

# COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI STAREA REDOX A APELOR NISTRULUI MEDIAL

Dr. VIORICA GLADCHI, dr. NELLI GOREACEVA, dr. hab. GHEORGHE DUCA, ELENA BUNDUCHI, RUSLAN BORODAEV, IGOR MARDARI, dr. LIDIA ROMANCIUC

Universitatea de Stat din Moldova

Prezentat la 14 mai 2008

*Summary. The result of construction of a hydrochemical system in the section line of the Dniester River at Novodniestrovsk was the achievement of practically total control of the river flow in the Moldovan part. At the same time, this system controls not only the seasonal variation of the level of the river but also forms a new hydrological and hydrochemical regime of the river as a result of the controlled discharge of water through the Novosdniestrovsk barrage. The level of impact of this process on the quality of waters was the main objective of current research. With this purpose during the years 2005-2006 there were performed investigations in the segment of the River starting with buffer reservoir (200 m below the barrage) at Naslavcea and ending with c. Dubasari (100 m below the Dubasari barrage). Water samples were collected in 6 different section lines. The parameters measured included: water temperature, pH, Eh, rH, hydrogen peroxide content, OH radicals content, dissolved oxygen, total amounts of iron, copper, soluble forms of nitrogen compounds, COD, BOD<sub>5</sub> and others. A special attention was drawn to the analysis of the redox state of waters, the content of OH radicals and other parameters that were affected by man-made systems or activities. In the frames of the project 8 expeditions were carried out.*

## INTRODUCERE

Nistru este un fluviu transfrontalier care parcurge teritoriul Ucrainei și al Moldovei, revărsându-se în Marea Neagră. Lungimea totală a Nistrului constituie 1353 km, porțiunea de râu ce trece pe teritoriul Moldovei este de 636 km. Bazinul fluviului Nistru ocupă 57% din teritoriul țării și constituie sursa principală de apă potabilă pentru mai mult de 1 mln din populația țării [1-5].

În anul 1985, în partea medială a Nistrului, pe teritoriul Ucrainei, a fost construit barajul care a stat la baza creării electrocentralei de la Novodniestrovsk. În aval de barajul de la Novodniestrovsk a fost construit un alt baraj care a format un rezervor-tampon cu o lungime de 20 km (rezervorul-tampon de la Naslavcea). Cel de-al doilea rezervor avea, de asemenea, rolul de a regla debitul apelor Nistrului și totodată servea drept sursă de generare a energiei electrice. Rezervorul de la Novodniestrovsk este unul de tip canion cu o adâncime maximă lângă baraj de 54 m. Temperatura joasă, insuficiența de oxigen dizolvat, prezența hidrogenului sulfurat și a for-

melor reduse ale azotului – aceștia sînt parametrii caracteristici pentru straturile de hipolimnion ale unor asemenea rezervoare [6-7]. În rezultatul formării rezervorului de la Novodniestrovsk în straturile inferioare ale acestuia a avut loc acumularea de sedimente organice, care, descompunându-se, contribuie la formarea condițiilor redox nefavorabile. Aceste substanțe chimice pot avea un impact negativ asupra biotei acvatice [8].

De la începutul exploatării complexe a hidrocentralei de la Novodniestrovsk în apele fluviului Nistru s-au produs schimbări catastrofale în ceea ce privește compoziția chimică a apelor pe porțiunea în aval de rezervorul de la Novodniestrovsk și rezervorul-tampon de la Naslavcea. A suferit schimbări regimul termic al apelor fluviului – temperaturile medii anuale în perioada etajului de vară s-au micșorat cu 8 – 10°C. Schimbări esențiale s-au produs în ecosistemele acvatice ale Nistrului: s-a micșorat diversitatea hidrobionților, cantitatea de pești în fluviu, au fost înregistrate cazuri de pierdere în masă a peștilor. Ihtiologii au depistat impactul negativ al barajelor de

la Novodniestrovsk și de la Naslavcea asupra dezvoltării ihtiiofaunei. Unele specii de pești au încetat să se reproducă, iar populațiile altora s-au micșorat evident. Reproducerea unor specii de pești s-a micșorat cu 30%. Un șir de cercetări au denotat că, în cazurile similare de schimbare a condițiilor chimice ale apelor, pînă la 80% din populația de nisetură a avut semne de resorbție a icrelor [9].

Cea mai frecvent utilizată ipoteză pentru toate schimbările observate este că acestea sînt provocate de dereglările termice ale apelor Nistrului în aval de barajul de la Novodniestrovsk. Totodată, cercetările noastre preliminare, efectuate în anul 2003 în cadrul expedițiilor ecologice „Nistru 2003”, au demonstrat că aceste schimbări pot fi condiționate și de schimbarea stării redox a apelor în aval de barajele construite. În cadrul expedițiilor, în afară de parametrii hidrochimici tradiționali, au fost măsurate și parametrii ce determină starea redox a apelor, și anume – conținutul în apele fluviului a peroxidului de hidrogen, a substanțelor reducătoare care ușor se oxidează cu el și a radicalilor liberi OH.

Starea redox a apelor de suprafață prezintă un parametru care caracterizează starea ecologică a obiectelor acvatice și capacitatea de autoepurare a acestora [8; 10-14]. Apele naturale dulci, ce se află în stare biologic favorabilă pentru dezvoltarea hidrobionților, se caracterizează prin prezența în ele a cantităților fiziologic necesare de peroxid de hidrogen cu valorile de ordinul  $10^{-6}$  mol/l [10-11, 14]. Prezența în probele de apă a substanțelor reducătoare, concentrația cărora deseori o depășește pe cea a peroxidului de hidrogen provoacă dereglări în procesele redox din mediul acvatic și influențează negativ viața și dezvoltarea hidrobionților, inclusiv a peștilor. Radicalii OH participă în procese de autopurificare chimică a apelor naturale și concentrația staționară a acestora constituie  $(3-5) \cdot 10^{-16}$  mol/l. Variația concentrației radicalilor OH nu trebuie să depășească acest diapazon [12, 14].

Cercetările efectuate au demonstrat că în perioada lunilor iulie – septembrie 2003 în apele Nistrului în aval de baraj starea apelor se caracteriza ca fiind instabilă [15]. În probele de apă colectate în porțiunea s. Naslavcea – or. Dubăsari peroxidul de hidrogen nu a fost detectat; în același timp, în probele cercetate au fost depistate substanțe de natură reducătoare, care se oxidează ușor cu peroxidul de hidrogen, în cantități de  $3,5 \cdot 10^{-7}$ – $4,5 \cdot 10^{-7}$  mol/l. Din analiza probelor prelevate rezultă că apele se află în stare cvasireducătoare. Ținând cont de faptul că masele de apă ce pătrund pe teritoriul Moldovei se strecoară prin partea inferioară a barajului, concluzionăm că hipolimnionul rezervorului de acumulare posedă proprietăți reducătoare.

Din cele expuse rezultă necesitatea investigațiilor compoziției chimice și a stării redox a apelor Nistrului în aval de barajele construite și influența acestora asupra ecosistemului fluviului.

## MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

Pentru realizarea cercetărilor, în perioada august 2005 – noiembrie 2006 pe lungimea fluviului au fost alese 6 puncte de captare a probelor dispuse în următoarea ordine: punctul de captare 1 – la nord de s. Naslavcea, cu 10 m mai jos de barajul rezervorului tampon; punctul de captare 2 – s. Mereșeuca, la kilometrul al 18-lea de la barajul rezervorului tampon; punctul de captare 3 – s. Cosăuți, la kilometrul al 87-lea de la barajul rezervorului tampon;

punctul de captare 4 – s. Boșernița, la kilometrul al 145-lea de la Naslavcea; punctul de captare 5 – or. Dubăsari, înainte de barajul bazinului de acumulare Dubăsari, la kilometrul al 309-lea de la Naslavcea; punctul de captare 6 – 100 m mai jos de barajul bazinului de acumulare Dubăsari (310 km de la punctul de captare 1). În perioada investigațiilor au fost realizate 8 expediții hidrochimice.

Probele de apă au fost prelevate din orizontul de la suprafață. Au fost măsurate parametrii hidrochimici tradiționali și componenții chimici, care influențează starea redox a apelor râului. Indicatorii hidrochimici determinați: durezza totală, mineralizarea, conținutul ionilor principali ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  +  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Componenții redox și parametrii cinetici: temperatura apei, oxigenul dizolvat, pH, Eh,  $r\text{H}_2$ ,  $\text{CBO}_5$ ,  $\text{CCO}_5$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , radicalii OH.

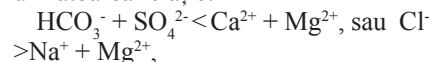
Determinarea parametrilor hidrochimici, precum și conținutul nutrienților în probele filtrate se realiza cu ajutorul metodelor standard de analiză. Concentrația  $\text{H}_2\text{O}_2$  a fost determinată prin metoda ce are la bază variația densității optice a produsului format la interacțiune dintre  $\text{H}_2\text{O}_2$  și fluorderivatul leucobazei verde de malahit. Conținutul efectiv al „capcanelor” de radicali OH în mediul acvatic se determină după viteza de decolorare a PNDMA (para-nitrozo-dimetil-anilina) în condițiile de inițiere forțată a radicalilor OH (prin fotoliza peroxidului de hidrogen). Determinarea vitezei de decolorare (transformare) a PNDMA la fotoliza peroxidului de hidrogen în apă distilată și la diferite adaosuri de apă naturală permite evaluarea capacității mediului acvatic de a inhiba procesul de formare a radicalilor OH, concentrației radicalilor OH și, respectiv, intensitatea

proceselor de autopurificare radicalică a apelor. Conținutul de Cu și Fe s-a determinat în formă suspendată, coloidal-solubilă și solubilă, la spectrofotometrul atomic de absorbție IL-551. Pentru detectarea formelor solubile ale metalelor probele de apă erau filtrate prin filtrul cu dimensiunile porilor  $0,45 \mu\text{m}$ , iar pentru cele coloidal-solubile - prin filtrul cu dimensiunile  $0,2 \mu\text{m}$ . Conținutul metalelor în suspensii a fost determinat după dizolvarea filtrelor în amestec de acizi tari. Atunci când concentrația metalelor a fost mai mică decât sensibilitatea aparatului, probele erau concentrate prin înghețare la un dispozitiv special dar nu mai mult de 10 ori. În baza analizelor s-au făcut calculele privind conținutul metalelor (în mg/l și %) în suspensii (dimensiunile particulelor  $>0,45 \mu\text{m}$ ), forma coloidal-solubilă (FCS, dimensiunile particulelor  $< 0,45 \mu\text{m}$ ), fracția coloidală (FC,  $0,45 \mu\text{m} >$  dimensiunile particulelor  $\geq 0,2 \mu\text{m}$ ) și fracția solubilă (FS, dimensiunile particulelor  $< 0,2 \mu\text{m}$ ). Conținutul total al metalului reprezintă suma tuturor formelor de migrare și constituie 100%.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

### Indicatorii hidrochimici

Analiza datelor obținute în anii 2005-2006 a demonstrat că fluxul de apă ce pătrunde din bazinul de acumulare este responsabil de stabilirea mineralizării, compoziției ionice și a durtății apelor în aval de barajul rezervorului tampon. În aval de rezervorul tampon (c. Naslavcea), în perioada analizată, pătrundeau ape cu compoziția ionică instabilă ce aveau valoarea mineralizării cuprinsă între 257mg/l și 417mg/l și a durtății de 3,5-4,8 mg-echiv/l. După raportul dintre ioni, apele se clasifică în ape de tipul hidrogenocarbonat și hidrogenocarbonato-sulfatic, grupa calciului sau magneziului. Raportul anionilor și cationilor cel mai frecvent se prezenta prin următoarea relație:



ceea ce denotă probabilitatea unei poluări cu ape mai intens mineralizate sau mase de ape, care au fost supuse schimbului ionic, și anume, ionii de  $\text{Na}^+$  s-au substituit cu cei de  $\text{Ca}^{2+}$  sau  $\text{Mg}^{2+}$ .

Mai jos, pe cursul râului, s-a menținut instabilitatea compoziției ionice a apelor nistrene. Valorile mineralizării pe cursul râului, în perioadele prelevării probelor, nu variaua esențial față de cele pe care le aveau apele care au fost

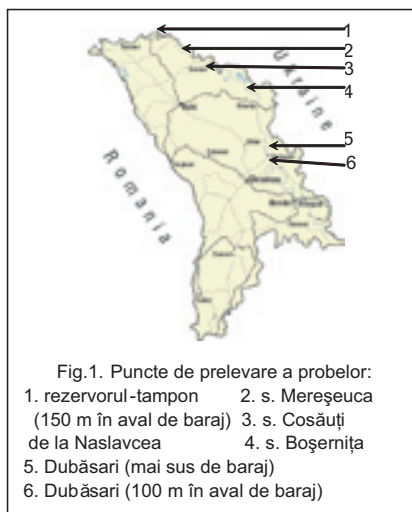


Fig. 1. Puncte de prelevare a probelor:  
1. rezervorul-tampon 2. s. Mereșeuca  
(150 m în aval de baraj) 3. s. Cosăuți  
de la Naslavcea 4. s. Boșernița  
5. Dubăsari (mai sus de baraj)  
6. Dubăsari (100 m în aval de baraj)

Tabelul 1

**Compoziția ionică, mineralizarea și duritatea apelor nistrene în perioada 12.08.05- 25.08.06 (numărător – valorile medii pe perioadă, numitor – limitele de variație ale indicatorilor)**

Punctul de prelevare	Ca <sup>2+</sup> mg/l	Mg <sup>2+</sup> mg/l	Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	Mineralizarea mg/l	Duritatea totală mg-ech/l
Naslavcea	<u>52,2±4,3</u> 30-70	<u>16,5 ±2,7</u> 9,3-30,4	<u>11±4,5</u> 0,5-42,5	<u>129,8±10,8</u> 95-189	<u>63,9±5,3</u> 45-76,8	<u>33,6±2,4</u> 29,4-52,5	307±19 257-417	4±0,1 3,5-4,8
Mereșeuca	<u>54,5±3,9</u> 34-74	<u>14,5±1,5</u> 11,8-24,3	<u>12,3±6</u> 1,5-50	<u>136,4±12</u> 111-201,3	<u>62,4±4,6</u> 50-91	<u>31,4±1,5</u> 26,2-39	311,5±23 256-448	3,9±0,12 3,6-4,6
Cosăuți	<u>47,4±6,6</u> 20-70	<u>19,3±3,5</u> 8,5-33	<u>12,6±5,8</u> 1-47	<u>138±13,7</u> 107-207	<u>62,6±5,4</u> 43-86	<u>32,5±2</u> 27-45	312,4±22 247-448	4±0,12 3,6-4,6
Boșernița	<u>55,8±3</u> 40-66	<u>14,1±1,2</u> 11,6-21	<u>13,4±6,8</u> 2,5-52	<u>147,6±14,9</u> 110-220	<u>55,8±6,6</u> 43-91	<u>32±1,1</u> 28,4-37	318,7±29 264-480	4±0,1 3,7-4,5
Dubăsari, amonte de baraj	<u>49,8±4,4</u> 26-63	<u>16±1,9</u> 11,6-25,5	<u>11,5±5</u> 1,2-42	<u>137,8±12</u> 110-195	<u>53,1±5,3</u> 33,6-82	<u>31,5±1,1</u> 27,6-37	299,7±21 252-430	3,8±0,12 3,4-4,4
Dubăsari, aval de baraj	<u>50,9±4,7</u> 24-60	<u>16,2±2,7</u> 10-31,6	<u>8,9±7</u> 1,2-37,5	<u>130,3±11</u> 110-195	<u>57,2±4,7</u> 42-76,8	<u>30,8±1</u> 27,6-35,5	294,3±21 254-416	3,8±0,11 3,6-4,4

deversate din rezervorul tampon. Mineralizarea creștea sau se micșora cu 3-17%. Fluxurile locale de ape intervineau și ele în modificarea conținutului total al ionilor mineralizării. Mărirea esențială a parametrului avea loc pe contul deversărilor de ape cu mineralizare mai înaltă ale afluenților Nistrului de pe malul stîng, din Ucraina. Micșorarea mineralizării, față de valorile stabilite în Naslavcea, se înregistrau primăvara în timpul topirii zăpezilor și vara în perioada ploilor torențiale.

S-a identificat tendința unei mărimi neînsemnate, dar constante a mineralizării apelor râului de la s. Naslavcea pînă la s. Boșernița, urmată de micșorarea în bazinul de acumulare Dubăsari (tabelul 1).

A fost stabilită o corelare înaltă dintre mineralizarea apelor din punctul Naslavcea și apele nistrene din celelal-

te puncte de colectare, precum și între unele dintre puncte aparte (tabelul 2).

Tendința variației conținutului relativ al ionilor principali pentru fiecare punct în linii generale repeta dinamica lor anuală în punctul Naslavcea. Excepție au constituit ionii de calciu, și, respectiv, magneziu în mai 2006. Cantitatea ionilor de calciu în echivalenți, în această perioadă, s-a micșorat brusc în punctul Cosăuți și s-a observat creșterea conținutului ionilor de magneziu.

Pe întreg sectorul de la Naslavcea pînă la Dubăsari s-a observat o corelare intensă între valorile mineralizării și conținutul hidrogenocarbonaților în apă (tabelul 3).

**Componentii redox activi**

Determinarea în apele nistrene a componentilor ce determină procesele de oxido-reducere a scos în evidență un șir de legități în dinamică sezonieră și

în spațiu (tabelele 4-5).

Indicele de hidrogen (pH) pe durata cercetărilor pe sectorul investigat al râului varia în intervalul 7,3-9,1, iar valorile medii au constituit 7,8, la Naslavcea și 8,2 - lîngă barajul Dubăsari. Practic permanent, în punctul Naslavcea valorile pH-ului au fost mai mici decît în celelalte puncte.

Oxigenul dizolvat a fost prezent în apele nistrene pe toată perioada analizată, însă în masele de apă la Naslavcea conținutul lui atingea saturația normală doar primăvara. Vara, în medie, conținutul de oxigen dizolvat era de 70,5 % , în unele perioade se micșora și pînă la 52%, toamna apele erau saturate cu oxigen în medie pînă la 79,5%. Micșorarea gradului de saturație al apelor cu oxigen s-a observat, de asemenea, și la Boșernița, în perioada de vară. În lunile de toamnă, la Cosăuți, Boșernița și

Tabelul 2

**Ecuția de corelare în pereche a mineralizării apelor nistrene pentru punctele de prelevare**

Punctele de prelevare	Expresia ecuației de corelare	Coefficientul de corelare, r
Naslavcea-Mereșeuca	0,872 · X + 31,525; unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,78
Naslavcea-Cosăuți	0,7905 · X + 64,725; unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,92
Naslavcea-Boșernița	0,651 · X + 109,6; unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,82
Naslavcea-Dubăsari, mai sus	0,958 · X + 1,343; unde X – mineralizarea apelor la Naslavcea	0,91
Mereșeuca- Cosăuți	0,9607 · X + 21,0; unde X – mineralizarea apelor la Mereșeuca	0,93
Cosăuti – Boșernița	0,982 · X + 8,55; unde X – mineralizarea apelor la Cosăuți	0,94
Boșernița-Dubăsari, amonte	0,806 · X + 49,72; unde X – mineralizarea apelor la Boșernița	0,98

Tabelul 3

Relațiile de corelare între valorile mineralizării și conținutul de hidrogenerbonați în apele Nistrului

$[\text{HCO}_3^-]=f$ mineralizarea Naslavcea	$[\text{HCO}_3^-]=0,529 \cdot X - 32,697; r = 0,91$
$[\text{HCO}_3^-]=f$ mineralizarea Mereșeuca	$[\text{HCO}_3^-] = 0,5 \cdot X - 15,085; r = 0,93$
$[\text{HCO}_3^-]=f$ mineralizarea Cosăuți	$[\text{HCO}_3^-] = 0,54027 \cdot X - 30,614; r = 0,94$
$[\text{HCO}_3^-]=f$ mineralizarea Boșernița	$[\text{HCO}_3^-] = 0,49373 \cdot X - 9,8083; r = 0,95$
$[\text{HCO}_3^-]=f$ mineralizarea Dubăsari amonte	$[\text{HCO}_3^-] = 0,517 \cdot X - 17,162; r = 0,92$
$[\text{HCO}_3^-]=f$ mineralizarea Dubăsari aval	$[\text{HCO}_3^-] = 0,52113 \cdot X - 24,065; r = 0,97$

în bazinul de acumulare Dubăsari s-a înregistrat o suprasaturare cu oxigen a apelor nistrene de pînă la 158-177%.

Apele Nistrului medial în perioada monitorizată se caracterizau printr-o stare oxido-reducătoare instabilă. După indicatorul  $r\text{H}_2$ , la Naslavcea raportul dintre procesele de reducere și de oxidare variaua, de la dominanța celor reducătoare pînă la stabilirea stării de neutralitate, în medie starea apelor în perioada 2005 - 2006 poate fi caracterizată ca fiind aproape de neutră. La Mereșeuca în ape mai frecvent dominau procesele de reducere. Dominanța proceselor de reducere asupra celor de oxidare s-a înregistrat în perioada de vară și lîngă barajul Dubăsari.

Conținutul formelor minerale ale azotului pe întreaga perioadă monitorizată a fost redus (tabelul 4). Ionii de amoniu au fost prezenți în punctele de

prelevare ale Nistrului în medie în cantități de 0,015-0,136  $\text{mgNH}_4^+/\text{l}$ . Începînd cu Cosăuți, pe direcția spre barajul Dubăsari, concentrația lor creștea continuu. Conținutul maxim a fost depistat în aval de barajul Dubăsari. Dinamica sezonieră a azotului amoniacal se manifesta prin creșterea conținutului acestuia în perioada de toamnă. Primăvara în apele rîului ionii  $\text{NH}_4^+$  lipseau, cu excepția punctului Boșernița (tabelul 5).

Concentrația ionilor  $\text{NO}_3^-$  în punctele de prelevare a variat între 5,5-7,4  $\text{mgNO}_3^-/\text{l}$ , conținutul minimal fiind toamna, iar conținutul maxim pentru toate punctele de prelevare, cu excepția punctului Naslavcea - primăvara.

În perioada studiului în apele Nistrului permanent au fost depistați ionii de nitrit. Lipsa lor a fost fixată doar în martie 2006, în amonte și în aval de barajul Dubăsari. Conținutul nitriților va-

ria de la 0,027  $\text{mgNO}_2^-/\text{l}$  pînă la 0,058  $\text{mgNO}_2^-/\text{l}$ . Vara cantitatea nitriților în apele nistrene creștea, primăvara - se micșora. Prezența permanentă a nitriților pe fonul conținutului redus sau lipsei totale a azotului amoniacal poate fi rezultatul stării oxidante nefavorabile și al oxidării lente a  $\text{NO}_2^-$  pînă la  $\text{NO}_3^-$ .

Fosfații au fost prezenți în apele rîului în cantități de 0,11- 3,22  $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{l}$ . Concentrațiile lor variaua în diapazonul de valori 0,48-0,73  $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{l}$ . Poluarea maximă cu fosfați s-a înregistrat în vara anului 2006 la Cosăuți (3,22  $\text{mgPO}_4^{3-}/\text{l}$ ) și Boșernița (1,37  $\text{mg PO}_4^{3-}/\text{l}$ ). După dinamica sezonieră, mărirea conținutului fosfaților s-a înregistrat primăvara pe sectorul Naslavcea - Mereșeuca și vara de la Cosăuți pînă la Dubăsari.

Conținutul substanțelor organice determinate prin indicatorul  $\text{CBO}_5$  varia între 3,1 - 3,9  $\text{mgO}_2/\text{l}$ . Vara, comparativ cu valorile medii anuale, valoarea  $\text{CBO}_5$  creștea în punctele Mereșeuca (4,6  $\text{mgO}_2/\text{l}$ ) și Cosăuți (3,7  $\text{mgO}_2/\text{l}$ ); primăvara - în bazinul de acumulare Dubăsari (Boșernița - în aval de barajul Dubăsari,) - pînă la 6,1-5,0  $\text{mgO}_2/\text{l}$ , respectiv. În Naslavcea conținutul maximal al substanțelor organice (4,45  $\text{mgO}_2/\text{l}$ ) a fost identificat primăvara.

#### Conținutul peroxidului de hidrogen și starea redox a apelor

Pe parcursul perioadei de cercetare, starea oxidantă a apelor pe tot segmen-

Tabelul 4

Conținutul componentilor redox în apele Nistrului în perioada de la 12.08.05 pînă la 24.08.06 (numărător - valoarea medie, numitor - limitele de variație ale valorilor)

Punctul / Parametrul	Naslavcea	Mereșeuca	Cosăuți	Boșernița	Dubăsari, amonte de baraj	Dubăsari, aval de baraj
pH	7,8 7,3-8,5	8,11 7,7-8,5	8,24 8,0-8,6	8,0 7,3-8,4	8,2 7,4-9,0	8,15 7,6-9,1
$r\text{H}_2$	27,7 26,9-28,6	27,2 25,5-28,0	28,0 27,6-28,4	28,4 27,2-30,5	27,5 25,3-29,0	27,1 22,1-29,2
$[\text{O}_2]$	8,7 4,8-12,0	11,65 8,2-14,7	12,5 8,9-17,0	11,3 7,5-14,6	11,1 7,8-14,7	10,6 8,1-15,2
	80,6 52-101	109,9 87,2-127,0	118,8 97-187	107,2 83-158	113,3 88-171	107,6 95-133
$[\text{NO}_3^-]$ , mg/l	5,84 1,9-8,4	7,42 3,9-10,7	5,68 1,7-10,7	6,6 1,6-14,2	5,5 0,9-12,0	6,94 0,6-13,4
$[\text{NO}_2^-]$ , mg/l	0,027 0,008-0,054	0,037 0,014-0,078	0,027 0,006-0,052	0,027 0,012-0,042	0,058 0,0-0,231	0,03 0,0-0,095
$[\text{NH}_4^+]$ , mg/l	0,021 0,0-0,07	0,015 0,0-0,10	0,044 0,0-0,20	0,06 0,0-0,20	0,071 0,0-0,32	0,136 0,0-0,54
$[\text{PO}_4^{3-}]$ , mg/l	0,48 0,21-0,77	0,54 0,16-0,92	0,73 0,11-3,22	0,52 0,21-1,37	0,46 0,12-0,67	0,52 0,22-0,82
$\text{CBO}$ , $\text{mgO}_2/\text{l}$	3,3 1,2-4,45	3,13 0,6-5,6	3,21 1,0-5,83	3,6 1,5-6,1	3,9 1,4-6,7	3,7 1,9-5,0
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ , $10^6 \text{M}$	1,02 0,0-4,8	1,22 0,0-5,44	0,95 0,0-1,9	0,32 0,0-1,44	1,76 0,0-9,52	1,4 0,0-8,48

Tabelul 5

Distribuția sezonieră a componentelor redox în apele Nistrului medial

Punctul de prelevare	Vara	Toamna	Primăvara	Media anuală
<b>pH</b>				
Naslavcea	7,6	8,0	8,3	7,8
Mereșeuca	7,8	8,0	8,3	8,1
Cosăuți	8,1	8,2	8,4	8,2
Boșernița	8,1	7,8	7,9	8,0
Dubăsari, amonte de baraj	7,9	8,6	8,4	8,2
Dubăsari, aval de baraj	7,7	8,7	8,3	8,1
<b>rH<sub>2</sub></b>				
Naslavcea	27,7	27,7	27,8	27,7
Mereșeuca	27,0	27,4	27,4	27,2
Cosăuți	27,9	28,4	27,8	28,0
Boșernița	28,6	28,2	27,7	28,4
Dubăsari, amonte de baraj	27,0	28,1	27,7	27,5
Dubăsari, aval de baraj	25,3	28,2	28,3	27,1
<b>Ω(O<sub>2</sub>), %</b>				
Naslavcea	70,5	79,5	96,7	80,6
Mereșeuca	112,3	98,1	118,0	109,9
Cosăuți	129,0	111,5	111,0	118,8
Boșernița	98,3	98,0	94,0	107,2
Dubăsari, amonte de baraj	127,3	108,0	97,6	113,3
Dubăsari, aval de baraj	107,5	115,5	99,7	107,6
<b>[NO<sub>2</sub><sup>-</sup>], mg/l</b>				
Naslavcea	6,6	4,8	5,4	5,8
Mereșeuca	7,3	5,5	9,6	7,4
Cosăuți	4,2	5,2	9,2	5,7
Boșernița	6,5	5,4	9,5	6,6
Dubăsari, amonte de baraj	5,6	4,2	6,5	5,5
Dubăsari, aval de baraj	7,2	5,4	8,2	6,9
<b>[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], mg/l</b>				
Naslavcea	0,031	0,022	0,026	0,027
Mereșeuca	0,046	0,026	0,030	0,037
Cosăuți	0,033	0,024	0,016	0,027
Boșernița	0,030	0,028	0,012	0,027
Dubăsari, amonte de baraj	0,095	0,027	0,012	0,058
Dubăsari, aval de baraj	0,042	0,029	0,016	0,030
<b>[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>], mg/l</b>				
Naslavcea	0,008	0,070	0,0	0,021
Mereșeuca	0,002	0,055	0,0	0,015
Cosăuți	0,050	0,075	0,0	0,044
Boșernița	0,015	0,170	0,010	0,060
Dubăsari, amonte de baraj	0,032	0,220	0,0	0,071
Dubăsari, aval de baraj	0,040	0,460	0,0	0,136
<b>[PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>], mg/l</b>				
Naslavcea	0,44	0,34	0,66	0,48
Mereșeuca	0,45	0,61	0,64	0,54
Cosăuți	1,08	0,64	0,14	0,73
Boșernița	0,73	0,20	0,30	0,52
Dubăsari, amonte de baraj	0,51	0,48	0,48	0,46
Dubăsari, aval de baraj	0,65	0,54	0,32	0,52
<b>CBO<sub>5</sub>, mgO<sub>2</sub>/l</b>				
Naslavcea	2,9	3,3	3,8	3,3
Mereșeuca	4,6	2,2	3,4	3,1
Cosăuți	3,7	3,2	2,4	3,2
Boșernița	3,3	1,9	6,1	3,6
Dubăsari, amonte de baraj	3,7	3,8	5,1	3,9
Dubăsari, aval de baraj	2,9	4,0	5,0	3,7
<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] · 10<sup>6</sup>M</b>				
Naslavcea	1,77	0,78	0,15	1,02
Mereșeuca	2,37	0,70	0,0	1,22
Cosăuți	1,17	1,3	0,25	0,95
Boșernița	0,64	0,0	0,0	0,32
Dubăsari, amonte de baraj	3,34	0,92	0,25	1,76
Dubăsari, aval de baraj	2,99	0,21	0,20	1,40

tu monitorizat nu a fost depistată nici o dată (tabelul 6).

Cea mai favorabilă situație, din acest punct de vedere, a fost înregistrată în septembrie 2005, atunci când în toate punctele de prelevare a probelor a fost prezent peroxidul de hidrogen (în concentrații  $1,44 \cdot 10^{-6} \text{M} - 9,52 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), excepție – punctul Naslavcea, unde apele se aflau în stare reducătoare și în ele nu se conținea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ci substanțele organice de tip peroxidazic, care „se titrează” ușor cu peroxidul de hidrogen. Starea reducătoare a apelor, înregistrată în aval de barajul de la Naslavcea, poate fi un rezultat al dezechilibrului în bazinul de acumulare din amonte de baraj prin pătrunderea în el a cantităților sporite de substanțe reducătoare de natură peroxidazică. Impactul negativ al dezechilibrului s-a atenuat de-a lungul segmentului analizat, deoarece, începând cu secțiunea de captare din s. Mereșeuca, în probele de apă se înregistra prezența peroxidului de hidrogen. Concentrația minimală de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s-a depistat în apele din punctul de prelevare Mereșeuca ( $1,19 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), ceea ce poate fi explicat prin faptul că pe segmentul Naslavcea–Mereșeuca (18 km) au avut loc procese de autoepurare chimică a apelor, ceea ce a contribuit la oxidarea substanțelor peroxidazice, ce se depistau în aval de Naslavcea și apariția cantităților neînsemnate de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Conținutul maximal de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> în septembrie 2005 a fost înregistrat în aval și amonte de barajul de la Dubăsari ( $8,48 \cdot 10^{-6} \text{M}$  și  $9,52 \cdot 10^{-6} \text{M}$ ), ceea ce poate fi explicat prin existența cantităților mari de microfloră ce elimină în mediu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ca rezultat al metabolismului său.

În octombrie 2005 apele Nistrului pe segmentele Naslavcea – Cosăuți și amonte de barajul Dubăsari se aflau în stare oxidantă și în ele a fost prezent peroxidul de hidrogen în cantitățile  $1,05 \cdot 10^{-6} \text{M} - 1,52 \cdot 10^{-6} \text{M}$ , valorile maxime înregistrându-se în amonte de barajul Dubăsari, ca și în septembrie 2005. În punctele Boșernița și în aval de barajul Dubăsari starea apelor se caracteriza ca fiind instabilă – în probe nu se depista nici peroxidul de hidrogen, nici substanțele organice ce interacționează ușor cu el.

În noiembrie 2005, martie și mai 2006 apele Nistrului pot fi caracterizate fiind în starea cea mai nefavorabilă pentru desfășurarea proceselor de autoepurare chimică cu participarea peroxidului de hidrogen, care reprezintă una din cele mai active forme ale oxigenului molecular.

**Tabelul 6**  
**Conținutul peroxidului de hidrogen și a reducătorilor ( $H_2O_2 \cdot 10^{-6} M / Red - 10^{-6} M$ ) în apele fluviului Nistru**

Luna, anul	Naslavcea	Mereșeuca	Cosăuți	Boșer- nița	Dubăsari, amonte de baraj	Dubăsari, aval de baraj
09.2005	- 1,10	1,19 -	1,77 -	1,44 -	9,52 -	8,48 -
10.2005	1,24 -	1,05 -	1,90 -	- -	1,52 -	- -
11.2005	0,32 -	0,35 -	0,70 -	- -	0,33 -	0,42 -
03.2006	- -	- -	- -	- -	- 0,90	- 0,92
05.2006	0,30 -	- 0,30	0,50 -	- -	0,50 -	0,40 -
06.2006	4,80 -	5,44 -	1,26 -	- 0,50	- 0,46	- 0,64
08.2006	0,50 -	0,49 -	0,48 -	0,49 -	0,49 -	0,48 -

**Tabelul 7**  
**Valorile capacității de inhibiție a apelor Nistrului ( $\Sigma k_i[S_i]$ ,  $s^{-1}$ ) și concentrația staționară a radicalilor OH, M ( $[(\Sigma k_i[S_i]/[OH])]$ ) în perioada mai – august 2006**

Luna, anul	Naslavcea	Mereșeuca	Cosăuți	Boșer- nița	Dubăsari, amonte de baraj	Dubăsari, aval de baraj
05.2006	$5,80 \cdot 10^3$ $1,72 \cdot 10^{-17}$	$7,60 \cdot 10^3$ $1,30 \cdot 10^{-17}$	$8,10 \cdot 10^3$ $1,23 \cdot 10^{-17}$	- -	$3,0 \cdot 10^5$ $1,75 \cdot 10^{-17}$	$5,70 \cdot 10^5$ $3,4 \cdot 10^{-17}$
06.2006	$5,40 \cdot 10^4$ $7,60 \cdot 10^{-16}$	$6,70 \cdot 10^4$ $8,40 \cdot 10^{-16}$	$3,20 \cdot 10^4$ $6,70 \cdot 10^{-16}$	$5,60 \cdot 10^5$ $9,70 \cdot 10^{-17}$	$5,30 \cdot 10^5$ $8,30 \cdot 10^{-17}$	$4,20 \cdot 10^5$ $7,20 \cdot 10^{-17}$
08.2006	$1,85 \cdot 10^3$ $5,50 \cdot 10^{-17}$	$1,90 \cdot 10^3$ $5,20 \cdot 10^{-17}$	$1,50 \cdot 10^3$ $6,70 \cdot 10^{-17}$	$2,30 \cdot 10^3$ $4,40 \cdot 10^{-17}$	$1,90 \cdot 10^5$ $5,30 \cdot 10^{-17}$	$1,90 \cdot 10^5$ $5,30 \cdot 10^{-17}$

În noiembrie 2005 apele se aflau, de asemenea, în stare instabilă pe tot segmentul cercetat – în probe se depistau concentrații scăzute de  $H_2O_2$  ( $3,2 \cdot 10^{-7} M - 7,0 \cdot 10^{-6} M$ ), ceea ce este insuficient pentru realizarea proceselor de autoepurare chimică, iar în punctul Boșer- nița peroxidul de hidrogen era lipsă.

Rezultatele obținute au denotat că cea mai rea situație s-a înregistrat în martie 2006, atunci când pe sectorul Naslavcea – Boșer- nița starea apelor a fost instabilă (cu lipsa atât a peroxidului de hidrogen, cât și a reducătorilor peroxidazici), iar în amonte și aval de barajul Dubăsari au fost depistați reducătorii în concentrații de  $9,0 \cdot 10^{-7} M$  și, respectiv,  $2 \cdot 10^{-7} M$ .

În mai 2006 starea instabilă a apelor a fost similară cu cea din luna noiembrie 2005. Cantități insuficiente de  $H_2O_2$  s-au înregistrat în Naslavcea ( $3,0 \cdot 10^{-7} M$ ), Cosăuți ( $5,0 \cdot 10^{-7} M$ ), în amonte ( $5,0 \cdot 10^{-7} M$ ) și aval ( $4,0 \cdot 10^{-7} M$ ) de barajul Du-

băsari. În punctul Mereșeuca apele se aflau în stare reducătoare (conținutul reducătorilor a fost de  $3,0 \cdot 10^{-7} M$ ), iar în Cosăuți și Boșer- nița nu au fost depistați nici  $H_2O_2$ , nici reducători.

În iunie 2006 starea redox a apelor a fost diferită pe diferite segmente ale râului. Așadar, pe porțiunea Naslavcea – Cosăuți (partea râului cu un flux intens), apele se aflau în stare oxidantă, în ele se depista peroxidul de hidrogen în cantități de  $1,26 \cdot 10^{-6} M - 5,44 \cdot 10^{-6} M$ , ceea ce asigură realizarea proceselor de autoepurare chimică cu participarea oxidanților efectivi. Segmentul Boșer- nița – aval de barajul Dubăsari nu conținea  $H_2O_2$ , iar în probele de apă s-au depistat reducători peroxidazici în cantități de  $4,6 \cdot 10^{-7} M - 6,4 \cdot 10^{-7} M$ . Această divizare a stării redox pe parcursul râului poate fi explicată prin faptul că pe porțiunea Boșer- nița – Dubăsari cursul apei este mult mai lent, în acest sector

are loc acumularea substanțelor organice, ce posedă proprietăți reducătoare, dezvoltarea în masă a microflorei și eliminarea în apă a substanțelor de tip peroxidazic care interacționează ușor cu peroxidul de hidrogen și contribuie la diminuarea conținutului acestuia. În afară de aceasta, trebuie de ținut cont de faptul că pentru perioada caldă a anului, în special vara, circuitul peroxidului de hidrogen în mediul natural acvatic, este influențat atât de factorul antropoc cum sînt deversările de ape reziduale tratate biologic, îmbogățite cu substanțe de natură reducătoare ce interacționează cu  $H_2O_2$ , cât și de stimularea dezvoltării în bazine a algelor albastre-verzui, care elimină în mediul extern metaboliți toxici cu proprietăți reducătoare.

Luna august 2006 s-a caracterizat prin starea instabilă a apelor din punctul de vedere al echilibrului echivalențelor redox. Pe toată porțiunea cercetată, în probele de apă s-au depistat cantitățile neînsemnate de  $H_2O_2$  ( $4,8 \cdot 10^{-7} M - 5,0 \cdot 10^{-7} M$ ), ceea ce este insuficient pentru desfășurarea proceselor de autoepurare chimică. Acest fapt este legat cu poluarea antropogenă intensivă a apelor râului cu substanțele organice.

În perioada lunilor mai – august ale anului 2006, atunci când iradierea solară este mai puternică, pe sectorul studiat s-au determinat parametrii cinetici, ce caracterizează procese de autoepurare chimică a apelor cu participarea radicalilor liberi. Au fost determinați asemenea parametri, cum sunt capacitatea de inhibiție a apelor ( $\Sigma k_i[S_i]$ ) și concentrația staționară de radicalii OH. Mărirea parametrului capacității de inhibiție și sensul lui fizic permite tratarea acestui parametru ca fiind constanta efectivă de viteză a reacției de “dispariție” a radicalilor OH în mediul acvatic și prin acesta se estimează starea apelor. Cu cât este mai mic parametrul  $\Sigma k_i[S_i]$ , cu atât este mai mare aportul sursei radicalice în autoepurarea mediului. La  $\Sigma k_i[S_i] < 10^4 s^{-1}$  apa este pură, iar la valori  $\Sigma k_i[S_i] > 10^6 s^{-1}$  apă este foarte poluată. Pentru majoritatea apelor naturale este tipică mărirea  $\Sigma k_i[S_i] = 10^5 s^{-1}$ .

În mai 2006 apele Nistrului se aflau în stare normală, din punctul de vedere al proceselor de autoepurare chimică ale acestora pe calea radicalică (tabelul 7). Parametrul  $\Sigma k_i[S_i]$  avea valori de ordinul  $10^5 s^{-1}$ , iar conținutul staționar de radicalii OH a variat în limitele  $1,30 \cdot 10^{-17} M - 3,40 \cdot 10^{-17} M$ . Cel mai intensiv procesele de autoepurare radicalică se desfășurau în aval de barajul de la Du-

Tabelul 8

Relațiile de corelare dintre parametrii redox și coeficienții de corelare

Parametrii de corelare	Relația pentru corelare	Coeficientul de corelare
<b>Naslavcea</b>		
$[H_2O_2] = f(rH)$	$[H_2O_2] = 1,45 \cdot 10^{-6} \cdot rH - 3,94 \cdot 10^{-5}$	$r = 0,7$
$[H_2O_2] = f(CBO)$	$[H_2O_2] = 6,68 \cdot 10^{-7} \cdot CBO - 6,24 \cdot 10^{-7}$	$r = 0,7$
$[H_2O_2] = f(\%O_2)$	$[H_2O_2] = 4,23 \cdot 10^{-8} \cdot (\%O_2) - 3,43 \cdot 10^{-6}$	$r = 0,4$
$rH = f[PO_4^{3-}]$	$rH = f,20 \cdot [PO_4^{3-}] + 26,55$	$r = 0,4$
$rH = f(\%O_2)$	$rH = 0,01 \cdot (\%O_2) + 26,00$	$r = 0,6$
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2^-] = 0,002 \cdot [O_2] + 0,008$	$r = 0,3$
$CBO = f[O_2]$	$CBO = 0,259 \cdot [O_2] + 1,164$	$r = 0,6$
<b>Mereșeuca</b>		
$CBO = f[O_2]$	$CBO = 0,49 \cdot [O_2] - 2,345$	$r = 0,7$
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2^-] = 0,003 \cdot [O_2] - 3,49 \cdot 10^{-6}$	$r = 0,4$
<b>Boșernița</b>		
$rH = f(\%O_2)$	$rH = 0,02 \cdot (\%O_2) + 26,09$	$r = 0,5$
$rH = f(pH)$	$rH = 1,76 \cdot pH + 14,17$	$r = 0,9$
$[H_2O_2] = f(\%O_2)$	$[H_2O_2] = 1,73 \cdot 10^{-8} \cdot (\%O_2) - 1,54 \cdot 10^{-6}$	$r = 0,8$
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2^-] = 0,002 \cdot [O_2] + 0,002$	$r = 0,5$
<b>Cosăuți</b>		
$[H_2O_2] = f(CBO)$	$[H_2O_2] = 2,24 \cdot 10^{-7} \cdot CBO + 2,66 \cdot 10^{-7}$	$r = 0,5$
$[H_2O_2] = f(\%O_2)$	$[H_2O_2] = 9,13 \cdot 10^{-9} \cdot (\%O_2) - 1,39 \cdot 10^{-7}$	$r = 0,4$
$rH = f[NO_2^-]$	$rH = 9,99 \cdot [NO_2^-] + 27,75$	$r = 0,6$
$rH = f[O_2]$	$rH = 0,06 \cdot [O_2] + 27,72$	$r = 0,6$
$CBO = f[O_2]$	$CBO = 0,16 \cdot [O_2] + 1,26$	$r = 0,3$
<b>Dubăsari, amonte de baraj</b>		
$CBO = f[O_2]$	$CBO = 0,63 \cdot [O_2] - 2,303$	$r = 0,7$
$[NO_2^-] = f[O_2]$	$[NO_2^-] = 0,003 \cdot [O_2] - 0,0008$	$r = 0,3$
<b>Dubăsari, aval de baraj</b>		
$rH = f(pH)$	$rH = 2,16 \cdot pH + 9,13$	$r = 0,5$
$rH = f[O_2]$	$rH = 0,38 \cdot [O_2] + 22,75$	$r = 0,4$

băsari ( $\Sigma k_i[S_i] = 3,0 \cdot 10^5 s^{-1}$ ), iar cel mai lent – în Mereșeuca și Cosăuți ( $\Sigma k_i[S_i] = 7,6 \cdot 10^5 s^{-1}$  și  $8,10 \cdot 10^5 s^{-1}$ ).

În iunie 2006 pe porțiunea Naslavcea – Cosăuți apele se caracterizau prin lipsa totală a impurităților, valorile capacității de inhibiție se încadrau în limitele  $3,20 \cdot 10^4 - 6,70 \cdot 10^4 s^{-1}$ . Pe sectorul Boșernița – în avalul barajului de la Dubăsari situația a fost, de asemenea, favorabilă din punctul de vedere al intensității proceselor de autoepurare radicalică a apelor – valorile capacității de inhibiție se aflau în limitele ordinului  $10^5 s^{-1}$ .

În august 2006 valorile capacității de inhibiție au ajuns pînă la  $2,00 \cdot 10^5 s^{-1}$  ( $1,50 \cdot 10^5 - 1,90 \cdot 10^5 s^{-1}$ ) pentru toate secțiunile de prelevare, cu excepția punctului Boșernița, unde  $\Sigma k_i[S_i] = 2,3 \cdot 10^5 s^{-1}$ . Acest fapt denotă că în luna august valorile capacității de inhibiție a apelor Nistrului indicau o derulare normală a proceselor de autopurificare cu participarea radicalilor liberi.

Așadar, în perioada activității solare procesele de autoepurare chimică a apelor Nistrului ce decurg cu participarea radicalilor OH au loc normal și capacitatea de inhibiție a apelor față de astfel de procese corespunde stării normale a acestora.

Pe porțiunea cercetată între agenții redox au fost calculate următoarele

corelații și coeficienții de corelație(r) (tabelul 8).

**Metalele**

După datele anului 2006, formele de migrare ale fierului și cuprului în Nistru au avut un șir de particularități.

În medie pe an, cantitatea cuprului și conținutul lui în suspensii a fost cel mai înalt în apele ce veneau la Naslavcea din rezervorul de acumulare Dnestrovsk. Pe lungimea râului conținutul se micșora, înregistrînd apoi mărirea conținutului nemijlocit în amonte și aval de baraj (tabelul 9). În cea mai mare parte a anului, în apele nistrene, corpul se afla preponderent în formă suspendată.

Dinamica sezonieră se manifesta prin raportul diferit dintre formele suspendate, solubile și coloidale pe lungimea râului. Pentru primăvară a fost caracteristic atît un conținut minim, cît și lipsa totală a formelor suspendate ale metalelor.

Pentru primăvara devreme, după dezghețarea râului, la temperatura apei de 5-8°C, prezența metalului în compoziția suspensiilor a fost depistată numai în două puncte de prelevare, în Naslavcea și Cosăuți, în cantități de 42,9 și 25% din cantitatea totală a metalului. În partea râului cu cursul reglat, bazinul de acumulare Dubăsari, cuprul se afla

doar în forma solubilă, formele suspendate nu s-au înregistrat.

Concentrația fracțiilor coloidal-solubile, primăvara devreme, era mai înaltă în partea nereglată a râului - 0,04-0,06 mg/l, micșorîndu-se în bazinul de acumulare Dubăsari pînă la 0,011-0,013 mg/l, ceea ce constituie 57,1-100% și 100% respectiv din conținutul total al metalului. În compoziția fracțiilor coloidal-solubile (FCS) ce conțineau cupru, în perioada de primăvară, raportul dintre formele solubile (FS) și cele coloidale (FC), pe segmentul Naslavcea-Cosăuți, constituia 15-23,3% respectiv și 76,5-85%, în bazinul de acumulare Dubăsari, 100% și 0%, respectiv (tabelul 9).

În perioada de vară 87-99% din conținutul total al cuprului se conținea în fracțiile coloidale.

Conținutul total al fierului pe segmentul monitorizat al râului varia atît pentru punctele de captare aparte, cît și pe durata anului într-un domeniu foarte larg, în medie pentru perioada investigată de la 0,342 pînă la 3,601 mg/l, cele mai înalte valori au fost determinate în Cosăuți și Boșernița, 1,743 și 3,601 mg/l. Cea mai mare parte a metalului în apele nistrene se afla sub formă de suspensii, concentrația căruia în medie pe an a constituit 73,8-99,8 % de la conținutul total al metalului. Particularitățile migrării fierului sub diferite forme s-au manifestat în special primăvara.

Primăvara devreme (28.03.06), raportul dintre formele de migrare se schimba. Prezența fierului în suspensii a fost înregistrată în punctele Naslavcea, Cosăuți și Boșernița, în cantități de pînă la 99,0-99,9% din conținutul total. Forma suspendată lipsea în Mereșeuca și Dubăsari în amonte și aval de baraj. Pe lîngă forma suspendată, în apele de la Naslavcea, fierul era prezent și în cea solubilă, în concentrații de 0,001 mg/l. Pe restul drumului apelor, metalul se conținea atît în forma solubilă, cît și în cea coloidală, în cantități de 6,2-16,7% și 83,3-93,8% de la conținutul total al fracției coloidal-solubile.

La sfîrșitul primăverii (30.05.06), în apele Nistrului, nu a fost înregistrată forma coloidală a fierului, metalul se găsea în două fracții - în suspensii, 99,8% de la conținutul total și în forma solubilă - 0,1-0,2%. Doar punctul aflat mai jos de baraj prezenta o excepție, acolo forma coloidală a fierului avea concentrația de 0,001 mg/l.

Astfel, fierul, ca și cuprul, este transportat de către apele nistrene în special sub formă de suspensii. Primăvara devreme, în timpul dezghețării râului, în

Tabelul 9

**Migrarea formelor cuprului în apele Nistrului în anul 2006**  
(numărător – valoarea medie, numitor – limitele de variație ale valorilor în timp)

Punctul de prelevare	Conținutul total al metalelor, mg/l	Formele de migrare			
		suspensii, mg/l	% din conținutul total al metalului	forma coloidal-solubilă, FCS mg/l	% din conținutul total al metalului
Naslavcea	<u>0.0872</u> 0,0308-0,144	<u>0.0735</u> 0,03-0,104	<u>84.3</u> 42,3-99,0	<u>0.0137</u> 0,00079-0,04	<u>15.7</u> 1,0-57,1
Mereșeuca	<u>0.051</u> 0,00059-0,136	<u>0.0392</u> 0,0-0,096	<u>76.9</u> 0,0-98,1	<u>0.0118</u> 0,00059-0,04	<u>23.1</u> 1,9-100
Cosăuți	<u>0.0508</u> 0,031-0,08	<u>0.0332</u> 0,053-0,03	<u>65.5</u> 25,0-96,8	<u>0.0175</u> 0,00096-0,06	<u>34.5</u> 3,1-75,0
Boșernița	<u>0.0342</u> 0,0108-0,0806	<u>0.027</u> 0,0-0,071	<u>86.3</u> 0,0-92,2	<u>0.0043</u> 0,00084-0,011	<u>13.7</u> 7,8-100
Dubăsari, amonte de baraj	<u>0.0432</u> 0,0111-0,0867	<u>0.0378</u> 0,0-0,081	<u>69.7</u> 0,0-95,2	<u>0.0054</u> 0,00108-0,012	<u>6.1</u> 4,8-100
Dubăsari, aval de baraj	<u>0.0369</u> 0,013-0,095	<u>0.0302</u> 0,0-0,09	<u>82.0</u> 0,0-95,0	<u>0.0066</u> 0.00106-0.013	<u>18.0</u> 5,0-100

afară de suspensii, fierul poate fi înregistrat în concentrații mici în stare solvită și în cea coloidală. Odată cu încălzirea apei, către sfârșitul perioadei de primăvară, fierul era depistat pe lângă forma suspendată și în cantități mici, și în stare solvită. Vara fierul migra doar sub formă de suspensii.

### CONCLUZII GENERALE

Cercetările efectuate pe sectorul Naslavcea, în aval de barajul de la rezervorul-tampon – în aval de barajul de la Dubăsari, oferă posibilitatea de a concluziona următoarele:

1. În anii 2005-2006, mai jos de rezervorul-tampon al nodului hidrotehnic Dnestrovsk se vărsau ape de tip hidrocarbonatice, hidrocarbonat-sulfatice ale grupele calciului sau magneziului, la care raportul anionilor și cationilor, mai des, se prezenta astfel:  $Cl^- > Na^+ + Mg^+$ . Mineralizarea pe întreaga durată analizată a variat între valorile 257-417 mg/l, durezza de la 3,5 până la 4,8 mg-echiv/l, compoziția ionică a fost instabilă pe durata anului. Apele deversate din rezervorul-tampon, în cea mai mare parte, contribuiau la stabilirea mineralizării, durezza și instabilității compoziției ionice a apelor nistrene pe tot segmentul ulterior. A fost stabilită o corelare strânsă dintre mineralizarea apelor în Naslavcea și în celelalte puncte de captare.

2. Regimul de oxigen se caracteriza prin următoarele particularități. Conținutul de oxigen dizolvat, în apele din punctul Naslavcea, a fost întotdeauna mai jos decât în alte puncte de captare. Saturarea normală a apelor în oxigen

din acest punct de captare se atinge doar în perioada de primăvară, în restul timpului – vara și toamna, conținutul era mai jos de normă și constituia vara - 70,5%, toamna -79,5%. Mai jos de Naslavcea, cea mai mare parte a anului, concentrația oxigenului dizolvat în apă era aproape de norma de saturație (95-110%), cu excepția cazurilor când a fost înregistrată suprasaturarea apelor, de la Cosăuți până la Dubăsari, de până la 158-177% în toamna anului 2005 și micșorarea concentrației oxigenului dizolvat în bazinul de acumulare Dubăsari la sfârșitul perioadei de vară, când se înregistra o saturație a apelor de până la 83-88%.

3. După indicatorul  $rH_2$ , apele nistrene se caracterizau prin instabilitate, atât pe lungimea râului, cât și în diferite anotimpuri. Starea redox normală se schimba de la reducătoare spre oxidantă. După raportul dintre oxidanți și reducători din apă, ea se caracteriza mai degrabă ca neutră în Naslavcea, vara și primăvara în Cosăuți, toamna și primăvara în Boșernița și Dubăsari (mai sus și mai jos de baraj). În Mereșeuca valorile acestui indicator demonstau dominanța proceselor reducătoare.

4. În apele râului permanent erau prezente formele minerale ale azotului și fosforului. Ionii de amoniu se conțineau în apele nistrene în concentrații care creșteau de la Naslavcea spre baraj în aval în medie pe an de la 0,015-0,021 până la 0,136  $mgNH_4^+/l$ . Dinamica sezonieră se manifesta prin mărirea conținutului  $NH_4^+$  toamna și lipsa lor totală primăvara. Conținutul mediu al nitraților constituia 5,5-7,42  $mgNO_3^-/l$ .

Dinamica sezonieră a elementului era inversă dinamicii azotului amoniacal. Concentrația nitraților de la Mereșeuca pînă după baraj creștea primăvara și se micșora în perioada de toamnă. În Naslavcea conținutul maxim al nitraților s-a observat în perioada de vară.

Concentrația nitraților varia pe lungimea sectorului analizat al Nistrului în medie de la 0,027 pînă la 0,058  $mgNO_2^-/l$ . Prezența lor a fost depistată permanent în toate punctele de captare. Lipsa lor a fost fixată doar primăvara devreme (martie 2006), mai sus și mai jos de barajul bazinului Dubăsari. Dinamica sezonieră a nitraților se manifesta prin creșterea concentrației vara și micșorarea ei primăvara. Depistarea permanentă, în apele nistrene, a nitraților, pe fonul prezenței unei cantități mici sau chiar lipsei totale a azotului amoniacal, permite de a deduce despre starea oxidantă nefavorabilă, ca rezultat fiind încetinirea procesului de oxidare a  $NO_2^-$  la  $NO_3^-$ .

Valorile medii anuale ale concentrațiilor fosfaților variau pentru punctele de captare în diapazonul 0,11-3,22  $mgPO_4^{3-}/l$ . Conținutul maxim a fost înregistrat în vara anului 2006 la Cosăuți și Boșernița și constituia 3,22 și 1,37  $mgPO_4^{3-}/l$ . Mărirea concentrației fosfaților avea loc primăvara, pe sectorul râului de la Naslavcea pînă la Mereșeuca, iar vara de la Cosăuți pînă la Dubăsari.

5. Cantitatea substanțelor organice care se supun oxidării de către bacterii (CBO) constituia pe sectorul Naslavcea-Cosăuți în medie 3,1-3,3  $mgO_2/l$ , iar în bazinul de acumulare Dubăsari 3,6-3,9



mgO<sub>2</sub>/l. Variațiile sezoniere se manifestau prin mărirea valorii indicatorului primăvara în Naslavcea și bazinul de acumulare Dubăsari (Boșernița-baraj aval), iar în Mereșeuca și Cosăuți vara.

6. Pentru apele Nistrului este caracteristică schimbarea sezonieră a stării redox.

7. Tendința generală pentru perioada de toamnă - primăvară este descreșterea concentrației peroxidului de hidrogen și crearea stării instabile sau chiar cvasi-reducătoare a apelor din punctul de vedere al echilibrului echivalenților redox – a peroxidului de hidrogen și a reducătorilor de tip peroxidazic.

8. În perioada de vară conținutul peroxidului de hidrogen în apă crește, astfel că în luna iunie 2006 valoarea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a fost de ordinul 10<sup>-6</sup>M. Creșterea, însă, este înregistrată doar pentru sectorul Naslavcea-Cosăuți, pe când pentru sectorul Boșernița-Dubăsari în aval peroxidul de hidrogen a fost lipsă. Creșterea din luna iunie este urmată de o descreștere de practic cu un ordin în luna august 2006.

9. Diminuarea concentrației H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> din luna septembrie până în noiembrie, precum și din iunie până în august, lipsa lui în luna martie, poate fi explicată prin faptul, că pe de o parte, scade activitatea fotosintetică, iar rolul dominant în formarea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> în apele naturale îl are radiația solară (sub acțiunea căreia se formează radicalul anion superoxid O<sub>2</sub><sup>-</sup>; precursorul H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Pe de altă parte, scade temperatura apelor (în cazul lunilor de toamnă), care este unul din parametrii fizico-chimici ce influențează viteza proceselor redox-catalitice.

10. Valorile concentrațiilor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> înregistrate au fost preponderent de ordinul 10<sup>-7</sup> M, valoare insuficientă pentru realizarea eficientă a proceselor de autoepurare chimică a apelor.

11. Punctul cu stare instabilă sau reducătoare continuu a apelor reprezintă Boșernița, care face parte din sectorul de acumulare a apelor până la barajul Dubăsari. Pe lângă Boșernița, poate fi nominalizat și punctul de captare Dubăsari în aval. Din cele șapte măsurări ale stării redox în acest punct, trei au indicat situația nefavorabilă a apelor după conținutul peroxidului de hidrogen în probele de apă.

12. În perioada de vară în apele Nistrului efectiv se desfășoară procese de autoepurare chimică cu participarea radicalilor OH, ceea ce poate contribui la ameliorarea procesului de poluare a apelor.

13. Cel mai înalt conținut total al cuprului în medie pe an, a fost înregistrat în

Naslavcea și constituia 2,34 μg/l. Pe direcția spre baraj, la Dubăsari, conținutul se micșora până la 0,84-1,06 μg/l. Cea mai mare parte a anului, în apele râului, cuprul era prezent sub formă de suspensii. Vara, 87-99% din conținutul total al metalului se conținea sub formă de suspensii. Au fost identificate anumite particularități în raportul dintre formele suspendate, solubile și coloidale ale cuprului în funcție de anotimpul anului.

Conținutul total al fierului pe segmentul monitorizat varia în decursul anului într-un domeniu foarte larg, 0,342-3,601 μg/l. Cea mai mare parte a metalului era prezentă sub formă de suspensii, 73,8-99,8% din conținutul lui total. Primăvara devreme, pe lângă formele suspendate, fierul se afla și în concentrații mici în forma solubilă și cea coloidală. Odată cu încălzirea apelor, spre sfârșitul primăverii sînt înregistrate și formele solubile ale fierului. Vara metalul migrează doar sub formă de suspensii.

14. Rezultatele obținute au scos în evidență faptul că apele Nistrului continuă să fie poluate cu substanțe reducătoare care diminuează conținutul peroxidului de hidrogen în bazinul acvatic, ceea ce creează condiții pentru formarea stării reducătoare a ecosistemelor acvatice – stare nefavorabilă pentru hidrobionți.

15. Deprecierea calității apelor Nistrului are la bază atât gradul ridicat de poluare al afluenților și al apelor menajere deversate din localitățile riverane, cât și deversările de ape acumulate în bazinele de acumulare până la barajul Naslavcea și Dubăsari.

## BIBLIOGRAFIE

- Goreaceva N. Resursele de apă. În: Starea mediului ambiant în Republica Moldova. Chișinău, 1999, pp. 17-29.
- Duca Gh., Goreaceva N., Romanciuc L., Gladchi V. Starea ecologică a apelor de suprafață în Republica Moldova. //Intellectus, 1999, nr. 4, p. 62-68.
- Goreaceva N., Bepalov I. 2000. Environmental problems of the lower Dniester. Int. Symp. "ECWATEC-2000".
- Bepalov I., Goreaceva N. 2000. Днестровское водохранилище – один из факторов деградации экосистем нижнего Днестра. //The Dniestrovsk water reserve as a factor of Lower Dniester Ecosystem degradation/ The International Scientific and Applied Conference on Dniester problems.
- Gladchi V., Goreaceva N. Calita-

tea apei consumate în mediul rural al Moldovei (sondaj sociologic). Simpozion științific internațional „Problemele regionale în contextul procesului de globalizare”. Chișinău, 9-10 octombrie 2002, p. 398.

6. Русев И., Русева Т, Тернова П., Тернова И. 2004. Внедрение экологических правил эксплуатации Днестровского гидроузла – важнейший инструмент устойчивого функционирования экосистемы дельты Днестра /The introduction of ecologically sound rules for exploitation of Dniestrovsk hydropower complex/. In: Integrated management of natural resources in the transboundary Dniester river basin. Chisinau. Eco-TIRAS.

7. Gh. Duca, Iu. Scurlatov, A. Miziti, M. Macoveanu, M. Surpățeanu. Chimie ecologică. - București, 1999, 305 p.

8. Gladchi V. Starea redox a apelor naturale și influența ei asupra proceselor naturale. Chișinău, Intellectus, 2000, nr. 1, p. 52-54.

9. Biodiversity Conservation of the Dniester River Basin. 1999, Kishinev.

10. Duca Gh., Gladchi V. Peroxidul de hidrogen și starea redox a apelor naturale. Analele științifice ale Universității de Stat din Moldova, Seria “Științe chimico-biologice”, Chișinău, 2000, p. 330-333.

11. Gladchi V. Procesele de transformare chimică a poluanților și rolul substanțelor tiolice în mediul acvatic. Analele științifice ale Universității de Stat din Moldova, Seria “Științe chimico-biologice”, Chișinău, 2000, p. 334-337.

12. Duca Gh., Gladchi V., Goreaceva N., Romanciuc L. Autoepurarea radicalică a sistemelor acvatice în prezența unor substanțe tiolice. Analele științifice ale Universității de Stat din Moldova, Seria “Științe chimico-biologice”, Chișinău, 2002, p. 396-401.

13. Gladchi V., Bunduchi E. The influence of some organic acid on the radical self-purification process of the aquatic medium. The III-rd International Conference “Ecological Chemistry”, Abstracts, (2005), p.87.

14. Штамм Е. В., Пурмаль А. П., Скурлатов Ю. И. Роль пероксида водорода в природной водной среде. –М.: Наука, АН СССР, Успехи химии, том 60, выпуск 11, с. 2373-2411.

15. Bunduchi E., Duca Gh., Gladchi V., Goreaceva N., Mardari I. Assessment of kinetic parameters in the water of the Nistru course in the section Naslavcea-Dubasari. Chemistry Journal of Moldova, volume 1, nr. 1, 2006, p.p. 68 – 73.