петкова, П. Костадинова, В. Стоянов, И. Домбалов. 2002. Влияние на условията на трибоактивацията върху твърдофазния синтез в системата природен фосфат и амониев сулфат. - В: Сб. *КОНТАКТ 2002*, София, 128-137.
- Петкова, В., П. Куусик, К. Тонсуаду, Й. Пеловски, И. Домбалов, Л. Петров. 2003а. Изследване на термохимичното разлагане на механоактивирани смеси от естонски фосфорит и амониев сулфат. - В: Сб. *КОНТАКТ 2003*, София, 111-116.
- Петкова, В., К. Тонсуаду, И. Домбалов, Й. Пеловски, Л. Петров. 2003б. Трибохимия на амониев сулфат. - В: Сб. *КОНТАКТ 2003*, София, 117-120.
- Ставракева, Д., И. Дончев. 2004. Техническата минералогия в България. Състояние и перспективи. - *Минно дело и геология*, 4, 41-45.
- Atanassova, R., T. Kerestedjian, I. Donchev. 2004. Mineralogy and remobilization processes in the weltz-clinker Dump site, Plovdiv region, Bulgaria. - In: Proc. of the 8th International Congress on Applied Mineralogy, September, 19-22, Aguas de Lindoia, Brasil, 387-389.
- Baicheva, O., D. Salkova, A. Damianova, I. Sivriev, N. Lihareva. 2003. Mineral composition of tomato plants invaded by Nematodes *Meloidogyne arenaria* and treated with NH_4VO_3 . - *Journal of Balkan Ecology*, 6, 157-160.
- Buchvarov, I., P. Tzankov, V. Stoev, K. Demerdjev, D. Shumov. 1999. Generation of high-power picosecond pulses by passively mode-locked Nd:YAG laser using frequency doubling minor. - In: *Advanced photonic with second order optically nonlinear processes*, A. Boerdman et al. (eds.), Kluwer Academic Publishers, 197-200.
- Chakalov, K., T. Popova, K. Mitov, E. Filcheva, O. Petrov. 2003. Influence of natural and modified zeolites on the mobility of some heavy metals in soils and model experiments. - In: Proc. of X Balkan congress „Mineral Processing in the 21th century”, Varna, Bulgaria, June 15-20, 780-786.
- Damianova, A., I. Sivriev, O. Baicheva, D. Salkova, N. Lihareva. 2004. Influence of vanadium on the chemical content of tiny tin tomato plants. - *Macro and trace elements*, Second volume, Agricultural, Biological, Environmental, and Medical Importance of Macro and trace and ultra trace elements, 22 Workshop, Jena Germany, 1164-1171.
- Damianova, A., O. Baicheva, D. Salkova, I. Sivriev, N. Lihareva. 2003а. Evaluation of changes in the element content and biomass of invaded with *Meloidogyne arenaria* tiny tin tomato plants under NH_4VO_3 treatment. - *Acta Biologica Hungarica*, 54, 3-4, 373-384.
- Damianova, A., O. Baicheva, D. Salkova, N. Lihareva. 2003б. Influence of NH_4VO_3 on the chemical composition of tiny tin tomato plants invaded with *Meloidogyne arenaria*. - In: Proceeding book of 40th International symposium on trace elements in human: New perspectives, Athene, Greece, 1072- 1078.
- Donchev, I. 1998. High temperature aluminium phases in metallurgical ferroalloy slags. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 52, 5-6, 69-72.
- Donchev, I., A. Lenchev, J. Ninov, L. Gigova. 2001. Study of some mineral and technological properties of fly-ashes from thermoelectric power stations Republika and Bobovdol, Bulgaria. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 54, 11, 75-80.
- Donchev, I., F. Dipchikov, O. Petrov, N. Zidarov, M. Tarassov. 2002. Synthesis of artificial rocks (Synroc type). - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 55, 12, 53-56.
- Filcheva, E., K. Chakalov, T. Popova, K. Mitov, O. Petrov. 2003. A new method for preparation of humic containing materials for their use in ecology. - Proc. of X Balkan congress „Mineral Processing in the 21th century”, Varna, Bulgaria, June 15-20, 757-762.
- Georgiev, V., O. Vitov. 2003. Heavy minerals concentrates – mineralogical zonation and prognosis in prospecting for mineral deposits in the Eastern Rhodopes. - In: Proc. of the conf. of BGS „Geology 2003”, Sofia, December 11-12, 40-42.
- Hristov, V., I. Kairakov, I. Donchev, Z. Damyanov. 2003. Innovation of the technology and scheme of beneficiation of Kremikovtzi ore for improving the production of barite and iron concentrates. - In: Proc. of X Balkan congress „Mineral Processing in the 21th century”, Varna, Bulgaria, June 15-20, 646-651.

- Ivanova, V., V. Petkova, Y. Pelovski. 2003. Thermal analysis of new soil sorption regulators. - *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 74, 387-394.
- Kotsilkova, R., V. Petkova, Y. Pelovski. 2001. Thermal analysis of polymer-silicate nanocomposites. - *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 64, 591-598.
- Koumanova, B., B. Vassileva. 1996. Application of natural sorbents to the treatment of waters from thermo-electric power station. - *J. Water Sci. and Technol.*, 605-611.
- Kunev, B., D. Paneva, V. Petkova, I. Mitov, I. Dombalov. 2003. Mechanochemical treatment of pyrite concentrate. - In: *CONTACT 2003*, 43-48.
- Lenchev, A., J. Ninov, I. Donchev, S. Magaeva. 2002. Study on the properties of fly ashes from Bulgarian thermal power stations. - In: Proc. of *ISWA world environment congress&exhibition*, Istanbul, Turkey, v. 5, 2699-2704.
- Lihareva, N. 2003a. Study of metals fractionation in ash samples using a sequential extraction procedure. - *Bulg. Chem. Comm.*, 35, 2, 110-114.
- Lihareva, N. 2003b. Comparison between fractionation of ash metals using a sequential extraction procedure and single extraction. - *Bulg. Chem. Comm.*, 35, 1, 59-64.
- Lilkov, V., E. Dimitrova, O. Petrov. 1997. Hydration process of cement containing fly ash and silica fume: the first 24 hours. - *Cem. Concr. Res.*, 27, 577-588.
- Lilkov, V., N. Djabarov, G. Bechev, O. Petrov. 2000. Properties and hydration products of lightweight and expansive cements. Part 2: Hydration products. - *Cem. Concr. Res.*, v. 29/10, 1641-1646.
- Lilkov, V., O. Petrov. 1997. Hydration of cement mixed with „pozzolit” mineral additive. - In: Proc. of the 10th ICCC, Goteborg, June, 2-6.iii116, 7pp.
- Marinova, I., O. Vitov. 1997. Geochemical evidence for the existence of collisional boundary in the Bosnek - Gorna Dikanya - Dren area, Wesr Srednogie. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 50, 2, 59-62.
- Mouchovski, J., V. Genov, L. Pirgov, V. Penev. 1999. Preparation of CaF₂ precursors for laser grade crystal growth. - *Mat. Res. Innovat.*, 3, 138-144.
- Mouchovski, J., I. Haltakov, V. Lyutskanov. 1996. Growth of ultra-violet grade CaF₂ crystals and their application for excimer laser optics. - *J. Crystal Growth*, 162, 79-82.
- Mouchovski, J., V. Penev, R. Kuneva. 1996. Crystals by an improved Bridgman-Stockbarger technique. - *Cryst. Res. Technol.*, 31, 727-732.
- Nihtianova, D., D. Shumov, S. Angelova, Ya. Dimitriev, L. Petrov. 1997. Investigation of Pb₅MoO₈ crystal growth in the PbO-MoO₃ system. - *J. of Crystal Growth*, 179, 161-167.
- Nihtianova, D. 1998. Crystal growth and characterization of lead molybdate. - In: *Current Topics in Crystal Growth Research*, (Ed. J. Menon), Research Trends, Trivandrum, India, v. 4, 115-129.
- Nihtianova, D., D. Shumov, J., Macicek, A., Nenov. 1996. Inclusions in LiB₃O₅ crystals obtained by the top-seeded solution growth method in the Li₂O-B₂O₃ system. Part 2 - *J. of Cryst. Growth*, 169, 527-533.
- Paunova, R., K. Todorov, D. Damgaliev, V. Petkova. 2000. Ferrous oxides reduction in the slurries from metallurgical productions in „Kremikovtzi” AD. - *J. of the Univ. of Chem. techn. and Metallurgy*, v. XXXV, 133-140.
- Pelovski, Y., V. Petkova, I. Dombalov. 2003. Thermal analysis of mechanoactivated mixtures of Tunisia phosphorite and ammonium sulphate. - *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72, 967-980.
- Petkova, V., Y. Pelovski. 2003. Thermal analysis and solid electrolyte system study of FeSO₄.H₂O – BaO₂ mixtures. - *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 72, 981-989.
- Popova, T., O. Petrov, K. Chakalov, K. Mitov, E. Filcheva. 2003. Modified zeolites – properties and application in ecology. - In: Proc. of X Balkan congress „*Mineral Processing in the 21th century*”, June 15-20, Varna, Bulgaria, 757-762.
- Shumov, D., 1998. Growth and growth defects of Lithium triborate LiB₃O₅. - In: *Current Topics in Crystal Growth Research*, (Ed. J. Menon), Research Trends, Trivandrum, India, v. 4, 63-97.
- Shumov, D. 2000a. LiB₃O₅ single crystals: growth and main growth defects. - *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 41, 397-398.
- Shumov, D. 2000b. Solvents in the BaO-B₂O₃ system suitable for the growth of NdAl₃(BO₃)₄ crystals. - *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 41, 399-402.
- Shumov, D., A. Nenov, D. Nihtianova. 1996. Inclusions in LiB₃O₅ crystals obtained by the top-seeded solution growth method in the Li₂O₃-B₂O₅. Part I. - *J. of Cryst. Growth.*, 169, 519-526.
- Shumov, D., V. S. Nikolov, D. Nihtianova, J. Macicek, J. Georgieva, A. Nenov. 1997. High-temperature solutions suitable for the growth of NdAl₃(BO₃)₄ crystals. - *Journal of Crystal Growth*, 172, 478-485.
- Starbova, K., V. Mankov, N. Starbov, D. Popov, D. Nihtianova, K. Kolev, L. Laude. 2001. Phase transitions in excimer laser irradiated zirconia thin films. - *Applied Surface Science*, 173, 177 - 183.
- Todorov, T., R. Petrova, K. Kossev, J. Macicek, O. Angelova. 1998a. Magnesium Sulfate Tetra Urea Mono Hydrate. - *Acta Cryst. C*, 54, 456-458.
- Todorov, T., R. Petrova, K. Kossev, J. Macicek, O. Angelova. 1998b. Magnesium Sulfate Hexaurea Hemihydrate. - *Acta Cryst. C*, 54, 1758-60.
- Todorov, T., R. Petrova, K. Kossev, J. Macicek, O. Angelova. 1998c. Hexakis(urea)magnesium Chlorate. - *Acta Cryst. C*, Vol 54, 927 – 929.
- Toneva, A. 2003. Application of DTA and X-ray diffraction for investigation of nonconventional synthesis of Zn₂SnO₄. - *J. of Thermal Analysis and Calorimetry (in press)*.
- Vassileva, B., S. Vassilev, C. Vassileva. 1996. Effective use of mineral sorbents for purification of waste waters from thermo-electric power stations. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 49, 4, 59-63.
- Vassileva, B., K. Ivanova. 1996. Behavior of layered and skeletal silicates during clean-up of waste waters from heavy metals. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 49, 9-10, 103-106.
- Vitov, O., I. Marinova. 2001. Periodicity of gold concentrations from secondary dispersion aureoles in the Western Srednogie. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 54, 5, 53-58.
- Vitov, O., I. Marinova. 2003. On the characteristics of grid-based sampling frameworks for soil geochemical surveys. - In: Proc. of the conf. of BGS „*Geology 2003*”, December 11-12, Sofia, 83-86.
- Vitov, O., I. Marinova. 2004. Sensitivity assessment of different grids for soil geochemical surveys using Monte-Carlo simulations. - *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 57, 6, 80-94.