



НАЛИЧИЕ НА НЯКОИ КРИТИЧНИ И СТРАТЕГИЧЕСКИ МЕТАЛИ В БЪЛГАРСКИТЕ РУДИ, МИННИ ОТПАДЪЦИ, ВЪГЛИЩА И ОТПАДЪЦИ ОТ ТЕЦ

Маринела Панайотова, Ирена Григорова, Ангелика Софрониева
Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“

Критични метали в порфирни медни руди в Средногорието

В Средногорската металогенна зона (централна България) се намират няколко находища на къснокредни порфирни медни руди (Асарел, Медет и Елаците), които са основни източници на мед – стратегически метал (Попов и др. 1994; Popov et al., 1996; Popov, 2001a; Popov, 2001b; von Quadt et al., 2005; Попов и др. 2012; Renaud, 2019). Тези големи медни находища понякога са източник на странични метали като молибден (Mo) и злато (Au) и могат да концентрират определени критични/високотехнологични елементи. Например, известно е, че порфирните системи в световен мащаб понякога са набогатени (до икономически извличаеми количества) на елементи като рений (Re) (в молибденит), волфрам (W), бисмут (Bi), индий (In), телур (Te) и селен (Se) (Tabelin et al., 2021). Порфирните медни руди от Средногорието съдържат, макар и в ниски концентрации, критични метали като антимон (Sb), Bi, галий (Ga), германий (Ge), кобалт (Co), метали от платиновата група (PGM), редкоземни елементи (REE), In (Christova et al., 1986; Cioaca et al., 2020; Peytcheva et al., 2022).

Изследването на съдържанието на елементите-примеси в пирит от медно-златното високосулфидно находище Челопеч, посредством лазерна аблация, индуктивно свързана плазмена масспектрометрия (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - LA-ICP-MS) метод, е установило, че антимонът е характерен примес за пирити от всички блокове на рудника, като концентрацията му достига до 172 - 327 ppm и се дължи на изоморфното му включване. Същевременно положителната му корелационна връзка с оловото (Pb) индикира, че част от антимона се носи от галенита (Вангелова и др, 2023).

LA-ICP-MS анализите на минералите пирит, арсенопирит и на сулфосол от рудното поле Елаците-Челопеч в северната част на Панагюрска област са показали, че меднопорфирни находища, жилки от



неблагородни метали и злато-неблагородни метали са основни носители не само на злато, но и на сребро и антимон (Stefanova et al., 2023).

Антимон е идентифициран на няколко места както в пирита, така и в халкопирита в мина Асарел, като средната му концентрация в пирита е под 0.6 ppm, а в халкопирита - под 0.5 ppm. Следователно, концентрациите на Sb са твърде ниски, за да се считат за потенциален страничен продукт при производството на мед (Lobo, 2022).

В медно-порфирните руди на Елаците са установени телуриди и селениди на бисмута под формата на витинхенит Cu_3BiS_3 и в Асарел - като айкинит PbCuBiS_3 (Strashimirov et al., 2002).

Изследването на съдържанието на елементите - примеси в пирит от Челопеч също установява наличие на бисмут (Вангелова и др., 2023). Бисмут е наличен и в енаргит-лузонита от същото находище (Вангелова, 2023).

Геохимично проучване на халкопирит и пирит от находище Асарел на порфирни медно-златни руди показва, че бисмутът присъства в ниски количества както в пирита, така и в халкопирита, с концентрации, вариращи от 0.60 ppm до 21.54 ppm в пирита и от 0.94 ppm до 20.95 ppm в халкопирита. Някои проби от пирит обаче съдържат 44400 ppm Bi. В повечето мини, където бисмут се добива като страничен продукт, съдържанието на метал варира между 0.08 тегл.% и 1.7 тегл.% (Lobo, 2022). Резултатите от изследването показват, че бисмутът може потенциално да се превърне в страничен продукт на мина Асарел. Необходимо е обаче да се направи проучване, което да включва други жизненоважни фактори, като например вида на процесите на обработка, налични в момента в мината, общия обем на този метал в находището, цената на метала на пазара и др.

Галий е установен посредством LA-ICP-MS и в медно-златното високосулфидно находище Челопеч - в пирита (Вангелова и др., 2023), както и в енаргит-лузонит, като в някои проби достига до 80 - ppm (Вангелова, 2023). В алунит от същото находище са установени концентрации в интервала от 7 - 8 до към 170 ppm (Georgieva et al., 2019).

Галий е открит както в пирит, така и в халкопирит от находище Асарел. Средната концентрация на галия в халкопирита от находище Асарел е около 37 ppm, докато в пирита е 0.56 ppm. Някои проби от халкопирит показват около 218 ppm Ga, а някои проби от пирит - 1.28



ppm. Следователно, галият може да представлява потенциален страничен продукт от производството на мед в Асарел (Lobo, 2022).

Германий е открит като микроелемент (в концентрации 2 - 20 ppm) в алуנית от Челопеч, чрез използване на аналитичната техника LA-ICP-MS (Georgieva et al., 2019).

Изследванията на Вангелова и съавтори потвърждават наличието на германий в пирита (от 0.3 до 45 ppm, но най-често - под 10 ppm), както и в енаргит - лузонит (от 1 до 218, но най-често - под 25 - 30 ppm) (Вангелова, 2023).

Съгласно изследванията на Страшимиров и др. (2002) кобалт-никелов тиошпинел е установен в находищата на Медет и Елаците, в Медет се среща също кобалт, включен в пирита, както и каролит - CuCo_2S_4 .

LA-ICP-MS анализите на минералите пирит, арсенопирит и на сулфосол от рудното поле Елаците-Челопеч са установили, че пиритът от медно-порфирните руди съдържа до 376 ppm кобалт, а сфалеритът - 100-110 ppm (Stefanova et al, 2023).

Находището на порфирна мед Асарел също съдържа кобалт (Ніков, 2013). В находището кобалтът е открит главно в пирита, с концентрация между 4.4 и 674 ppm, като в относително най-богатите на кобалт рудни жили е със средни стойности към 130 ppm. Установените концентрации навеждат на мисълта за потенциално извличане на кобалт като страничен продукт (Lobo, 2022).

Меднопорфирните минерализации в Средногорието съдържат метали от платиновата група - PGM. Economou-Eliopoulos и Eliopoulos (2000) дават ценна информация за концентрациите на паладий (Pd) и платина (Pt) в различни типове руди от Медет, Асарел и Елаците:

- Медет: калиев-пропилитно-силикат - Pd 50 ppb, Pt 26 ppb; основни минерали кварц и ортоклаз - Pd 30 ppb, Pt <10 ppb; пирит, халкопирит - Pd 7 ppb, Pt <10 ppb; калциево-алкални минерали - Pd 29 ppb, Pt 12 ppb;

- Асарел: калиев-пропилитно-силикат - Pd 10 ppb, Pt 33 ppb; калциево-алкални минерали - Pd 10 ppb, Pt 33 ppb;

- Елаците: основни минерали кварц и ортоклаз - Pd 20 ppb, Pt <10 ppb; пирит, халкопирит - Pd 1 ppb, Pt <19 ppb (Economou-Eliopoulos and Eliopoulos, 2000).

Изследванията на Страшимиров и съавтори (2002) показват, че паладият е под формата на многобройни финозърнести минерални



включвания (паладоарсенид, Pd-рамелсбергит) в халкопирит и пирит от Елаците.

За наличие на тежки редкоземни елементи в рудата от Елаците (повече) и Асарел (по-малко) се споменава в работата на von Quadт и съавтори (2005). По-късни изследвания потвърждават тази информация. Хиков (2013) дава стойности за сумата на редкоземните елементи в различни проби от вулканични и порфирни руди от находище Асарел най-общо в интервала 100 - 120 ppm (Hikov, 2013).

Гранатът от скарнови промени, асоцииращи с медно-порфирно златно находище Елаците съдържа повече тежки редкоземни елементи - HREE, в сравнение с леки - LREE (Georgieva, et al, 2023).

Изследван е алуנית от Cu-Au находище Челопеч - проби от Шарло дере (отдалечена най-източна част на находището – съвременна повърхност, надморска височина 750 m, с нерентабилна минерализация) и проучвателен блок 151 (западен сектор на находището, по-дълбоки нива). LA-ICP-MS анализите показват, че съдържанието на REE са по-високи в алунитите от по-дълбоките слоеве, в сравнение с алунити от Шарло Дере. Измерените концентрации на LREE като цяло ясно преобладават над HREE. Резултатите от анализите показват наличие на La в границите 0.59 - 6.67ppm, Ce 1.52 - 20.50 ppm, Pr 0.25 - 2.08 ppm и Nd <1.13- 7.67 ppm (Georgieva et al., 2020).

В рудата от Медет се срещат ванадиевите минерали сулванит и колозит, а в Асарел има арсен-сдържащ сулванит и колозит (Strashimirov et al, 2002).

С помощта на LA-ICP-MS анализ е установено набогатяване на алунита от Шарло Дере (високосулфидно епитермално (Cu-Au) находище Челопеч) с ванадий - V (концентрации 150 - 250 ppm), докато в западната част на находището концентрацията на V е 106 - 133 ppm (Georgieva et al., 2020).

Вангелова и съавтори (2023) установяват наличие на ванадий в пирит, както и в енаргит-лузонит (Вангелова, 2023) от находище Челопеч. Концентрациите на ванадия в пирита са в интервала 0.5 - 83 ppm, най-често 0.6- 7 ppm. Концентрациите на ванадия в енаргит-лузонита са в интервала 1.4 - 253 ppm, най-често 20 - 40 ppm.

Титан – Ti – под формата на титанит (CaTiSiO_5), е открит чрез GeoCore X10 сканиране и EPMA-EDS анализи в централната част на мина Асарел, като самостоятелен минерал в основната маса и/или като включвания,



заедно с рутил (TiO_2), в пирита от сулфидно-носещите рудни жилки. Средна концентрация от 2500 ppm Ti е твърде ниска, за да се счита Ti за възможен страничен продукт за мината (Lobo, 2020).

Рудите в района съдържат и арсен (As) (особено високо съдържание в медно-златното находище Челопеч). Въпреки че As се разглежда в повечето случаи по-скоро като екологично опасен елемент, той попада и в списъка на критичните суровини (European Commission, 2023).

В обобщение, средногорските медно-порфирни руди са не само източник на Cu (и Mo, Au), но също така съдържат широк спектър от критични/стратегически метали – Co, In, Ga, Sb, Bi и дори PGE. Понастоящем, описаните по-горе критични метали не се извличат като странични продукти, поради сравнително ниските им концентрации в рудите. Въпреки това, наборът от микроелементи подчертава потенциала за извличане на критични метали, ако бъдат открити локално обогатени зони или се появяват нови технологии за добив на концентрати и метали.

Критични метали в техногенни отпадъци от добив на мед в Средногорието

Минните отпадъци могат да съдържат различни ценни суровини, чието извличане преди се е смятало за нерентабилно. В съвременните мини финансовата жизнеспособност на извличането на странични продукти, критични минерали, които не са основната цел, може да е незначителна и в крайна сметка може да насочи тези ценни метали към отпацъците. Техногенните отпадъци от минните дейности могат да съдържат значителни количества метали (Panayotova, Panayotov, 2015; Piatak et al., 2025-3026).

Съвременните технологии и методи за обработка биха могли да направят извличането на тези елементи икономически изгодно, превръщайки отпадъците в ресурс, като същевременно потенциално намаляват замърсяването на околната среда. Възможността за извличане, обаче, зависи от подробните проучвания на концентрациите на металите и минералогията, а капиталовите разходи за обработка могат да бъдат основна пречка (Global Critical Minerals Outlook, 2025).

Добивът и преработката на медно-порфирни руди в района на Средногорието в продължение на десетилетия са генерирали техногенни отпадъци под формата на флотационни хвостохранилища,



отвали на стерилна скална маса и металургични остатъци. Тези материали могат да съдържат значителни концентрации на ценни метали, които не са били извлечени в основния концентрат. Съвременните оценки показват, че хвостохранилищата не трябва да се разглеждат като „отработен“ материал, а по-скоро като потенциален ресурс за вторично извличане на метали (Potravny et al. 2023; Michurin et al., 2025).

В случая с медните предприятия в Средногорието (напр. Асарел-Медет), историческите хвостохранилища съдържат остатъчна мед (~0,1% Cu) и други критични метали, останали в отпадъците. Проучване на хвостохранилището Медет (което е събирало хвоста от обогатителните фабрики Медет и Асарел от 1965 до 1990 г.) установи, че материалът все още съдържа около 0,105% Cu, заедно с измерими количества молибден (~0,03% Mo) и ванадий (~186 ppm V), наред с други елементи. В хвостохранилището има в ниски концентрации и титан (Ti ~0,2%), стронций (Sr ~550 ppm), хром (~274 ppm Cr) и други, което отразява минералогията на вместващите скали. Въпреки че много от критичните метали не присъстват във високи концентрации, огромният обем на материала, съхраняван във хвостохранилища (хвостохранилище Медет побира ~170 милиона тона материал) означава, че дори концентрации, категоризирани като „следи“ представляват големи абсолютни количества (Sultanov, 2001). Например, при концентрация ~0,03% Mo в този обем се съдържа значимо количество, а Mo се счита за стратегически метал за стоманени сплави (въпреки че не е в списъка на ЕС с „критични“ метали, той е ценен). По подобен начин, ванадият в отпадъците (от порядъка на стотици ppm) би могъл да представляват интерес, предвид употребата му в съхранение на енергия и сплави.

В по-широк смисъл, критичните елементи, идентифицирани в първичната руда от Средногорието в малки количества, са склонни да се разпределят между концентрата и отпадъците. Ако не бъдат извлечени в медния (или молибденовия) концентрат, те попадат в хвостохранилищата или други отпадъчни потоци. Например, високосулфидната минерализация в Асарел съдържа минерали като енаргит и колузит с калай, антимон, телур, германий в твърд разтвор; тези минерали, ако не бъдат извлечени в концентрата, биха останали в хвостохранилищата. Всъщност, минераложкият анализ показва, че някои редки фази в рудата (като колузит, съдържащ Ge, или сулфосоли,



съдържащи Sn) могат да бъдат загубени в отпадъците по време на флотацията. Някои елементи могат да попаднат в значителни количества в медния концентрат, но след това да бъдат отстранени като примеси при топенето (напр. арсенът и антимонът вероятно са фиксирани в шлаката от топилнята или димния прах) (Angelov, 2022). Кобалтът, често присъстващ в пирита, до голяма степен не се извлича при медната флотация и по този начин попада в пиритни отпадъци; селенът често попада в анодния шлам, ако медта се електрорафинира, но всяко количество неизвлечен Se остава във флотационните отпадъци или шлаките, които се получават при топенето (Shengo and Maloba, 2013).

Анализ в списание Science подчертава колко много критични метали се изхвърлят: в него се отбелязва, че в различните мини по-голямата част от критичните елементи в рудата попадат в отпадъците, а не в крайните продукти. Например, извличането на <1% от германия, който понастоящем се губи в отпадъците от съществуващите цинкови и молибденови производства, би било достатъчно, за да се елиминира зависимостта на САЩ от вноса на германий (Holley et al., 2025). Въпреки че това проучване е фокусирано върху САЩ, принципът е приложим в световен мащаб – в контекста на България, подобреното извличане на елементи като Ge, Co или In от хвостохранилищата би могло да бъде местен източник на тези критични метали.

В обобщение, отпадъците от медодобива в Средногорието представляват потенциален вторичен ресурс от критични метали. Те съдържат стратегическите елементи, присъстващи в рудата (напр. In, Ga, Co, V, и др.) в ниски концентрации, поради екоето не са били добивани икономически ефективно в миналото. С модерните технологии (и нарастващите цени на металите), преработването на такива отпадъци се преразглежда. Всъщност, финансираният от ЕС проект AGEMERA изследва българските порфирни системи в Средногорието по отношение на потенциала им като източник на критични суровини. Това отразява промяна в парадигмата: старите минни отпадъци вече се разглеждат като част от веригата за доставки на стратегически метали, а не само като екологична отговорност.



Критични метали в рудите на Родопите

Регионът на Източните Родопи в Южна България е добре известен с полиметалните си оловно-цинкови находища (напр. районите на Мадан, Златоград), както и с епитермални златни находища (напр. Ада тепе близо до Крумовград). Оловно-цинковите (Pb-Zn) сулфидни руди в Източните Родопи са сложни, като сфалеритът (ZnS) и галенитът (PbS) са основните минерали, често придружени от малки количества други сулфиди. Оловните концентрати от тези находища дават ценни елементи като Sb, Bi, сребро (Ag), Te и Se при топене, докато цинковите концентрати са основен източник на Ge, Ga, In и кадмий (Cd) (Петров и др., 2025).

Наличието на критични метали в Pb-Zn рудите е предимно под формата на примеси в кристалната решетка на основните и второстепенните минерали. Известно е, че сфалеритът от тези находища включва различни елементи: желязо - Fe, манган - Mn, Cd са често срещани второстепенни заместители, а може също да съдържа Ge, Ga, In, калай - Sn, талий - Tl, живак - Hg и др. като изоморфни (структурни) примеси. Например, германият и галият рядко образуват свои собствени минерали в тези руди; вместо това те заместват Zn в сфалерита в определени находища, с много променливи концентрации. Индият също може да се включи в кристалната решетка на сфалерит или халкопирит в системи, формирани при по-висока температура, а кадмият обикновено присъства в тегловни проценти в сфалерита (образувайки минерала гринокит, CdS). Проучванията отбелязват, че в нискотемпературните Pb-Zn находища (MVT-тип), сфалеритът е склонен да бъде обогатен с Cd-Ge-Ga, докато в по-високотемпературните жилни находища (като тези в Родопите) сфалеритът може да съдържа повече Fe, In и др. (Cook et. al. 2009; Frenzel et al., 2016).

Антимон, под формата на пираргирит (Ag_3SbS_3), се среща в находищата в Източните Родопи, например в Седефче, което е епитермално Ag-Au находище, част от Звездел-Пчелоядското рудно поле (Marchev et al., 2005; Lyutov, 2016).

В Западните Родопи (рудно поле Рибново, намиращо се на 10–20 km североизточно от Гоце Делчев) антимонът е концентриран в находища Рибново и Кременица



Изследванията показват, че в Маданско рудно поле има сребърно–бисмутни сулфосоли, в Ардинско рудно поле - сребро–бисмут–телур - съдържащи минерали (Marchev et al., 2005).

В Рило-Запаदनородопският руден район, находище Грънчарица са установени волфрамови руди. Волфрам има и в Югово-Нареченското рудно находище (Petrov and Petrov, 2019).

Малките рудни проявления и минерализации Суха река, Семиза и Качак чарк (Баташка минерализирана зона, обхваща част от Северните Родопи) се състоят от рудни жилки, гнезда и лещи, които образуват препластявания в мрамора (Стара река) или амфиболита (Семиза и Качак чарк) с бисмутинит, шеелит и пирит. Волфрамовото находище Грънчарица (Рило-Запаदनородопски руден район) - Бабяк-изток и Дагоново - запад, Юруково и Гъбника - запад и Заровец, съдържат волфрам-молибден-бисмутни руди, докато Червена могила и Св. Георги запад - молибден-бисмутни руди, Юруково - запад и Гъбника - волфрам-бисмутна руда. Рудната минерализация е представена от шеелит, молибденит и бисмутинит в малки кварцови жили (Petrov and Petrov, 2019).

Сфалеритът от Седефче (Звездел-Пчелоядското рудно поле, Източни Родопи) съдържа 133 - 136 ppm галий, като разпределението на галия в сфалерите е много равномерно (Lyutov, 2016).

Въпреки описаните по-горе примери, може да се посочи, че подробните публични данни за абсолютното съдържание на Ge / Ga в българските находища са ограничени – липсват систематични изследвания на Ge и Ga в нашите Pb-Zn руди. Въпреки това, наличието на тези елементи е добре установено чрез извличането им в топилните пещи: преработката на Pb-Zn в България исторически е давала малки количества концентрати от германий и галий (получени от прозводството и рафинирането на цинк), което подчертава, че рудите в Източните Родопи съдържат тези стратегически метали.

Много високи концентрации (0.52 +0.19 %) на кобалт са открити в милерита от Маданско рудно поле, Крушев дол (Petrov, 2023).

Концентрациите на елементи от платиновата група и разпределението на минералите от платиновата група са изследвани в хромититовите проявления Добромирци и Плетене от ултрамафичния комплекс на Източните Родопи.



Концентрациите на PGM в хромититите варират от 0.787 до 0.891 ppm (Добромирци). Най-високата стойност е регистрирана в хромитна руда от Плетене (1.274 ppm). Обогащаването се дължи на високото съдържание на Os, Ir и Ru, докато съдържанието на Rh, Pt и Pd е сравнително ниско. Съдържанието на Ru е 0.480-0,600 ppm.

Текстурните аспекти и резултатите от химичните анализи показват, че концентрацията на PGM не е причинена от заместване в решетката на хромита, а от магматично образуване на дискретни PGM преди или едновременно с хромита (Tarkian et al., 1991).

Изследванията на Бонев и съавтори посочват наличието на титан в метаморфозирани мафични офиолитни скали в метаморфния разрез на Източния Родопски масив в България (Bonev et al., 2023). Те се характеризират с променливо съдържание на TiO_2 (0.26–3.76 тегл. %) и се разделят на две групи - с високо съдържание на Ti (>1 тегл. %) и ниско съдържание на Ti (<1 тегл. %). Същите метамафични скали съдържат и ванадий - в концентрации 140 – 819 ppm.

Като цяло, рудите в Източните Родопи допринасят за профила на критичните метали в България главно чрез оловно-цинковата си минерализация. Рудите съдържат Ag, Sb, Bi, Te, Se (извлекани при топене на олово) и Ge, Ga, In, Cd (извлекани при топене на цинк) като странични продукти. Тези метали са от решаващо значение за съвременните технологии (полупроводници, слънчеви клетки, комуникации), което прави находищата в Източните Родопи стратегически значими отвъд основния им добив на Pb и Zn.

Критични метали в техногенни отпадъци от минното дело в Източните Родопи

В минният район на Източните Родопи има натрупани техногенни отпадъци, главно от минал добив и преработване на олово и цинк. Тези отпадъци включват флотационни отпадъци от обогатителни фабрики (в районите на Мадан, Кърджали, Златоград) и металургични отпадъци от топене/рафиниране на олово и цинк. Предвид сложния характер на Pb-Zn руди от района, отпадъците могат да бъдат обогатени с някои критични елементи. Част от германия, галия и индия в цинковата руда, например, може да не попадне в цинковия концентрат или в металния цинк и да остане в отпадъците от преработването (шлака, димен прах или утайки от електролиза). Германият е склонен да се изпарява по



време на топенето на цинк и може да бъде извлечен от димен прах (който, ако се складира представлява техногенен ресурс). Индият се държи по подобен начин, като често попада в остатъци от топилни пещи. Кадмият, който се извлича по-лесно, традиционно се е извличал като страничен продукт в цинковото пирометалургично производство (производство на метален кадмий), но всяка неизвлечена фракция може да бъде в хвостохранилищата или в депонираната шлака. По подобен начин среброто, бисмутът, антимонът и телурът от оловните концентрати отиват частично в оловни кюлчета или шлака, но неизвлечените фракции могат да се натрупат в пещни шлаки или стари хвостохранилища.

От сведенията за състава на рудите и концентратите може да се направи извод за потенциала на тези отпадъци: българските руди и цинкови концентрати съдържат Ga, Ge, In, Cd в измерими количества (Димитров, 1988). Дори при ниски концентрации на критични метали в рудата, хвостохранилищата колективно съдържат значителна маса от критични метали. Например, ако цинков концентрат със 100 ppm Ge се преработи без извличане на Ge, този Ge ще се разпредели в странични продукти или отпадъци. Извличането на много малък процент Ge от съществуващите отпадъци би могло да задоволи промишленото търсене. Всъщност, USGS е посочила хвостохранилищата от минали Zn-Pb операции като основни цели за извличане на критични минерали, като се има предвид, че цинковите хвостохранилища често съдържат германий в диапазона от стотици ppm (Holley et al., 2025). Това означава, че хвостохранилищата (и пепелта от топилни пещи) от Източните Родопи са скрит ресурс за Ge, Ga и евентуално - In. Пример, илюстриращ този потенциал: Отпадъците от оловно-цинкова мина на изоставен обект в Оклахома (САЩ) са установени като достатъчно богати на германий, за да бъдат разгледани за добив (Gardner, 2025).

За Източните Родопи ключовите елементи от интерес в минните отпадъци са Sb, Bi, Ge, Ga, In, Ag, Cd. Към днешна дата в България не е имало мащабен проект за преработване на тези отпадъци с цел извличане на критични метали, но увеличеното търсене може да промени това. При доказване на концентриране на тези метали в някой от потоците от преработването на рудата, развитие на технологиите за добив и достатъчно високи цени на съответните метали, добивът им може да бъде жизнеспособен.



В обобщение, техногенните отпадъци от Източните Родопи вероятно съдържат значителни количества критични/стратегически метали, които не са били уловени в първичното производство. Тези отпадъци представляват потенциален вторичен източник, независимо дали са от обогатяването или от металургията.

Критични метали в рудите на други райони в България

Антимонова руда е открита и в находище Аканджиево - минерализирана зона обхваща североизточните склонове на Рила планина и части от Ихтиманска Средна гора, в района на Костенец и Белово (Popov and Popov, 2019).

Комплексна бисмутова минерализация е установена в златорудното находище Свищи плаз (Централна Стара планина). Минерализацията е жилин тип, вместена в палеозойски диоритови, гранодиоритови и кварц-диоритови тела. Бисмутовата асоциация е сложна и най-често - полифазна. Микросондовите анализи са показали наличието на няколко групи от бисмутови минерали: самороден бисмут, бисмутоносен галенит, полиметална медно-оловна руда, съдържаща бисмут, полиметална сребърно-медно-оловна руда, съдържаща бисмут, и сребро-мед-олово-бисмут сулфосоли. Галенитът в находището съдържа от 1.23 до 4.72 тегл.% бисмут и от 1.06 до 1.86 тегл.% сребро (Mladenova et al. 2001).

Молибденито-шеелитовата руда е добивана експериментално през 1981-1984 г. в участъци Перчинки и Прекоп на мина Мартиново (северозпадна България) - гранатовите (гросулар-андрадит) - пироксенови скарни. През този период са добити 91 тона молибден от 79 000 тона руда с 0.12% молибден, но не е известно дали волфрамът също е бил добиван заедно с молибдена (Dimitrova et al., 2017).

Волфрамова руда е открита в сребърно-оловно-цинковият руден пояс Осогово - Бесна кобила, в кварц-шеелит-молибденитова рудна формация. Формацията включва много волфрам-молибден рудни проявления, разположени в югоизточната част на Руенското рудно поле в Централно Осогово (Mankov, 2006).

В Странджански руден район има магнетит, богат на титан и ванадий. Първото специализирано изследване на магнетит от Странджа датира от четиридесетте години на миналия век, когато Димитров и Каменов (1941) представят доста подробни петрологични изследвания



на минералното срастване титан-магнетит-илменит в габро̀то на Манастирските височини. Те правят количествена и качествена оценка на титановите минерали и техните вместиращи скали. Следващото ниво на разбиране е подробна статия на Каменов (1969), който описва петрологичните разновидности на многофазното находище, дефинира специален тип „рудоносно габро“, което вмести на титановата минерализация. През 1975 г се появява информация в доклад на Американското геоложко общество за наличие на титан и ванадий в Странджа, находището край с. Кости - скалите габро съдържат TiO_2 6-7 %, V_2O_5 - 0.56 - 0.63 % (Fisher, 1975). Акцентът върху ванадия е поставен от Канурков (1988) в публикация, която посветена на няколко горнокредни базисни интрузии в България, включително находището в Странджа, всички от които носят богат на титан магнетит. Наличие на титан и ванадий е повърдено и от изследвания, направени напоследък (Panayotova et al., 2025).

Критични метали във въглища и отпадъци от ТЕЦ

Изследванията сочат, че въглищата и въглищната пепел от определени басейни леко надвишават средните стойности на съдържанието на някои критични елементи в земната кора, което наметва за още един нетрадиционен ресурс.

Значителни концентрации на Ge и Ga във въглищата с различна степен на въглефикация в страната ни, не са установявани. Кортенски (2009) изучава елементите-примеси във въглищата и пепелта им от 13 въглищни басейни и находища в България. Получените резултати показват слабо повишение над Кларковите съдържания на Ga в пепелта от лигнитните въглища от Самоковския (32.5 g/t) и Кюстендилския (35.1 g/t) басейни и на Ge от Карловския басейн (14.2 g/t). Слабо повишение над Кларковите концентрации на Ga показват кюстендилските, самоковските, пернишките, сухострелските и свогенските въглища и на Ge – карловските въглища (Кортенски, 2009). Наличие на ниски съдържания от Li, Si, Mg, Ge, Ga, Nb, Sb, In, Be, V и W се установява в лигнитните въглища от Източномаришкия басейн (Yossifova et al., 2022), както и локални набогатявания на платина и паладий (Yossifova et al., 2018).

Въглищата от района на Перник също са изследвани за наличие на критични метали (Vassilev et al., 2001). Установено е присъствие на Mg,



Co, Cu, Mn, Ni, Ti в ниски концентрации. Yossifova и съавтори (2024) изследват съдържанието на 49 микроелемента в суббитуминозни пернишки въглища и техните отпадъчни продукти от процесите на подготовка и горене (Yossifova et al., 2024). Установено е, че елементите Li, Rb, Cs, Ba, Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Er, Ga, Zr, Sn, V, Nb, Ta, W, F, Cu, Zn, In, Pb, Cr, Co, Ni и Th в хранващите въглища имат концентрации, надвишаващи два пъти стойностите на Кларк за кафявите въглища. Витрейнт е силно обогатен с V и в по-малка степен с Mo, Ni, Pb, Co, W, F, Nb и Cu. Съдържанието на повечето елементи в дънната пепел е повишено в сравнение с това в хранващите въглища. Пепелта от изгарянето има по-високо съдържание на Ga, Zr, Hf, Sn, V, Nb, Mo и F в сравнение с дънната пепел, но по-ниско – за летливите елементи - Sn, Mo, Sb, F, Bi, Cd, Ge и Pb. Налага с изводът, че Пернишките въглища и техните отпадъчни продукти са неперспективни за извличане на REY поради ниското съдържание на тези елементи.

Заклучение

В заключение, българските руди в различни региони съдържат разнообразие от критични и стратегически метали като второстепенни компоненти или следи. През последните 15 години се наблюдава засилено проучване и разпознаване на тези елементи: от идентифицирането на Ge, Ga, In в сфалеритите до нови проекти, насочени към W и други критични суровини.

Направеният кратък преглед на публикуваните резултати води до извода, че се обръща основно внимание на наличие на критични метали в изследваните геоложки материали, на процесите на формиране на минералите, в които се намират съответните критични метали, но не толкова на средните концентрации на металите в рудата и съответните количества / запаси на рудата, носеща тези метали. Необходими са допълнителни инвестиции в проучване и актуализиране на оценката на добивния потенциал, резервите и ресурсите на България.

Носителите на критични метали обикновено се срещат като второстепенни фази или замествания в скалообразуващи или аксесоарни минерали. Следователно е обичайно икономическата целесъобразност за добив на тези метали да е свързана с цените на основните елементи (мед, олово, цинк). Докато основните минни



продукти на България остават традиционните метали (Cu, Pb, Zn, Au), рудните находища на страната (и дори минните отпадъци) колективно притежават стратегически потенциал за производство на критични метали като странични продукти – включително, но не само, германий, галий, индий, кобалт, антимон, бисмут, волфрам, елементи от платиновата група, редкоземни елементи, както и селен, телур. Добивът на тези елементи е свързан с технологични затруднения, екологични, икономически и социални проблеми.

Оползотворяването на този потенциал би изисквало целенасочено проучване, актуализирани технологии за преработване и икономически промени (тъй като много от тези елементи са ценни само при определени пазарни условия). Въпреки това, документираното наличие на тези критични материали в геологията на България позиционира страната да допринесе за доставките на високотехнологични метали, в съответствие с инициативите на ЕС за развитие на местни източници на критични суровини.

Литература

- Angelov, T., 2022. Mineralogical and hydraulic characterization of historic flotation tailings, *Sustainable Extraction and Processing of Raw Materials Journal*, 6-10 DOI: 10.5281/zenodo.7006957; DOI: <https://doi.org/10.58903/c16182110>
- Bonev N., Dotseva Z., Filipov P., 2023. Geochemistry and tectonic significance of metamorphosed mafic ophiolitic rocks in the upper high-grade basement unit of the eastern Rhodope Massif (Bulgaria–Greece), *Geologica Carpathica*, 74, 1, 23–39 <https://doi.org/10.31577/GeolCarp.2023.05>
- Christova J., Todorov T., Minčeva E., 1986. Geochemistry of indium from the copper mineralizations of Sredna Gora Metallogenic Zone in Bulgaria, *Geologica Balcanica*, 16 (5) 33-44.
- Cioaca M.E., Munteanu M., Lynch E. P., Arvanitidis N., Bergqvist M., Costin G., Ivanov D., Milu V., Arvidsson R., Pavel A. I., Högdahl K., Stoilov V., 2020. Mineralogical Setting of Precious Metals at the Assarel Porphyry Copper-Gold Deposit, Bulgaria, as Supporting Information for the Development of New Drill Core 3D XCT-XRF Scanning Technology, *Minerals*, 10, 946, doi:10.3390/min10110946
- Cook N. J., Ciobanu C. L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher, F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4761-4791.
- Dimitrov Z., Kamenov B. 1941. Der Titanomagnetite in den Manastirhöhen S.O. Bulgariens. *Annu Directorate natural wealth 1941*, A 662 – 1, 105-120 (In



Bulgarian with a German abstract)
http://bgd.bg/REVIEW_BGS/REVIEW_BGD_2018_1-2/PDF/08_Tchoumatchenco_REV_BGS_

- Dimitrova D. A., Mladenova V.G., Gorolomova V. D. , 2017. Skarn hosted molybdenite-scheelite mineralization in NW Bulgaria, in Proc of the XXXIV International Conference on Magmatism of the Earth and Related Strategic Metal Deposits, Miass 4-9 August, 60-62.
- Economou-Eliopoulos M., Eliopoulos D. G., 2000. Palladium, platinum and gold concentration in porphyry copper systems of Greece and their genetic significance, *Ore Geology Reviews* 16, 59–70, PII: S0169-1368_99.00024-4
- European Commission, 2023. COM (2023) 160 Final ANNEXES to the Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council Establishing a Framework for Ensuring a Secure and Sustainable Supply of Critical Raw Materials and Amending Regulations (EU) 168/2013, (EU) 2018/858, 2018/1724 and (EU) 2019/1020; Brussels, 16 March 2023. http://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:903d35cc-c4a2-11ed-a05c-01aa75ed71a1.0001.02/DOC_2&format=PDF
- Fisher R. P., 1975. Vanadium resources in titaniferous magnetite deposits. (Geology and resources of vanadium deposits, Geological Survey Professional Paper 926-B) U.S. Government Printing Office Washington
- Frenzel M., Hirsch T., Gutzmer J., 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type — A meta-analysis. *Ore Geology Reviews*, 76, 52-78.
- Gardner T., 2025. US prioritizes recovery of critical minerals from mine waste, July 24, <https://www.reuters.com/sustainability/land-use-biodiversity/us-prioritizes-recovery-critical-minerals-mine-waste-2025-07-24/>
- Georgieva H., Nedialkov R., Stefanova E., Milenkov G., Krumov I., Georgiev N., 2023. Preliminary data on the mineral chemistry of garnet from the skarn alteration associated with the Elatsite porphyry-copper gold deposit, Bulgaria, *Review of the Bulgarian Geological Society*, 84, part 3, p. 31–34, <https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.3.31>
- Georgieva S., Stefanova E., Hikov A., Peytcheva I., 2020. Trace element geochemistry of alunite from the Chelopech high-sulfidation epithermal deposit, Bulgaria: A potential tool for exploration of epithermal deposits, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 73, No 8, 1092-1101, DOI:10.7546/CRABS.2020.08.07
- Georgieva S., Stefanova E., Hikov A., Peytcheva I., 2019. LA-ICP-MS trace element study of alunite from the Chelopech high-sulphidation epithermal deposit, Bulgaria, *Review of the Bulgarian Geological Society*, 80, part 3, p. 66–68.
- Global Critical Minerals Outlook 2025. International Energy Agency, www.iea.org;



- Hikov A., 2013. Geochemistry of hydrothermally altered rocks from the Asarel porphyry copper deposit, Central Srednogorie. *Geologica Balcanica* 42 (1 – 3), 3-28.
- Holley E. A., K. M. Hadden, D. Hammerling, R. Eggert, D. E. Spiller, P. P. Nelson, 2025. By-product recovery from US metal mines could reduce import reliance for critical minerals, *Science*, 389 (6767), 1325-1331, DOI: [10.1126/science.adw8997](https://doi.org/10.1126/science.adw8997)
- Kamenov, B. Petrochemical characteristics of the rocks from the Manastir heights. 1969. *Annu Sofia University* 61(1), 1-31.
- Kanurkov, G. The iron-ore deposits of Bulgaria. 1988. Technika: Sofia, Bulgaria (In Bulgarian with an abstract in French)
- Lobo L., 2022. Geochemical study of trace and critical elements in chalcopyrite and pyrite from the Assarel Porphyry-Cu-Au deposit, Bulgaria, Published at Department of Earth Sciences, Uppsala University (www.geo.uu.se), Uppsala, Degree Project at the Department of Earth Sciences ISSN 1650-6553 Nr 578, 120 pp <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1705118/FULLTEXT01.pdf>
- Lyutov G., 2016. Trace elements in sphalerite, pyrargirite, pyrite and aresnopyrite from silver-gold deposit Sedefche, Eastern Rhodopes, *Annu. Univ. Mining and Geology*, 59, Part I, Geology and Geophysics, 2016, 35-40.
- Mankov S., 2006. The ore belt “Osogovo - Beshna Kobila” (Ore formations, Morphogenetic types of deposits and physico-chemical conditions of forming), *Annu. Univ. Mining and Geology*, 49, Part I, Geology and Geophysics, 119-130.
- Marchev P., Kaiser-Rohrmeier M., Heinrich C., Ovtcharova M., von Quadt A., Raicheva R., 2005. Hydrothermal ore deposits related to post-orogenic extensional magmatism and core complex formation: The Rhodope Massif of Bulgaria and Greece *Ore Geology Reviews*, 27, 53–89, doi:10.1016/j.oregeorev.2005.07.027
- Michurin S. V., Kazbulatova G. M., Elizareva E. N., Gilmutdinov R. A., 2025. Mining Waste in the Southern Urals as a Source of Minerals, *The Open Chemical Engineering Journal*, DOI: [10.2174/0118741231367503250304065802](https://doi.org/10.2174/0118741231367503250304065802)
- Mladenova V., Kerestedjian T., Dimitrova D., 2001. Ag-Cu-Pb-Bi mineralization from the Svishti Plaz gold deposit, Central Balkan Mountain, Bulgaria, *Geochemistry, Mineralogy and petrology*, 38, 55-66.
- Panayotova M., Dimitrov I., Sofronieva, A. 2025. Initial Characterization of Titanium and Vanadium-Rich Magnetite from the Manastir Heights in Southeast Bulgaria Aiming at Future Environmentally Friendly Beneficiation. *Minerals*, 15, 964. <https://doi.org/10.3390/min15090964>
- Panayotova M., Panayotov V. 2015. Technogenic waste as a source of metals for sustainable development. *Sustainable development*, 2 (23), 41-47.
- Petrov P., 2023. Millerite from the Madan ore field, *Review of the Bulgarian Geological Society*, 84, part 3, 67–69, <https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.3.67>



- Peytcheva I., Hikov A., Georgiev S., Stefanova E., Dimitrova D., Ivanov D., Stoilov V., Vasilev I., Holma M., 2022. Assessing the potential of Assarel porphyry copper deposit for critical raw materials: mineral-geochemical data for combination with agile exploration methods and better geo-modeling, Review of the Bulgarian Geological Society, 83, part 3, 113–116.
- Piatak N. M., White S. J., Hayes S. M., Seal R. R., 2025. Critical Minerals in Mine Waste, Fact Sheet 2025-3026 <https://doi.org/10.3133/fs20253026>
- Popov K. 2001a. Geology of the Southern part of Pahagyurishte Ore Region. Annu. Univ. Min. Geol., vol. 43-44, part. I, 51-63.
- Popov K. 2001b. Porphyry Copper – Massive Sulphide System in the Radka Ore District (Bulgaria). Ann. Univ. Min. Geol., 43-44, part. I, 65-71.
- Popov K., Popov P., 2019. The Alpine late collisional Rila-Rhodope Metallogenic Zone of the Balkan Orogenic System, Review of the Bulgarian Geological Society, 80, part 1, 55–79.
- Popov P., Strashimirov S., Arnaudova R., Kanasirski M., Popov K. 1996. Geology and Genetical Model of the Porphyry Copper Deposits from the Assarel - Medet Ore Field. Proc. Annual Meeting UNESCO IGCP - 356, vol. 1, UMG, Sofia, 175-196.
- Potravny I., Novoselov A., Novoselova I., Gassiy V., Nyamdorj D. 2023. The Development of Technogenic Deposits as a Factor of Overcoming Resource Limitations and Ensuring Sustainability (Case of Erdenet Mining Corporation SOE in Mongolia), Sustainability, 15,15807.
- Renaud K. M., The Mineral industry of Bulgaria, 2019 Minerals Year Book, Bulgaria, 2023. US Dept. of Interior, US Geological Survey
- Shengo M., Maloba B., 2013. Recovery of cobalt and copper through reprocessing of tailings from flotation of oxidised ores, Journal of Environmental Chemical Engineering., 1085–1090. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.025>
- Stefanova E., Georgiev S., Peytcheva I., Marchev P., von Quadt A., Raicheva R., Gerdjikov I., Kouzmanov K., Boyce A., Vennemann T. 2023. Sulfide Trace Element Signatures and S- and Pb-Isotope Geochemistry of Porphyry Copper and Epithermal Gold-Base Metal Mineralization in the Elatsite–Chelopech Ore Field (Bulgaria). Minerals, 13, 630. <https://doi.org/10.3390/min13050630>
- Strashimirov S., Petrunov R., Kanazirski M. 2002. Porphyry-copper mineralisation in the central Srednogorie zone, Bulgaria, Mineralium Deposita 37, 587–598, <https://doi.org/10.1007/s00126-002-0275-6>
- Sultanov A., 2001. Geological Report, Results of the detailed exploration of the Medet tailings impoundment, 162.
- Tabelin C. B., Park I., Phengsaart T., Jeon S., Villacorte-Tabelin M., Alonzo D., Yoo K., Ito M., Hiroyoshi N., 2021. Copper and critical metals production from porphyry ores and E-wastes: A review of resource availability, processing/recycling challenges, socio-environmental aspects, and sustainability issues, Resources,



- Conservation and Recycling, 170, 105610, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105610>
- Tarkian M., Naidenova E., Zhelyaskova-Panayotova, M. 1991. Platinum-group minerals in chromitites from the Eastern Rhodope ultramafic complex, Bulgaria. Mineralogy and Petrology, 44, 73–87. <https://doi.org/10.1007/BF01167101>
- Vassilev S. V., Eskenazy G. M., Vassileva C. G., 2001. Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria, Fuel Processing Technology, 72 (2, 3) 103-12, [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00186-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00186-2)
- von Quadt A., Moritz R., Peytcheva I., Heinrich C. A., 2005. Geochronology and geodynamics of Late Cretaceous magmatism and Cu–Au mineralization in the Panagyurishte region of the Apuseni–Banat–Timok–Srednogorie belt, Bulgaria, Ore Geology Reviews 27, 95–126, doi:10.1016/j.oregeorev.2005.07.024
- Yossifova M. G., Dimitrova D., Ivanova R. I. 2018. Mineral and chemical composition of some claystones from the Troyanovo-3 mine, Maritsa East lignite basin, Bulgariap International Journal of Coal Geology, 196, 93-105, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.07.001>
- Yossifova M., Dimitrova D., Vetseva M., Georgiev S., Tzvetanova Y., 2022. Preliminary data on critical element contents in lignite from the Maritsa East basin, Bulgaria. Geologica Balcanica, 51 (2), 49-61 <https://doi.org/10.52321/GeolBalc.51.2.49>
- Yossifova M.G., Eskenazy G.M., Vassilev S.V., Dimitrova D.A., 2024.Trace Elements in Pernik Sub-Bituminous Coals and Their Combustion Products Derived from the Republika Thermal Power Station, Bulgaria. Minerals, 14, 313. <https://doi.org/10.3390/min14030313>
- Вангелова В., Геохимия на рудни минерали от находище Челопеч: II. Елементи-примеси в енаргит-лузонит, Списание на Българското геологическо дружество, год. 84, 1, 2023, с. 59–77, <https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.1.59>
- Вангелова В., Добрев М., Топчийски С., Кузманова П. 2023. Геохимия на рудни минерали от находище Челопеч: I. Елементи-примеси в пирит, Списание на Българското геологическо дружество, год. 84, 1, 31–57, <https://doi.org/10.52215/rev.bgs.2023.84.1.31>
- Димитров Р. (ред.), 1988 г. Оловно-цинковите находища в България. С., Техника, 258 с.
- Кортенски Й. 2009. Германий, галий и цирконий в български въглища. Год. МГУ „Св. Иван Рилски“, 52, I. Геология и геофизика, 61-68.
- Петров М., Янкова Т., Григорова И., 2025. Оловно-цинковите руди – източник на критични метали, Геология и минерални ресурси, 1/2025, 2-7.



- Попов П., Страшимиров С., Попов К., Каназирски М., Богданов К., Радичев Р., Димовски С., Стойков С. 2012. Геология и металогения на Панагюрския руден район. Изд. Минно-Геоложки Университет "Св. Иван Рилски", София, ISBN 978-954-353-181-3.
- Попов П., Фръгова В., Попов К., Арнаудова Р., Страшимиров С., Ковачев В. 1994. Геология на злато-медно-пиритното рудопроявление Червена могила от Панагюрския руден район. Год. на МГУ, София, 40, св. 1, Геология, 101-109 (абстр. на английски).

“Наличие на някои критични и стратегически метали в българските руди, минни отпадъци, въглища и отпадъци от ТЕЦ” е разработен по ННП „КРИТИЧНИ И СТРАТЕГИЧЕСКИ СУРОВИНИ ЗА ЗЕЛЕН ПРЕХОД И УСТОЙЧИВО РАЗВИТИЕ“, одобрена с решение на МС № 508/18.07.2024 г. и финансирана от МОН

РП.І.4. Ефективен добив и преработка на суровини в България и потенциал за попълно извличане на критични суровини.

Задача РП І.4.2. *«Определяне на критични суровини, за които ще се разработват технологии»*

Задача РП І.4.3. *«Излужване под налягане на руди, концентрати и металургични отпадъци и последващо третиране на продукционните разтвори за извличане на критични метали»*

Ръководител на задача РП І.4.2 и задача РП І.4.3: проф. д-р Маринела Панайотова