

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI
INSTITUTUL DE ECOLOGIE ȘI GEOGRAFIE**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 544.4(478)(043.30)

MOȘANU ELENA

**IMPACTUL COMPUȘILOR AZOTULUI AMONACAL ASUPRA
COMPONENTELOR CALCAROASE**

145.01. CHIMIE ECOLOGICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2016

Teza a fost elaborată în cadrul laboratorului „Ecosisteme Naturale și Antropizate” al Institutului de Ecologie și Geografie al Academiei de Științe a Moldovei.

Conducător științific: LUPAȘCU Tudor,

dr. habilitat în științe chimie, prof. cerc.,
membru corespondent

Consultant științific: SANDU Maria,

doctor în științe chimice, conf., cerc.

Referenți oficiali:

GONȚA Maria, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

BUNDUCHI Elena, doctor în științe chimice, conferențiar universitar, Universitatea de Stat din Moldova.

Componența Consiliului științific specializat:

RUSU Vasile, președinte, dr. habilitat în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Chimie al AȘM.

POSTOLACHI Larisa, secretar științific, dr. în științe chimice, Institutul de Chimie al AȘM.

DUCA Gheorghe, dr. habilitat în științe chimice, profesor universitar, academician, Academia de Științe a Moldovei.

BULIMAGA Constantin, dr. habilitat în științe biologice, conferențiar cercetător, Institutul de Ecologie și Geografie al AȘM.

LOYAN Raisa, dr. în științe chimice, conferențiar cercetător, Institutul de Ecologie și Geografie al AȘM.

Susținerea va avea loc la 24 iunie 2016, ora 11:00, în Ședința Consiliului științific specializat ad-hoc D 05.145.01-02, din cadrul Institutului de Chimie al A.Ș.M. (sala mică Institutului de Chimie al A.Ș.M., etajul 3, str. Academiei, nr. 3, MD-2028, mun Chișinău, R. Moldova)

Teza de doctor și autoreferatul pot fi consultate la Biblioteca Centrală a A.Ș.M. (str. Academiei 5) și pagina web a Consiliului Național pentru Acreditare și Atestare (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la 24 mai 2016.

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
Doctor în științe chimice



Larisa POSTOLACHI

Conducător științific,
Doctor habilitat, prof. cerc.
Membru corespondent



Tudor LUPAȘCU

Consultant științific, ;
Doctor în științe chimice



Maria SANDU

Autor



Elena MOȘANU

© Elena Moșanu, 2016

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei. Apa se mișcă în timp și spațiu, trecând dintr-o stare de agregare în alta. Pe lângă faptul că apa formează hidrosfera, ea intră în componența atmosferei, litosferei și tuturor organismelor vii. Iar consecințele activității umane se răsfrâng asupra componenței chimice și proprietăților fizico-chimice ale apelor naturale. Unul din fenomenele hidrogeochimice regionale și globale este poluarea apelor naturale cu produse chimice agricole, deșeuri animaliere, ape menajere folosite ca îngrășământ. Aceste ape conțin compuși ai amoniului ce depășesc concentrația maxim admisibilă și substanțe organice generatoare de acești compuși. Astfel, compușii anorganici cu azot (NH_4^+ , NH_3 , NO_2^- , NO_3^-) sunt prezenți practic în toate apele naturale, conținutul lor fiind limitat și condiționat de calitatea și cantitatea apelor reziduale deversate în mediul înconjurător, depunerilor atmosferice și de cinetica transformării lor biochimice. Amoniacul și ionii de amoniu sunt forma de bază a azotului din unele ape reziduale și pluviale.

Spre exemplu, doar în a. 2012, în fluviile Nistru, Dunărea și în r. Prut au fost evacuate 122,25 mln. m^3 de ape reziduale ce conțineau 205,636 t de azot amoniacal, atunci când normativul în vigoare prevede doar 61,124 t [1]. De aceea, în ultimul timp, se observă o tendință de înrăutățire a calității apei râurilor mici din republică, care prin transferul de poluanți cu apele lor afectează și calitatea apei râurilor transfrontaliere. Astfel, concentrația medie a ionilor de amoniu în apele de suprafață a constituit în a. 2010 - 44,35 mg/L (poluare înaltă), a. 2011 - 52,95 mg/L (poluare extrem de înaltă), a. 2012 - 57 mg/L (poluare extrem de înaltă), a. 2013 - 44,49 mg/L (poluare înaltă), a. 2014 - 42,3 mg/L (poluare înaltă) [2]. În apele naturale ionii de amoniu se oxidează biochimic, proces ce constituie o parte componentă a autoepurării, generând eutrofizarea apei cu consumul oxigenului dizolvat în apă și creșterea concentrației de azotați.

Din aceste considerente, cercetările întreprinse în lucrarea dată includ studiul aprofundat al influenței compușilor amoniului asupra materialelor calcaroase din mediul ambiant, precum și al proceselor fizico-chimice și biochimice (dizolvarea, separarea elementelor componente, formarea unor combinații ca rezultat al acțiunii reciproce dintre componentele materialului calcaros și substanțele din apă), ce au loc la interfața apă – material calcaros, carbonatul de calciu fiind unul din cei mai răspândiți compuși în litosferă.

Descrierea situației în domeniul de studiu și identificarea problemelor de cercetare.

Materialele calcaroase sunt constituite ale ecosistemelor acvatice și terestre, însă există puține cercetări referitoare la acțiunea compușilor amoniului asupra acestor componente ale mediului înconjurător, precum și cercetări de diminuare a procesului de solubilizare a carbonatului de calciu din diverse elemente calcaroase.

Scopul tezei constă în elucidarea particularităților de degradare chimică a materialelor calcaroase naturale și industriale din mediul ambiant la acțiunea compușilor azotului amoniacal și acumularea azotaților, a ionilor de calciu (durețea) și metalelor grele în apele naturale, propunerea măsurilor de reducere a spălării (levigării) calciului și degradării materialelor ce conțin carbonat de calciu prin diverse metode de optimizare.

Pentru realizarea scopului propus, au fost trasate următoarele **obiective**:

- studierea impactului compușilor amoniului asupra materialelor calcaroase naturale și industriale;
- stabilirea corelației conținutului ionilor de azotați, rezultați din nitrificarea ionilor de amoniu, cu cel al ionilor de calciu și durețea în apele subterane;
- elaborarea procedurii de fertilizare a solului cu îngrășăminte de azot amoniacal, în scopul diminuării degradării chimice a solului și prevenirea poluării apelor freatice;
- evidențierea aditivilor ca factor de protejare a betonului contra coroziunii la acțiunea compușilor azotului amoniacal.

Metodologia cercetării științifice. Cercetările (colectarea, prelevarea, conservarea, analiza probelor) au fost efectuate în conformitate cu prevederile Organizației Mondiale a Sănătății, precum și standardelor de calitate ISO, SM ISO. Toate determinările au fost efectuate într-un număr suficient de repetări, pentru a obține rezultatele reproductibile.

Noutatea științifică a rezultatelor obținute.

Elementul de noutate al acestei lucrări îl reprezintă faptul, că aceasta conține, în premieră pentru Republica Moldova, un studiu complex ce stabilește, că acumularea ionilor de calciu (creșterii dureții) în apele naturale corelează cu conținutul azotaților, compus final al nitrificării ionilor de amoniu, ceea ce confirmă procesul de solubilizare a carbonaților ce se conțin în diverse sisteme calcaroase biologice, minerale naturale și beton cu compușii amoniului.

De asemenea, pentru prima dată, s-a demonstrat, că păstrând un raport echilibrat de fertilizanți cu azot și fosfor se poate stopa procesul de solubilizare a carbonatului de calciu din sol. Având în vedere complexitatea proceselor ce au loc în natură, atât cu compușii amoniului, cât și cu carbonatul de calciu (nitrificarea, evaporarea, formarea de compuși complecși etc.), fenomenul descris îl menționăm doar ca unul din factorii ce cauzează dezagregarea în natură a rocilor carbonatate.

Cercetările efectuate au prezentat un grad ridicat de complexitate prin corelarea și analiza indicatorilor de calitate, care au condus la elaborarea procedurii de diminuare a degradării materialelor de construcție ce conțin carbonat de calciu (beton) prin aplicarea aditivilor.

Problema științifică soluționată constă în fundamentarea științifică a influenței compușilor amoniului asupra rezistenței sistemelor calcaroase biologice, minerale naturale și betonului, fapt care a determinat elaborarea procedeeelor și schemelor de diminuare a degradării calității apelor naturale și alterării chimice a solului la fertilizarea lui cu îngrășăminte de azot amoniacal și optimizarea procesului de rezistență a betonului, în vederea minimizării procesului de solubilizare a carbonaților.

Semnificația teoretică. Cercetările efectuate constituie o primă încercare pe plan național de a elucida și argumenta științific acțiunea distructivă și agresivă a compușilor amoniului asupra materialelor calcaroase, cauzând coroziunea chimică și slăbirea durabilității acestora. Drept urmare, calciul și alte metale solubilizate pot fi levigate (spălate) în apele naturale, contribuind la creșterea durtății lor și în cele din urmă la poluarea acestora. În acest sens, se prezintă rezultatele studiilor realizate, care atestă o tendință de creștere a durtății apei freatice (fântâni și izvoare) în teritoriile, unde se depistează o poluare mai intensă cu compuși ai azotului amoniacal. Studiile experimentale realizate, privind intensificarea rezistenței betonului constată, că aplicarea aditivilor reprezintă o potențială metodă de ridicare a stabilității carbonatului de calciu din compoziția articolelor din beton (componenta de bază a liantului) la acțiunea compușilor amoniului. Iar aplicarea unui raport echilibrat de fertilizanți minimizează levigarea calciului din sol.

Valoarea aplicativă a lucrării. S-a demonstrat, că materialele calcaroase sunt vulnerabile la acțiunea agenților agresivi din exterior, iar înțelegerea și argumentarea fenomenelor de degradare ale acestora prezintă o importanță deosebită. Acest impediment poate fi corectat prin tratamente cu aditivi, care modifică caracteristicile materialelor calcaroase (betonului) și contracarează efectele distructive ale agenților exteriori, iar calitatea betonului se îmbunătățește. S-a stabilit, că rezistența (stabilitatea) betonului la acțiunea compușilor amoniului crește în prezența fluorurii și fosfatului de sodiu, în calitate de aditivi.

Îngrășămintele cu amoniu în prezența celor cu fosfor stopează solubilizarea carbonatului de calciu din sol, ceea ce conduce la acumularea cantităților minime de ioni de calciu (durtatea) în apele subterane.

Impactul asupra cochiliilor de moluște poate fi exclus prin respectarea legislației RM privind conținutul compușilor azotului amoniacal din apele reziduale deversate.

Aplicarea soluțiilor recomandate pentru stoparea procesului de solubilizare a calciului din diverse sisteme contribuie la soluționarea problemei date.

Procedeele propuse prezintă perspective reale pentru implementarea lor în agricultură și în procesul de producere a betonului.

Rezultatele științifice înaintate spre susținere:

- constatarea procesului de solubilizare a carbonatului de calciu din materialele calcaroase naturale și industriale la acțiunea compușilor azotului amoniacal;
- aportul compușilor amoniului la creșterea durității apelor și a conținutului metalelor grele în apele naturale;
- eficientizarea procesului de minimizare a solubilizării CaCO_3 din sol la fertilizarea lui cu îngrășăminte minerale;
- optimizarea procesului de aplicare a aditivilor în producerea betonului.

Implementarea rezultatelor științifice. Condițiile optime stabilite duc la optimizarea procesului de fertilizare a solului (brevet de invenție) și de producere a betonului. Diseminarea rezultatelor privind componența apei din izvoare și cișmele administrației publice locale servește ca argument pentru a lua măsuri de prevenire a poluării și îmbunătățirea calității apelor naturale din teritoriu.

Aprobarea rezultatelor lucrării. Rezultatele tezei au fost discutate și aprobate în cadrul diferitor întruniri științifice: 8th International Scientific Practical Conference „Resources of Natural Waters in Carpathian region: Problems of protection and rational exploitation”, 2009, Lviv; International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, May 26-28, 2009, Chisinau; Conferința științifică internațională consacrată aniversării a 65^{-a} a USM, 21-22 septembrie 2011, Chișinău; The V International Conference-Symposium Ecological Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, March 2-3, 2012, Chisinau.

Publicații la tema tezei. Rezultatele cercetărilor efectuate au fost publicate în 12 articole în reviste științifice (2 fără coautori), 7 materiale ale comunicărilor științifice (1 fără coautori), 3 rezumate la conferințe internaționale, 1 brevet de invenție și coautor într-un material din „Starea mediului în Republica Moldova în 2007 - 2010 (Raport Național), Chișinău, 2011”.

Volumul și structura tezei. Lucrarea constă din Introducere, 4 capitole, Concluzii Generale și Recomandări, Bibliografie din 242 de titluri, 7 anexe, volumul total de 133 pagini, 54 figuri și 20 tabele.

Cuvinte-cheie: compuși azotului amoniacal, carbonați, materiale calcaroase, sol, beton.

1. CERCETĂRI ȘI ABORDĂRI CONTEMPORANE CU PRIVIRE LA PROCESELE CHIMICE ȘI BIOCHIMICE DE FORMARE A IONILOR DE AMONIU ÎN MEDII ACVATICE ȘI IMPACTUL ACESTORA ASUPRA MATERIALELOR CALCAROASE

În capitolul dat sunt evidențiați factorii ce cauzează modificarea compoziției apei naturale și în special compușii azotului. Sunt menționate sursele organice și anorganice de proveniență a compușilor azotului și compușii complecși formați de aceștia. Este prezentată informația referitoare la domeniile de utilizare a compușilor azotului amoniacal. S-a constatat lipsa informațiilor publicate în ultimele decenii, referitoare la impactul compușilor azotului amoniacal asupra materialelor calcaroase din mediul înconjurător. De asemenea, în acest capitol este evaluată dinamica poluării apelor naturale cu ioni de amoniu/amoniac (râurile mari și mici din Republica Moldova, apele freatice și subterane).

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

În capitolul 2 sunt descrise metodele de cercetare aplicate la realizarea obiectivelor propuse, reactivii chimici, aparatele utilizate și obiectele de studiu. Ca obiecte de studiu au servit diverse componente calcaroase din mediul ambiant: rumeguș de piatră (raionul Strășeni), cretă de Vărăncău (raionul Soroca), calcarul de Cosăuți, cochiliile de melc clasa Gastropoda, încrengătura Mollusca și oase de pești, sol, prefabricate din beton, care au fost contactate cu mediile agresive create artificial - apă/soluții de săruri ale amoniului, sodiului, potasiului, uree, precum și apa fl. Nistru și a afluenților de dreapta, apa r. Prut și a afluenților de stânga, apa izvoarelor/cișmelelor și fântânilor din bazinele acestor râuri.

Realizarea studiilor experimentale propuse s-a efectuat pe serii de modele în diferite variante și cu diverse adaosuri. Conținutul ionilor de calciu și duritatea în ape și soluții s-au determinat titrimetric, conținutul metalelor grele: zinc, cadmiu și plumb - prin absorbție atomică în flacăără; cel al amoniacului, azoților, azotaților și fluorului – spectrofotometric. Rezultatele obținute au fost supuse analizei corelaționale pentru identificarea dependențelor dintre concentrația calciului și a amoniacului, precum și a azotaților.

3. IMPACTUL IONILOR DE AMONIU/AMONIACULUI ASUPRA MATERIALELOR CALCAROASE ȘI A BETONULUI

3.1. Solubilizarea carbonaților cu compuși ai amoniului

Viteza reacției dintre carbonatul de calciu și compușii anorganici ai amoniului.

Materialele calcaroase, ca cele mai răspândite în mediul înconjurător [3,4], caracterizate printr-un produs al solubilității (PS) mic [3], se supun dizolvării la acțiunea diferitor soluții agresive din mediul ambiant. Astfel, prezintă interes estimarea reacției carbonaților din natură cu compușii amoniului, care sunt utilizați pe larg în agricultură, fapt ce pot provoca multe

schimbări, inclusiv modificarea tipului apei. O cantitate semnificativă de ioni de amoniu, ca rezultat al activității umane, este prezentă în apele naturale atât de suprafață, cât și subterane. Astfel investigației științifice s-a supus carbonatul de calciu la acțiunea diferitor concentrații de sulfat de amoniu (volumul soluției - 500 ml). Ca rezultat se observă acumularea ionilor de calciu în timp în soluții: soluția de 10 mg/L NH_4^+ solubilizează din 5g CaCO_3 de la 11 până la 52 mg/L; soluția de 100 mg/L NH_4^+ - de la 14 până la 140 mg/L și soluția de 1000 mg/L NH_4^+ - de la 166 până la 1280 mg/L Ca^{2+} (Tabelul 3.1).

Tabelul 3.1. Concentrația ionilor de Ca^{2+} în soluțiile sulfatului de amoniu contactate timp de 50 zile cu CaCO_3 [5].

Concentrația NH_4^+ , mg/L	Timpul de contact, zile						
	2	3	5	10	20	30	50
	Concentrația ionilor de calciu, mg/L						
10	11	12	16	20	36	44	52
100	14	15	18	26	62	110	140
1000	166	173	180	340	480	904	1280
Apa distilată	6	6	6	6	6	6	6

Pentru a verifica implicarea ionului de amoniu ca inițiator al solubilizării carbonaților, în experiment au fost incluse diferite săruri de amoniu: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4F , NH_4I , NH_4Br , NH_4CNS , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$, NH_4NO_3 . Pentru comparație s-au folosit sărurile KNO_3 și NaNO_3 [5]. O cantitate de 5g CaCO_3 a fost contactată prin agitare cu 500 ml soluții de diferite săruri de amoniu cu concentrația de 1000 mg/L în condiții naturale de lumină și întuneric. Conținutul ionilor Ca^{2+} crește timp de 30 de zile de la 6 mg/L (proba martor) la 904 mg/L în soluția de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 839 mg/L - NH_4NO_3 ; 433 mg/L - NH_4Br ; 418 mg/L - NH_4Cl ; 372 g/L - NH_4I . În soluția de NH_4F se solubilizează doar până la 36 mg/L Ca^{2+} , echivalentul produsului solubilității a CaF_2 , iar în cea de $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ sedimentează Ca^{2+} din soluție (PS $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2 \cdot 10^{-29}$) [6], iar sărurile NaNO_3 și KNO_3 nu provoacă solubilizarea CaCO_3 . (Figura 3.1).

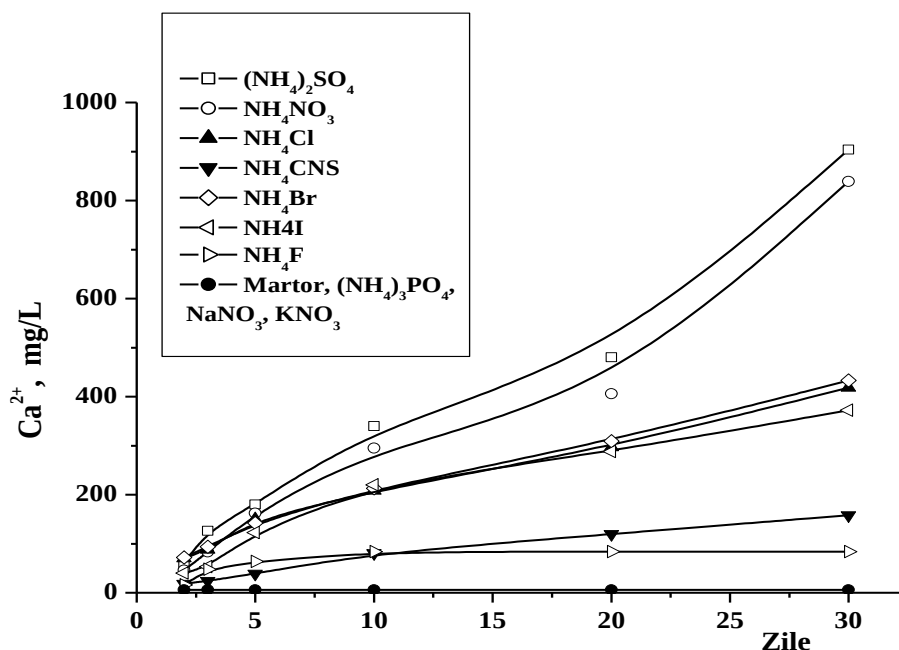


Fig. 3.1. Concentrația ionilor de calciu din soluțiile diferitor săruri de amoniu în funcție de timpul de contactare cu CaCO_3 .

$\text{pH} \approx 7$, $t = 20\text{-}22^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg/L}$

Cinetica procesului este condiționată de constanta de stabilitate și căldura de formare a compuşilor de calciu din reacție la temperatura constantă. Viteza reacției de solubilizare a carbonatului de calciu cu compuși anorganici de amoniu crește primele 10 zile în următoarea consecutivitate a anionului: $\text{CNS}^- < \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ (Figura 3.2). Coeficientul corelației dintre viteza de solubilizare a carbonatului de calciu și anionul sării de amoniu indică o corelație mare $R^2 = 0,9262$.

Cel mai lent parcurge reacția la acțiunea rodanurii de amoniu și cel mai repede la acțiunea sulfatului de amoniu. În cazul soluției de NH_4F , procesul se stabilizează ulterior (rămâne constant), deoarece în soluție se formează fluorura de calciu, puțin solubilă în apă ($\text{PS} = 4 \cdot 10^{-11}$) [6], iar în celelalte soluții conținutul ionilor de calciu continuă să crească, R^2 fiind de 0,9262, ce denotă un proces intens de solubilizare a calciului (Figura 3.2).

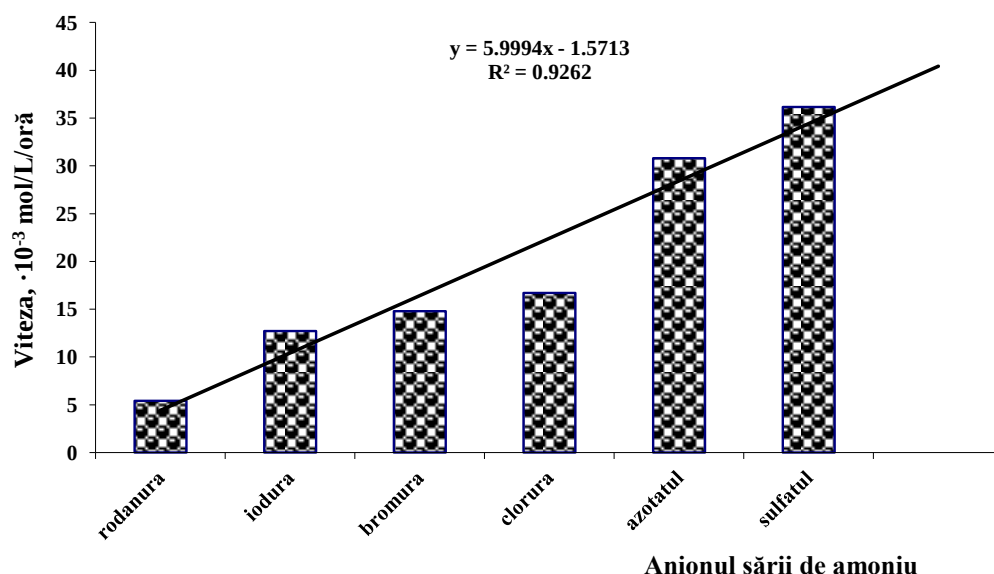


Fig. 3.2. Consecutivitatea creșterii vitezei reacției de solubilizare a carbonatului de calciu cu compuși anorganici de amoniu.

pH $\approx$ 7, t = 20-22°C, $[\text{NH}_4^+] = 1000$ mg/L

În aceleași condiții, fosfatul și fosfatul dublu de sodiu și de amoniu, utilizați în experimente, nu provoacă solubilizarea carbonatului de calciu. Conținutul ionilor de calciu în soluții rămâne același ca și în proba martor (Figura 3.1). Fenomenul se explică prin faptul existenței reacției concurente de formare a fosfatului de calciu, foarte puțin solubil în apă ($\text{PS} = 2 \cdot 10^{-29}$) [6], paralel cu reacțiile ce provoacă solubilizarea carbonatului de calciu în prezența ionilor de amoniu.

Raza anionului de halogen și căldura de formare a halogenurilor de calciu (iodură $\rightarrow$ clorură) din experiment este o funcție direct proporțională vitezei reacției cercetate, care pentru diferite săruri de amoniu crește cu coeficient mare de corelație ($R^2 = 0,9998$ la corelația cu raza anionului (Figura 3.3, a) și $R^2 = 0,991$ - cu căldura de formare a halogenurilor de calciu (Figura 3.3, b).

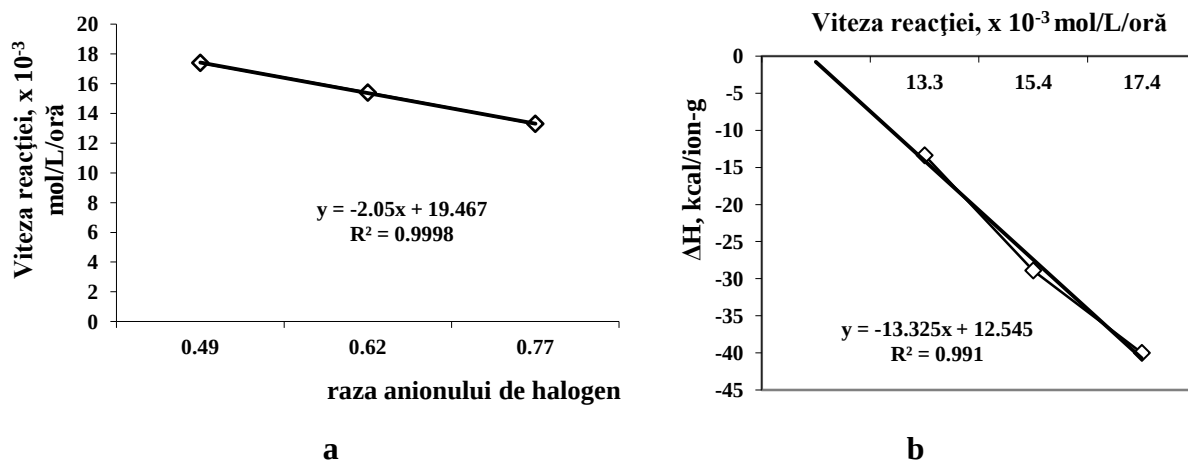
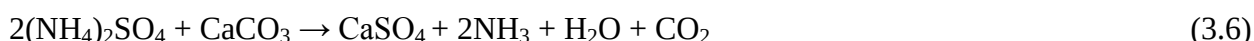
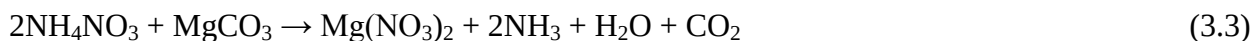
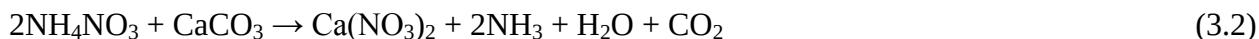


Fig. 3.3. Viteza reacției de solubilizare a carbonatului de calciu în funcție de a) raza anionului; b) căldura de formare a halogenurilor de calciu.

În literatura de specialitate [7] este specificată acțiunea distructivă a compușilor amoniului. Ionul de NH_4^+ în soluție se unește cu molecula de apă, generând un mediu ușor acid așa cum este prezentat în ecuația de mai jos:

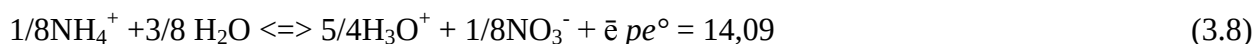
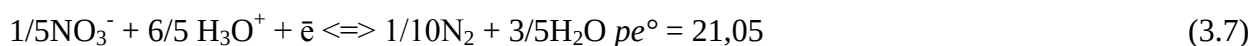


Acest fenomen poate iniția procesul de degradare a carbonatului de calciu de la suprafața materialelor naturale și industriale. După unii autori [8], în mediul apos au loc și reacțiile:



Procesele decurg în intervalul de temperaturi 105 - 160°C, cu dizolvarea completă a CaCO_3 , iar în studiul realizat are loc solubilizarea numai parțială a CaCO_3 ($\approx 2 - 30\%$), în dependență de concentrația ionului de amoniu.

Pot avea loc reacții de oxido – reducere ce creează condiții favorabile pentru inițierea procesului de degradare a CaCO_3 [9]:



De asemenea, se poate presupune formarea de asociații a CaCO_3 cu diverse substanțe anorganice de tipul $(\text{Ca}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_2$ [10], $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11]. Există și o ipoteză a unor autori [12], care presupune formarea nanoparticulelor de CaCO_3 aproape insolubile, însă odată dispersate în apă conduc la apariția pe suprafață fie grupării pozitive Ca-OH_2^+ fie negative Ca-O^- în dependență de pH-ul mediului. Însă, în acest caz este necesară prezența unor substanțe organice complexe cu capacitate de emulsionare (săruri cuaternare de amoniu) și un pH mai mare de 9,93.

Viteza reacției dintre carbonatul de calciu și compușii organici ai amoniului și sodiului. Pentru a confirma că ionul de amoniu este factorul ce provoacă solubilizarea CaCO_3 s-au experimentat și sărurile de amoniu ale acizilor organici (maleat de sodiu și amoniu, tartrat de sodiu și amoniu, precum acetatul și citratul de amoniu). Ele solubilizează deosebit de repede și intens carbonatul de calciu (Figurile 3.4 și 3.5). Faptul se explică prin formarea compușilor complecși ai calciului solubili în apă și stabili cu liganzii organici. La acțiunea maleatului de amoniu se solubilizează de două ori mai mult calciu decât în cazul acțiunii maleatului de sodiu. În cazul sărurilor tartratului de amoniu și sodiu nu are loc solubilizarea calciului, motivul fiind solubilitatea mică a tartratului de calciu. Similar are loc solubilizarea calciului și în cazul acțiunii acetatului și citratului de amoniu asupra carbonatului de calciu. Viteza de solubilizare a citratului este aproximativ de trei ori mai mare ca a acetatului de amoniu. În cazul acetatului de amoniu viteza reacției constituie $12,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră, iar în cazul citratului de amoniu este de 39,7 mol/L/oră (Figura 3.5).

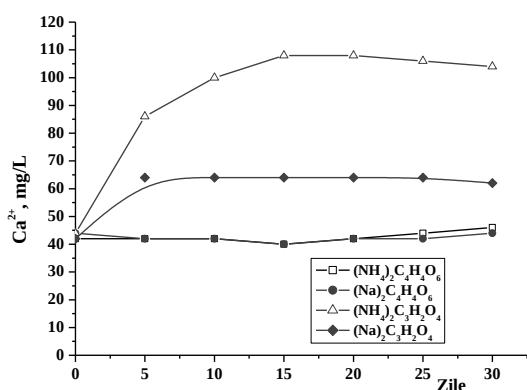


Fig. 3.4. Concentrația ionilor de calciu în soluțiile apoase ale tartratului și maleatului de sodiu și amoniu.

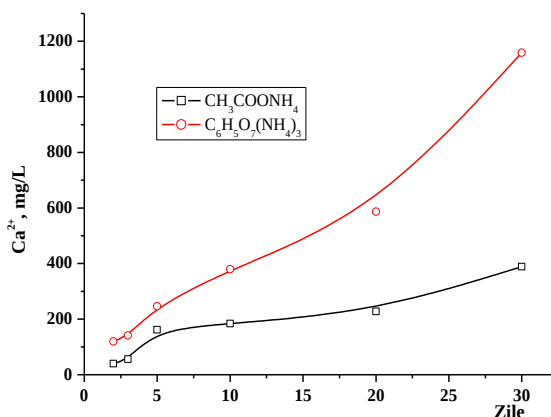


Fig. 3.5. Solubilizarea carbonatului de calciu la acțiunea acetatului și citratului de amoniu.

$$\text{pH} \approx 7, t = 20-22^\circ\text{C}, [\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg/L}$$

3.2. Influența compușilor amoniului asupra calcarului, oaselor de pești, cochiliilor de melc și moluște din clasa Gastropoda, încrengătura Mollusca

Ca rezultat al constatării procesului de solubilizare a carbonatului de calciu, care este parte componentă a multor minerale naturale în soluții ce conțin ioni de amoniu, au fost implicate în cercetare materialele de construcție, ca rumegușul de piatră din s. Micăuți, r-nul Strășeni, creta din Vărăncău, r-nul Soroca, calcarul de Cosăuți, cochiliile animalelor nevertebrate din încrengătura Mollusca, clasa Bivalvia: scoica-de-râu (*Unio pictorum*), scoica-de-lac (*Anodonta cygnaea*), scoica-de-mare (*Mya arenaria*), precum și din clasa Gastropoda: melcul de livadă (*Helix pomatia*) și oasele de pești.

În baza rezultatelor obținute s-a stabilit că din materialele calcaroase naturale și biologice calciul se solubilizează la acțiunea compușilor azotului amoniacal. La acțiunea soluției de 1000 mg/l NH_4^+ , din calcarul de Cosăuți se solubilizează $4,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră ioni de calciu, din rumegușul de piatră – $18,8 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră, din cretă – $50,1 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră, iar din diferite scoici $\approx 1,91 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră ioni de calciu. (Figurile 3.6 - 3.8).

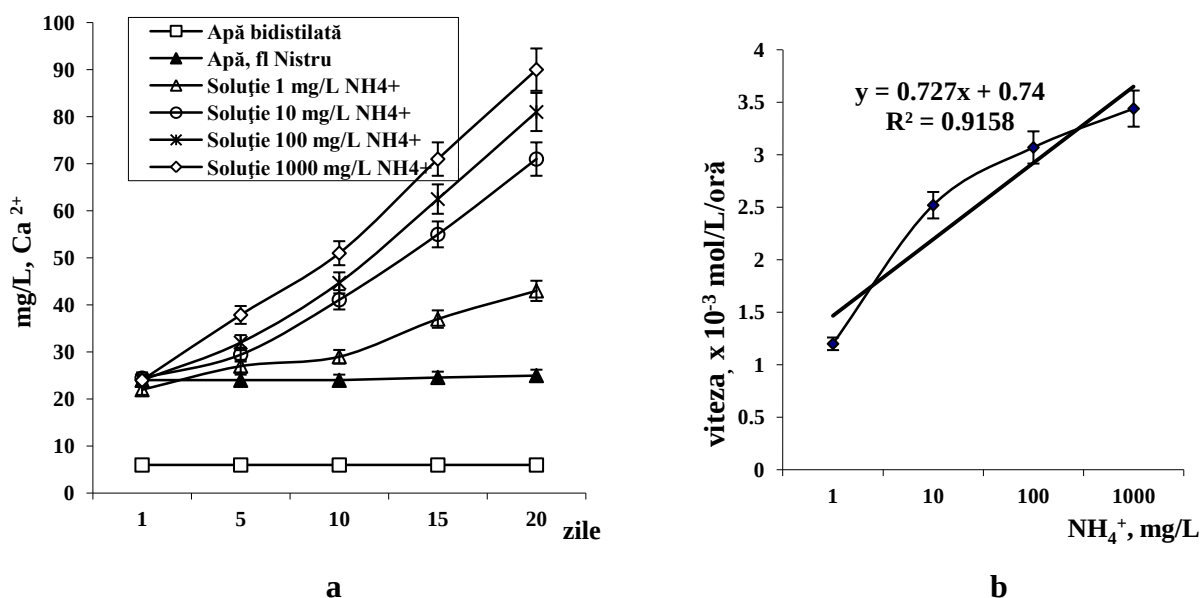


Fig. 3.6. Conținutului ionilor de calciu în soluția ce conține ioni de amoniu ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) contactată cu calcarul de Cosăuți (a) și corelația acestor parametri (b).

pH ≈ 7 , t = 20-22°C, $[\text{NH}_4^+] = 1, 10, 100, 1000$ mg/L

Funcția liniară și valorile numerice ale coeficientului de corelație de rang R denotă o corelație înaltă ($R^2 = 0,9158$) dintre viteza solubilizării carbonatului de calciu și concentrația ionilor de amoniu din soluție (Figura 3.6, b). În baza rezultatelor analizei corelaționale pot fi

făcute concluzii privitor la solubilizarea intensă a carbonaților din natură cu compuși ai amoniului.

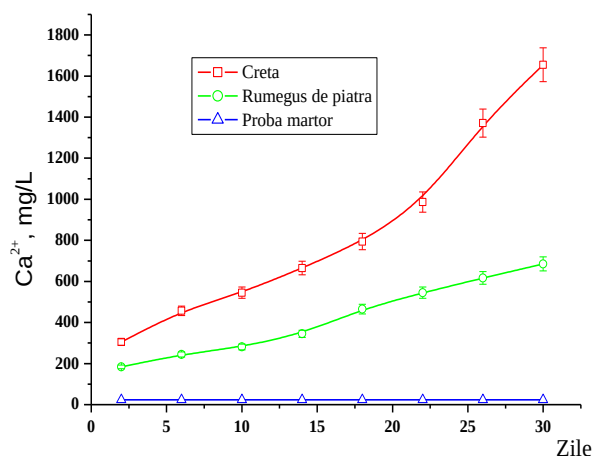


Fig. 3.7. Solubilizarea calciului din cretă și rumeguș de piatră la acțiunea soluției ce conține ioni de amoniu $((NH_4)_2SO_4)$.

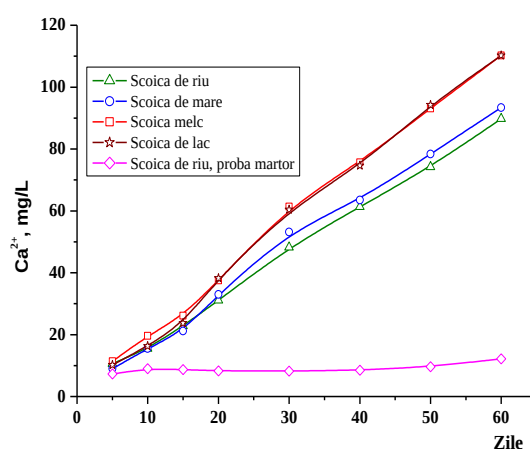


Fig. 3.8. Evoluția solubilizării compușilor calciului din cochilia de moluște (diferite tipuri de scoici) în soluția ce conține ioni de amoniu $((NH_4)_2SO_4)$.

$$pH \approx 7, t = 20-22^\circ C, [NH_4^+] = 1000 \text{ mg/L}$$

Deci, în baza rezultatelor analizei corelaționale se poate concluziona, că are loc intens solubilizarea cochiliilor cu compuși ai amoniului.

3.3. Influența compușilor amoniului asupra materialelor de construcție. Impactul compușilor amoniului asupra calității și rezistenței betonului

Pentru aprecierea impactului compușilor amoniului asupra betonului - material de construcție ce conține carbonat de calciu, 100 g beton a fost plasat în 500 ml soluție de 100, 500 și 1000 mg/L NH_4^+ . Studiul a demonstrat că are loc procesul de solubilizare a calciului din carbonatul de calciu de la suprafața mostrei de beton. Viteza de solubilizare a calciului din mostra de beton constituie aproximativ $10,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră. (Figura 3.9, a), iar din carbonatul de calciu aproximativ $9,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră (Figura 3.9, b). Funcția liniară și valorile numerice ale coeficientului corelării de rang R denotă o corelație înaltă: $R^2 > 0,8748$ pentru calciul solubilizat din betonul (Figura 3.10), iar pentru carbonatul de calciu valorile numerice ale coeficientului corelării sunt: $R^2 > 0,852$ (Figura 3.10).

Deci, se poate concluziona că calciul solubilizat din beton este de origine carbonatică. Pentru a confirma că solubilizarea calciului din beton (100 g) (Figura 3.11, a) și $CaCO_3$ (5 g) plasate în 500 ml soluție (Figura 3.11, b), este produsă de ionul de NH_4^+ , s-a efectuat modelarea cu diferite concentrații de Na_2SO_4 (2, 100, 500, 1000 mg/l). Ca rezultat, studiul denotă că

solubilizarea nu se produce și ionii de calciu inițiali din soluție se sedimentează mai intens în probele cu beton, unde mediul este bazic.

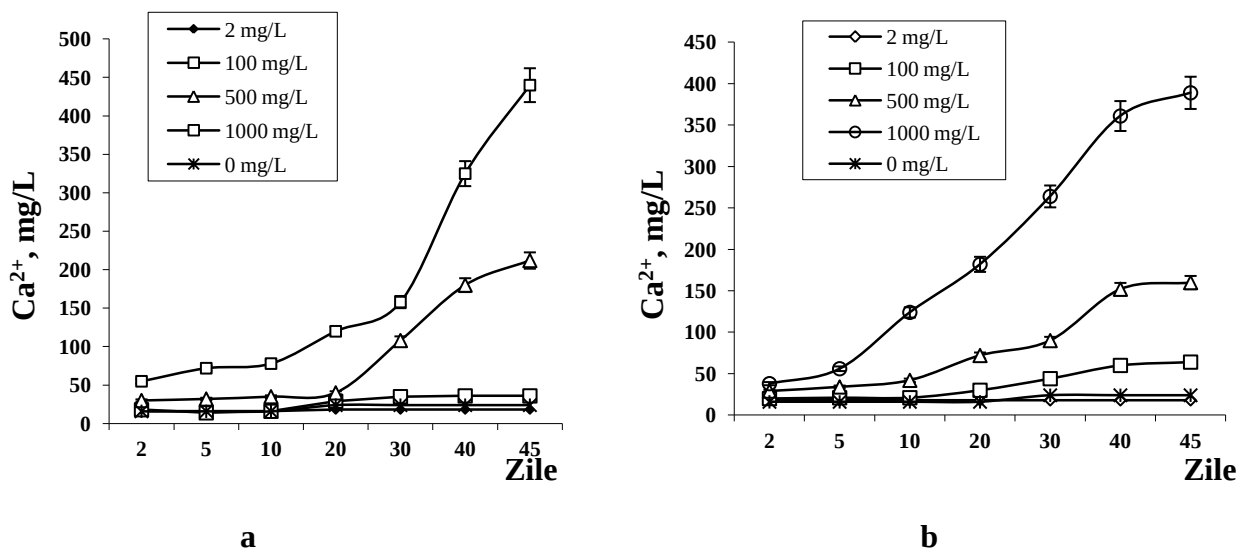


Fig. 3.9. Solubilizarea betonului (a) și carbonatului de calciu (b) la acțiunea diferitor concentrații ale ionilor de amoniu.

pH $\approx$ 7, t = 24°C, $[\text{NH}_4^+] = 2, 100, 500, 1000 \text{ mg/L}$

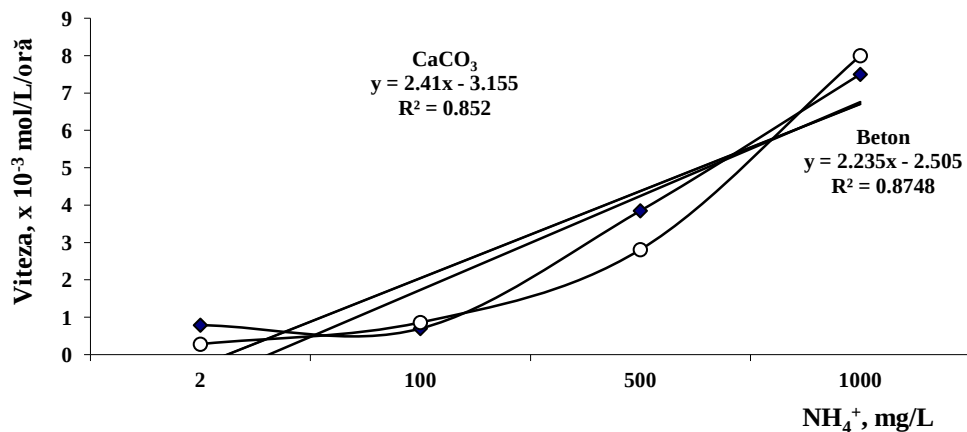


Fig. 3.10. Dependența vitezei reacției de solubilizare a calciului din beton și CaCO₃ de concentrația ionilor de amoniu ((NH₄)₂SO₄) din soluția apoasă.

pH $\approx$ 7, t = 24°C, $[\text{NH}_4^+] = 2, 100, 500, 1000 \text{ mg/L}$

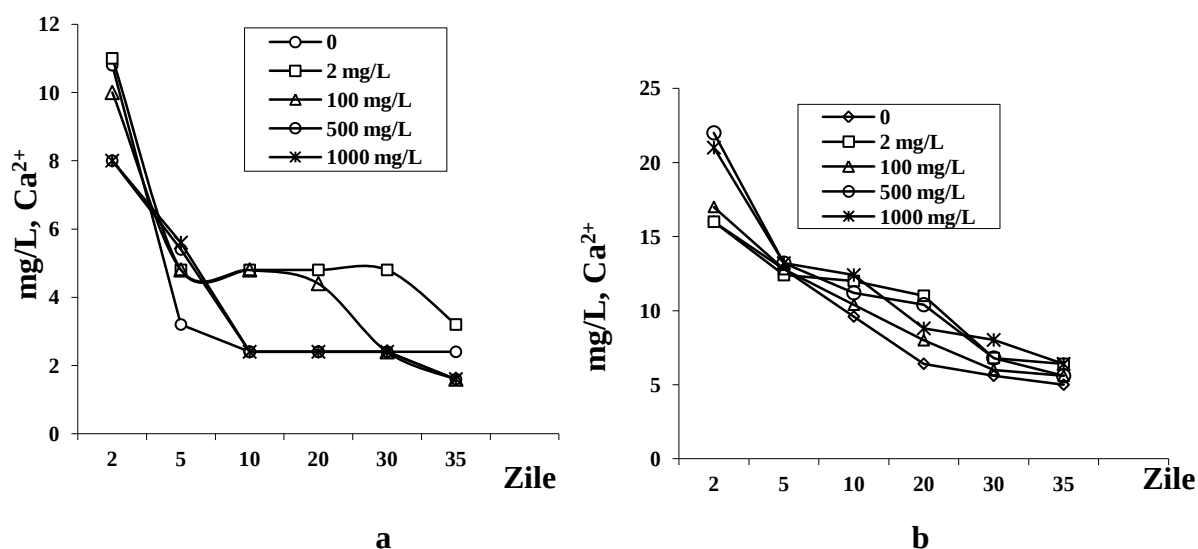


Fig. 3.11. Acțiunea diferitor concentrații de Na₂SO₄ asupra betonului (a) și carbonatului de calciu (b).

pH ≈ 7, t = 24°C, [Na₂SO₄] = 2, 100, 500, 1000 mg/L

Astfel, la acțiunea ionilor de amoniu are loc solubilizarea carbonatului de calciu de la suprafața betonului, ca rezultat se formează pori și capilare, prin care difuzează ionii de NH₄⁺ și alți agenți corozivi, distrugând treptat betonul și slăbind durabilitatea lui.

3.4. Solubilizarea carbonaților metalelor grele cu compuși ai amoniului din soluții apoase

În ultimul timp se constată un interes sporit privind cercetarea acumulării și repartizării metalelor grele în diferite componente ale ecosistemului acvatic [13,14].

Metalele grele în ape pot fi sub formă dizolvată (ioni, compuși complecși cu diferiți liganzi) și compuși insolubili (de ex. carbonații), care se acumulează în sedimentele acvatice. Aceste sedimente prezintă interes vizând evaluarea solubilității carbonaților metalelor grele în prezența compușilor azotului amoniacal, reieșind inclusiv din faptul că ionii metalelor formează compuși complecși solubili într-un diapazon larg al pH-ului [15]. Din aceste considerente am inclus în cercetare și unii carbonați ai metalelor grele. S-a constatat că timp de 20 de zile, conținutul ionilor de zinc crește în funcție de concentrația NH₄⁺ de la 0,19 mg/L până la 6,06 mg/L (de cca 32 ori), cel al ionilor de cadmiu se schimbă de la 0,019 mg/L până la 1,61 mg/L (de cca 85 ori), iar al ionilor de plumb de la 0,067 până la 0,68 mg/L (de cca 10 ori) (Figura 3.12).

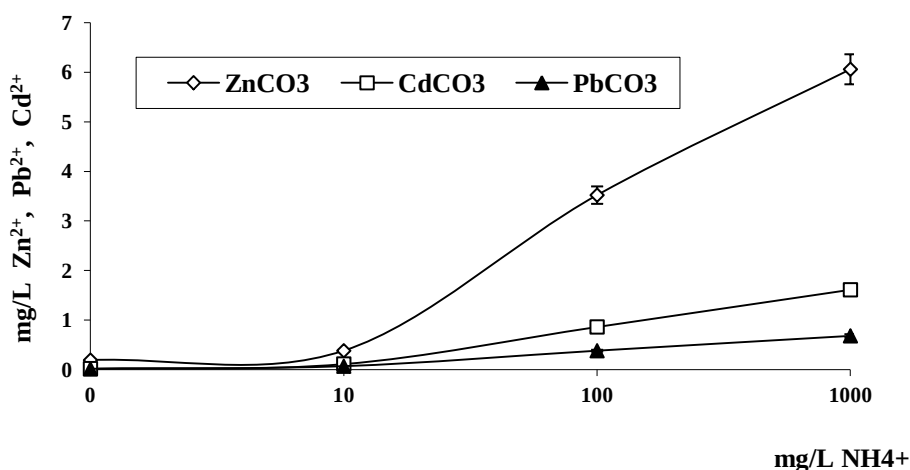


Fig. 3.12. Concentrația ionilor de Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} în soluția experimentului de solubilizare a carbonaților metalelor grele la acțiunea ionilor de amoniu (20 zile).

pH $\approx$ 7, t = 24°C, $[NH_4^+] = 10, 100, 1000$ mg/L

Solubilizarea carbonaților metalelor grele se explică prin interacțiunea lor cu ionii de amoniu fie formând ioni Me^{n+} fie ioni complecși:



Funcția liniară și valorile numerice ale coeficientului corelării de rang R^2 denotă o corelație înaltă ($R^2 = 0,9146-0,9336$) pentru toți ionii metalelor grele din soluții (Tabelul 3.2), cu o deosebire nesemnificativă de cea pentru $CaCO_3$ ($R^2 = 0,9946$).

Tabelul 3.2. Funcția liniară și valoarea credibilității aproximării cantității ionilor de Ca^{2+} ; Zn^{2+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} din soluție.

Ionii	Concentrația ionilor NH_4^+ în soluție, mg/L	Funcția aproximării liniare	Valoarea credibilității aproximării, R^2
Ca^{2+}	0;10;100;1000	$y = 51,89x - 25,6$	$R^2 = 0,9946$
Zn^{2+}	0;10;100;1000	$y = 2,075x - 0,65$	$R^2 = 0,9146$
Cd^{2+}	0;10;100;1000	$y = 0,5521x - 0,73$	$R^2 = 0,9218$
Pb^{2+}	0;10;100;1000	$y = 0,2311x - 0,2925$	$R^2 = 0,9336$

Deci, în baza rezultatelor analizei corelaționale se poate concluziona, că are loc intens solubilizarea carbonaților metalelor din natură cu compuși ai amoniului.

4. ACUMULAREA AZOTAȚILOR ÎN APELE SUBTERANE ȘI PROCEDEE DE DIMINUARE A ACȚIUNII COMPUȘILOR AMONIULUI ASUPRA MATERIALELOR CALCAROASE DIN MEDIULUI AMBIANT

În acest compartiment sunt relatate rezultatele testărilor experimentale cu scopul eficientizării procesului de fertilizare cu îngrășăminte minerale de azot amoniacal, ce poate fi utilizat în scopul diminuării deteriorării chimice a solului și a apelor freatice, precum și optimizarea procesului de rezistență a betonului față de ionii de amoniu din apă. Rezultatele studiilor solului au fost publicate ca brevet de invenție, iar cele privind testarea betonului au fost prezentate Institutului de Cercetări Științifice în Construcții „INCERCOM” Î. S.

4.1. Poluarea apelor subterane cu azotați, rezultați din nitrificarea ionilor de amoniu.

Metamorfizarea apelor subterane și de suprafață

Activitatea geochimică a omului condiționează schimbările componenței chimice și particularitățile fizico-chimice ale apelor naturale. În calitate de indice universal al caracterizării tendinței generale a schimbărilor menționate s-a luat tehnofilia elementului chimic (T). Conform evaluărilor F. I. Tiutiunova [4], cea mai înaltă creștere a tehnofiliei o are carbonul, azotul (supertehnofile) și calciul (înaltehnofil). Fenomenul dat se răsfrânge și asupra componenței apelor naturale în care spre sfârșitul sec. XIX s-au depistat poluări intense cu compuși organici și ai azotului. Ca consecință, apare tendința globală de formare a apelor subterane poluate de tip nou. Pentru teritoriile caracteristice poluării cu compuși ai azotului, caracteristică este metamorfoza $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^-$, unde $K_{m,t}$ va constitui raportul conținutului NO_3^- și HCO_3^- .

O problemă ce ține de calitatea apei este poluarea cu azotați rezultați din activitatea umană. Conform Directivei 75/440/EEC valoarea maximă admisă a concentrației azotaților în apă este de 50 mg/dm^3 . Raportul Comisiei Europene din 2010 denotă, că nivelul de poluare cu azotați a apelor din unele teritorii ale UE depășește limita admisibilă. O astfel de situație se atestă și în Republica Moldova. Ponderea probelor de apă din fântâni neconforme la parametrii sanitaro-chimici, în marea majoritate la azotați, a constituit 84,2% în 2010, 80,7% în 2009 și 86% în 2005 [16].

Unul dintre posibili factorii ce provoacă modificarea tipului apei este reacția carbonaților din natură cu compușii amoniului utilizați în agricultură sau generați din deșeurile de grajd și menajere, în rezultatul căreia apa se îmbogățește cu ioni de calciu, magneziu, hidrocarbonați ș. a. Conform principiilor termodinamicii, dizolvarea decurge în direcția formării soluțiilor saturate, astfel afirmându-se în cazul dat prin creșterea concentrației ionilor de calciu (durității) în apă.

Azotații se acumulează în apele subterane în mod natural din sol și apele de suprafață, dar în cantități reduse. Cantitățile mari de azotați de cele mai multe ori sunt condiționate de

fertilizanții utilizați în agricultura intensivă (organici și anorganici) pentru a crește volumul producției, precum și de stocarea și utilizarea neregulamentară a gunoierului de grajd.

S-a demonstrat că poluarea apelor naturale cu azotați proveniți din fertilizanți minerali și din sol, modifică tipul apei. Compararea conținutului ionilor de calciu (duritatea) din apele naturale ale republicii cu cel al amoniacului și al compușilor lui, confirmă rezultatele modelărilor de laborator. Compușii amoniacului în mediul înconjurător sunt instabili atât în condiții aerobe, cât și anaerobe și sub acțiunea bacteriilor nitrificatoare se transformă în ultima instanță în azotați. De aceea a fost rațional de comparat conținutul ionilor de calciu (duritatea) cu cel al azotaților din apele freatice, în care ambii componenți se acumulează datorită migrării. Prin intermediul modelărilor Leibhardt W.C. [17] demonstrează migrarea ionilor de amoniu și a azotaților în sol și apă până la adâncimi considerabile (3-6 m), utilizând digestii animaliere ce conțin compuși ai azotului.

Cercetările efectuate evidențiază corelarea dintre conținutul azotaților și cel al macrocomponentelor din apele naturale de suprafață și freatice în scopul delimitării concentrației NO_3^- , care condiționează apariția tipului azotat al apelor naturale.

În cazul utilizării a 500 kg/ha N și a gunoierului de grajd și menajer are loc poluarea apei freatice cu azotați ce se manifestă prin modificarea tipului apei, devenind tip azotat - hidrocarbonat și/sau hidrocarbonat - azotat, în care NO_3^- constituie 30-60% mg.echv. [4]. Cercetările efectuate pentru un număr de 1485 de fântâni din Republica Moldova (regiunile de nord, centru și sud) arată că apa a cca 13% din surse este metamorfozată total în tipul $\text{HCO}_3^-/\text{NO}_3^- - \text{SO}_4(\text{Cl})$. Concomitent cu creșterea conținutului de azotați până la 3-10 CMA tipul apei devine $\text{HCO}_3^- - \text{NO}_3^-$ (62%), iar la 11 CMA și mai mult se produce metamorfoza tipului apei în $\text{NO}_3^- - \text{HCO}_3^- - \text{SO}_4(\text{Cl})$ (85% din cazurile cu 11 CMA și mai mult). Concomitent cu acumularea azotaților în apă crește conținutul ionilor de Ca^{2+} și pH-ul apei (6,5-7,2) [18].

Controlul statistic al ipotezelor de concordanță dintre media pe raioane a valorii indicatorilor de calitate a apei izvoarelor din bazinul r. Prut și conținutul azotaților, aranjate în ordinea creșterii până la 1 CMA NO_3^- (50 mg/L) denotă practic lipsă de corelație pentru pH, mineralizare, ionii SO_4^{2-} , Cl^- și un coeficient mediu pentru duritate ($R^2 = 0,281$), inclusiv unul mic pentru ionii de Ca^{2+} ($R^2 = 0,138$) și Mg^{2+} ($R^2 = 0,1144$). Între conținutul ionilor Na^+ și NO_3^- este o corelație slab-negativă sau chiar lipsă ($R^2 = 0,00772$) (Tabelul 4.1), ce confirmă acumularea ionilor de Ca^{2+} în apele naturale chiar la un conținut mic de NO_3^- .

Tabelul 4.1. Ecuația și valoarea veridicității aproximării (R^2) conținutului componentilor din apa izvoarelor bazinului r. Prut, în corelare cu cel al azotaților (până la 1 CMA)

Parametrii	Ecuația funcției aproximării liniare	Valoarea credibilității aproximării (R^2)
pH	$y = 0,0006x + 7,5659$	$R^2 = 0,0002$
Duritatea, mg.echv/L	$y = 0,1196x + 6,6712$	$R^2 = 0,281$
Ca^{2+} , mg/L	$y = 1,8332x + 55,644$	$R^2 = 0,138$
Mg^{2+} , mg/L	$y = 0,5405x + 52,908$	$R^2 = 0,114$
Na^+ , mg/L	$y = -0,7544x + 172,89$	$R^2 = 0,0077$
SO_4^{2-} , mg/L	$y = 3,387x + 189,03$	$R^2 = 0,036$
Mineralizarea, mg/L	$y = 6,0301x + 881,67$	$R^2 = 0,048$

În cazul când concentrația azotaților în apa izvoarelor și cișmelelor depășește 1 CMA (50-440 mg/L), practic nu este influențat conținutul ionilor de sodiu, clor, hidrocarbonați și pH-ul. S-a evidențiat o corelație medie între conținutul ionilor NO_3^- și cel al SO_4^{2-} ($R^2 = 0,1395$) și mineralizare ($R^2 = 0,3381$). Semnificativ este coeficientul de corelație pentru duritate ($R^2 = 0,6418$), pentru ionii de Ca^{2+} ($R^2 = 0,4844$) și Mg^{2+} ($R^2 = 0,6744$) (Tabelul 4.2), ce demonstrează elocvent influența compușilor azotului în creșterea durității apei, a ionilor de SO_4^{2-} și ca sumei lor – a mineralizării.

Tabelul 4.2. Ecuația și valoarea veridicității aproximării (R^2) conținutului componentilor din apa izvoarelor, bazinului r. Prut, în corelare cu cel al azotaților (>1 CMA)

Parametrii	Ecuația funcției aproximării liniare	Valoarea credibilității aproximării (R^2)
pH	$Y = -0,0149x + 8,2896$	$R^2 = 0,0007$
Duritatea, mg.echv/L	$y = 0,5664x + 9,0023$	$R^2 = 0,6418$
Ca^{2+} , mg/L	$y = 3,0324x + 68,865$	$R^2 = 0,4844$
Mg^{2+} , mg/L	$y = 3,0299x + 56,807$	$R^2 = 0,6744$
SO_4^{2-} , mg/L	$y = 18,143x + 215,18$	$R^2 = 0,1395$
Mineralizarea, mg/L	$y = 80,166x + 939,46$	$R^2 = 0,3381$

Astfel, concomitent cu creșterea conținutului azotaților în apă crește cota izvoarelor cu apă metamorfozată total, deși, după raportul NO_3^-/HCO_3^- , sunt doar 2,7% din izvoare cu concentrația în apă mai mare de 400 mg/L NO_3^- . Este semnificativă însă cota metamorfozei parțiale a apei (94,6%) (Tabelul 4.3).

Tabelul 4.3. Cota izvoarelor din bazinul r. Prut cu apă metamorfozată parțial și total

Conținutul azotaților	Izvoare cu apă metamorfozată total, %			Izvoare cu apă metamorfozată parțial, %		
	SO ₄ /HCO ₃	Cl/HCO ₃	NO ₃ /HCO ₃	SO ₄ /HCO ₃	Cl/HCO ₃	NO ₃ /HCO ₃
până la un CMA	32,5	5	-	62,5	87,5	22,5
depășește un CMA	46	8	2,7	54	92	94,6

Din bazinul fl. Nistru au fost studiate cca. 370 izvoare și cișmele. După conținutul anionilor prevalează apa de tipul hidrocarbonat - sulfat/clorură, dar din cauza poluării cu azotați apare tipul azotat de apă: s. Mateuți, Sârcova, Țareuca, Meșeni, Otac, Bușăuca. În câteva sate din raionul Telenești (s. Brânzanii Noi, Ordășei, Chțcanii Vechi, Scorțeni) și din raionul Șoldănești (s. Pohoarna) apa este de tipul SO₄ – HCO₃.

După conținutul cationilor prevalează apa de tipul Ca–Mg/Na; tipul Mg–Ca–Na și Na–Ca/Mg care se întâlnește în 3 sate din raionului Orhei, 7 sate din Telenești, în 10 și 11 sate din Șoldănești și respectiv Rezina. Apa izvoarelor și cișmelelor din bazinul fl. Nistru cu conținutul de azotați echivalent 1 –10 CMA este total metamorfozată după raportul SO₄/HCO₃ în 51% de cazuri, 8% – după Cl/HCO₃ și **2,7% - după NO₃/HCO₃**. Concomitent cu creșterea conținutului azotaților în apă, crește cota izvoarelor cu apă metamorfozată total, fiind semnificativă cota metamorfozei parțiale a apei (94,6%).

4.2. Procedeu de diminuare a alterării chimice a solului la fertilizarea lui cu îngrășăminte de azot amoniacal

Reieșind din datele experimentale expuse în Capitolul 3, s-au efectuat cercetări cu scopul de diminuare a levigării calciului din sol, la fertilizarea cu îngrășăminte de azot amoniacal în structură căruia intră carbonatul de calciu. Domeniul tehnic al studiului se referă la păstrarea fertilității naturale a solului și minimalizarea acumulării excesive a ionilor de calciu și magneziu în apele naturale la fertilizarea solului cu îngrășăminte de azot.

În condiții de laborator o cantitate de 100 g de sol (cernoziom tipic moderat humifier argilo-lutos) a fost amestecată, prin agitare, cu soluție de sulfat de amoniu de diferite concentrații (10,100,1000 mg/L NH₄⁺) în condiții naturale de iluminare. Pentru a exclude influența mediului acid, provocat de sarea de amoniu în soluția apoasă, aceste soluții au fost aduse la pH≈ul - 7,0-7,6 în decursul experiențelor descrise. Paralel a fost experimentată proba de sol cu apă distilată (control pH-ul ≈ 7,0). Concentrația ionilor de calciu în soluții a fost determinată în zilele 2, 5, 10, 20, 30 de la începutul experienței. Ca rezultat al acestui studiu s-a relevat că conținutul ionilor de

calciu în soluțiile de sulfat de amoniu crește în timp, iar în apa distilată rămâne constant (15,5-16,0 mg/L). S-a stabilit, că după 20 de zile solul contactat cu soluția de 1000 mg/L de ioni de amoniu, a pierdut aproape integral calciul conținut sub formă de carbonați. În soluțiile experimentului se acumulează de la 156 mg/L Ca^{2+} (10 mg/L NH_4^+) până la 341 mg/L Ca^{2+} (100 mg/L NH_4^+) și până la 636 mg/L Ca^{2+} (1000 mg/L NH_4^+) (Figura 4.1).

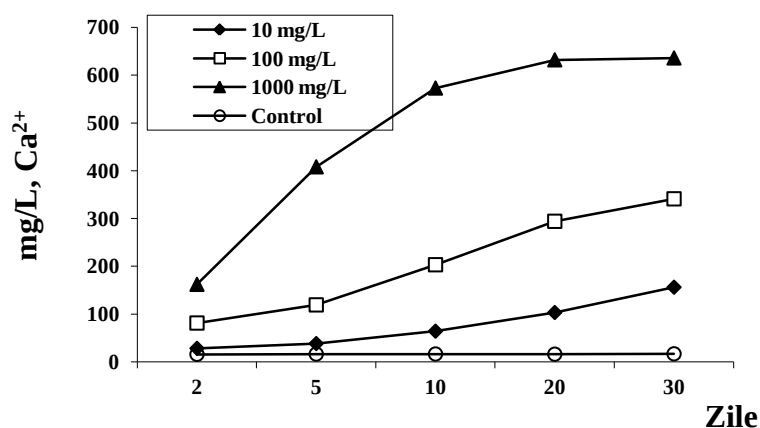


Fig. 4.1. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării influenței diferitor concentrații de ioni NH_4^+ asupra solului.

pH $\approx$ 7, t = 20-22°C, $[\text{NH}_4^+] = 10, 100, 1000 \text{ mg/L}$

Pentru a găsi varianta admisibilă de excludere sau reducere la minim a fenomenului negativ, mai sus menționat, s-a realizat experiență asemănătoare, lărgind lista cu potențiali fertilizatori de azot. O cantitate de 100 g sol (cernoziom tipic moderat humifier argilo-lutos) a fost contactată prin agitare cu 500 ml soluție de diferite îngrășăminte cu azot, de aceeași concentrație (1000 mg/L) în condiții natural de întuneric și lumină.

Ca rezultat al acestui studiu, s-a determinat că concentrația ionilor de calciu, din soluția ce conține ioni de amoniu, crește. În soluțiile azotaților de sodiu și potasiu, a fosfaților de amoniu, ureei, precum și în apa distilată (martor) acest indice rămâne pe parcursul experienței practic neschimbat ($\approx 16 \text{ mg/L Ca}^{2+}$) (Figura 4.2).

În prezentul studiu se propune un procedeu de diminuare a degradării chimice a solurilor la fertilizarea lor cu îngrășăminte de azot amoniacal, care prevede introducerea în sol a îngrășămintelor de azot amoniacal în compoziție omogenă cu îngrășăminte de fosfor în următorul raport ponderal $\text{N:P}_2\text{O}_5$ în intervalul 1: 0,3-5,1. Procedul constă în păstrarea fertilității naturale a solului și simultan minimizarea acumulării excesive a ionilor de calciu și magneziu în apele naturale la fertilizarea solului cu îngrășăminte de azot amoniacal.

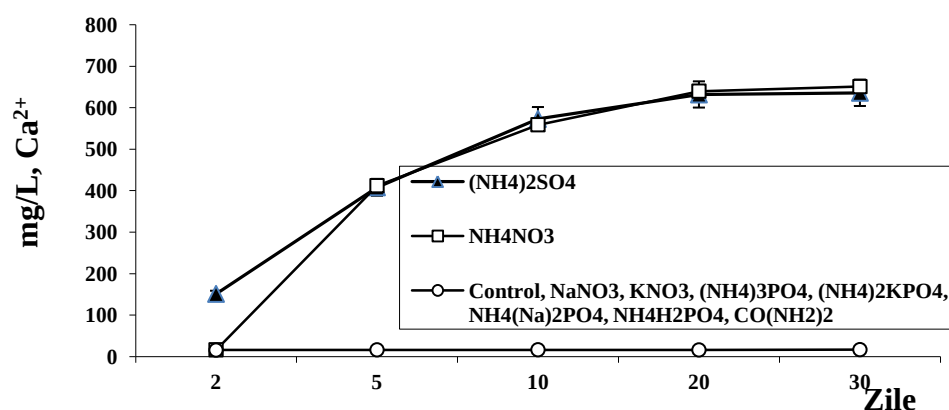
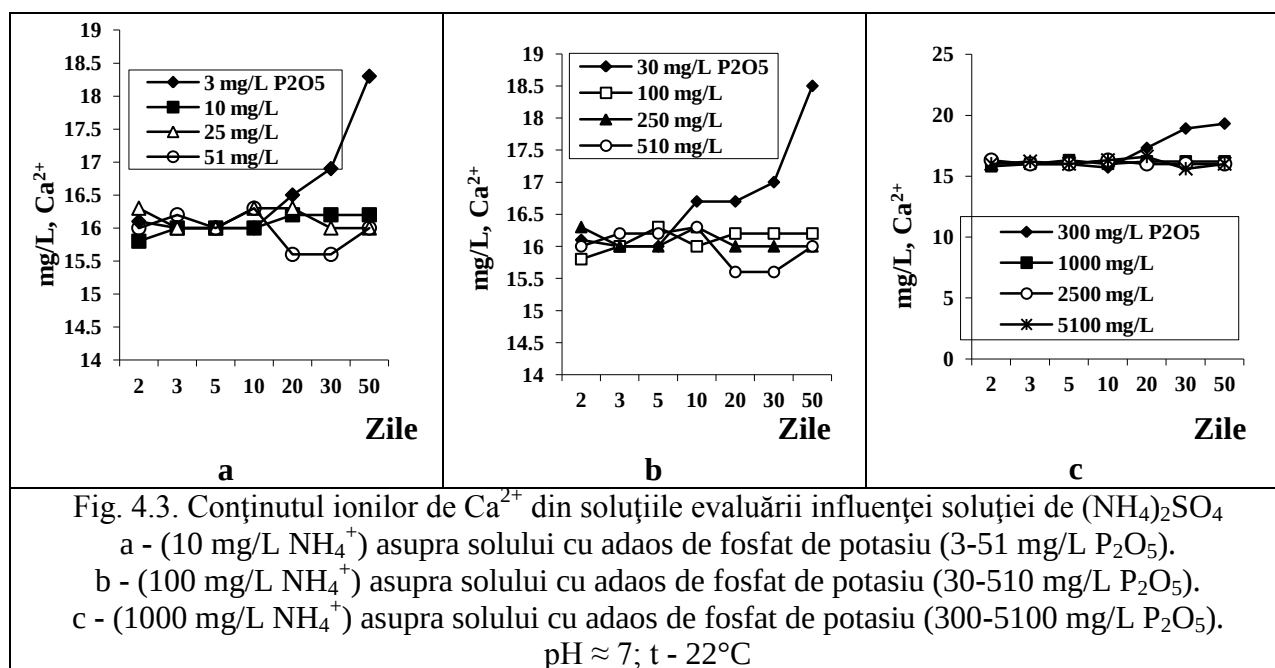


Fig. 4.2. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării influenței potențialilor fertilizatori de azot asupra solului $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{NaNO}_3, \text{KNO}_3, (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{KPO}_4, \text{NH}_4(\text{Na})_2\text{PO}_4, \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4, \text{CO}(\text{NH}_2)_2]$.
 $\text{pH} \approx 7, t = 20\text{-}22^\circ\text{C}, [\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg/L}$

Pentru a diminua procesul de solubilizare a calciului la acțiunea îngrășămintelor de azot amoniacal s-au efectuat experiențe cu aplicarea fosfatului de potasiu în calitate de „aditiv” de legare a calciului mobil din sol (Figurile 4.3 a, b, c).

După cum rezultă din datele obținute, procedeul propus permite de a diminua considerabil degradarea chimică a solului și preveni creșterea durității apelor freatice.



4.3. Optimizarea procesului de rezistență a betonului față de ionii de amoniu din apă

În rezultatul studiilor realizate și expuse în capitolele precedente au fost întreprinse căi de optimizare a procesului de rezistență a betonului față de ionii de amoniu prin utilizarea aditivilor, care pot modifica caracteristicile betonului, contracarând efectele distructive ale agenților exteriori, în condițiile în care calitatea betonului se păstrează sau chiar este îmbunătățită.

În calitate de aditivi s-au utilizat substanțe, care în reacție cu CaCO_3 formează produși cu o solubilitate foarte mică sau, practic, sunt insolubili în apă. Fosfatul și tartratul de sodiu au fost selectați ca aditivi, reieșind din faptul, că în rezultatul reacțiilor ionului de calciu cu cel de fosfat formează $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, ce are un produs al solubilității foarte mic ($2 \cdot 10^{-29}$) [6], iar produsul solubilității tartratului de calciu este de $7,7 \cdot 10^{-7}$ [6].

S-a demonstrat, că cantitatea de 3000 mg Na_3PO_4 la 100 g beton împiedică solubilizarea calciului din beton, iar cantități mai mici de aditivi (ca ex., 100 mg) favorizează solubilizarea continuă a calciului (Figurile 4.4 și 4.5), fiind prezent în soluție 1000 mg/L NH_4^+ .

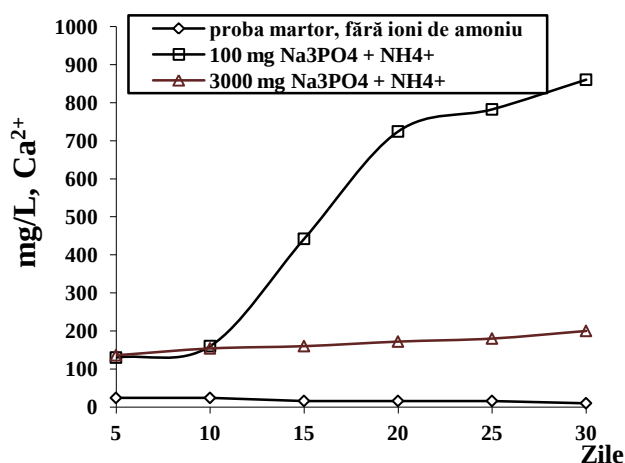


Fig. 4.4. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării dinamicii solubilizării compușilor calciului din betonul cu adaos de fosfat de sodiu la acțiunea sulfatului de amoniu.

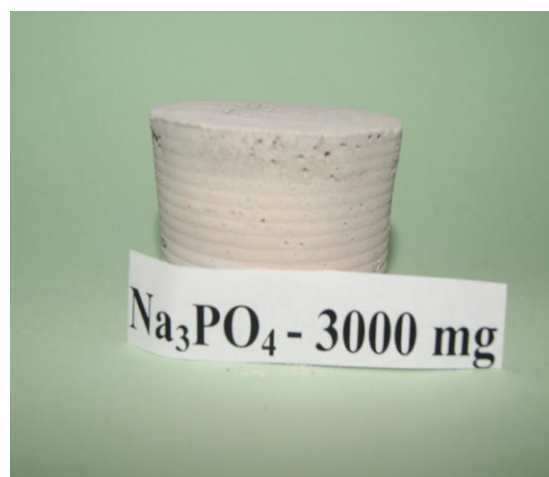


Fig. 4.5. Mostră de beton cu adaos de 3000 mg Na_3PO_4 la 100 g beton.

$$\text{pH} \approx 7, t = 24^\circ\text{C}, [\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg/L}$$

Tartratul de sodiu în cantități de 100 și 200 mg/100 g de beton provoacă solubilizarea continuă a compușilor calciului timp de 30 de zile, crescând în soluție de cca 5 ori conținutul ionilor Ca^{2+} (de la 144 la 820 mg/L) (Figura 4.6). La concentrații mai mari de tartrat de sodiu (400 și 1000 mg/100g beton) are loc măcinarea probelor de beton (Figura 4.7).

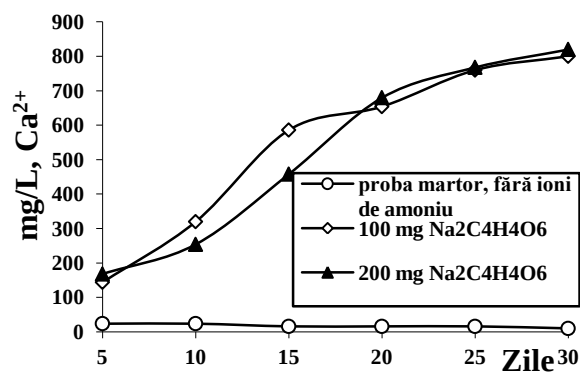


Fig. 4.6. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării dinamicii solubilizării compușilor calciului din betonul cu adaos de tartrat de sodiu la acțiunea sulfatului de amoniu
 $\text{pH} \approx 7$, $t = 20\text{-}22^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg/L}$

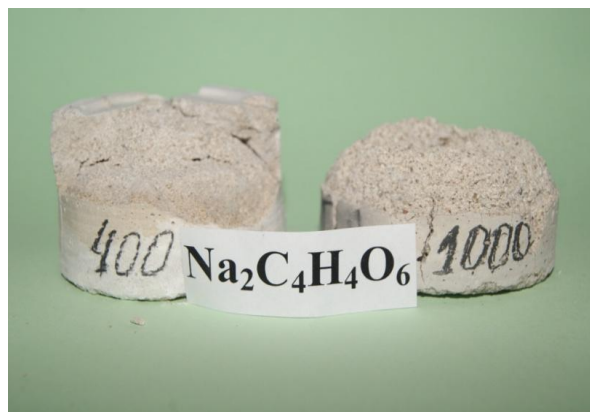


Fig. 4.7. Mostre de beton cu adaos de 400 și 1000 mg $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ la 100 g beton.

La introducerea în beton în seriile din modele a fluorurii de sodiu (1000 mg/100 g beton) procesul de alterare a betonului cu ioni de amoniu prin antrenarea calciului, practic nu decurge, iar aspectul exterior al probelor de beton rămâne neschimbat, fără urme de coroziune chimică (Figurile 4.10 și 4.11). Deci, concentrații de 3000 mg Na_3PO_4 și 1000 mg de NaF în calitate de aditivi la 100 g de beton împiedică solubilizarea calciului din acest material de construcție.

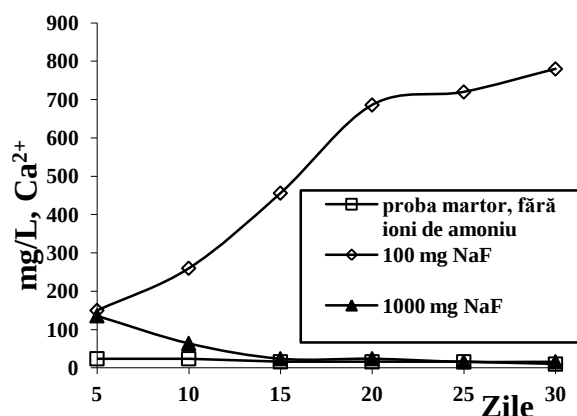


Fig. 4.8. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării dinamicii solubilizării compușilor calciului din betonul cu adaos de fluorură de sodiu la acțiunea sulfatului de amoniu (1000 mg/L NH_4^+).
 $\text{pH} \approx 7$, $t = 24^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg/L}$



Fig. 4.9. Mostre de beton cu adaos de 1000 mg NaF la 100 g beton.

Rezultatele obținute denotă ca în timpul exploatării, betonul este expus acțiunilor factorilor

mediului înconjurător, care pot fi fizici, chimici și biologici și grupați după anumite criterii.

Considerând drept criteriu acțiunea unui mediu chimic agresiv, precum ar fi sărurile de amoniu, s-a stabilit efectul acestora asupra durabilității betonului. Ca urmare a proceselor chimice, care decurg, se atestă solubilizarea compușilor calciului din compoziția betonului, ce are ca rezultat modificarea în sens negativ a proprietăților lui. Iar aplicarea aditivilor diminuează procesul dat. În calitate de aditiv este propusă fluorura de sodiu.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI PRACTICE

- Monitorizarea sistematică a calității apelor naturale denotă prezența compușilor azotului amoniacal (amoniac/ionilor de amoniu) în concentrații ce depășesc CMA, și apar în componentele biosferei ca rezultat al proceselor chimice și biochimice de transformare a compușilor organici și anorganici ce conțin azot
- A fost demonstrat efectul agresiv al sărurilor de amoniu din ape asupra stabilității în timp a materialelor calcaroase naturale și artificiale, urmat de antrenarea (solubilizarea) calciului și degradarea completă a acestora.
- S-a argumentat realizarea acțiunii distructive și agresive a compușilor amoniului (procesul de degradare a componentelor calcaroase) prin dovezi experimentale, care denotă dezvoltarea unei reacții de schimb între produsul de hidratare ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) al componentelor calcaroase și soluția agresivă, formându-se compuși solubili în apă.
- A fost stabilit, că cochiliile moluștelor la acțiunea diferitor concentrații al ionilor de amoniu degradează, prin solubilizarea calciului în proporție până la 29 % din totalul de calciu, ceea ce contribuie la micșorarea numărului de moluște din natură.
- S-a constatat, că carbonații metalelor grele se supun ușor solubilizării sub acțiunea compușilor amoniului din apă, cu formarea compușilor solubili în apă, devenind astfel o sursă de poluare a apelor.
- S-a demonstrat că creșterea conținutului de azotați până la 10 CMA și mai mult în apa izvoarelor, cișmelelor și fântânilor din bazinele hidrografice ale r. Prut și fl. Nistru motivează apariția tipului apei $\text{HCO}_3 - \text{NO}_3$, generând și metamorfoza totală a tipului apei în $\text{NO}_3 - \text{HCO}_3 - \text{SO}_4(\text{Cl})$ precum și creșterea durtății ei.
- S-a stabilit, că încorporarea în sol a unui amestec echilibrat de îngrășăminte de azot amoniacal și îngrășăminte de fosfor cu raportul de masă al componentelor $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 1: 0,3 - 5,1, se diminuează procesul de levigare a calciului din sol cu aproximativ 98%, prevenind astfel creșterea durtății și poluarea apelor freactice.
- S-a constatat, că aplicarea aditivilor în raport de 1:0,03 (beton: Na_3PO_4) și 1:0,01 (beton: NaF), minimizează procesul de solubilizare a calciului din stratul periferic al mostrei de beton la

acțiunea compușilor azotului amoniacal prezenți în apă cu 54% și 96% respectiv, păstrând proprietățile de durabilitate a materialului de construcție.

- Se recomandă transmiterea bazei de date obținută de noi, privind componența apei din izvoare și cișmele administrației publice locale, pentru a informa populația și pentru a lua măsuri de prevenire a poluării și îmbunătățirii calității apelor naturale din teritoriu.
- Pentru a diminua procesul de levigare a calciului din sol se recomandă, aplicarea unui raport echilibrat al îngrășămintelor de azot amoniacal și de fosfor, care ar minimiza procesul de levigare a calciului și micșora creșterea durității apelor naturale.
- În scopul optimizării procesului de rezistență a betonului față de ionii de amoniu din apă, se propune aplicarea aditivilor testați în procesul experimentului. Procedeu propus prezintă perspective reale de implementare în practica de producere a betonului.

BIBLIOGRAFIE

1. Raport Cadastrul Apelor 2014. <http://www.dbga.md/RaportCadastrulApelor2014.pdf>, vizitat 20. 10. 2015.
2. Anuar Starea calității apelor de suprafață conform indicilor hidrochimici pe teritoriul Republicii Moldova în anul 2014. Chișinău, 2015. 159 p. www.meteo.md/monitor/anuare/2014/anuarapei_2014.pdf, vizitat 20. 10. 2015.
3. Измерова Н. Ф. Кальций и его соединения. М.: ГКНТ, 1986. 56 с.
4. Тютюнова Т.Ю. Гидрохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 332 с.
5. Brevet de invenție. 2250 G2, MD, A 01 C 21/00, 3/00. Procedeu de fertilizare a solului cu îngrășămintă de azot amoniacal / Sandu M., Lupașcu T., Sergentu E., Spătaru P., **Moșanu E.**, Ropot V. Cerere depusă din 2002.07.01, BOPI nr. /2003.
6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. 4^е изд. М.: Химия, 1971. 453 с.
7. Stumm W., Morgan J. J. Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters 2nd Ed. New York: Wiley/Interscience, 1981. 780 p.
8. Franzrahe H., Niehues P. (Dortmund Germania,) Pugmill granulation: a state of the art process for can and other ammonium nitrate based fertilisers. In: IFA Technical Conference. Chennai, India 2002. www.Fertilizer.org/ifacontent/download/5939/.../2002_tech_franzrahe.pdf; (vizitat 15.02.2016)
9. Segura Perez I. Caracterizacion del proceso de descalcificacion en morteros, mediante ensayos destructivos y no destructivos. Tesis doctoral en quimica. Spania, 2008. 338 p.
10. Gezerman A. O., Çorbacioğlu B. D. Effects of nitrogenous fertilizer filling material particle sizes on fertilizer particles. In: J. Modern Chem, 2012, vol. 3, no.2. p. 108 - 113.
11. Wang G. et al. Granulation by spray coating aqueous solution of ammonium sulfate to produce large spherical granules in a fluidized bed. In: Particuology. Beijing China, 2013, no. 11, p. 483 - 489.
12. Cui Z.G., et al. Multiple phase inversion of emulsions stabilized by in situ surface activation of CaCO₃ nanoparticles via adsorption of Fatty acids. In: Langmuir, 2012, vol. 28 no. 1, p. 314 – 320.
13. Dumbrava A., Birghila S. Analysis of some metal levels in Danube river water In: Environmental Engineering and Management Journal, 2009, vol. 8, no. 2, p. 219-224.

14. Rusu V., Lupascu T., Revenco M. Heavy metals partitioning in sediments from River Prut In: Environmental Engineering and Management Journal, 2004, vol. 3, no. 4, p. 675 - 682.
15. Covaliov V., Covaliova O. Tehnologii electrochimice ecologice moderne în galvanotehnică. Partea 1. Procedee selective de tratare a apei și extragere a metalelor grele. În: Ecologie Industrială. București: ICTCM, an. XIII, 2006, vol. 1-2, p.75-80.
16. Mustea M. ș. a. În: Starea mediului în Republica Moldova în 2007-2010 (Raport National). Starea resurselor de apă . Chișinău: „Nova-Imprim” SRL, 2011, p. 75-80.
17. Liebhardt W. C., Golt C., Tupin J. Nitrate and Ammonium Concentrations of ground water resulting from poultry manure applications. In: J. Environ. Qual, 1979, vol. 8, nr. 2, p. 211-216.
18. Tarita A., Sandu M., Lozan, R., Sergentu E., Spataru P., **Mosanu E.**, Procopii D., Turcanu S. Correlation of nitrate and macro components content in springs water (river Prut Basin). In: Abstract book: the V International Conference-Symposium Ecological Chemistry, 2012, Academy of Sciences of Moldova, March 2-3. 2012, p. 66.

LISTA PUBLICAȚIILOR LA TEMA TEZEI

Articole științifice în reviste de profil recunoscute:

1. **Mosanu E.**, Spataru P., Lupascu T., Sandu M., Goreacioc T., Tăriță A. The evolution of biochemical oxidation of ammonia ions in small rivers water. Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2010, 5 (1), p. 78-83.
2. Sandu M., **Mosanu E.**, Gladchi V., Tarita A., Duca Gh., Spataru P., Lupascu T., Sergentu E., Lozan R., Jabin V., Turcan S. Study of spring's water quality as sources of potable water and for irrigation in Rezina district. Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2010, 5 (1), p. 84-89.
3. Sandu M., Tăriță A., Lozan R., Gladchi V., Duca Gh., Turcan S., **Mosanu E.**, Prepelita A. Water of springs – sources for water supply and irrigation in the Nistru river basin. Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2013, 8(2), p. 42-50.
4. Sandu M., Lupașcu T., Tăriță A., Goreacioc T., Turcan S., **Moșanu E.** Metod for nitrate determination in water in the presence of nitrite. Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2014, 9(2), p. 8-13.

Articole științifice în diferite reviste științifice:

1. Tăriță A., Sandu M., Lozan R., Sergentu E., Spătaru P., **Moșanu E.**, Goreacioc T., Jabin V. Calitatea apei izvoarelor și cișmelelor din raionul Nisporeni. Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Seria Științele Vieții. Chișinău, 2008, nr. 1(304), p. 164-169.
2. **Moșanu E.**, Tăriță A., Sergentu E., Sandu M., Spataru P., Goreacioc T., Jabin V. Calitatea apei izvoarelor și cișmelelor din raioanele Glodeni și Fălești (bazinul hidrografic al râului Prut). În: „Mediul Ambiant”, Chișinău, 2009, nr. 5(47), p. 1-4.
3. Lozan R., Tăriță A., Sandu M., **Moșanu E.** Apa de izvor - o sursă alternativă de alimentare cu apă a populației rurale (raioanele Hâncești, Leova, Cahul și Cantemir). Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele Vieții. 2010, nr. 1 (310), p. 165-171.
4. Lozan R., Tăriță A., Sandu M., Gladchi V., **Moșanu E.**, Procopii D., Spătaru P., Jabin V., Turcan S. Izvorul - indicator al stării ecologice al teritoriului (raioanele Orhei, Telenești și Șoldănești). În: „Mediul Ambiant”, Chișinău. 2011, nr. 2 (56), p. 15-20.
5. Spătaru P., Sandu M., Tăriță A., Lupașcu T., Negru M., **Moșanu E.**, Turcan S. Impactul substanțelor tensioactive asupra oxidării biochimice a ionilor de amoniu în apele naturale. Buletinul Academiei de Științe a Moldovei, Seria Științele Vieții. 2011, 2 (314), p. 178-184.
6. Sandu M., Tăriță A., Segentu E., Lozan R., Turcan S., **Moșanu E.** Impactul nitratilor asupra metamorfozei tehnogene a apei izvoarelor și cișmelelor (bazinul r. Prut). Studia Universitatis Seria „Științe ale Naturii”. 2012, 6(56), p. 96-102
1. **Moșanu E.**, Lupașcu T., Sandu M. Solubilizarea carbonaților metalelor grele cu compuși ai amoniului din soluții apoase. Studia Universitatis Moldaviae. Seria „Științe reale și ale naturii”. 2015, nr.1(81),p. 160-163.

2. Moșanu E. Impactul compușilor amoniului asupra betonului. În: „Mediul Ambiant”, Chișinău. 2015, nr. 4 (82), p. 6-8.

Lucrări publicate în culegeri ale conferințelor internaționale:

1. Мошану Е. Влияние аммонийных соединений на накопление ионов кальция в природных водах. 8th International Scientific Practical Conference „Resources of Natural Waters in Carpathian region: Problems of protections and rational exploitation”, Lviv. 2009, с. 132-135.

2. Спэтару П., Санду М., Мошану Е., Тэрыцэ А., Лозан Р. Содержание соединений азота в воде р. Днестр в период наводнения 2008 г. 8th International Scientific Practical Conference „Resources of Natural Waters in Carpathian region: Problems of protections and rational exploitation”, Lviv. 2009, с. 132-135.

3. Санду М., Лупашку Т., Ревенко М., Русу В., Мошану Е., Мерян В. Превращения соединений азота и миграция тяжелых металлов в природных водах Республики Молдова. В: Сборник научных статей. Вода и здоровье-2001. Одесса ОЦНТЭИ. 2001, с. 187-190.

Comunicări la forumuri științifice naționale/internaționale:

1. Moșanu E. Influence of ammonia compound on the shells of mollusks. The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Chisinau, May 26-28. 2009, p. 194.

2. Sandu M., Spătaru P., Moșanu E., Țurcan S. Rolul humaiilor și a ureei în oxidarea biochimică a ionilor de amoniu. Mater. Conf. „Creșterea impactului cercetării și dezvoltarea capacității de inovare”, dedicată aniversării a 65^{-a} de la fondarea USM, Chisinau, 2011, vol. I, p. 367-369.

3. Moșanu E., Sandu M., Spătaru P., Țurcan S. Impactul compușilor amoniului asupra materialului de construcție - calcar de Cosăuți (Soroca). Mater. Conf. „Creșterea impactului cercetării și dezvoltarea capacității de inovare”, consacrată aniversării a 65^{-a} de la fondarea USM, Chisinau. 2011, vol. I, p. 335-337.

4. Lozan R., Tăriță A., Sandu M., Moșanu E., Procopii D., Gladchi V. Aspecte privind parametrii de calitate a apei izvoarelor și cișmelelor din raioanele Criuleni și Călărași. Conferința științifică internațională consacrată aniversării a 65^{-a} a USM 2011. Rezumate și comunicări. Științe ale naturii și exacte, Chișinău. 2011, vol. II, p. 70-72.

5. Sandu M., Tarita A., Lozan R., Moșanu E., Spataru P., Procopii D., Turcan S., Jabin V. Spring - underground aquifer indicator of pollution by nitrates (river Nistru Basin). In: Abstract book, the V International Conference-Symposium Ecological Chemistry, 2012, Academy of Sciences of Moldova, March 2-3. 2012, p. 60-61.

6. Tarita A., Sandu M., Lozan R., Sergentu E., Spataru P., Mosanu E., Procopi D., Turcan S. Correlation of nitrate and macro components content in springs water (river Prut Basin). In: Abstract book, the V International Conference-Symposium Ecological Chemistry 2012, Academy of Sciences of Moldova, March 2-3. 2012, p. 66.

Lucrări științifice cu caracter informativ:

1. Mustea M., Serenco L., Gâlcă G., Sandu M., Tăriță A., Lozan R., Moșanu E., Sohoțchi V., Gladchii V., Zubcov E. Starea și protecția resurselor de apă În: Starea Mediului în Republica Moldova în 2007-2010 (Raport Național). Chișinău: Nova-Imprim, 2011, p. 81-85.

Brevete de invenții: Brevet de invenție. 2250 G2, MD, A 01 C 21/00, 3/00. Procedeu de fertilizare a solului cu îngrășămintă de azot amoniacal. Sandu M., Lupașcu T., Sergentu E., Spătaru P., Moșanu E., Ropot V. Cerere depusă din 2002.07.01, BOPI nr. 2003.

ADNOTARE

Moșanu Elena, „Impactul compușilor azotului amoniacal asupra componentelor calcaroase”, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2016.

Teza constă din Introducere, 4 capitole, bibliografie din 241 de titluri, 7 anexe, volumul total de 133 pagini, 54 figuri și 20 tabele. Rezultatele cercetărilor au fost publicate în 23 de lucrări.

Cuvinte-cheie: compușii azotului amoniacal, carbonați, materiale calcaroase, sol, beton.

Domeniul de studiu: 145.01. Chimie ecologică.

Scopul tezei constă în elucidarea particularităților de degradare chimică a materialelor calcaroase naturale și industriale din mediul ambiant la acțiunea compușilor azotului amoniacal și acumularea azotaților, a ionilor de calciu (duritatea) și metalelor grele în apele naturale, propunerea măsurilor de reducere a spălării (levigării) calciului și degradării materialelor ce conțin carbonat de calciu prin diverse metode de optimizare.

Obiective: studierea impactului compușilor amoniului asupra materialelor calcaroase naturale și industriale; stabilirea corelației conținutului ionilor de azotați, cu cel al ionilor de calciu și duritatea în apele subterane; elaborarea procedurii de fertilizare a solului cu îngrășăminte de azot amoniacal, în scopul diminuării degradării chimice a solului și prevenirea poluării apelor freactice; evidențierea aditivilor ca factor de protejare a betonului contra coroziunii la acțiunea compușilor azotului amoniacal.

Noutatea și originalitatea științifică. Pentru prima dată în Republica Moldova a fost stabilit că factorul acumulării ionilor de calciu (creșterii durității) în apele naturale corelează cu conținutul azotaților, compus final al nitrificării ionilor de amoniu, fapt ce confirmă fenomenul de solubilizare a carbonaților din natură la acțiunea compușilor amoniului.

Problema științifică soluționată constă în *fundamentarea științifică* a influenței compușilor amoniului asupra rezistenței sistemelor calcaroase biologice, minerale naturale și betonului, *fapt care a determinat* elaborarea procedurilor și schemelor de diminuare a alterării chimice a solului și betonului *în vederea* minimizării procesului de solubilizare a carbonaților.

Semnificația teoretică. Compușii azotului amoniacal expun materialele calcaroase degradării chimice.

Valoarea aplicativă a lucrării. Aplicarea unui raport calculat al îngrășămintelor cu amoniu și fosfor în sol și a aditivilor în beton diminuează procesul de solubilizare a carbonaților. Procedeele propuse prezintă perspective pentru implementarea în agricultură și în producerea betonului. Impactul asupra cochiliilor de moluște poate fi exclus prin respectarea legislației RM, privind conținutul compușilor azotului amoniacal din apele reziduale deversate.

Implementarea rezultatelor științifice. Condițiile optime stabilite duc la optimizarea procesului de fertilizare a solului (brevet de invenție) și de producere a betonului. Diseminarea rezultatelor, privind componența apei din izvoare, administrației publice locale servește ca argument pentru a lua măsuri de prevenire a poluării și îmbunătățirea calității apelor naturale din teritoriu. Rezultatele cercetărilor științifice au fost apreciate de Serviciul Hidrometeorologic de Stat și Institutul de Cercetări Științifice în Construcții „INCERCOM” Î.S.

SUMMARY

Moșanu Elena, „The impact of ammonia compounds on calcareous components of the environment” - PhD thesis in Chemical Sciences, Chisinau, 2016. The thesis comprises: Introduction, 4 chapters, bibliography of 241 titles, 7 annexes, total volume of 133 pages, 54 figures and 20 tables. The research results were published in 23 scientific papers.

Key words: ammonia nitrogen compounds, carbonates, calcareous materials, soil, concrete.

Research field: 145.01. Ecological chemistry.

The aim of the thesis is to elucidate the particularities of chemical degradation of natural and industrial calcareous materials in the environment under the action of ammonia nitrogen compounds and accumulation of nitrates, calcium ions (hardness) and heavy metals in natural waters, to propose the measures for reduction of the calcium leaching and the degradation of materials that contain calcium carbonate by various optimization methods.

Objectives: to study the impact of ammonium compounds on natural and industrial calcareous materials; to establish the correlation between the content of nitrate, the calcium ions and hardness in underground waters; to elaborate the process of soil fertilization with ammonium nitrogen fertilizers in order to diminish of soil chemical degradation and prevention of groundwater pollution; to highlight the additives as a protecting factor of the concrete against the corrosion to the action of ammonia nitrogen compounds.

Scientific novelty and originality. For the first time in the Republic of Moldova it was established that the factor of calcium ions accumulation (hardness increase) in underground waters correlates with the nitrate content, the final compound of ammonium ions nitrification, which confirms the phenomenon of carbonate solubilisation from nature in presence ammonium of compounds.

The solved scientific problem consists in scientific substantiation of ammonium compound influence on the resistance of biological limestone systems, natural minerals and of the concrete, which determined to elaborate the processes and the diminution schemes for soil and concrete chemical alteration in order to minimize of carbonate solubilisation process.

The theoretical significance. Ammonia nitrogen compounds expose the calcareous materials to chemical degradation.

Applicative value of the work. The application of a calculated ratio of ammonia and phosphorus fertilizer in the soil, as well as the additives concrete, diminishes the carbonate solubilisation process. The proposed methods present the real opportunities for implementation in agriculture field and in the production of concrete. The impact on the shells of molluscs can be excluded by compliance of RM legislation on the content of ammonia nitrogen in discharged wastewaters.

The implementation of scientific results. The established optimum conditions lead to optimization of the soil fertilization process (patent) and of concrete production. The dissemination of the results concerning the composition of spring's water to local public administration serves as an argument in order to take the measures to prevent pollution and to improve the natural water quality in territories. The scientific research results have been appreciated by the State Hydrometeorological Service and the Institute of Scientific Research in Constructions „INCERCOM” Î.S.

АННОТАЦИЯ

Мошану Елена, „Влияние аммонийных соединений на карбонатные компоненты ”, доктор химических наук, Кишинэу, 2016 год.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, библиографии (241 названий), 7 приложений, общий объем 133 страниц, 54 рисунков и 20 таблиц. Результаты исследования были опубликованы в 23 работах.

Ключевые слова: соединения аммиачного азота, карбонаты, известковые материалы, почва, бетон.

Область исследования: 145.01. Экологическая химия

Цель диссертационной работы состоит в выявлении особенностей химического разложения природных и промышленных известняковых материалов в окружающей среде под воздействием аммонийных соединений, и накопление нитратов, ионов кальция (жесткости) и тяжелых металлов в природных водах, предложение мер по сокращению вымывания кальция и коррозии материалов, содержащих карбонат кальция с помощью различных методов оптимизации.

Задачи исследования: изучение влияния соединений аммиака на природные и промышленные известняковые материалы; определение корреляции содержания нитрат-ионов, с ионами кальция и жесткостью в грунтовых водах; разработка методов целенаправленного применения аммонийных удобрений для снижения химической деградации почв и предотвращения загрязнения грунтовых вод; выявление добавок как фактор защиты бетона от коррозии при воздействии аммонийных соединений.

Научная новизна и оригинальность. Впервые в Молдове было установлено, что накопление ионов кальция (повышении жесткости) в подземных водах коррелирует с содержанием нитратов, конечный продукт нитрификации ионов аммония, что подтверждает растворение карбонатов кальция в природе соединениями аммония.

Решенная научная задача состоит в научном обосновании влияния соединений аммония на прочность биологических, природно минеральных известняковых систем, и бетона, *что способствовало* разработки методов и схем уменьшения химической деградации почв и бетона, *чтобы минимизировать* процесс растворимости карбонатов.

Теоретическая значимость работы. Природные и промышленные известняковые материалы подвержены химической деградации при взаимодействии аммонийных соединений.

Практическая важность работы. Целенаправленное применение аммонийных и фосфорных удобрений и добавок к бетону уменьшает процесс растворения карбонатов. Предлагаемые методы являются перспективными для внедрения в сельском хозяйстве и производство бетона. Влияние на раковины моллюсков может быть исключено при соблюдении законодательства Молдовы относительно содержания аммонийных ионов при сбросе сточных вод. **Внедрение научных результатов.** Установленные оптимальные условия приводят к оптимизации процесса применения минеральных удобрений (патент) и производства бетона. Распространение информации о составе воды родников служит аргументом для местного самоуправления для принятия мер предотвращающие загрязнение окружающей среды. Результаты научных исследований были оценены Государственной Гидрометеорологической Службой и Научно- Исследовательским Институтом в Строительстве „INCERCOM”. Î. S.

MOȘANU ELENA

**IMPACTUL COMPUȘILOR AZOTULUI AMONiacAL ASUPRA
COMPONENTELOR CALCAROASE**

145.01. CHIMIE ECOLOGICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 23.05.2016
Hârtie offset. Tipar offset.
Coli de autor: 2,0

Formatul hârtiei 60x84 1/16
Tiraj 80 ex.
Comanda Nr.189

Tipografia PRIMEX – COM, str. M.Eminescu 6, MD – 2012, Chișinău, Republica Moldova