

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

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 574.4(478)(043.2)

MOȘANU ELENA

**IMPACTUL COMPUȘILOR AZOTULUI AMONACAL ASUPRA
COMPONENTELOR CALCAROASE**

145.01. CHIMIE ECOLOGICĂ

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific:

Lupașcu Tudor
dr. hab. în științe chimice,
prof. cerc., m. c.

Consultant științific:

Sandu Maria
dr. în științe chimice,
conf. cerc.

Autor

Moșanu Elena

CHIȘINĂU, 2016

© Moşanu Elena, 2016

CUPRINS

ADNOTARE	5
LISTA ABREVIERILOR UTILIZATE ÎN TEZĂ	8
INTRODUCERE	9
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	
1.1. Procese chimice de formare a ionilor de amoniu/amoniului în medii acvatice provenite din compuși anorganici și organici	15
1.2. Procese biochimice de transformare a substanțelor azotorganice în ioni de amoniu/amoniac	24
1.3. Dinamica poluării apelor naturale cu ioni de amoniu/amoniac	33
1.4. Impactul interacțiunii ionilor de amoniu/amoniului asupra materialelor calcaroase și a betonului în mediul apos	38
1.5. Concluzii la capitolul 1	44
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE	
2.1. Condițiile de efectuare a cercetărilor și materialele de studiu	46
2.2. Utilajul utilizat în cercetări. Metode fizice, fizico-chimice, chimice de cercetare	51
2.3. Metode statistico-matematice de analiză a rezultatelor științifice obținute	57
2.4. Concluzii la capitolul 2	59
3. IMPACTUL IONILOR DE AMONIU/AMONIULUI ASUPRA MATERIALELOR CALCAROASE ȘI A BETONULUI	
3.1. Solubilizarea carbonaților cu compuși ai amoniului - factor perturbator al echilibrului ionilor de calciu în apele naturale	60
3.2. Influența compușilor amoniului asupra calcarului, oaselor de pești, cochiliilor de melc și moluște din clasa Gastropoda, încrengătura Mollusca	69
3.3. Influența compușilor amoniului asupra materialelor de construcție. Impactul compușilor amoniului asupra calității și rezistenței betonului	74
3.4. Solubilizarea carbonaților metalelor grele cu compuși ai amoniului din soluții apoase	78
3.5. Concluzii la capitolul 3	81
4. ACUMULAREA AZOTAȚILOR ÎN APELE SUBTERANE ȘI PROCEDEE DE DIMINUARE A ACȚIUNII COMPUȘILOR AMONIULUI ASUPRA MEDIULUI AMBIANT	
4.1. Poluarea apelor subterane cu azotați, rezultați din nitrificarea ionilor de amoniu. Metamorfizarea apelor subterane și de suprafață	83

4.2. Procedeu de diminuare a alterării chimice a solului la fertilizarea lui cu îngrășăminte de azot amoniacal	103
4.3. Optimizarea procesului de rezistență a betonului față de ioni de amoniu din apă	108
4.4. Concluzii la capitolul 4	112
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI PRACTICE	114
BIBLIOGRAFIA	116
 ANEXE	 134
ANEXA 1. Scrisoare de la Institutul de Ecologie și Geografie: concluziile privind impactul scurgerilor lichide asupra mediului acvatic de la gunoiștea Țânțăreni în ianuarie 2007	135
ANEXA 2. Componenta apelor reziduale de la diferite întreprinderi de producere	136
ANEXA 3. Conținutul NH_4^+ în apele unor râuri și în probe de zăpadă, conform Buletinului Lunar al SHS și Anuarului – 2006	138
ANEXA 4. Scrisoare de mulțumire, Consiliul Raional Rezina	141
ANEXA 5. Aviz de la Serviciul Hidrometeorologic de Stat al Republicii Moldova	142
ANEXA 6. Aviz de la Institutul de Cercetări Științifice în Construcții Î. S. „INCERCOM”	143
ANEXA 7. Act de implementare în practică	144
 DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	 145
CV-ul AUTORULUI	146

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 freatice; 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

Moşanu 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.

LISTA ABREVIERILOR

CMA - Concentrația maxim admisibilă; Valoarea maximă

C/N – raportul carbon/azot

EN - Standard european

GOST - Standard interstatal

ISO -Standard al Organizației Internaționale de Standardizare

C.A. – Complexul adsorbativ

MG - Metale grele

OMS - Organizația Mondială a Sănătății

PS - Produsul solubilității

r - Coeficientul de corelație Pearson

R – Coeficientul de corelație (calculator)

RP - Rumeș de piatră

SHS - Serviciul Hidrometeorologic de Stat

SM - Standard moldovean

SR - Standard român elaborat începând cu 28 august 1992

STA - Substanțele tensioactive

STACt - Substanțele tensioactive cationice

STAS - Standard român elaborat până la 28 august 1992

T - Tehnofilia

TM - Metamorfoza tehnogenă

K_{m.t} - Coeficientul metamorfozei tehnogene

INTRODUCERE

Actualitatea temei. Apa se mișcă în timp și spațiu, trecând dintr-o stare de agregare în alta. Pe lângă faptul, că formează hidrosfera, ea intră în componența atmosferei, litosferei și tuturor organismelor vii. Consecințele activității umane se răsfrâng asupra componenței chimice și proprietăților fizico-chimice ale apelor naturale.

Unul dintre fenomenele hidrogeochimice regionale și globale este poluarea apelor naturale cu preparate chimice agricole, deșeuri animaliere, ape menajere utilizate în calitate de îngrășământ. Drept urmare, apele sunt poluate cu compuși ai amoniului în cantități ce depășesc cu mult concentrația maxim admisibilă (CMA) pentru acest indicator de calitate a apelor, precum și cu substanțe organice generatoare de acești compuși. Astfel, compușii anorganici ai azotului (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, depunerile atmosferice și de cinetica transformării lor biochimice.

Ionul de amoniu (NH_4^+) rezultă din degradarea incompletă a substanțelor organice care conțin azot în moleculă și reprezintă primul stadiu de descompunere al acestora sau poate proveni din sol. Amoniacul și ionii de amoniu sunt forma de bază a azotului din unele ape reziduale și cele 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 sunt supuși oxidării biochimice, etapă importantă al procesului de autoepurare naturală, generând consumul intens al oxigenului dizolvat din ape și creșterea concentrației de azotați, care poate conduce la eutrofizarea apelor. Aceasta fiind una din direcțiile abordate, care se încadrează în preocupările tezei.

Azotul este un element nutritiv important pentru mediile acvatice și terestre. Dar în conformitate cu prevederile Organizației Mondiale a Sănătății (OMS), în cantități excesive, azotul și compușii săi, în special NH_3 și NH_4^+ au efect nociv și pot afecta calitatea ecosistemelor. Conform Directivei UE 2010/75, anexa II, compușii azotului sunt incluși în lista substanțelor care la deversare în mediul acvatic favorizează eutrofizarea apelor și necesită monitorizarea

permanentă. Compușii azotului sunt foarte răspândiți, dar un interes deosebit pentru cercetările din lucrarea dată a prezentat amoniacul, care se găsește atât în apă, sol, cât și în aer.

Materia minerală la suprafața litosferei este supusă transformărilor permanente, principalii agenți de alterare fiind apa, gazele, acizii, secrețiile rizosferei etc. De aceea cercetările expuse în teză 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.

Obiectele de cercetare sunt diverse materiale calcaroase ale mediului: rumeguș de piatră (r-nul Strășeni), creta de Vărăncău (r-nul Soroca), calcarul de Cosăuți, cochiliile de melc clasa Gastropoda, cochiliile de moluște clasa Bivalvia, încrengătura Mollusca și oasele de pești, solul, precum și betonul contactate cu apă/soluții ce conțin compuși ai azotului (săruri ale amoniului, sodiului, potasiului, ureea), precum și componența apei fl. Nistru și a afluenților lui de dreapta, a râului Prut și a afluenților lui de stânga, a izvoarelor/cișmelelor și fântânilor din bazinele acestor râuri.

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

Materialele calcaroase sunt componente răspândite ale ecosistemelor acvatice și terestre, însă există puține cercetări teoretice și experimentale referitoare la acțiunea compușilor amoniului asupra acestor componente ale mediului înconjurător, precum și cercetări privind diminuarea procesului de solubilizare a carbonatului de calciu din diverse materiale calcaroase.

Indiscutabil, că fără a cunoaște particularităților de degradare chimică a materialelor calcaroase naturale și industriale sub acțiunea compușilor azotului amoniacal și acumularea calciului și metalelor grele în apele naturale este imposibilă propunerea măsurilor de reducere a spălării calciului și degradării materialelor ce conțin carbonat de calciu/metale grele și elaborarea procedurilor și schemelor de diminuare a acțiunii acestora asupra mediului ambiant, ceea ce a determinat vectorul investigației tezei.

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. 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 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 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 durității) 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 procedurilor 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 durității lor și în cele din urmă la poluarea acestora. În acest

sens, se prezintă rezultatele studiilor realizate, care atestă o tendință de creștere a durității 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 (duritatea) 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.

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”.

Metodologia cercetării științifice. Drept suport metodologic și teoretico-științific pentru prezenta lucrare au servit rezultatele cercetărilor publicate în monografia (i) Duca Gh., Scurlatov Y., Misiti A., Macoveanu M., Surpățeanu M. Chimie ecologică. București, 2003; (ii) Gerardi M.H. Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process. John Wiley&Sons, Inc., Publicaion. New York, 2002; (iii) Тютюнова Ф. И. Гидрохимия техногенеза. М.: Наука, 1987; (iv) Измерова Н. Ф., Кальций и его соединения. М.: ГКХТ, 1986. 56 с.; (v) Hotelling H., Rabst M., Rank R. Correlation and Tests of Significance Involving no Assumption of Normality. Annals of Mathematical Statistics. 1936, vol. 7.

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

SUMARUL COMPARTIMENTELOR TEZEI

Teza cuprinde adnotări în limbile română, rusă și engleză, lista abrevierilor, introducere, 4 capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografia și declarația privind asumarea răspunderii.

În „**Introducere**” sunt prezentate actualitatea și importanța problemei abordate, scopul, obiectivele și valoarea aplicativă a lucrării.

În *Compartimentul 1* „**Cercetări și abordări contemporane cu privire la procedeele chimice și biochimice de formare a ionilor de amoniu în medii acvatice și impactul acestora**”

asupra materialelor calcaroase” sunt elucidate sursele organice și anorganice de proveniență a compușilor azotului și compușii complecși formați de aceștia. 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). Analiza surselor bibliografice care reflectă dinamica procesului de solubilizare a carbonaților la acțiunea compușilor azotului amoniacal denotă prezența unui număr limitat de lucrări ce vizează problema dată. Majoritatea surselor bibliografice reflectă prezența în creștere a compușilor azotului amoniacal și produșii nitrificării lor în mediul înconjurător.

În *Compartimentul 2 „Materiale și metode de cercetare”* sunt descrise modelările de laborator efectuate pentru realizarea obiectivelor temei și metodele de cercetare aplicate. De asemenea sunt caracterizați reactivii chimici și aparatajul folosit, precum și metodele de analiză statistică a rezultatelor.

În *Compartimentul 3 „Impactul ionilor de amoniu/amoniacului asupra materialelor calcaroase, a betonului și a calității apelor naturale”* sunt expuse particularitățile procesului de solubilizare a componentelor calcaroase la acțiunea compușilor azotului amoniacal, folosind diverse materiale calcaroase naturale (cochilii, calcar, cretă, etc.) și carbonatul de calciu chimic pur, comparând rezultatele obținute

În *Compartimentul 4 „Acumularea azotaților în apele subterane și procedee de diminuare a acțiunii compușilor amoniului asupra mediului ambiant”* este reflectată corelarea ionilor de azotat cu ionii de calciu (duritatea) din izvoare și cișmele. Sunt prezentate rezultatele testărilor cu scopul îmbunătățirii procesului de fertilizare a solului și de diminuare a solubilizării calciului din beton. În baza rezultatelor obținute au fost propuse procedee de diminuare a procesului de solubilizare a calciului din sol și beton. S-a constatat că procedeele recomandate contribuie la micșorarea spălării calciului din sol și la structurizarea betonului folosit în construcții.

Realizarea tezei. Cercetările s-au efectuat în cadrul laboratorului Calitatea Mediului, actualmente Ecosisteme Naturale și Antropizate, al Institutului de Ecologie și Geografie al Academiei de Științe a Moldovei pe parcursul anilor 2001-2014. O parte a tezei a fost efectuată în cadrul Programului de Stat „Cercetări științifice și de management ale calității apelor” - studiu al calității apei izvoarelor și cișmelelor din bazinul r. Prut, cu susținerea financiară de la Fondul Ecologic Național și subproiectul „Studiul calității apei izvoarelor/cișmelelor din bazinul Nistrului ca surse de alimentare cu apă și pentru irigare” din Programul de Stat “Cercetări științifice și de management al calității apelor” – coordonator, academician Gh. Duca”.

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 de proveniență a compușilor azotului și compușii formați de aceștia. Este prezentată informația referitoare la domeniile de utilizare a compușilor azotului amoniacal. Mai sunt prezentate rezultatele publicate în ultimele decenii referitoare la impactul compușilor azotului amoniacal asupra mediului 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).

1.1. Procese chimice de formare a ionilor de amoniu/amoniacului din compuși anorganici și organici

Procese de formare a amoniacului, acidului azotic, aerosolilor în aer. Biosfera este cel mai mare ecosistem, ce se caracterizează printr-un circuit mare al schimbului biotic de substanțe, iar azotul este unul din principalele elementele biogene ce se include nemijlocit în procesele de transformare și de schimb. În acest ecosistem azotul este prezent atât prin compuși anorganici cât și organici [3], care la rândul lor sunt parte componentă a circuitului azotului, ce cuprinde toate cele trei constituențe ale biosferei. Principalii compuși anorganici ai azotului sunt oxizii, compuși ce conțin ioni de amoniu, azotiți și azotați. Compușii organici ai azotului se găsesc în special în compoziția proteinelor și în produsele descompunerii lor, ce se obțin după moartea organismelor.

Azotul intră în circuit numai după fixarea lui de către sistemul biologic prin intermediul procesului de azotfixare-formare a amoniacului și a altor compuși ai azotului, ca rezultat al activității microorganismelor solului și a celor acvatice.

Reducerea moleculei de N_2 pe cale nebiologică, în condiții naturale are loc îndeosebi în timpul descărcărilor electrice din atmosferă. Fulgerele convertesc N_2 la acid azotic, ce poate trece apoi în sol prin intermediul precipitațiilor:



Mai mult azot convertit va ajunge în sol odată cu precipitațiile din zonele cu o frecvență mai mare a fulgerelor [4]. Același proces are loc la temperaturi înalte, în timpul funcționării motorului cu ardere internă [3]:



Oxizii de azot, contactând cu radicalii hidroxili, apăruiți în urma fotolizei apei, formează molecule de acid azotic (ecuația reacției 1.3), [5,6] care se dizolvă mai apoi în picăturile norilor și precipitațiilor, prin intermediul cărora ajung în sol și ape, unde și este supus denitrificării.

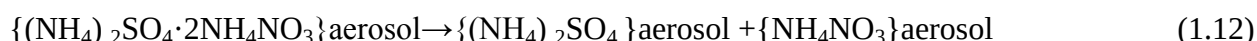
În condiții naturale, legarea N_2 este realizată de bacteriile ce trăiesc în bulbii sau rădăcinile unor plante (mazăre, fasole, cartofi, lucernă), iar în hidrosferă azotul este fixat de către algele albastru-verzui, unde N_2 se reduce fermentativ, formând NH_3 . În calitate de catalizator, participă complexul fermentativ nitrogenaza:



În atmosfera, amoniacul se formează ca rezultat al descompunerii biochimice a substanțelor organice adsorbite pe particulele de praf și în urma activității antropogene excesive. Reacția amoniacului cu substanțele acide din aer, cum ar fi H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , duce la formarea aerosolilor [7]:



La fel se poate forma un amestec de aerosoli simultan, cum ar fi:



Perioada de plutire a aerosolilor este de la câteva ore până la câteva zile ca, într-un final, să se depună sub formă de depuneri umede sau uscate. Astfel, o parte din amoniac și săruri de

amoniu din atmosferă, prin intermediul precipitațiilor, ajunge în bazinele acvatice și sol [8]. Componenta umedă a depunerilor constituie $38-85 \cdot 10^6$ t/an, cea uscată ajungând la $1 \cdot 10^6$ t/an. O altă parte de amoniac este convertită în troposferă în oxizi de azot, prin oxidare cu radicali liberi hidroxili ($3 \cdot 10^6$ t/an). Timpul de staționare a amoniacului în atmosferă este cca 5 zile [9].

Procese de formare a amoniacului în apă. Amoniacul poate apărea în apele de suprafață ca rezultat al proceselor biochimice de degradare a proteinelor; dezaminarea aminoacizilor; din apele reziduale comunale-industriale; la descompunerea ureei sub acțiunea ureazei; din precipitațiile atmosferice. Spre exemplu, în apele naturale cu o saturare normală a O_2 dizolvat substanțele organice se oxidează conform ecuației reacției:



Iar în apele freatice poate apărea în condiții anaerobe, ca rezultat al mineralizării compușilor organici, al reducerii anaerobe a ionilor de azotiți și azotați și a proceselor de transfer din sol. În apele de profunzime (sonde) poate apărea ca rezultat al mineralizării compușilor organici în condiții anaerobe:



Amoniacul este ușor solubil în apă, datorită formării legăturilor de hidrogen între moleculele apei și ale amoniacului. La $0^\circ C$ într-un litru de apă se dizolvă 1200 L de amoniac, iar la $20^\circ C$ se dizolvă aproximativ 700 L de amoniac [10, 11].

Datorită hibridizării sp^3 a orbitalilor atomici și prezenței unui cuplu de electroni liberi, moleculele amoniacului posedă polaritate înaltă și sunt donori de electroni. Fiind donor de cupluri electronice, amoniacul are proprietatea de a forma legături după mecanismul donor-acceptor. Deci el ușor adăunează un proton de la acizi sau din apă, formând cationul de amoniu:



$$K = - \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-5} \quad (1.19)$$

Acest mecanism explică proprietățile bazice slabe ale soluției apoase de amoniac. Adiția nucleofilă la un substrat are loc și în cazul formării compuşilor complecși:



Procesul dat este caracteristic pentru apele de suprafață ale Republicii Moldova, deoarece în componentele mediului pătrund atât Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , cât și compuși ai azotului amoniacal [12]. Formele sub care amoniacul apare în apele naturale ca urmare a descompunerii substanțelor organice, în condiții anaerobe și în prezența bacteriilor sau în urma reducerii ionilor azotiți sunt NH_3 și NH_4^+ . Astfel concentrația totală a amoniacului în apă va fi reprezentată de suma concentrației NH_3 și NH_4^+ [13]. În apă amoniacul se întâlnește sub formă de doi cristalohidrați rezistenți la temperaturi joase ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) cu legături de hidrogen între moleculele de NH_3 și H_2O . Cristalohidrații practic nu conțin ioni de NH_4^+ , OH^- și molecule de NH_4OH [14].

Din 1200 g de amoniac dizolvat într-un dm^3 de apă, doar 0,0058% reacționează cu apa formând NH_4^+ , OH^- și NH_4OH . Timpul de existență al NH_4OH este foarte mic (cca $2 \cdot 10^{12}$ s). În soluții amoniacul este simultan sub diferite forme: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; NH_4OH ; NH_4^+ și NH_3 , controlul analitic al cărora se realizează prin aceleași metode analitice [15]. În funcție de valoarea pH-ului apei, azotul amoniacal se găsește sub forma ionului de amoniu (NH_4^+) ce manifestă toxicitate redusă, sau sub formă de amoniac liber (NH_3), care este foarte toxic. Forma ionică (NH_4^+) este de 50 de ori mai puțin toxică, decât forma neionizată [16]. Cu atât mai mult ca amoniacul neionizat poate avea efect toxic asupra bacteriilor *Nitrosomonas* și *Nitrobacter*, inhibând procesul de nitrificare și dezvoltarea hidrobionților [13, 17]. Concentrația acestor forme în apă poate fi calculată din conținutul total de amoniac, cunoscând pH-ul apei și temperatura [11]. Deci odată cu creșterea pH-ului, ionii NH_4^+ trec mai ușor în amoniac liber [18, 19] (Tabelul 1.1).

Tabelul 1.1. Variația conținutului (%) amoniacului liber și al ionului de amoniu în funcție de valoarea pH-ului [19]

Valoarea pH	6	7	8	9	10	11
NH_4^+ %	100	99	96	75	22	4
NH_3 %	0	1	4	25	78	96

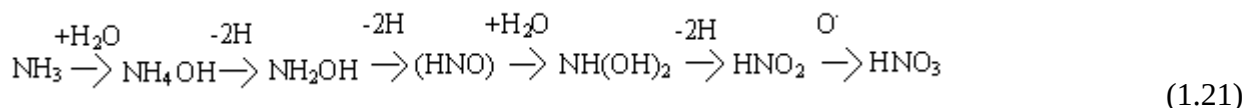
Concentrația mărită a amoniacului și azotiților în apă indică asupra unei poluări recente a bazinelor acvatice, în timp ce prezența azotaților în apă indică o poluare în timp [20, 21].

În legislația Republicii Moldova privind calitatea apei, este permisă o concentrație-limită admisibilă pentru amoniac în apele de suprafață: clasa de calitate I - 0,2 mg N/L, clasa de calitate II - 0,4 mg N/L, clasa de calitate III - 0,8 mg N/L, clasa de calitate IV - 3,1 mg N/L, clasa de calitate V - >3,1 mg N/L [22]. Iar prezența amoniacului în apa potabilă este limitată de normele recomandate de OMS la cantități mici (sub 0,04 mg N/L) datorită efectelor nocive pe care le poate avea asupra consumatorilor. Conform cerințelor de calitate pentru apele subterane concentrația ionilor de amoniu trebuie să se încadreze în limita de 0,39 mg N/L [23], iar apele uzate deversate în sistemul de canalizare și corpurile de apă, trebuie să conțină până la 1,56 mg N/L azot amoniacal (NH_4^+), în caz contrar urmând a fi supuse epurării [24].

Conform Directivei UE (2006/11/EC), este necesar să se reducă poluarea mediului acvatic cu amoniac, deoarece are efect negativ asupra balanței oxigenului și este introdus în lista substanțelor deversate ce ar trebui să fie luate sub control [25].

Creșterea concentrației amoniacului se observă în perioada de descompunere a organismelor acvatice pierite, în special în zonele de concentrare a fito - și bacterioplanctonului. Apoi, ca rezultat al proceselor de nitrificare ce au loc la acțiunea bacteriilor nitrificatoare, scade concentrația amoniacului.

Procesul de **nitrificare** reprezintă oxidarea biochimică în două etape a amoniacului în azotat. Procesul este realizat de bacteriile autotrofe ce utilizează amoniacul și azotiții ca substrat de creștere generând energie pentru activitatea celulară și reproducere [18]. În prima etapă amoniacul se oxidează până la hidroxilamină, care prin diverse specii intermediare ale azotului, se oxidează în HNO_2 , iar mai apoi trece în HNO_3 :



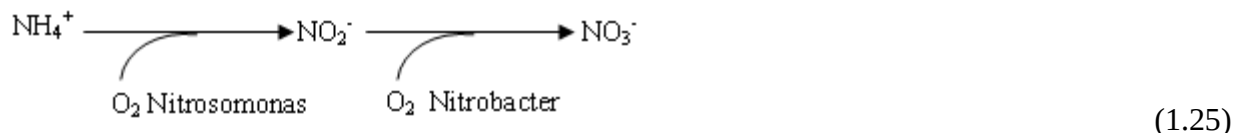
Reacția globală a oxidării ionului de amoniu la ion azotat, cu ajutorul microorganismelor din apă și sol este:



cu următoarea stoechiometrie:



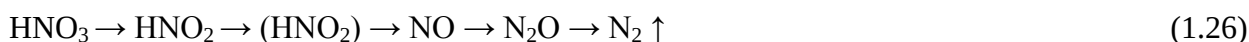
sau



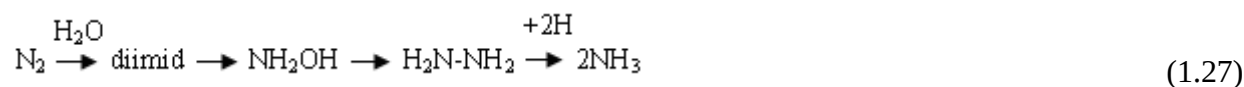
Eficacitatea procesului de nitrificare este dependentă de concentrația oxigenului, temperatură, alcalinitate și pH. Bacteriile nitrificatoare Nitrosomonas, sunt strict aerobe. Stoechiometric, pentru oxidarea 1g de amoniac sunt necesare 4,57 g de oxigen, ceea ce cauzează micșorarea cantității de oxigen în apa râurilor și lacurilor, în care pătrund ape reziduale bogate în compuși ai azotului, accelerând ritmul de eutrofizare a apelor naturale [26].

Poluanții din apă pot inhiba sau stimula procesul de nitrificare. Valorile optime ale pH-ului din proces sunt între 7,5 și 8,3 [27].

Denitrificarea este realizată de mai multe tipuri de bacterii anoxice heterotrofe, ce-și obțin energia necesară dezvoltării din oxidarea carbonului organic [28] și reduc azotații în două etape: transformarea azotaților în azotiți și producerea oxidului nitric (NO), oxidului nitros (N₂O) și apoi al azotului gazos (N₂), care se include din nou în ciclul azotului:



Azotul molecular eliminat este fixat de microorganisme și redus până la amoniac:



Procesele de formare a amoniacului în sol. Procesele de nitrificare și denitrificare din sol decurg la fel ca în apă și conform aceleiași scheme (Ecuatiile 1.21 - 1.27).

Procesul de nitrificare în sol, este determinat de proprietățile fizico-chimice ale acestuia în reacțiile de oxidare a amoniacului și azotitului [29].

Rata de nitrificare realizată de bacteriile nitrificatoare, Nitrosomonas și Nitrobacter, este adesea de la 1000 până la 10000 de ori mai mare decât rata de nitrificare, realizată de alte microorganisme. Fenomenul dat este explicat de faptul că aceste microorganisme utilizează ca sursă pentru sinteza materialului celular propriu, bioxidul de carbon sau carbonul organic. Pentru

fiecare moleculă de CO_2 asimilată bacteriile trebuie să oxideze ≈ 30 ioni de amoniu sau 100 de ioni de NO_2^- [18].

Procesul de nitrificare are efect pozitiv, dar, totodată, are și rol negativ, deoarece azoții nu numai că se acumulează și migrează ușor, dar sunt supuși denitrificării cu formarea compușilor gazoși ai azotului, care sunt eliminați în atmosferă, poluând-o [30].

Poluarea apelor cu compușii ai amoniului. În procesele chimice care implică azotul amoniacal sunt incluși și compușii lui solubili în apă.

Solubilitatea în apă a compușilor amoniului, variază la diferite temperaturi [31], majoritatea compușilor fiind solubili în apă (Tabelul 1.2).

Apele reziduale și deșeurile de la întreprinderile de prelucrare chimică și electrochimică a metalelor și aliajelor, la etapele pregătitoare și de bază din galvanotehnică și tehnologia de printare, ce conțin următoarele metale: cadmiu, zinc, nichel, cupru etc., sunt o sursă periculoasă de poluare a apelor freatică și a solului [32]. La prelucrarea acestor ape reziduale ce conțin metale este important de ales metodele de epurare care ar lua în considerație componența chimică și cantitatea lor, dar și posibilitatea formării compușilor complecși solubili, mai ales dacă aceste ape conțin agenți de complexare ca NH_3 , NH_4^+ , anioni $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, citrat, tartrat, amine și alte componente active pentru formarea compușilor complecși.

Tabelul 1.2. Solubilitatea în apă a compușilor amoniului la diferite temperaturi [31]

Substanța	g/100 g H_2O		
	10° C	20° C	Alte temperaturi
$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	35,05	
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	$5,2 \cdot 10^{-2}$	
$\text{NH}_4 \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	4,81	7,17	
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,21	4,45	
NH_4Cl	33,3	37,2	
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	16,1	22,5	
NH_4HCO_3	16,1	21,4	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	62,9	68,9	
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$	184,0	197,0	
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-	23,5/25° C
NH_4F	74,1	82,6	
NH_4NO_3	-	192,0	
NH_4CNS	143,9	170,2	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	72,7	75,4	
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	16,2	18,6	
$\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,2	5,9	
$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	-	-	141,5/5° C
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	-	-	63/15° C

În special amoniacul formează compușii complecși cu ionii metalelor solubili într-un diapazon larg al pH-ului [33, 34]. Din acest motiv este necesar de luat în calcul siguranța ecologică și, în mod special, de neutralizat aceste ape de compușii amoniacului după înlăturarea metalelor grele [35, 36].

Amiacții metalelor sunt caracterizați prin diferite constante de stabilitate. Unii compuși sunt destul de stabili, cum ar fi cei ai cadmiului, nichelului, etc. (Tabelul 1.3).

Tabelul 1.3. Constanta de stabilitate a compușilor metalelor cu amoniacul și ionii de amoniu [34]

Cationul metalului	lg K ₁	lg K _{1,2}	lg K _{1,2,3}	lg K _{1,2,3,4}	lg K _{1,2,3,4,5}
Cd ²⁺	2,51	4,47	5,77	6,56	4,56
Co ²⁺	1,99	3,5	4,43	5,07	5,13
Cu ²⁺	3,99	7,33	10,06	12,03	11,43
Fe ²⁺	1,4	2,2	-	3,7	-
Ni ²⁺	2,67	4,79	6,4	7,47	8,1
Zn ²⁺	2,18	4,43	6,74	8,7	

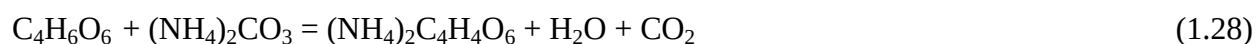
Implicarea tartratului de amoniu în procesele biochimice din mediul înconjurător

Deșeurile vinicole conțin o serie de substanțe toxice, ale căror conținut, în mediul ambiant, este limitat, conform actelor normative în vigoare [37]. Printre aceste substanțe se înscriu: acidul citric, acetic și formic, compuși ai sodiului și calciului. În lista poluanților chimici nu este inclus acidul tartric; aceasta nu din cauza că acidul dat nu este nociv pentru mediul acvatic, ci pentru că lipsesc metodele și cadrul normativ care ar permite determinarea tartraților în apele naturale și în cele reziduale. Este cunoscut faptul că tartrații, sărurile acidului tartric, se conțin în diverse materii prime cum ar fi: piatra de vin (tirighia); tartratul de calciu; sedimentele de cretă rezultate în urma diminuării acidității mustului; drojdiile formate de vinurile seci și alcoolizate. Metodele de analiză sunt elaborate preponderent pentru determinarea tartraților în vinuri [38, 39].

Deșeurile vinificației, ce reprezintă 30% din materia primă [40], generează multiple probleme, prezentând un pericol evident pentru mediu și sănătatea populației. Totodată, acestea pot servi ca sursă importantă pentru obținerea unor produși cu proprietăți specifice, care nu pot fi obținuți pe cale sintetică [41]. Unul din acești produși este tartratul, care are un domeniu vast de utilizare [42, 43] în industria alimentară: ca adaos în gemuri și marmelade (3 g/kg), în pudra de cacao (5 g/kg), în maioneză (5 g/kg), în concentrate de tomate pentru menținerea pH-ului la valoarea de 4,3, în conserve de pere, căpșuni, la acidularea vinului tânăr sau a lichiorului, la tratarea zahărului pentru a nu cristaliza în procesul de fabricație a bomboanelor, ca antioxidant

pentru grăsimi și uleiuri. De asemenea, tartrații sunt utilizați în tehnica preparării materialelor dentare (cimentul dentar), precum și în industria chimică – la vopsirea țesăturilor pentru menținerea îndelungată a culorii (tartratul de amoniu). Acidul tartric este un acid din grupa acizilor carboxilici, ușor solubil în apă, de culoare albă, sub formă de pulbere, reprezentând un acid dibazic cu formula $C_4H_6O_6$. În industria alimentară tartrații și acidul tartric sunt utilizați ca acidifianți, antioxidanți, emulgatori, chelați ai metalelor grele, aromatizanți, afânatori chimici ai aluatului, cu simbolistica E 334 (acid tartric), E 335 (tartrat de sodiu), E 336 (tartrat de potasiu), E 337 (tartrat dublu de sodiu și potasiu), E 353 (acid metatartric), E 472 (esteri tartrici) și E483 (tartrat de stearoil). Reglementările de mediu stimulează economisirea și valorificarea durabilă a resurselor naturale, utilizarea vastă a produselor secundare, a deșeurilor și substituirea tehnologiilor poluante [44, 45]. Proprietățile avantajoase ale acidului tartric determină utilizarea pe larg a acestui produs în economia națională. Actualmente, dintr-o tonă de struguri se poate obține 1,2 kg de acid tartric [46], iar dintr-o recoltă de 300 000 tone struguri cu aplicarea celor mai noi tehnologii [47] se pot obține 948 de tone de acid tartric.

Gestionarea sectorului vitivinicol în Republica Moldova, facilitează însă acumularea deșeurilor tartrice. O parte din ele, împreună cu apele reziduale, ajung, prin sistemul de canalizare, în bazinele acvatice. Astfel râurile mici, s-au transformat în canale receptoare de ape uzate cu un conținut sporit de diferite substanțe, adesea toxice pentru organismele acvatice [48, 49]. Poluarea resurselor acvatice este condiționată și de lipsa unei norme juridice sau a unei reglementări tehnice ce ar permite identificarea și limitarea tartraților în apele naturale și în cele reziduale. O soluție de acid tartric cu concentrația de 0,1 N are $pH=2,2$ [50], astfel, apare pericolul acidulării unei porțiuni de râu în care sunt deversate ape uzate cu acid tartric sau consum mare de oxigen molecular în timpul oxidării acestuia, necesar faunei acvatice. Astfel, pentru a soluționa aceste probleme, e necesar de evaluat influența compușilor lui asupra componentelor mediului [51]. Tartratul de amoniu reprezintă cristale de culoare albă, cu solubilitatea la $15^{\circ}C$ de $-63g/100g$, obținându-se la interacțiunea acidului tartric cu carbonatul de amoniu:



În contact cu aerul trece în sare acidă $NH_4HC_4H_4O_6$ cu eliminare de amoniac. Se utilizează în calitate de praf de copt, ca component al pastelor pentru imprimarea desenelor pe mătase și țesături din lână.

Prezența acetatului de amoniu în mediul înconjurător. Acetatul de amoniu reprezintă sarea amoniului cu acidul acetic (NH_4CH_3COO), cristale incolor solubile în apă - 58,6%. Se

poate obține la interacțiunea acidului acetic cu amoniacul. Este un produs chimic cu o gamă largă de utilizare: în chimia analitică, în sinteza organică, în calitate de component al soluțiilor tampon, ca mordant la vopsirea lânii, ca preparat medicamentos (antiseptic - soluție 5 - 10% și antidiuretic) ca aditiv alimentar – E-264 și conservant [52].

Acetatul de amoniu (pH 7) deseori se folosește la înlăturarea carbonaților în cercetările sedimentelor, precum și solurilor [53].

Citratul de amoniu și prezența lui în mediul înconjurător. Citratul de amoniu $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, reprezintă un praf sau cristale de culoare albă cu un gust pronunțat acru, ușor solubil în apă. Se găsește în unele fructe, în frunzele de bumbac și în acele de pin. Se folosește în medicină, farmaceutică, în industria alimentară ca conservant și aromă E-380, în industria băuturilor alcoolice se folosește pentru îmbunătățirea calităților gustative [54].

Acizii organici nominalizați fiind larg utilizați în diferite domenii, pătrund în apele uzate, inclusiv compușii lor cu amoniul, poluând apele naturale.

1.2. Procese biochimice care conduc la transformarea substanțelor azotorganice în ioni de amoniu/amoniac

În natură există o varietate mare de substanțe azotorganice, care se includ în circuitul celor trei ecosisteme: aer, apă, sol.

Procesele biochimice de transformare a proteinelor și substanțelor humice în apă și sol. Precipitațiile atmosferice sub formă lichidă (ploaie și aversă de ploaie, burniță), solidă (ninsoare și aversă de zăpadă, grindină, măzăriche) sau simultan sub ambele forme (lapoviță și aversă de lapoviță), spală atmosfera și antrenează poluanții din ea în sol [55], care, mai apoi, nimeresc în apele de suprafață și cele subterane. Prin intermediul precipitațiilor în apă și sol ajunge o cantitate foarte mică de substanțe azot-organice acumulate în particulele solide, rezultat al poluării antropogene a aerului.

Formele de răspândire a substanțelor organice în apele naturale sunt foarte variate de la cele mai simple până la cele mai complicate substanțe macromoleculare, cum ar fi proteinele, proteidele etc. [56].

Substanțele organice pot ajunge în apele naturale ca rezultat al activității organismelor acvatice și a deversării apelor de teren. Deci în rezervoarele de apă au loc procese continue de formare a substanțelor organice primare prin descompunerea organismelor acvatice sau ale produselor metabolismului lor. O parte din produsele activității vitale ale tuturor organismelor acvatice (hrana nefermentată, excrementele etc.), inclusiv corpurile moarte rămân parțial în apă sub formă de particule suspendate, care sunt consumate de către diferite organisme sau se

descompun sau se depun pe fundul bazinelor, ca mai apoi să fie supuse transformărilor ulterioare. Apele de teren includ substanțele organice antrenate de apa din sol, din mușgaiul de pădure, cele aduse în sistemele acvatice prin intermediul precipitațiilor atmosferice, cu scurgerile de apă de pe teritoriul canalelor orașelor și satelor, precum și ale complexelor animaliere și cele aduse de apele industriale uzate [57]. Din sol și din mușgaiul de pădure apa antrenează humusul, care reprezintă un complex de compuși organici, în cea mai mare parte sub formă de acizi humici și compușii lor.

Astfel materia organică a solului, aflată în diferite stadii de descompunere cuprinde circa 92% din rezerva lui de azot, fiind constituită din: proteine (20-40%), hexozoamine (5-10%), acizi humici (5-7%) derivați purinici și pirimidinici (< 1%) și diverși compuși complecși rezultați în urma reacției dintre NH_4^+ cu lignine, în urma polimerizării chinonelor cu diverse substanțe cu azot și în urma condensării zaharurilor și aminelor [58] și respectiv $8,2 \cdot 10^{17}$ g, restul 8% fiind constituite din compuși minerali direct accesibili plantelor: ioni de amoniu, azotat și azotit. În realitate, substanța organică din sol formează un complex de substanțe înrudite („complexul substanțelor humice”) - humusul, și factori de altă natură, de exemplu, polizaharide [59]. Circa 90% din toată rezerva de azot a solului este concentrată în humus [60].

Conform datelor despre componența fizico-chimică a solurilor (Tabelul 1.4), cele mai bogate în humus sunt: cenușiu molic virgin, brun tipic virgin, cenușiu albic și ciornoziomul argiloiluvial. Valorificarea solurilor conduce la dehumificarea și dezagregarea orizontului A (0-10 cm). Conținutul de humus în orizontul superior constituie 5 - 7% și scade lent spre adâncimea de 90 - 100 cm [61].

Imobilizarea și mineralizarea sunt două procese opuse, simultane, care nu pot avea loc decât împreună.

Tabelul 1.4. Componența fizico-chimică a unor tipuri de sol [61]

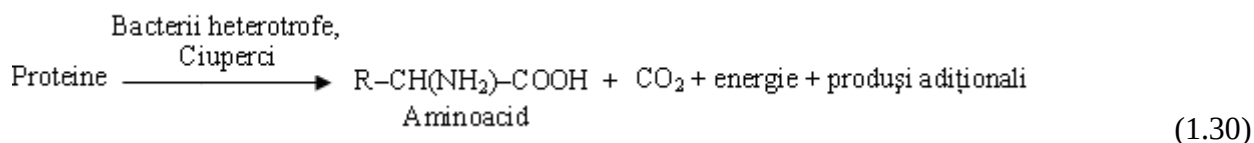
Tipul solului	Humus, %	Tipul solului	Humus, %
Brun tipic	5,27	Ciornoziom argiloiluvial	6,6
Brun tipic virgin	7,11	Ciornoziomuri levigate	5,77
Brun luvic	4,49	Ciornoziom tipic moderat humifier	5,90
Cenușiu molic virgin	8,89	Ciornoziom vertic	4,6
Cenușiu albic	6,8	Ciornoziom carbonatic	2,83
Cenușiu albic valorificat	2,02	Ciornoziom carbonatic arat	2,48
Cenușiu tipic	7,1	Cenușiu molic	10,9

Mineralizarea. Azotul organic din sol devine accesibil plantelor în urma proceselor de mineralizare, iar azotul anorganic din sol este doar o fracțiune mica din azotul total. Într-o mare parte din acești compuși, ca proteinele, ureea și compușii humici, azotul se găsește în grupări aminice ($R-NH_2$) [62, 63] Când microorganismele solului atacă acești compuși, se formează compuși aminici simpli. Apoi grupările aminice sunt hidrolizate, iar azotul este eliberat sub forma de ioni de amoniu (NH_4^+), ce sunt oxidați la forma de azotat. Acest proces enzimatic de convertire a substanțelor organice în substanțe minerale simple, numit mineralizare, poate fi reprezentat după cum urmează, utilizând un compus aminic ($R-NH_2$), ca exemplu de sursă organică de azot:



Ca etape intermediare ale acestui proces sunt:

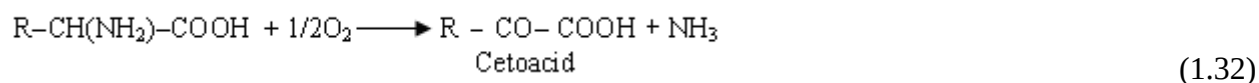
proteoliza, macromoleculele proteice sunt descompuse până la peptone, peptide și aminoacizi:



acizii humici sunt descompuși până la amide:



amonificarea: produșii rezultați în urma proteolizei sunt convertiți în ioni de amoniu:



Viteza cu care microorganismele mineralizează substanțele organice este redusă, astfel rezultă un conținut de 0,5-1 kg N/ha/, în funcție de tipul de sol și factorii de mediu [64]. Deci capacitatea de mineralizare a terenurilor arabile cu adaos diferit de materie organică este de la 0,5-0,7 N/ha/zi până la 1,1-1,3 kg N/ha/zi, iar în pășuni cantitatea de azot mineralizată este de 1,2-1,5 N/ha/zi (Tabelul 1.5).

Tabelul 1.5. Cantitatea de azot mineralizată (kg N/ha/zi) în stratul arabil (0-30 cm), în funcție de utilizarea solului și adaosul de materie organică [65]

Utilizarea solului	Nivelul adaosului de materie organică	Cantitatea de azot mineralizată kg N/ha/zi
Teren arabil	Redus	0,5-0,7
Teren arabil	Moderat	0,9-1,1
Teren arabil	Ridicat	1,1-1,3
Pășune		1,2-1,5

Plantele asimilează compușii azotului sub forma de ioni de NH_4^+ și NO_3^- în funcție de concentrația lor, pH și prezența altor ioni (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) [63].

Potrivit mai multor studii doar 1,5-3,5% din azotul organic din sol este mineralizat anual [66].

Imobilizarea este procesul opus mineralizării prin conversia ionilor anorganici NH_4^+ și NO_3^- în forme organice. Există un proces de imobilizare chimică, care consta în absorbția pe coloizii solului a ionului de amoniu și fixarea lui de componentele minerale ale argilei [58], și altul - de imobilizare biochimică, în urma căruia compușii minerali ai azotului, absorbiți de plante sau microorganisme, sunt transformați în compuși organici.

Mineralizarea și imobilizarea apar simultan în sol, chiar dacă efectul net este o creștere sau o scădere a cantității de azot mineral disponibil depinzând de materialul organic proaspăt încorporat, în funcție de coeficientul de humificare sau conținutul efectiv de materie organică și de raportul carbon/azot (C/N) în reziduurile organice în curs de descompunere [66]. Astfel, incorporarea de materie organică cu un raport ridicat C/N duce la imobilizare, în timp ce incorporarea unui material organic cu un raport C/N scăzut duce la mineralizare. Un raport C/N de 25-30 este considerat punctul limită dintre mineralizare și imobilizare (Tabelul 1.6).

Descompunerea substanțelor azotoase din sol și apă poate fi prezentată schematic printr-o reacție generală de totalizare:

Proteine, substanțe humice → aminoacizi, amide → amoniac → azotit → azotat (1.35)

Produsul intermediar – amoniacul obținut ca rezultat al descompunerii substanțelor organice este expus imediat unor transformări: metabolizat de către microorganismele heterotrofe din sol și apă apoi transformat din nou în compuși organici, simpli sau complecși, sau este oxidat de către microflora autotrofă în azotiți și apoi în azotați, servind ca principal aliment

Tabelul 1.6. Influența diferitelor tipuri de materie organică asupra mineralizării sau imobilizării azotului [64]

Tipul de materie organică		Materie organică uscată (kg)	N total kgN/ha	Materie organică efectivă* (kg)	Cantitatea de azot imobilizată (kgN/ha)	Cantitatea de azot mineralizată (kgN/ha)
Gunoi de grajd 30t/ha		4500	165	2250	112	53
Nămol 30t/ha	Bovine	1800	130	900	45	85
	Porcine	1800	195	900	45	150
Îngrășăminte verzi		6000	120	1500	75	45

*Materie organică efectivă – cantitatea de materie organică rămasă în sol după un an de la incorporare.

azotat plantelor, vegetației acvatice (numai în cazul unor îngrășăminte cu uree o parte din amoniul produs masiv prin hidroliză se poate pierde prin volatilizare).

Calea preferențială a reciclării amoniului este metabolizarea până la compuși organici, dar ea depinde de cantitatea de energie liberă din sol. În acest fel, se poate spune că masa de amoniu ce rămâne nereciclata reprezintă o bună evaluare a pierderii de fertilitate potențială a solului. De regulă însă, amoniul nu rămâne ca atare, ci este în timp oxidat până la azotiți și azotați [59].

Formele de azot mineral, fie adăugat ca fertilizant sau produse prin mineralizarea substanțelor organice sau a deșeurilor aplicate, nu vor rămâne prea mult timp în sol. Ionii de amoniu care poartă o sarcină pozitivă sunt adsorbiți de coloizii încărcati negativ ce domină în majoritatea solurilor [66], pe când ionii de azotat fiind ne adsorbiți, se mișcă liber, împreună cu apa ce drenează solul și sunt astfel ușor spălați din el contaminând apele freatice [67].

Procese biochimice de transformare a ureei în natură. Ureea ce se conține în apele reziduale menajere și dejecțiile animaliere hidrolizează până la amoniac:



Ureea face parte din amide și este foarte solubilă în apă (108 g/100g apă la 20°C) [68]. Ea este un produs final al metabolismului azotos în organismul uman și animal, ce se formează la degradarea proteinelor și se elimină în urină. Totodată ea este un valoros îngrășământ de azot, ce

conține 46,6% N și se administrează pe toate tipurile de sol [68]. Anual se pot colecta cantități mari de urina, de la 500 până la 3000 L/an (Tabelul 1.7).

Tabelul 1.7. Compoziția chimică a urinei (valori medii) [83]

Specia de la care provine	Compoziția chimică (%)			Cantitatea de urină ce se poate colecta de la un animal (L/an)
	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	
Cabaline	0,5-1,6	Urme	0,6-1,8	800-1200
Bovine	0,2-1,0	Urme	0,2-1,0	2000-3000
Porcine	0,4-0,5	0,05-0,07	0,8-1,0	500-900

Un alt furnizor de substanțe organice care generează amoniac în cantități mari este gunoiul de la complexe zootehnice (conținut sporit de uree), din gospodăriile oamenilor și fertilizanți organici, reprezentând o sursă de contaminare a apelor subterane și de suprafață cu azotați. Atunci când acestea sunt adăugate în exces, pot asigura solul cu azot în cantități mult mai mari decât necesarul de consum al plantelor, determinând astfel poluarea apei și atmosferei [70, 71, 72] cu amoniac.

Potențial de emisii ale amoniacului este gunoiul de grajd atât în condiții aerobe, cât și anaerobe [72]. Aproximativ 90% din emansiile de amoniac din agricultură provin din dejecțiile animaliere solide și lichide [73]. Pășunile pentru vite, care ocupa deja o treime din suprafața pământului, la fel prezintă un pericol pentru mediul ambiant prin emisiile de amoniac de la suprafață în special vara și toamna [74, 75].

Amoniacul este unul din indicatorii poluării proaspete cu ape menajere și de la întreprinderile animaliere și una din cauzele pieirii peștelui în apele naturale de suprafață, CMA fiind de 0,05 g/m³ (forma NH₃) și 0,4 g/m³ (forma NH₄⁺) [76], astfel aceste ape sunt principalii poluanți cu azot, inclusiv sub formă de uree - constituent al urinei. În medie, timp de 24 ore, animalele adulte elimină: 10-15 litri bovinele (0,5-0,6 % azot), 4-6 litri cabalinele (0,9-1,5 % azot), 2,5-4,5 litri porcinele (0,4-0,45 % azot) și 0,6-1 litri ovinele (1,5-1,95% azot) [63].

Cantitatea medie a azotului excretată de fiecare persoană pe zi în apa reziduală municipală este de aproximativ 11 g, iar concentrația de azot în apa reziduală municipală neepurată exprimată prin suma (N_{org.} + N-NH₄⁺), dintre care conținutul N- NH₄⁺ este mai mare ca conținutul N_{org} și constituie 50-60 mg/L. Ureea și alte substanțe azot-organice încep să

degradeze în N-NH_4^+ în canalizări, continuând și la etapa tratării mecanice cu formarea N-NH_4^+ în cantități mult mai mari, iar la etapa tratării biologice este prezentă numai forma N-NH_4^+ [77].

Cota-parte a azotului organic din azotul total dizolvat în apă, constituie 50-70%. Concentrația azotului organic este supusă unor oscilații sezoniere, fiind bine evidențiată tendința generală de creștere a concentrațiilor în perioada vegetativă (1,5-2,0 mg/L) și micșorarea lor în perioada de iarnă (0,2-0,5 mg/L). Distribuția azotului organic în adâncime este neuniformă, concentrațiile mai înalte fiind înregistrate, de regulă, în zona fotosintezei și în straturile de apă de la fund [57, 78].

Apele reziduale rezultate din industria alimentară – unul din marii consumatori de apă, au în compoziție mari cantități de substanțe organice cum ar fi proteinele: de la prepararea conservelor (Tabelul A 2.1), produselor din carne (Tabelul A 2.2) și din lapte (Tabelul A 2.3), la prelucrarea zahărului (Tabelele A 2.4, 2.5) și drojdiei și mari cantități de suspensii organice solide. Alte poluări frecvente cu compuși azot-organici biodegradabili provin de la industria alimentară (proteine, aminoacizi etc), fermentativă (aminoacizi), textilă (coloranți) și abatoare (sânge, componente proteice a cărnii) [79]. Astfel timp de 24 ore în apele reziduale menajere masa poluanților trebuie să corespundă datelor din Tabelul A 2.6.

Actualmente, în ecosistemele acvatice, în afară de substanțele naturale (albumine, lipide, proteine), dinamica cărora depinde de procesele biologice și biochimice, în straturile de apă și mълuri, sunt sute de diferite substanțe organice, aduse odată cu scurgerile de pe teritoriul bazinului hidrografic și în procesul de vărsare a apelor, deșeurilor industriale și menajere. Din substanțele organice poluante fac parte substanțele organice naturale și sintetice, care sunt biodegradabile și persistente [57].

Procesele biochimice din natură influențate de detergenții cationici. Din substanțele organice nedegradabile fac parte și majoritatea substanțelor tensioactive (STA), în special cele cationice (STACt) [80].

Cercetările denotă că multe substanțe organice, inclusiv substanțele tensioactive, sunt prezente practic în apa râurilor, inclusiv din Republica Moldova, deoarece majoritatea stațiilor de epurare nu funcționează conform reglementărilor UE și cantități semnificative de apă reziduală (menajeră, industrială sau pluvială) ajung netratate în râurile mici, apoi, prin intermediul apelor fl. Nistru și r. Prut, în Marea Neagră [81, 82, 83].

Actualmente producția și utilizarea detergenților este în creștere permanentă [84] și continuă anual să crească cu 2-5% (în funcție de STA) [85]. În Republica Moldova, conform datelor Biroului Național de Statistică, s-au înregistrat creșteri considerabile la importurile produselor pentru spălat rufe și curățat: de la 3,1 mii tone pentru anul 1995 la 10 mii de tone

pentru anul 2003 și cca 27 mii de tone în 2009. După apariția primului detergent (1907, Germania), au apărut noi produse cu o compoziție complexă. Extinderea utilizării în societate a detergenților implică folosirea unor cantități tot mai mari de STA, care constituie grupul cel mai important de componente dintr-un detergent, ceea ce duce la pătrunderea acestora în mediul înconjurător și la poluarea apelor naturale [86].

STACt sunt des utilizate la fabricarea detergenților și balsamurilor de rufe și vase, dar și în produse biocide, precum și detergenților amfoterici, utilizați la fabricarea produselor de îngrijire personală (șampoane, balsam pentru păr, săpun lichid și loțiuni de curățare pentru față), în industria detergenților de curățare, în apicultură, ca dezinfectant, ca inhibitori de coroziune, depresanți de spumare, agenți de flotație, aditivi pentru asfalt etc.

Detergenții, în majoritatea cazurilor, conțin și fosfați ce afectează starea componentelor mediului înconjurător, a florei și faunei. După criteriul disociației electrolitice, STA se clasifică în neionice, ionice (anionice și cationice) și amfotere (amfolitice). Multe dintre STA sunt toxice pentru bacterii, alge, pești, etc. [87].

Cantități de STA, ce depășesc (CMA) de câteva ori, sunt depistate în apa râurilor Bâc, Răut, Botna, etc. [82].

Prezența detergenților provoacă mari daune datorită spumării, împiedicării difuziei oxigenului în apă și a acțiunii toxice asupra microorganismelor, inhibându-le la diferite concentrații [85].

În perioada 1991 - 2010, în apele uzate din diferite zone geografice au fost determinate următoarele intervale de concentrații ale detergenților cationici: 0,1-325 mg/L, în apele uzate provenite de la spitale au fost depistate chiar 6000 mg/L [88, 89], iar în apele de suprafață s-au estimat concentrații mai mici de 0,1-34 mg/L [90, 91].

Cercetările științifice au scos în evidență faptul că STACt au influență negativă asupra procesului de oxidare biochimică a ionilor de amoniu din apele naturale [92, 93].

STACt au proprietăți superficiale active, asigurate de cationi și, de regulă, sunt săruri cuaternare de amoniu cu formula $RN^+(CH_3)_3Cl^-$, în care „R” este un radical alchil cu catena lungă (C10-C18). Sărurile cuaternare de amoniu, cu importanță practică, pot avea una sau două catene lungi [80]. Compușii cuaternari, care posedă o catenă alchilică lungă $RN^+(CH_3)_3Cl^-$, sunt importanți agenți antimicrobieni, iar cei cu două catene alchilice lungi $R_2N^+(CH_3)_2Cl^-$ sunt foarte buni agenți de înmuiere a țesăturilor textile [80,94]. În sinteza STACt alchilaminele constituie materia primă esențială, dar aceasta nu-i favorizează în procesele de biodegradabilitate, ce reprezintă descompunerea lor biochimică în prezența microorganismelor [95, 96].

Biodegradabilitatea STACt în condiții aerobe și anaerobe este >60%-100%. STACt cuaternizați au grad de biodegradabilitate mic atât în condiții aerobe (>5%) cât și anaerobe (24%), deci toate STACt și STA amfotere, în concentrații de 0,07-42 mg/L, manifestă o toxicitate moderată spre toxic la diverse specii de pești. Toxicitate acută față de *Dafnia* au concentrații de 0,006-520 mg/L, față de alge – 0,03-11 mg/L, iar STACt, cuaternizați în concentrații de 0,15-6,9 mg/L, inhibă drastic respirația bacteriană [97].

Deci STACt ajung în sistemul de canalizare, trec fără transformări prin instalația de purificare biologică a apei, astfel ajung în lacuri și râuri, ducând la apariția spumei nedorite. Spuma formată împiedică transferul normal al oxigenului atmosferic în apele naturale, ceea ce conduce la frânarea procesului de epurare biologică a apelor uzate menajere. În cazul irigării solurilor cu ape poluate cu STA, are loc acumularea lor în sol și plante [84].

Prevenirea poluării cu detergenți trebuie să prevadă monitorizarea sistematică a concentrației poluanților specifici în efluenții stațiilor de epurare, în apele naturale și în rețeaua de distribuție a apei, ca să corespundă standardelor Republicii Moldova.

La nivelul Uniunii Europene a fost adoptat, în anul 2004, Regulamentul 648/2004 privind detergenții (intrat în vigoare în octombrie 2005), ce prevede extinderea cerințelor pentru biodegradabilitate primară la toți agenții tensioactivi, în special la cei cationici și amfoteri [98].

Procese biochimice din mediul acvatic ce implică coloranții. Coloranții sunt alte substanțe organice care, conținând azot, poluează apele. Coloranții sunt substanțe organice, la care culoarea este asociată cu prezența anumitor grupări de atomi, numite cromofori: grupările nitro (NO_2), nitrozo (NO), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), carbonil ($=\text{C}=\text{O}$) și care, legate la un sistem nesaturat $\text{C}=\text{C}$, constituie sistemul cromogen. Colorantul propriu-zis conține și un alt tip de grupări: grupările amino ($-\text{NH}_2$), monoalchilamino (NHR), dialchilamino (NR_2), etc., care determină o închidere a culorii cromogenului (efect batocrom) și îi conferă în același timp însușiri tinctoriale. Coloranți azoici sunt destinați în special vopsirii și imprimării materialelor celulozice [80, 94].

Dacă în industria chimică doar 20 % din apă este folosită pentru prelucrare, iar restul pentru răcire, atunci în industria textilă marea majoritate a apei se folosește pentru prelucrare, deci gradul de impurificare este sporit. Apele uzate, generate în procesele tinctoriale textile, pot să reprezinte, incluzând pe lângă vopsirea propriu-zisă și tratamentele finale și spălarea, până la 150 m^3 per tonă de produs în cazul coloranților de dispersie și până la 170 m^3 per tonă în cazul vopsirilor cu coloranți direcți sau reactivi. Sursa primară de poluare este reprezentată de flota uzată de vopsire și de flotele de spălare, care conțin forme modificate ale coloranților utilizați (coloranți hidrolizați în cazul celor reactivi, de exemplu), coloranți nemodificați (în cazul relativ frecvent al epuizării incomplete) și auxiliari de vopsire. Producția mondială anuală medie de

coloranți este de circa un milion de tone. Consumul mondial de textile în momentul de față este de 30 milioane de tone, cu o creștere anuală de 3%. Pentru vopsirea lor se folosesc cca 700 000 t de colorant. Aproximativ 90% din această cantitate rămâne pe materialul textil, iar restul poate fi regăsită în apele uzate. Cantități infime de colorant, de ordinul a 1 mg/L, pot determina apariția unei colorații anormale a cursurilor de apă.

Evaluarea impactului coloranților asupra mediului urmărește comportarea coloranților în procesele de epurare naturală și în instalațiile de epurare biologică, precum și efectul asupra organismelor acvatice. Un astfel de aspect este obligatoriu de luat în considerare, avându-se în vedere că se aproximează faptul că din totalul coloranților textili, pentru piele și a cernelurilor tipografice pierderile de colorant reprezintă 11% [99].

1.3. Dinamica poluării apelor naturale cu ioni de amoniu/amoniac

Deși Republica Moldova dispune de un cadru legal în domeniul mediului parțial armonizat la directivele europene și cerințele convențiilor internaționale de profil, care prevăd măsuri suficiente pentru protecția apelor de suprafață împotriva poluării și exploatării excesive ale acestora, starea ecosistemelor acvatice în teritoriul dintre Prut și Nistru este îngrijorătoare. Presiunea antropogenă asupra apelor de suprafață este în creștere, iar acțiunile autorităților nu sunt adecvate necesităților de ameliorare a stării ecologice [100].

Baza rețelei hidrografice a republicii o constituie cca 3600 de râuri mici – în mediu 0,48 km de curs de apă la fiecare kilometru pătrat, în bazinele cărora este concentrată cea mai mare parte a producției agricole și a populației. Starea ecologică a bazinelor râurilor mici determină calitatea apelor principalelor surse acvatice ale Republicii Moldova folosite în scopuri potabile [101, 102].

Dintre cele mai mari râuri sunt fluviul Nistru (1352 km, pe teritoriul țării – 657 km), bazinul hidrografic al căruia ocupă 57% din teritoriul țării. Bazinul râului Prut constituie 24,3% (976 km, pe teritoriul țării – 695 km) și 18,7% revine bazinului dintre Dunăre și Nistru, ce includ bazinele râurilor sudice care curg în lacul Cahul, Ialpug și Sasâc [103]. Pentru bazinul hidrografic al r. Prut este caracteristică prezența unui număr mare de afluenți mici: Draghiște, Ciuhur, Camenca, Gârla Mare, Delia, Nârnova, Lăpușna, Larga, Sărata și lipsa celor mari [104], pe când bazinul fl. Nistru cuprinde afluenți ce au o lungime mai mare de 100 km: Răut, Ichel, Bâc, Botna și mulți afluenți cu lungimea cuprinsă între 31 - 95 km [103].

Conform Strategiei de mediu pentru anii 2014-2023 și a planului de acțiuni pentru implementarea acesteia, calitatea apei fluviului Nistru și râului Prut, conform indicilor hidrochimici, corespunde claselor de calitate II (curată) și III (moderat poluată), fiind moderat

poluată cu elemente biogene, precum azotul. Pe când râurile mici se caracterizează printr-un grad înalt de poluare cu ioni de amoniu și azotiți [105].

Unul din fenomenele hidrogeochimice regionale de poluare a apei Prutului, Nistrului și ale afluenților lor este poluarea cu produse chimice agricole, deșeuri animaliere, ape menajere folosite ca îngrășământ, ape din sectorul gospodăriei comunale (stații de epurare, ape uzate, deversări de ape neepurate din sistemul comunal), având ca consecință atât poluarea chimică cât și cea bacteriană. Apele meteorice vin în contact cu terenul și în procesul scurgerii, antrenază ape uzate de diferite tipuri, deșeuri, îngrășăminte chimice, și în momentul deversării în receptor, conțin un număr mare de poluanți [106].

Localitățile rurale sunt o sursă de poluare a apelor de suprafață, și în special, a cursurilor de apă mici, deversările neorganizate ale apelor uzate din sectorul casnic ce se evacuează constituind cca 70% [107, 108]. Ca rezultat, apele râurilor mici din Republica Moldova sunt intens poluate cu compuși ai azotului (îndeosebi ai amoniului), substanțe organice biodegradabile, nutrienți, produse petroliere, detergenți etc., care, prin intermediul râurilor mari ajung în mare și ocean [109, 110, 111].

Concentrația ionilor de amoniu în a. 2005 a atins cota maximă de 169,2 CMA (r. Bâc, secțiunea s. Calfa) și azotiți - 70 CMA (r. Cogălnic). La fel, în anii 2001, 2003 - 2005, râurile Bâc - secțiunea mun. Chișinău, Răut - secțiunea mun. Bălți, Cogălnic - secțiunea or. Hâncești, Lunga - secțiunea or. Ceadâr Lunga în amonte și aval, Gârla Mare s-au caracterizat printr-un grad de poluare înalt și extrem de înalt, nivelul de poluare la indicii sanitaro-chimici fiind în 2005 de 51% [82]. Un nivel destul de înalt pe perioada anilor 2009 - 2010, 2013 - 2014 a avut concentrația ionilor de amoniu în apele r. Bâc, secțiunea în aval de mun. Chișinău, variind de la 15,6 până la 34,6 mg/L (40 - 88,7 CMA), iar în r. Răut în aval de or. Bălți a fost de 2,51 - 20,6 mg/L (6,4 - 52,8 CMA) (Tabelele A 3.1 și A 3.2) [112].

Descărcările ionilor de amoniu NH_4^+ în apele de suprafață, în cantități ce depășesc cu mult CMA, au avut loc și în timpul inundațiilor. De exemplu, în timpul inundațiilor din 2008, s-a constatat că în 4 zile s-au scurs cantități de 35 de ori mai mari în comparație cu regimul normal de scurgeri, media multianuală fiind depășită de 4-6 ori [113].

Sursele principale de alimentare ale râurilor sunt apele pluviale și cele provenite de la topirea zăpezilor, care pot conține diverse substanțe poluante, inclusiv amoniac, în special în zonele cu activitate antropogenă sporită (Tabelul A 3.3) [114].

Poluanții din apele de suprafață se infiltrează prin straturile permeabile și poluează apele subterane, freatice. Una din cauzele principale de poluare a apelor de suprafață este deversarea apelor uzate neepurate sau insuficient epurate [115]. Volumul apelor reziduale evacuate în

receptorii naturali a constituit în anii 2007 - 2010, 685 - 687 mln. m³ [113]. Din cauza că multe din stațiile de epurare se află într-o stare deplorabilă, eficacitatea lor este mică (Tabelul 1.8). Astfel, în a. 2011, cca 90% din stații funcționau cu eficiența mai mică de 70%, iar la stația de epurare biologică a apelor reziduale (SEB) din municipiul Chișinău, amoniacul depășește limita la deversare pe anii 2010 - 2011 de 6,5 ori [116].

Tabelul 1.8. Eficacitatea stațiilor de epurare, pentru anii 2009 - 2011 [116]

Nr.	Denumirea SEB	Eficacitatea, %					
		CCO			NH ₄ ⁺		
		2009	2010	2011	2009	2010	2011
1	Regia Apă-Canal, or. Bălți	75,5	76,2	76,3	89,7	85,9	87,9
2	or. Sângerei Apă-Canal	69,6	55,5	56,4	71,9	48,3	59,2
3	or. Râșcani Apă-Canal	56,4	68,0	62,7	60,1	47,6	53,9
4	or. Fălești - Direcția de Producție a Gospodăriei Comunale și de Locuințe	60,9	59,2	66,6	67,2	61,2	52,6
5	or. Drochia Apă-Canal	54,2	54,3	68,6	55,5	60,7	67,1
6	or. Drochia „Moldovatransgaz”	10,3	26,5	48,3	51,2	42,8	55,9
7	or. Telenești Apă-Canal	52,4	45,2	46,7	16,3	41,2	47,9
8	or. Țaul, Stația de Epurare a Primăriei	82,2	70,8		88,7	72,8	68,0
9	or. Briceni, Gospodăria Comunală	76,7	61,4		82,0	57,4	51,8
10	or. Lipcani, Compania de Producere	72,4	64,8		45,4	50,2	45,8
11	or. Ocnița, Rețele Termice	81,1	73,8		77,9	59,8	52,5

Depozitarea deșeurilor în apropierea surselor de apă, infiltrările de la gunoiști, ineficiența instalațiilor de epurare a apelor reziduale, gropile improvizate de deșeuri menajere, latrinele,

șanțurile arterelor stradale, etc. au ca rezultat contaminarea solului și a apei de suprafață și de adâncime cu nutrienți în exces [117].

La fermentarea găinașului are loc creșterea semnificativă a conținutului compușilor amoniului în mranișă, infiltrările de la gunoiști conțin cantități impunătoare de compuși ai amoniului. Concentrații mai mari de 1000 mg/L NH_4^+ - în filtrat, se atestă, de exemplu, în gunoiștea Țânțăreni (Anexa 1). Toate acestea au determinat o acumulare de proporții a compușilor organici și neorganici ai azotului în sol [118] și ape. Calculele efectuate dovedesc că în ultimii 25 - 30 de ani de la suprafața solului spre freatic odată cu apele descendente a fost transportată o cantitate mare de azotați, care provin inclusiv din nitrificarea NH_4^+ . Pe parcursul aceluiași ani se înregistrează o permanentă creștere a conținutului de azotați și în sursele locale de apă potabilă [118]. Astfel, pe parcursul ultimilor ani din toate sursele de apă de profunzime examinate cca 10% nu corespund conținutului admis de azotați [119] ca și cel de azotiți sau amoniac, ce constituie un element nutritiv pentru plante. Prezența azotaților în apele naturale se poate explica prin contactul apei cu solul bazinului hidrografic. Aportul de compuși ai azotului în mediul terestru s-a dublat la nivel mondial în ultimul secol. Acest fenomen se explică prin faptul că se utilizează intensiv îngrășăminte de azot sintetice [120], nu se gestionează corect diverse deșeuri și dejecțiile animaliere [121].

În a. 2010, întreprinderile agricole și gospodăriile țărănești (de fermieri) au introdus câte 16,4 kg de îngrășăminte chimice de azot la un hectar de semănături, calculul fiind făcut la 100% substanțe nutritive, față de 14,6 kg în anul 2009 (sau cu 11% mai mult). Concomitent a crescut și suprafața pe care au fost aplicate îngrășămintele cu 7% față de anul precedent. Dinamica aplicării îngrășămintelor chimice atestă o creștere constantă, de la 15 mii tone în 2002, până la 20,1 mii tone în 2010 [115]. Efecte negative a avut „fertilizarea” solurilor și practică prost reglementată de administrare a îngrășămintelor chimice. Ca rezultat, s-a produs poluarea solurilor și apelor freatice cu azotați [61].

Îngrășămintele de azot au un conținut diferit de azot. Majoritatea din ele sunt ușor solubile în apă, ceea ce necesită aplicarea în mai multe etape pentru a împiedica pierderile prin levigare (Tabelul 1.9).

În rezultatul monitorizării apelor subterane s-a constatat, că apa multor sonde arteziene conține ioni de amoniu, azotați, azotiți în cantități considerabile, uneori depășind valorile CMA. Ionii de amoniu depășesc CMA în unele sisteme centralizate de alimentare cu apă, cum ar fi: Orhei, Criuleni „Burcuta” Chișinău.

Tabelul 1.9. Clasificarea îngrășămintelor cu azot după forma de N conținută [122]

Grupa de îngrășămintă	Tipul de îngrășământ	Formula	Conținutul de N, %
<i>a) cu azot amoniacal</i>	Amoniac anhidru	NH_3	82
	Sulfat de amoniu	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	21
	Clorură de amoniu	NH_4Cl	26
<i>b) cu azot nitric</i>	Azotat de potasiu	KNO_3	14
	Azotat de calciu	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15
	Azotat de sodiu	NaNO_3	16
<i>c) cu azot nitric și amoniacal</i>	Azotat de amoniu	NH_4NO_3	33
	Nitrocalcar	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	20
	Sulfonitrat de amoniu	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	26
<i>d) cu azot amidic</i>	Uree	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46
	Cianamida de calciu	CaCN_2	21

Deosebit de nefavorabilă este starea sistemului din Mitocul Nou (Orhei), apa căruia conține până la 4,4 mg/L NH_4^+ . În raionul Hâncești cca 60% din sonde conțin până la 12,2 mg/L NH_4^+ ; în Leova - 40% din sonde conțin 2,2-8,2 mg/L NH_4^+ ; în Căușeni-19% din sonde conțin 2,1-5,8 mg/L NO_2^- și în Ialoveni - 32% din sonde conțin 69-280 mg/L NO_3^- . În unele raioane din sudul țării conținutul înalt de compuși ai azotului în apele subterane poate fi cauzat și de factori naturali [82].

În localitățile rurale ale țării noastre cca 80% și uneori 100% de apa utilizată în scop potabil este extrasă din orizonturile acvifere freatice și arteziene. Rolul hotărâtor în alimentarea necentralizată cu apă potabilă revine apelor freatice, exploatate prin intermediul fântânilor, izvoarelor și forajelor [123].

Apele freatice, consumate în scop potabil, se află, de regulă, la adâncimi de până la 20 - 25 m și, de obicei, ele sunt alimentate de precipitații, dar pot fi alimentate și de râuri în perioadele de ieșire din albie ale acestora. Deoarece apele din fântâni se află la adâncimi mici, se poluează excesiv în rezultatul impactului antropogen sporit. Așa parametri, cum sunt mineralizarea și duritatea apelor, depind în mare măsură de condițiile natural-climaterice, iar poluarea cu compuși ai azotului, metale grele în mare parte este determinată de starea sanitară a teritoriului. Astfel, în localitățile rurale din bazinul r. Bâc apele sunt poluate intens, conținutul de azotați în ape din fântâni fiind în limitele 14,0-786,0 mg/L [124].

Crește ponderea probelor de apă cu depășire ale CMA privind conținutul azotaților din fântâni, care atinge sute de mg/L (jud. Bălți, Chișinău, Soroca). Creșterea concentrației azotaților în apa fântânilor, în ultimele decenii, se datorează poluării intensive a solului în localitățile rurale

cu deșeuri animaliere ca rezultat al numărului mare de animale domestice din sectorul privat. Aproape 1,72 mil. (40%) de oameni consumă în republică apă cu un conținut sporit de azotați. Apa deasemenea are duritate ridicată (30-80 mmol/L) și mineralizare excesivă și este consumată de cca 1 mil. de persoane [125].

Prezența azotaților în apele fântânilor și izvoarelor denotă o poluare anterioară [126]. De aceea, conform Directivei 91/676/CEE, utilizarea excesivă a îngrășămintelor constituie un pericol pentru mediu și este necesar de a reduce poluarea apelor provocată sau indusă de azotați proveniți din surse agricole [127].

1.4. Impactul interacțiunii ionilor de amoniu/amoniacului asupra materialelor calcaroase și a betonului în mediul apos

Impactul ionilor de amoniu/amoniac asupra materialelor calcaroase. Conform informațiilor statistice ale ONU, a Franței, SUA și rezultatelor modelării ecologo-economice globale în baza concepției optimismului tehnocrat au fost calculate valorile tehnofiliei (T) ale cca 30 de elemente chimice pentru perioada anilor 1800 – 2025, conform cărora crește T carbonului, azotului (supertehnofile) și a calciului (înalttehnofil) [128]. La sfârșitul secolului XIX s-a intensificat poluarea apelor naturale cu substanțe azotorganice [129], care au o acțiune poluantă asupra mediului, deteriorând componentele lui minerale.

Creșterea T compușilor azotului în apele naturale în perioada 1800 – 2025 corelează cu cea a compușilor ce conțin calciu cu un coeficient de corelație mare $R^2=0,5596$, în anii 1900 - 2025 coeficientul este și mai mare $R^2=0,5741$, începând cu a. 1950 ajunge la $R^2 = 0,5741$, iar după anul 1970 este și mai mare, devenind egal cu 0,8333, fiind de cca 1,5 ori mai mare în comparație cu perioada 1800 - 2025 și demonstrează implicarea continuă a proceselor de transformare a substanțelor ce conțin azot în cele ale calciului (Figura 1.1).

Mineralele litosferei sunt în permanente transformări. În funcție de rezistența la alterare, ele se repartizează în următoarea ordine crescătoare: calcitul, dolomita, siderita, rodocrozitul, etc. Principalii agenți de alterare a mineralelor și rocilor sunt apa, gazele, acizii, secrețiile rizosferei, etc. [130].

Solubilitatea componentelor (rocilor) litosferei deci este un factor determinant în formarea compoziției apelor naturale, îndeosebi ale celor subterane:



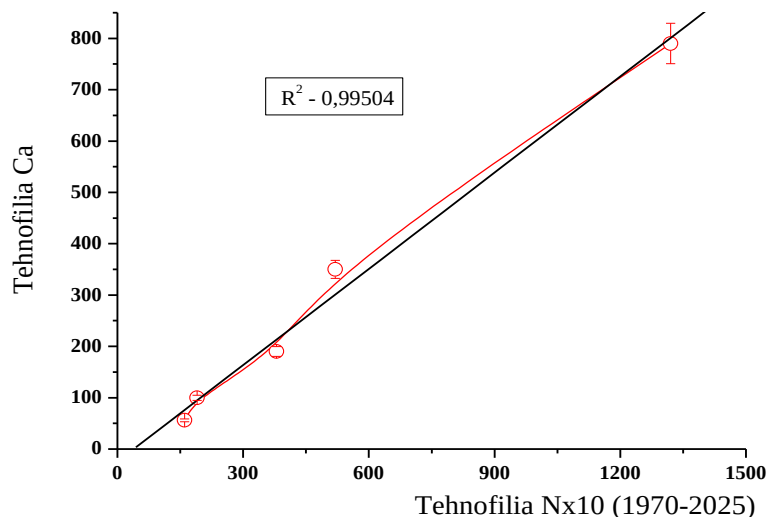


Fig. 1.1. Corelarea tehnofiliei N și a Ca în apele naturale în perioada 1970 – 2025.

Procesele de bază ce provoacă solubilizarea, alterarea componentelor (rocilor) litosferei sunt dizolvarea, hidratarea, oxidarea, reducerea, hidroliza și schimbul de ioni, ce duc la îmbogățirea suplimentară a apei cu diferite molecule neutre, anioni și cationi. Conținutul metalelor în apă depinde de solubilitatea carbonaților lor în apă [128].

Carbonatul de calciu este unul din cei mai răspândiți compuși în litosferă (mineralele lui constituie cca 40 mln km² din suprafața terestră) [131].

Apariția particulelor de CaCO₃ în mediul acvatic este amplificată de faptul că solubilitatea lui scade odată cu creșterea temperaturii (Figura 1.2.).

Valoarea produsului solubilității (PS) calcitului la 25°C și presiunea de 0,1 MPa variază de la 2,884·10⁻⁹ până la 5,368·10⁻⁹ (-lg K_c egal cu - 8,54 - 8,271) [132].

Solubilitatea carbonatului de calciu în apă, la 25°C este de ≈ 1,4 mg CaCO₃ la 100 g apă. PS calcitului în apele naturale de suprafață este de 5,9·10⁻³ (-lg K_c egal cu 8,3478), iar concentrația ionilor de calciu (limitată de concentrația CO₂) în funcție de P_{CO2} este de (1,25-3,95)·10³ mol/L, însă multitudinea proceselor și substanțelor poluante din mediul înconjurător îl supune alterării [132]:



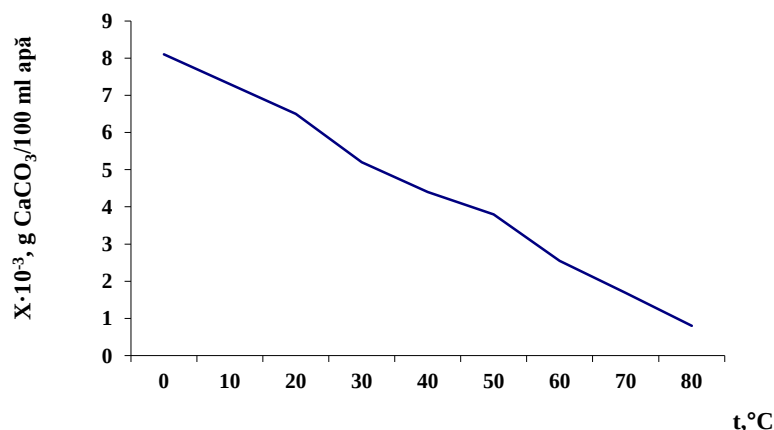


Fig. 1.2. Solubilitatea calciului în dependență de temperatură [31].

Rocile calcaroase specifice landşaftului din Republica Moldova ies la suprafață la nord, de-a lungul Prutului și afluenților săi (de la Lipcani până la Braniște), sub forma unei fâșii de stânci abrupte și conglomerate (toltre), precum și în nord - estul republicii, de-a lungul Nistrului și al afluenților săi (de la Naslavcea până la Tighina), unde calcarele sunt reprezentate de o fâșie lată. Apa fl. Nistru conține 50 - 100 mg/L, r. Prut - de la 30 până la 70 mg/L și în lacurile de acumulare - de la 30 până la 120 mg/L Ca^{2+} [133]. În apele naturale subterane adesea conținutul ionilor de calciu depășește cifrele menționate pentru apele de suprafață. Conform statisticilor în Republica Moldova conținutul ionilor Ca^{2+} atinge valori de câteva sute de mg/L Ca^{2+} , duritatea apelor freatice ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) este de la unități până la câteva zeci de mg.echiv/L, fiind în continuă creștere [134].

Rocile vin în contact adesea cu ape ce conțin diferiți poluanți, deoarece rețeaua de râuri din Republica Moldova este receptorul final al apelor uzate, menajere sau industriale, cu un nivel insuficient de epurare. Ca rezultat, 1/3 din poluanți (pesticide, metale grele, ioni de amoniu, etc.) încă mai persistă după tratament și sunt evacuate în apele naturale [135].

Calitatea apei naturale depinde și de activitatea sumară a organismelor care o populează. În studiul acumulării elementelor nutritive și toxice în speciile dominante de hidrobionți [136] s-a constatat că moluștele influențează esențial calitatea apei și a multor procese ce țin de aceasta [137]. Evaluarea influenței poluanților asupra stării lor vitale demonstrează că în multe cazuri ele închid valvele cochiliei, fenomen ce reprezintă o reacție de răspuns în scopul evitării pătrunderii substanțelor toxice în organism. Rezultatele cercetărilor [136] au demonstrat că azotul amoniacal în concentrație de 0,5-5,0-10 mg/L inhibă viteza de filtrare a moluștelor de 1,5-2,6 ori. Reacția de comportare este un indicator al acțiunii concentrațiilor subletale ale diferitor substanțe [138]. Cochilia moluștelor este formată 90% din CaCO_3 [139].

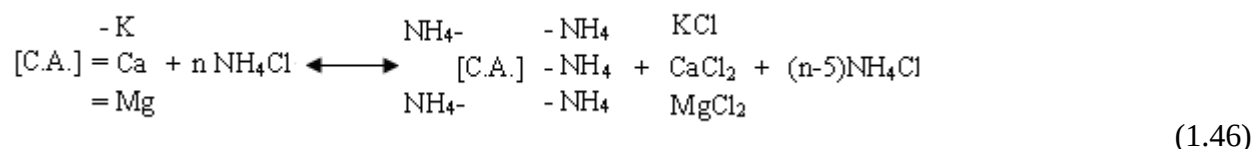
De asemenea, compușii amoniului (NH_4Cl) sunt des utilizați în procesele de decalcifiere a pieilor, deoarece ei sunt de 5-6 ori mai ieftini ca alți agenți [140, 141], iar $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ folosit la decalcifierea pieilor dă un randament de 100% [142].

Cercetătorul G. Thompson (1850) a constatat că soluția în care s-a adăugat sulfat de amoniu, după ce a fost trecută printr-o coloană cu sol, conținea CaSO_4 . Studiul a fost continuat de G.T. Wey, care a ajuns la concluzia că cationii de Na^+ , K^+ și NH_4^+ , adăugați în sol sub formă de săruri ale acizilor tari, se adsorb, substituind o cantitate echivalentă de calciu conform ecuației reacției:

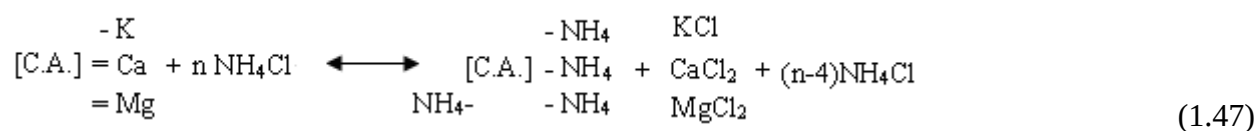


Direcțiile generale ale cercetărilor menționate sunt actuale și în prezent [143].

Astfel, în rezultatul fertilizării solului cu îngrășăminte minerale are loc schimbul ionic între complexul adsorbativ (C.A) sau coloidal al solului. C.A reprezintă totalitatea particulelor fin dispersate din faza solidă capabile să schimbe cationii adsorbiți cu cei din soluție. Prin această reacție se adsorb, în primul rând, cationii (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+) din soluție, eliberând în schimb alți ioni cu sarcini pozitive. Schematic reacția are loc astfel:



Deci are loc înlocuirea cationilor mobili, de exemplu Ca^{2+} , de către ionul de amoniu [144, 145]. Când complexul coloidal nu este saturat decât parțial cu baze, iar restul - cu ioni de hidrogen, reacția are loc astfel [69]:



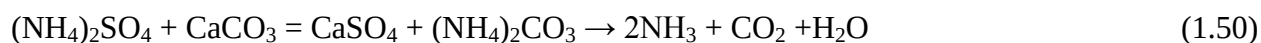
Prin reacția de schimb cationic cu ionii C.A, ionul de calciu este spălat mai ușor decât ionii de magneziu și potasiu, procesul depinde de proprietățile și caracteristicile ionului expus procesului de levigare [63]. Azotul este luat din sol în cea mai mare parte sub formă de ioni de NH_4^+ sau NO_3^- și în mai mică măsură sub formă amino sau NO_2^- , forme ce provin din materia organică din sol sau prin procese de biosinteză. Prezența în soluția solului a anionilor (Cl^- ,

HPO₄²⁻, SO₄²⁻) sau cationilor (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺) influențează adsorbția de către plante a formelor de azot. Anionii și cationii, după influența lor asupra pătrunderii amoniului, se situează în consecutivitate:



Prezența în soluția solului a cationilor de Ca²⁺ și Mg²⁺, concomitent cu a anionilor de Cl⁻ și SO₄²⁻ influențează pătrunderea NO₃⁻ și favorizează în schimb pătrunderea NH₄⁺ [63].

Procesul esențial de pierdere a azotului din îngrășămintele minerale îl constituie eliminarea amoniacului ce se obține la aplicarea îngrășămintelor amoniacale pe solurile carbonatice cu formarea carbonatului de amoniu instabil [146]:



Ca rezultat, are loc desorbția calciului din C.A, prin schimbul cationic, cauzând pierderi de calciu [147]. Practicile conservatoare de aplicare a îngrășămintelor cu azot, ca sulfatul de amoniu [148], azotatul de amoniu, amofosul, ureea și alte îngrășăminte organice [149, 150], duc la micșorarea concentrației calciului în sol de la 2,47 kg (șrot de bumbac), până la 236 kg (amoniac lichid) (Tabelul 1.10).

Tabelul 1.10. Concentrația calciului din sol, la acțiunea îngrășămintelor de azot [150]

Sursa de azot	Azot, %	Ponderea (Creșterea sau scăderea) calciului, în kg CaO la:		
		1 kg azot	20 kg azot	100 kg îngrășământ
Azotatul de sodiu	16,0	+0,7	+14	+11
Sulfatul de amoniu	20,5	-6,42	-128	-132
Amoniac lichid	82,0	-2,87	-57	-236
Amofosul	11,0	-6,07	-121	-67
Cianamida	22,0	+1,78	+36	+39
Ureea	46,6	-2,87	-57	-134
Șrot de bumbac	6,7	-2,47	-49	-17

Acest fenomen are loc și în solurile tropicale normale. Rezultate similare de pierderi (decline) de calciu schimbabil au fost raportate în solurile europene de pădure și cele forestiere din America de Nord [151, 152, 153].

Valorificarea solurilor carbonatice contribuie la activizarea proceselor de degradare, stratul arabil devenind destructurizat [61] și supus eroziunii cu spălări de calciu [154]. Solurile ce au un conținut ridicat de carbonat de calciu sunt condiționate de apele freatice și se întâlnesc mai mult în luncile și terasele inferioare ale râurilor (Tabelul 1.11) [61, 145].

O altă dovadă a solubilizării calciului este folosirea frecventă a acetatului de amoniu în cercetările capacității de schimb cationic al solurilor și sedimentelor, deoarece acest reagent posedă o capacitate de solubilizare a calciului mai înaltă față de alte săruri de acetat [155].

Tabelul 1.11. Conținutul CaCO_3 (%) a unor tipuri de sol [61]

Tipul solului	Adâncimea, cm	CaCO_3 , %	Tipul solului	Adâncimea, cm	CaCO_3 , %
Cieroziomul carbonatic	0-8	2,6	Aluvial molic (Lunca Prutului)	0-7	2,6
	15-25	3,6		10-20	4,8
	35-45	4,5		20-30	5,2
Cieroziomul carbonatic arat	0-10	1,3	Aluvial molic (Lunca Răutului)	0-10	11,4
	20-30	1,7		30-40	10,1
	40-50	2,3		60-70	11,1
Cieroziomoi d argilos	0-10	5,45	Aluvial stratificat	0-10	3,8
	20-30	1,17		10-20	5,4
Solonețul hidric	0-9	2,2		20-30	5,2
	10-20	1,9	Aluvial molic (Lunca r. Larga)	0-10	6,55
	25-35	1,9		20-30	3,98
				30-40	4,03

Impactul ionilor de amoniu/amoniac asupra betonului. Carbonatul de calciu mai face parte din materiile prime utilizate la fabricarea clincherului de ciment portland, ce reprezintă cel mai important material de construcție folosit la fabricarea betonului, prin amestec cu nisip și pietriș. O caracteristică negativă a utilizării betonului, ca material de construcție, o reprezintă instabilitatea volumică de-a lungul timpului - proprietatea betonului de a se contracta și de a fisura în timp [156].

Motivele acestei particularități se datorează mediului tot mai agresiv din cauza creșterii poluării. Conform Normei europene ENV 206 și normei naționale italiene UNI 9858 (precum și noilor normative în vigoare în România) caracteristicile betoanelor trebuie să corespundă următoarelor criterii:

- rezistența mecanică caracteristică;
- „impermeabilitatea” la apa naturală;
- durabilitatea în timp la condițiile agresive ale mediului [157].

Durabilitatea betonului poate fi definită ca fiind capacitatea acestuia de a-și păstra proprietățile fizico-chimice și mecanice în timp la acțiunea distructivă și agresivă a mediului exterior, care provoacă degradări și, uneori, distrugeri ale elementelor de construcție [158]. Unul din factorii importanți, care afectează durabilitatea betonului, este considerată influența substanțelor chimice din mediul înconjurător, cum ar fi soluțiile de săruri de amoniu, ce provoacă corodarea acestuia [159]. Ca strat protector la suprafața betonului se formează carbonatul de calciu, format în rezultatul carbonatării Ca(OH)_2 din stratul superficial al betonului cu CO_2 atmosferic [160]:



Ca rezultat corozivitatea amoniacală decurge ca și cea acidă, cu formarea sărurilor de calciu solubile, solubilizate din beton [161]:



Examinarea modificărilor fizico-chimice, care au loc în betonul expus la săruri de amoniu, în special sulfat de amoniu de 0,05 M, remarcat pentru agresivitatea sa și acid sulfuric de 0,25 M, au scos în evidență prioritatea corozivă a sulfatului de amoniu față de acidul sulfuric, deoarece a avut loc solubilizarea sărurilor de calciu [162]. Deci sulfatul de amoniu este un agent coroziv agresiv [163]. Acest proces de decalcifiere, este urmat de scăderea durabilității materialului [164]. Azotatul de amoniu la fel provoacă decalcifierea betonului [165]. Betonul, fiind materialul folosit la construcția apeductelor și sistemelor de canalizare, este în contact permanent cu apa care, datorită compoziției sale chimice, poate influența degradarea lui [159]. La acțiunea soluțiilor sărurilor de amoniu, apelor carbogazoase și dulci, componentele pietrei de ciment vor fi decalcificate și spălate [166].

1.5. Concluzii la capitolul 1

- S-a constatat, că amoniacul/ionii de amoniu apar în componentele biosferei ca rezultat al proceselor chimice și biochimice (proces de fixare, denitrificare hidroliză, mineralizare, nitrificare și denitrificare etc.) ce implică transformarea compușilor organici și anorganici ai azotului.

- Sinteza literaturii de specialitate relevă lucrări științifice referitoare la poluarea mediului cu compuși ai amoniului și impactul acestora asupra componentelor lui, însă acțiunea acestor compuși asupra componentelor calcaroase, care sunt cele mai răspândite în mediul ambiant nu este elucidată.
- Propunerea măsurilor de reducere a degradării materialelor, ce conțin carbonat de calciu, precum și elaborarea procedeeelor și schemelor de diminuare a acțiunii acestora, asupra mediului ambiant, este condiționată de cunoașterea particularităților de degradare chimică a materialelor calcaroase naturale (rumeguș de piatră, cretă, calcar, cochilii de moluște, oase etc.) și industriale (betonul) sub acțiunea compușilor azotului amoniacal și de acumulare a calciului și a metalelor grele în apele naturale, ceea ce a determinat vectorul investigației tezei.

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

2.1. Condițiile de efectuare a cercetărilor și materialele de studiu

Cercetările s-au efectuat în cadrul laboratorului „Calitatea Mediului”, actualmente „Ecosisteme Naturale și Antropizate” al Institutului de Ecologie și Geografie pe parcursul anilor 2001-2014.

La realizarea măsurărilor hidrochimice speciale (modelări științifice) pentru o porțiune concretă de râu (apă) este interzis experimentul cu poluanți adăugați artificial în râu, sunt dificultăți în realizarea măsurărilor de câmp, în apele din studiu se cere confirmată amestecarea totală a apei naturale cu componentele din experiment.

Astfel o variantă lucrativă este modelarea de laborator. Modelarea de laborator este ușoară și simplă, mai puțin costisitoare, dar deocamdată cu rezultate aproximative. O metodologie standard de modelare în laborator nu există.

Modele de laborator:

Experimentele de laborator sunt un bogat material pentru evaluarea proceselor ce au loc în natură. Dacă procesele decurg doar zeci de zile, este rezonabil de realizat modelări de laborator, în care, deși sunt condiționate, ar putea fi creată o rezervă de probabilitate comparabilă cu rezultatele obținute în condițiile modelării naturale. Intensitatea proceselor diferă în dependență și de anotimpul recoltării probei pentru modelare. Modelarea de laborator dă posibilități de a evidenția prezența factorilor, în unele cazuri gradul de influență, viteza de transformare; de a dubla (modelării repetate) experimentul; de a evidenția produsele intermediare ale proceselor ce au loc; experimentarea este mai simplă, dar este cu imposibilitatea reproducerii influenței tuturor factorilor naturali.

Modelarea de laborator s-a efectuat în vase de sticlă de diferite volume. Toate substanțele chimice folosite în experiment au fost de calitate „pur pentru analiză”.

Prelevarea probelor de apă. Prelevarea probelor apoase s-a realizat astfel, încât eșantioanele colectate să fie reprezentative. Principalele condiții impuse dispozitivelor de prelevare a probelor de apă sunt următoarele:

- să fie ușor de transportat, de manipulat și de curățat,
- materialul din care este confecționat vasul să nu cauzeze alterarea caracteristicilor probei.

Pentru analiza fizico-chimică, probele de apă s-au recoltat în vase din polietilenă, prevăzute cu dop care se închide ermetic. În vederea recoltării, vasele s-au spălat cu amestec sulfocromic pentru a îndepărta orice urmă de substanță organică, apoi s-au clătit bine cu apă

distilată. La locul de recoltare, vasul s-a clătit de 2-3 ori cu apă, care urma a fi recoltată, apoi s-a umplut până la refuz, iar dopul s-a fixat în așa fel, încât să nu rămână bule de aer în interiorul vasului.

Vasele destinate recoltării probelor de apă au fost curățate, și după utilizare, deoarece păstrarea îndelungată a probelor contaminate favorizează depuneri de solide și adsorbția pe pereții interiori ai vaselor.

Deoarece conținutul probelor de apă se poate modifica în timp, de cele mai multe ori este necesar un tratament preliminar sau o stabilizare a componentilor, care urmează a fi analizați (conservarea probelor). Acest lucru este recomandat îndeosebi pentru ape cu contaminanți organici sau cu microorganisme în care, în urma a unor procese biochimice, se produc modificări rapide ale compoziției, mai ales, dacă temperatura este ridicată. Tratamentul aplicat este în funcție de natura poluantului care trebuie conservat. Analiza diferiților componenți din probă s-a făcut imediat după recoltare.

Recoltarea probelor de apă s-a realizat în funcție de sursa de apă:

- din apele de suprafață, recoltarea s-a făcut fixând flaconul de un suport special, care-i conferă greutatea necesară pentru a pătrunde cu ușurință sub nivelul apei ;
- din fântâni recoltarea probelor s-a făcut introducându-se găleata la 10-30 cm sub oglinda apei apoi s-a turnat în flaconul de recoltare;
- din izvoare s-a prelevat apa direct în recipient [167].

Cantitatea de apă recoltată a variat de la 1000 ml până la 20 litri, în dependență de numărul modelărilor.

Studiul solubilității carbonaților în prezența compușilor anorganici ai azotului. Pentru a elucida mecanismul de degradare chimică a materialelor calcaroase din mediul înconjurător și a explica fenomenul de levigare a calciului, inițial pentru experiment s-a folosit 5 g de CaCO_3 contactat prin agitare cu 500 ml soluție de diferite concentrații de ioni de amoniu (10; 100; 1000 mg/L).

Influența componenței ionice în procesul de solubilizare a carbonaților s-a efectuat utilizând CaCO_3 , apă naturală și următorii agenți chimici cu azot: 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 ; KNO_3 și NaNO_3 . Soluțiile sărurilor de amoniu cu concentrația de 10, 100, 1000 mg/L NH_4^+ au fost pregătite pe apă distilată și naturală din fluviul Nistru, Vadul lui Vodă. Pentru a exclude influența mediului acid, provocat de unele săruri de amoniu în soluția apoasă, pH a fost menținut în limita 7,0-7,5 pe tot parcursul experimentului. Experimentul a decurs în condiții naturale de iluminare (zi/noapte). Recoltarea

probei de apă din fl. Nistru s-a realizat, respectând normele, de întreținere a veselei și modul de colectare [167].

Modelarea s-a efectuat la temperatura camerei (20-22°C). Evaluarea solubilității carbonatului de calciu s-a realizat prin determinarea titrimetrică a conținutului ionilor de calciu în soluții la aceeași oră în ziua a 2^a, 3^a, 5^a, 10^a, 20^a, 30^a și 50^a zi de la începutul experienței.

Evaluarea solubilității cochiliilor de moluște. Soluțiile sărurilor de amoniu cu concentrația de 1-1000 mg/L NH_4^+ au fost pregătite pe apă bidistilată și naturală (fl. Nistru, Vadul lui Vodă). Modelarea a fost realizată în condiții statice prin contact direct a cochiliei de moluște/roci calcaroase (1g, spălată bine cu apă distilată) și 50 ml de apă bidistilată, naturală și soluții ale sărurilor de amoniu cu concentrația de 1-1000 mg/L la temperatura de 20-22°C. Calculul produsului solubilității s-a efectuat în baza măsurătorilor concentrației de echilibru al ionilor de calciu. Ca martor a fost utilizată apa bidistilată și din fl. Nistru, secțiunea Vadul lui Vodă, în lipsa ionilor de amoniu. În procesul modelării au fost cercetate cochiliile scoicilor din încrengătura Mollusca, clasa Gastropoda - melcul de livadă (*Helix pomatia*); clasa Bivalvia: scoica-de-râu (*Unio pictorum*), scoica-de-lac (*Anodonta cygnaea*) și scoica-de-mare (*Mya arenaria*). În soluții s-a determinat conținutul ionilor de calciu și pH-ul [168].

Levigarea calciului din componența betonului. Studiul procesului de levigare a calciului din compoziția betonului în prezența compușilor amoniului s-a realizat pe serii de modele în diferite variante și cu diverse adaosuri (fosfat, tartrat și fluorură de sodiu), utilizând mostre de beton (a câte 100 g) în 500 ml soluție cu conținutul ionilor de amoniu de 1000 mg/L (neutralizată până la pH-ul ≈ 7). Prepararea betonului pentru experimentul efectuat s-a realizat manual. Materialele componente s-au amestecat 5 minute, după care s-a adăugat apa împreună cu cantitatea calculată de aditiv. Amestecul din 1 parte de ciment și 3 părți de nisip, corespunzător adaosul de săruri a fost omogenizat și lăsat să i-a priza timp de o zi. Apoi epruvetele au fost decofrate la o zi și uscate două luni, mai apoi utilizate în experiment. Soluția cu concentrația de 1000 mg/L ioni NH_4^+ a fost pregătită pe apa naturală (Lacul Valea Morilor, mun. Chișinău) dizolvând 3,37 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (într-un balon de 1 L) în cca 800 ml de apă, apoi neutralizată până la pH-ul $\approx 7,0$, volumul fiind menținut adăugând apă până la semnul balonului. După fiecare 24 ore în soluțiile din modele s-a determinat conținutul ionilor de Ca^{2+} , NH_4^+ și pH-ul.

Cimentul folosit la prepararea betonului este de marca Portland compozit de tip uzual II (B-LL) 32,5R.

Avantajele aplicării acestui tip de ciment sunt:

- aplicare ușoară care nu necesită cunoștințe sau abilități speciale,
- lucrabilitatea înaltă,

- ușor de omogenizat,
- rezistență inițială mare,
- completează ușor spațiile goale fără a lăsa bule de aer,
- separare redusă a apei,
- impermeabilitate bună a apei,
- rezistență buna la cicluri de îngheț/dezghet repetat,
- potrivit pentru lucrări pe timp cald,
- solicitarea mecanică medie a betonului prin uzură
- rezistent la coroziunea datorată carbonatării,
- posibilitatea aplicării atât manual cât și mecanizat.

Principalii constituenți sunt clincherul între 65-79% și un adaos de calcar în proporție de 21-35% [169]. Mostrele de beton implicate în experiment corespund clasei de beton B 20 și marca M 250, care are cea mai răspândită utilizare în lucrările de construcție și mediile cu compuși chimici agresivi.

Solubilizarea calciului din carbonații metalelor grele. Pentru realizarea studiului solubilității carbonaților metalelor grele în prezența compușilor azotului amoniacal au fost utilizate sărurile de CaCO_3 ; CdCO_3 ; $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO}$; $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; apă naturală cu pH-ul 8,24 (Lacul Valea Morilor, mun. Chișinău), adus pentru experiment la pH-ul 7,0. La fiecare 5 g de săruri s-au adăugat 500 ml soluție cu conținutul ionilor de amoniu de 0 mg/L, 10 mg/L, 500 mg/L și 1000 mg/L. Modelarea a fost realizată la temperatura camerei (20-22°C). Evaluarea solubilității carbonaților s-a efectuat prin determinarea titrimetrică în soluție a conținutului ionilor de calciu, iar pentru ionii de Pb^{2+} , Cd^{2+} și Zn^{2+} s-a utilizat metoda spectroscopiei de absorbție atomică (AAS-1N) [170].

Levigarea calciului din sol. Probele de sol au fost recoltate din orizontul 45-55 cm. S-au recoltat câte 3 probe de sol din același orizont, ce s-au omogenizat pentru a obține o probă medie.

Recoltarea s-a făcut de jos în sus, în borcane. Fiecare proba de sol avea 0,5 kg fiind însoțită de două etichete, una la exterior și una la interior (în borcan) pe care s-a notat următoarele date: locul și data recoltării probei, numărul profilului, scara, orizontul, adâncimea.

Solul, în cantitate a câte 100 g (ciornoziom tipic moderat humifier argilo-lutos), în trei variante, a fost amestecat, prin agitare, cu:

- soluție de sulfat de amoniu de diferită concentrație (0, 10, 100, 1000 mg/L NH_4^+);
- 500 ml soluție de diferite îngrășăminte cu azot de aceeași concentrație (1000 mg/L NH_4^+);

c) soluții de sulfat de amoniu (0, 10, 100, 1000 mg/L NH_4^+) și adaos de fosfat de potasiu în condiții naturale de lumină și întuneric.

Pentru a exclude influența mediului acid, provocat de sarea de amoniu în soluția apoasă, pH-ul a fost menținut în limita de 7,0-7,5 (varianta „a”) pe tot parcursul experimentului. Paralel a fost analizată proba cu apă distilată (control). Concentrația ionilor de calciu în soluții a fost determinată la a 2^a, 5^a, 10^a, 20^a, 30^a și a 50^a zi de la începutul experienței.

Calculul vitezei de solubilizare a carbonatului de calciu. Variația finită a concentrației reactanților sau produșilor Δc într-un interval de timp Δt , definește viteza medie a reacției (v).

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} = \text{mol/L/oră} \quad (2.1)$$

În modelele realizate a fost calculată viteza medie de solubilizare a ionilor de Ca^{2+} din carbonatul de calciu și materialele calcaroase naturale și industrial, determinându-se cantitatea de calciu solubilizat timp de 24 ore. La sfârșitul experimentului s-au sumat valorile obținute și s-a calculat valoarea medie a concentrației ionilor de calciu solubilizat timp de o oră.

Folosirea metodei de determinare a **vitezei de solubilizare** prin modelare de laborator, necâtând că nu include influența tuturor factorilor naturali variabili, este utilă pentru a compara valorile obținute prin diferite căi.

Evaluarea metamorfozei tehnogene (MT) a apei. Studiul corelării dintre conținutul azotaților și cel al componentelor de bază din apele naturale de suprafață și freatice s-a realizat folosind probe de apă din 1485 de fântâni (partea de nord, centru și sud a Republicii Moldova) și cca 690 de probe de apă din izvoare. Indicii de calitate a apei luați pentru corelație au fost determinați conform metodelor standard de analiză [168].

Valorile medii ale indicatorilor de calitate a apei izvoarelor pentru toate raioanele au fost calculate și aranjate în ordinea creșterii conținutului azotaților până la (CMA) cu pasul de 5 mg/L NO_3^- (0-5; 5,1-10; 10,1-15; 15,1-20; 20,1-25; etc, mg/L), iar cele mai mari de CMA - cu pasul de 10 mg/L NO_3^- (50-60; 60-70; etc.).

La evaluarea MT a apelor naturale se cere delimitarea etapelor ei: parțială și totală. În calitate de indice al metamorfozei s-a utilizat raportul conținutului (mg.echv/L) anionilor în apele poluate și cei din apele naturale nepoluate cu azotați – coeficientul metamorfozei tehnogene ($K_{m.t.}$) [171, 128] .

Pentru evaluarea MT a apelor a fost folosită metoda dublei analize corelative, care permite evidențierea și estimarea dependenței concentrației a două componente chimice din apă, exprimată prin - $K_{m.t.}$ (raportul dintre concentrația ionilor HCO_3^- și SO_4^{2-} ; HCO_3^- și Cl^- ; HCO_3^-

(SO_4^{2-}) și NO_3^- [132, 128, 172]. Valorile calculate, mai mici de $K_{m.t.} = 0,05$ au fost considerate neimportante statistic, ceea ce demonstrează lipsa dependenței dintre schimbările concentrației ionilor respectivi. Diferența mică între valorile medii denotă că $K_{m.t.}$ este o valoare absolută, egală cu media aritmetică pentru toate direcțiile metamorfozei. Valoarea medie a $K_{m.t.}$ constituie 0,52 stabilit pentru 6606 de valori întâmplătoare. Astfel, în cazul când $K_{m.t.}$ este mai mic sau egal cu 0,52 are loc metamorfozarea parțială, iar la $K_{m.t.} \geq 0,52$ - o metamorfoză totală, ce duce la formarea apelor sărate $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$ în arealul de răspândire a apelor hidrocarbonate; formarea apelor cu tipul Cl-SO_4 în lipsa rocilor respective de contact și a celor HCO_3 , cu lipsa rocilor carbonatate, și creșterea conținutului microcomponentelor specifici sursei de poluare [128].

Evidențierea principalelor MT, condiționate de poluarea produsă de azotați în apa izvoarelor și cișmelelor din bazinul r. Prut și a fl. Nistru, a fost realizată cu ajutorul criteriului Pearson r prin verificarea statistică a ipotezelor de concordanță a șirurilor empirice de repartizare (dispersie) a concentrației ionilor și a mineralizării cu legile dispersiei probabilităților pentru un număr mare de valori. În interpretarea unui coeficient de corelație, mai este important să nu fie tratat ca echivalent cu date de nivelul intervalului: $R^2 = 0,80$ nu este de doua ori mai puternic ca $R^2 = 0,40$. Însă 0,80 descrie o asociație de patru ori mai mare ($0,80^2 = 0,64$; $0,40^2 = 0,16$; $0,64 / 0,16 = 4$). Un coeficient de corelație $> 0,80$, arată un model cu puține excepții. Un coeficient de corelație $R^2 < 0,40$ va avea o cotă mai mare de cazuri, care se opun direcției de asociere [128, 132, 172].

2.2. Utilajul științific utilizat în cercetări. Metode fizice, fizico-chimice și chimice de cercetare.

În studiul efectuat s-au utilizat următoarele aparate: spectrofotometru HACH DR/2500, fotometru în flacără, pH-metru II 120, și N-160 M, balanță analitică, termometre, atestate anual de Institutul de Fizică Aplicată.

Conținutul de metale a fost determinat în cadrul laboratorului acreditat de Spectroscopie Atomică al Institutului de Chimie al AȘM de grupul de lucru format pentru efectuarea analizelor. S-a utilizat metoda de spectroscopie de absorbție atomică în flacără (AAS-1N), conform [170], considerată metodă de referință pentru determinarea metalelor grele (Zn, Cd, Pb) și Ca. La fel au fost folosite metodele standard ISO [173].

La efectuarea cercetărilor au fost folosite metode fizico-chimice de determinare a conținutului substanței cum ar fi: spectrofotometria, potențiometrul, titrimetrul.

Metode folosite în controlul analitic.

Ionii de calciu au fost determinați conform standardului - SM SR ISO 6058:2012.

Determinarea calciului. Metoda titrimetrică cu EDTA și SR ISO 6059:2012 Calitatea apei. Determinarea sumei de calciu și magneziu. Metoda titrimetrică cu EDTA.

Determinarea durtății s-a realizat conform standardului – SM SR ISO 6059:2012 Calitatea apei. Determinarea sumei de calciu și magneziu. Metoda titrimetrică cu EDTA.

Ionii de clor au fost determinați conform standardului – SM SR ISO 9297:2012. Calitatea apei. Determinarea conținutului de cloruri. Titrare cu azotat de argint utilizând cromatul ca indicator (Metoda Mohr).

Determinarea ionilor de hidrocarbonați s-a realizat conform standardului – ISO 9963-1:1994, 9963-2:1994. Se determină titrimetric.

Ionii de sulfați s-au determinat conform – SM STAS 28601:2007, ISO 9280:1990, spectrofotometric.

Mineralizarea s-a realizat conform standardului – SM STAS 9187:2007.

Ionii de sodiu au fost determinați conform standardului – SM SR 9964-3:2013 (RO). Calitatea apei. Determinarea sodiului și potasiului. Partea 3: Determinarea sodiului și potasiului prin spectrometrie de emisie în flacără.

Pentru determinarea conținutului amoniacului s-a utilizat metoda - SM SR ISO 7150-1:2005, SM SR ISO 5664:2007 Calitatea apei. Determinarea conținutului de amoniu (CFA și FIA) și detecție spectrometrică (cu reactivul Nessler).

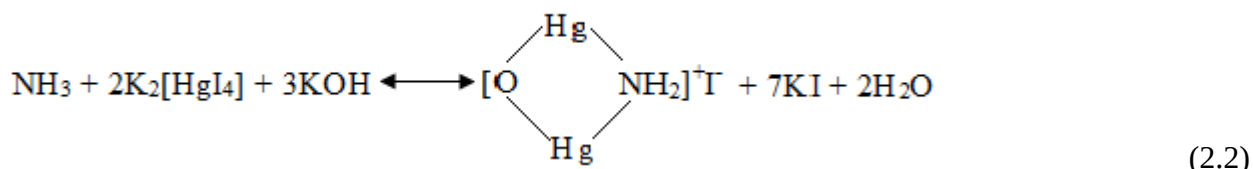
pH-ul probelor s-a măsurat conform - SM SR ISO 10523:2011. Calitatea apei. Determinarea pH-ului.

Determinarea conținutului de *azotați* s-a efectuat prin metoda de reducere a lor cu amestec reducător (brevet de invenție) [174].

Ionii de zinc, cadmiu și plumb s-au determinat conform SM SR ISO 8288:2006. Calitatea apei. Determinarea conținutului de cobalt, nichel, cupru, zinc, cadmiu și plumb. Metoda prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără [175].

Proba de apă naturală, folosită în experiment, a fost analizată prin metodele clasice de analiză [176]. Corectitudinea lucrului analitic a fost verificată, folosind standardul intern [177].

Determinarea amoniacului ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$). Analiza azotului amoniacal s-a efectuat spectrofotometric [168]. Pentru realizarea cercetărilor a fost folosită metoda colorimetrică, bazată pe utilizarea reactivului Nessler. Metoda se bazează pe proprietatea amoniacului (amoniacului liber și ionilor de amoniu) de a forma cu tetraiodomercuratul de potasiu ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$) în mediul bazic un complex de colorație galbenă - iodura amido-oxidimercurică:



Reacția are loc în trei faze:

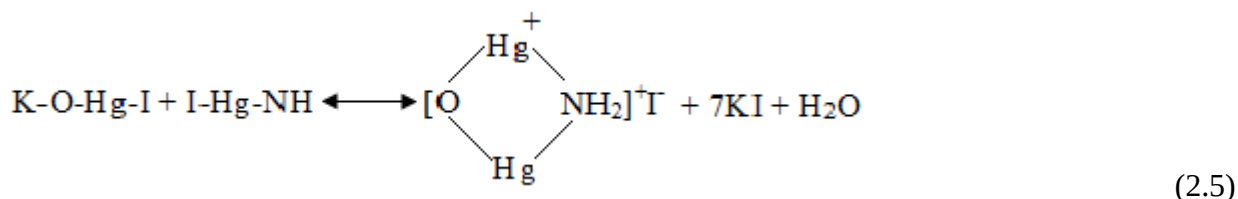
- în prima fază, se formează iodomercuratul de potasiu și amidura de potasiu:



- în faza a doua, una din moleculele de iodomercurat de potasiu format reacționează cu amidura de potasiu, formându-se iodura amido-mercurică:



- în faza a treia, cea de a doua moleculă de iodomercurat de potasiu reacționează cu iodura oxo-amido-dimercurice cu formarea iodurii amido-oximercurice după reacția:



Limita de determinare 0,05-4 mg N/L.

Determinarea este influențată de duritate, de prezența în apă a fierului, manganului, aluminiului, sulfurilor și acidului carbonic. De asemenea, de prezența aminelor, cloraminelor, acetonei, aldehydilor și alcoolilor, cât și de culoarea eventuală a apei.

Volumul probei de apă se ia pornind de la conținutul cantitativ de amoniac. Concentrația optimă pentru colorimetrie este în limitele de până la 0,15 mg NH_4^+ în volumul determinat. În balon se introduc 10 ml de probă cercetată, se adaugă 0,2 ml de tartrat dublu de sodiu și potasiu de 50% (sarea Seignette) și 0,2 ml de reactiv Nessler, apoi se agită. Peste 10 min., se colorimetrează în cuve cu lungimea stratului optic de 2-5 cm, în dependență de concentrația amoniacului, cu filtru violet ($\lambda = 425 \text{ nm}$). Ca soluție de referință se ia apa distilată în care sunt adăugați toți reactivii. Culoarea este stabilă o oră. Conținutul azotului amoniacal se determină din curba de etalonare.

Trasarea curbei de etalonare:

Într-o serie de baloane cotate de 50 ml, se introduc 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 ml de

soluție de lucru ce corespunde conținutului de 0,0; 0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,100; 0,150 mg NH_4^+ . Volumul se aduce la cotă cu apă distilată și se adaugă reactivii, la fel ca și în cazul analizei probei. Se fotocolorimetrează peste 10 min. de la adăugarea reactivului Nessler. Curba de etalonare se trasează în coordonatele: densitatea optică – conținutul ionilor de NH_4^+ , în mg.

Calculul rezultatelor:

Concentrația ionilor de amoniu se calculează după formula:

$$C_{\text{NH}_4^+} = \frac{A \cdot 1000}{V} \quad (2.6)$$

unde:

A – conținutul NH_4^+ , găsit după curba de etalonare, în mg;

V – volumul probei luate pentru analiză, în ml.

Pentru exprimarea rezultatelor sub formă de azot amoniacal (mg N/L), mărimea obținută se înmulțește cu 0,77.

Conform metodei se determină forma totală a azotului amoniacal, iar separat se calculează formele de azot NH_3 sau NH_4^+ [19].

Raportul dintre amoniacul liber și ionii de amoniu depinde de pH-ul și temperatura mediului. Determinând cantitatea sumară de azot amoniacal și cunoscând pH-ul probei și temperatura, se calculează conținutul separat al ionilor de amoniu și al amoniacului (Tabelul 2.1).

Tabelul 2.1. Conținutul relativ al amoniacului, în apă, în funcție de pH și $t^\circ\text{C}$, în % [11]

Temperatura, $^\circ\text{C}$	pH								
	6	7	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11
25	0,05	0,49	4,7	13,4	32,9	60,7	83,1	93,9	98
15	0,02	0,23	2,3	6,7	19,0	42,6	70,1	88,1	96,0
5	0,01	0,11	0,9	3,3	9,7	25,3	51,7	77,0	

Determinarea calciului. Conținutul ionilor de calciu s-a determinat prin titrarea cu trilon B, mediu bazic în prezența indicatorului murexid. La baza metodei se află formarea complexului dintre ionul de calciu și anionul etilendiamintetraacetat (trilon B), care este stabil în mediu puternic bazic pH 12 - 13. Complexul cu ionul de magneziu în astfel de mediu este instabil și se elimină sub formă de hidroxid de magneziu. La titrarea cu soluție de trilon B lipsa ionilor liberi de calciu se identifică cu ajutorul indicatorului murexid. Soluția de murexid cu calciu e de culoare roșietică, iar forma liberă a indicatorului - violetă. [168].

Determinarea durității. Metoda se bazează pe formarea unui complex stabil la pH-ul 10 a ionilor de calciu și magneziu cu etilendiamintetraacetat de sodiu.



unde R este radicalul acidului etilendiamintetraacetic. Asupra acestei reacții influențează negativ ionii de Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , etc.

Pentru a determina duritatea totală într-un balon conic s-a luat volumul de apă necesar pentru analiză, astfel, încât să nu conțină mai mult de 0,5 mg·echiv/L de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (100 ml, când duritatea este de 0,5-5 mg·echiv/L, 50 ml la duritatea de 5-10 mg·echiv/L; 25 ml – duritatea 10-20 mg·echiv/L și 10 ml la duritatea de 20-50 mg·echiv/L). La o parte alicotă de probă (100-50-25-10 ml), volumul căreia s-a adus până la 100 ml cu apă distilată, s-a adăugat 5 ml de soluție - tampon ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) – 25% și 0,1g indicator eriochrom negru, după agitare și s-a dozat cu soluție trilon B 0,1N până la apariția culorii albastre. [168]. Duritatea totală (X, mg·echiv/L s-a calculat după formula:

$$X = V_1 \cdot N \cdot 1000/V \quad (2.8)$$

unde:

V_1 – volumul de trilon B, ce s-a consumat la dozare, ml;

N – normalitatea soluției de trilon B;

V – volumul de apă luat pentru analiză, ml.

Determinarea azotaților. Ionii de azotat s-au determinat spectrofotometric prin reducerea cu amestec reducător și Reactivul Griess [174]. Principiul metodei constă în determinarea azotaților (cu reactivul Griess de 3%), ce se formează ca rezultat al reducerii azotaților cu amestecul reducător ($\text{MnSO}_4 : \text{Zn} = 100:2$):



Se ia un volum de apă (de regulă pentru apa din fântâni – 0,1 – 0,5 ml; pentru apa de izvor, râu, pârâu, lac – 1 sau 2 ml) ce se aduce cu apă distilată până la 10 ml. La soluția obținută se adaugă 100 mg de amestec reducător, se agită bine până la dizolvarea sărurilor (cca 1 min), lăsând-o în stare de repaos 15 minute (din momentul adăugării amestecului reducător). Apoi se toarnă 1 ml soluție a reactivului Griess 3%. Se agită bine și după 20 minute se măsoară absorbția soluțiilor la lungimea de undă 520 nm în cuve cu grosimea de strat 1 cm față de proba „martor”,

care conține toți reactivii adăugați la 10 ml de apă distilată, respectând timpul și consecutivitatea adăugării reactivilor.

Determinarea cantitativă a ionilor azotați se face după curba de etalonare, ce se obține prin tratarea soluțiilor etalon de azotați (0-2 mg/L) conform procedurii uzuale.

Soluția standard cu concentrația 1 mg/L NO_3^- se pregătește din sarea (KNO_3) uscată la temperatura de 105°C până la masa constantă. Se fac diluțiile corespunzătoare pentru a obține soluții etalon cu concentrații mai mici.

În cazul când proba de apă conține azotiți, azotații au fost determinați folosind un amestec reducător ce conține Na_2SO_4 și zinc praf în raport de 100:5 [178].

Determinarea fluorului. Ionii de fluor s-au determinat spectrofotometric la lungimea de undă 610 nm. Metoda se bazează pe posibilitatea fluorurilor de a forma cu ionii elementelor rare și alizarin-complexon un compus complex triplu de culoare albastră. Sensibilitatea metodei este de 0,1 mg/L [168].

Concentrarea probei de apă. Unele metode de determinare a substanțelor chimice sunt atât de sensibile, încât pot fi utilizate nemijlocit pentru analiza probelor de apă, dar în unele cazuri este necesară o concentrare prealabilă a componentelor analizate dintr-un volum mare de probe. Aceasta se întâmplă, mai ales, la determinarea ionilor metalelor grele, care se întâlnesc în concentrații mici, mult sub limita sensibilității metodelor corespunzătoare, de aceea în lucru s-a utilizat procedura concentrării probei.

Concentrarea probei de apă poate fi efectuată prin diferite metode: prin vaporizare, congelare, adsorbție pe rășini ionice, etc.

În prezentul studiu probele pentru analiza metalelor grele s-au concentrat prin vaporizare și congelare.

Concentrarea prin vaporizare. Probele de apă care conțin compuși nevolatili ai metalelor grele pot fi concentrate prin vaporizare până la un volum mai mic. Evaporarea se face într-un regim de fierbere lentă (fără erupții). Neajunsul principal constă în imposibilitatea concentrării unei probe naturale fără pierderea substanțelor volatile.

Concentrarea prin congelare (metoda cristalizării treptate). Concentrarea compușilor, care posedă o solubilitate suficientă în apă la temperaturi joase, poate fi efectuată prin congelare. La răcirea până la o anumită temperatură ($<0^\circ\text{C}$) apa îngheață sub forma unui strat compact de gheață, iar microcomponentele rămân practic în întregime în lichidul, care nu a înghețat. Avantajele acestei tehnici de congelare au fost folosite în scopuri analitice [179], și constau în următoarele: nu se pierd substanțele volatile, nu se declanșează reacții de descompunere a compușilor nestabili ca și la ridicarea temperaturii și nu are loc impurificarea cu solvenți. Potrivit

lui Bayker, 200 ml din proba de apă se introduc într-un balon cu fund rotund cu capacitatea de 1 L, care se instalează sub un unghi de 60 de grade în amestecul răcitor din gheață și sare de bucătărie la temperatura de minus 12°C și se rotește cu viteza de 80 de rotații pe minut. Aproximativ peste 20 minute lichidul (20-30 ml) poate fi scurs de pe stratul de gheață, care s-a separat sub forma unei pojghițe compacte și curate; spălarea suplimentară nu e necesară. Metoda a fost testată pe soluții foarte diluate de fenoli, acizi grași volatili și acetofenonă (0,1 – 10 mg/l), randamentul constituind 90%. Concentrarea poate fi intensificată prin repetarea procesului (congelarea în cascadă). Totuși metoda are și neajunsuri. Ea este eficientă pentru substanțe solubile. Substanțele puțin solubile se pot sedimenta, rămânând împreună cu cristalele de gheață la separarea soluției concentrate. Metoda are reproductivitate diferită, în funcție de componența apei. De asemenea, este mai complicată realizarea tehnica a acesteia, în comparație cu alte metode cunoscute de concentrare.

2.3. Metode statistico-matematice de analiză a rezultatelor științifice obținute

Studiul repartizării valorilor cercetate. Evaluarea legităților regionale de schimbare a concentrației ionilor în apele naturale a fost realizată folosind metoda statisticii matematice [180]. Pronosticul matematic și dispersia sau devierea medie pătrată sunt particularitățile specifice ale legii repartizării informației utilizată în procedeele statisticii matematice. Factorul strict necesar pentru coincidența rezultatelor experimentale și repartizarea (dispersia) teoretică este echivalarea lor (devierilor posibile) la nivelul ordinilor. În studiul hidrochimic distribuția valorilor obținute în cercetare deseori deviază de la legitatea normală. Aceasta se explică prin faptul că investigațiile au loc în timp, iar odată cu trecerea timpului, în majoritatea cazurilor, la repartizarea valorilor întâmplătoare au loc diferite schimbări. Repartizarea asimetrică se confirmă în procesele unde una din cauzele schimbării mersului procesului este dominantă. Distribuția normală a valorilor cercetate se obține prin logaritmarea transformărilor valorilor întâmplătoare. Un alt motiv al devierii de la repartizarea normală poate fi neuniformitatea probabilității. Deci e necesar în astfel de cazuri de împărțit valorile din cercetare în 2-3 grupuri bazate pe principii definite, având la bază schimbările hidrogeologice, hidrochimice etc. Estimarea legității repartizării (dispersiei) concentrației substanțelor în apele naturale a fost realizată în baza a 8-10 analize (probe) .

Analiza corelativă. O importanță deosebită în studiul hidrochimic are evaluarea corelației între componentele de bază ale apei. Statistica matematică cuprinde câteva metode pentru realizarea acestor corelații. În calitate de măsură de apreciere a corelației pentru legea monotipică a dispersiei componentelor cercetate se folosește coeficientul de corelație sau

raportul de corelație. Pentru legea atipică sau cea cunoscută de repartizare (dispersie), evaluarea corelației a două valori se face în baza particularităților de rang [172].

Metoda dublei analize corelative, care permite evidențierea și evaluarea dependenței concentrației a două componente chimice din apă, a fost folosită pentru a soluționa problema influenței diferitor factori în modificarea componenței apelor naturale .

Corelația este o măsură a relației între 2 sau mai multe variabile. Coeficienții de corelație sunt cifre reale cu valori între -1 și +1. Cel mai utilizat coeficient de corelație este cel al lui Pearson (CCP), r , numit și coeficient de corelație liniară. Dacă:

$r = 0 \rightarrow$ nu exista nici o corelație;

$r = \pm 1 \rightarrow$ corelația este perfectă;

în general, $r > 0.4 \rightarrow$ corelație bună.

Acest coeficient se utilizează pentru valori normal distribuite (uniforme), iar pentru cele neuniforme se folosește coeficientul de corelație Spearman (r_s).

Corelația este independentă de unitatea de măsură și nu se utilizează decât pentru valori normal distribuite:

- $[0 - 0.2] \rightarrow$ corelație foarte slabă;
- $[0.2 - 0.4] \rightarrow$ corelație slabă;
- $[0.4 - 0.6] \rightarrow$ corelație bună;
- $[0.6 - 0.8] \rightarrow$ corelație înaltă;
- $[0.8 - 1] -$ corelație foarte înaltă -relație foarte strânsă între variabile sau eroare de calcul [181].

Coeficientul de corelație Pearson, r , se calculează prin cantitatea șirurilor de date X și Z , definită de relația: $\mu(X,Y) = AM(XY) - AM(X).AM(Y)$, care se numește momentul de ordinul doi sau corelația de date ale șirurilor X și Y . Deci $\mu(X,Y)$ este maximă când dependența liniară între X și Y este maximală și r deasemenea devine mare.

Coeficientul de corelație r este cel mai frecvent folosit pentru caracterizarea statistică a corelației între două serii de date, deoarece el este adimensional și reprezintă o mărime relativă care nu depinde de ordinul de mărime al valorilor comparate, ci doar de raportul de variație.

Pentru evaluarea dependenței variației concentrației componentului și coeficientul de corelație nu se utilizează devierea de la normal a unui număr mare de dispersii ale compușilor chimici sau de la legea logaritmului normal [182]. Coeficientul de corelație poate fi folosit în cazul dispersiei duble sub forma coeficientului de corelație de rang r Spearman (r_s). Nivelul acceptabil al lui r este de 0,05. Valorile mai mici de $r_{0,05}$ sunt considerate neimportante statistic, ceea ce confirmă lipsa dependenței dintre schimbările concentrației ionilor respectivi [183]. În

baza rezultatelor analizei corelaționale au fost făcute concluzii privitor la existența poluării antropice, studiind schimbările conținutului ionilor și legăturile de corelație dintre ei.

2.4. Concluzii la capitolul 2

- S-a studiat impactul compușilor azotului amoniacal asupra materialelor calcaroase naturale și industriale.
- Ca obiecte de studiu s-au folosit: cochilii de moluște, roci, sol, carbonați ai metalelor grele și beton, testate în condiții de laborator pe parcursul anilor 2001- 2014.
- Evidențierea rolului compușilor amoniului asupra diferitor componente calcaroase a fost realizată prin următoarele metode de studiu:
 - contactul direct al carbonaților metalelor grele, calcarului, solului, cochiliilor și betonului cu soluții apoase ce conțineau diferite concentrații de NH_4^+ ;
 - adăugarea în compoziția betonului a diferitor agenți chimici și estimarea rezistenței materialului obținut la influența compușilor amoniului;
 - analiza fizico-chimică a conținutului calciului, metalelor grele, ionilor de amoniu și pH-ului soluțiilor experimentate;
 - analiza prin metoda statisticii matematice și corelative, include coeficientul R^2 de corelație statistică a datelor pentru evidențierea interdependenței rezultatelor investigațiilor și elaborarea concluziilor și propunerilor.
- Pentru cercetări s-au folosit reagenți puri comerciali fără purificare prealabilă.

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

Dizolvarea, contrar sedimentării, duce la îmbogățirea suplimentară cu compuși chimici ai apelor naturale. În acest capitolul sunt descrise cercetările ce elucidează impactul compușilor amoniului asupra materialelor calcaroase prin procesul de dizolvare a lor.

3.1. Solubilizarea carbonaților cu compuși ai amoniului - factor perturbator al echilibrului ionilor de calciu în apele naturale

Viteza reacției dintre carbonatul de calciu și compușii anorganici ai amoniului. Apa este elementul esențial al mediului natural și o resursă naturală cu un rol multiplu în viața economică a omenirii. Însă activitatea antropogenă sporită din ultimele decenii ne pun în gardă referitor la nivelul de poluare cu substanțe anorganice, organice, compuși ai azotului, metale grele, etc., ce constituie o problemă majoră pentru utilizarea ei în scopuri potabile și industriale.

Studiul efectuat de Serviciul Hidrometeorologic de Stat (SHS) în 2011 denotă că, au fost 41 depășiri ale CMA cu ioni de amoniu în apa fl. Nistru, râurilor Prut, Cogâlnic, Lunga, Răut, Bâc, Botna, Ichel, Lăpușnița și Cahul, inclusiv 11 cazuri de poluare înaltă (10 - 100 CMA) cu valoarea maximă de 82,5 CMA în r. Bâc, secțiunea s. Gura Bâcului [184].

Azotul amoniacal cu ajutorul bacteriilor nitrificatoare ar trebui să fie oxidat până la azotiți și azotați micșorându-și cantitatea, însă procesul dat este influențat de gradul de poluare a apei (prezența metalelor grele, detergenților, pesticidelor, fenolului etc.) ceea ce determină prezența amoniacului o perioadă mai îndelungată [185, 186, 187].

Corespunzător aceste ape naturale vin în contact cu materia minerală a litosferei și hidrosferei și prin procese fizico-biochimice o expun transformărilor.

Îmbogățirea suplimentară a apelor naturale cu compuși chimici are loc ca rezultat al procesului de dizolvare. Intensitatea dizolvării este condiționată de natura rocii de contact, componența chimică și proprietățile apei.

În rezultatul dizolvării ghipsului, dolomitei, calcarului, crește mineralizarea, duritatea, conținutul ionilor Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Procesul dat decurge în trei etape:

- 1) transferul moleculelor solventului și al componentului din soluție pe suprafața fazei solide; interacțiunea fazelor;
- 2) evacuarea produselor reacțiilor din sistemul reactant în faza lichidă.

În etapa 1 și 3 transferul de componente are loc prin difuzie simplă. Deci, viteza dizolvării este funcția vitezei difuziei și a interacțiunii fazelor. Intensitatea dizolvării este

condiționată de natura rocii, componența chimică și proprietățile apei. Pentru cinetica difuziei este specifică dependența coeficientului dizolvării și densitatea solventului, puțin dependent de temperatură, dar dependent de viteza de agitare (amestecare). Pe când în cinetica chimică viteza dizolvării nu depinde de viteza agitării, coeficientul dizolvării are valori absolute mari și se schimbă semnificativ în funcție de temperatură. Intensitatea procesului de dizolvare depinde de natura substanței solide, componența chimică și proprietățile apei. În procesul de dizolvare se formează trei zone cu concentrații diferite ale substanței ce se dizolvă:

I^a – zona cu solubilitate limită a substanței în condițiile date, ce tinde spre valoarea lui în apa din faza de contact cu roca și sedimentul (Co); a II^a - zona de dizolvare activă cu conținutul substanței în apă aproape echivalent solubilității ei (Cs) și a III^{ea} - zonă, unde Co = Cs.

Proгноza poluării apelor naturale ca rezultat al dizolvării substanțelor (rocilor) prevede soluționarea următoarelor probleme:

- 1) evidențierea posibilității de dizolvare și a tipului substanței ce se dizolvă;
- 2) valoarea vitezei de dizolvare;
- 3) prognoza vitezei de dizolvare;
- 4) prognoza schimbării dimensiunilor (valorilor) zonelor I și II în timp;
- 5) prognoza schimbării concentrației substanței ce se dizolvă în faza lichidă și solidă în timp și spațiu.

Pentru început se constată schimbarea compoziției chimice și a proprietăților fizico-chimice inițiale ale apelor naturale poluate prin compararea observărilor asupra componenței chimice anterioare a apelor cu cele din prezent, îndeosebi pentru cele din apropierea sursei de poluare. Astfel de cercetări demonstrează schimbarea pH-ului, durității, mineralizării etc.; poate ajunge chiar la modificarea tipului apei. În a doua etapă se estimează posibilitatea de dizolvare a fiecărui component din rocă folosind informația privind proprietățile fizico-chimice (solubilitatea în apă, temperatura de descompunere, activitatea ionilor etc.). Procesului de dizolvare sunt supuse și materialele calcaroase, ca cele mai răspândite în mediul înconjurător [128, 131], caracterizate printr-un PS mic [131]. La acțiunea compușilor amoniului a fost evaluată solubilizarea CaCO₃, reactiv de laborator [133]. 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. Prin aceasta se impune necesitatea evaluării diferitor aspecte ale interacțiunii carbonatului de calciu cu compușii amoniului. La acțiunea diferitor concentrații de sulfat de amoniu asupra carbonatului de calciu, se observă levigarea calciului în timp: soluția de 10 mg/L

NH_4^+ solubilizează 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). Viteza procesului se schimbă în dependență de concentrația ionilor de amoniu: de la $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră Ca^{2+} (10 mg/L NH_4^+) la $46,9 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră Ca^{2+} (1000 mg/L NH_4^+), iar la acțiunea unei concentrații de 100 mg/L NH_4^+ se solubilizează doar $5,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră Ca^{2+} .

Tabelul 3.1. Concentrația ionilor de Ca^{2+} în soluțiile sulfatului de amoniu contactate cu CaCO_3 [188]

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

Solubilizarea carbonaților la acțiunea ionului de amoniu a fost studiată în funcție de anionul sărurilor de amoniu, ca $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , NH_4F , NH_4I , NH_4Br , NH_4CNS , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, iar pentru comparație s-au folosit sărurile KNO_3 și NaNO_3 [188]. Conținutul ionilor Ca^{2+} crește timp de 30 de zile de la 6 mg/L (proba martor) la 904 mg/L $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, 839 mg/L (NH_4NO_3) ; 433 mg/L (NH_4Br) ; 418 mg/L (NH_4Cl) ; 372 mg/L (NH_4I) . În prezența NH_4F se solubilizează doar până la 36 mg/L Ca^{2+} , echivalentul produsului solubilității a CaF_2 , iar $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ sedimentează Ca^{2+} din soluție (PS $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = 2 \cdot 10^{-29}$), iar sărurile NaNO_3 și KNO_3 nu provoacă solubilizarea CaCO_3 , ceea ce este demonstrat de datele din tabelul (Tabelul 3.2).

Creșterea solubilității carbonatului de calciu în prezența halogenurilor, azotatului și a sulfatului de amoniu se manifestată prin acumularea ionilor de calciu în soluție (Tabelul 3.2, Figura 3.1) [188]. Fluorura de amoniu are în experiment un comportament deosebit, ce poate fi explicat prin formarea în soluție a fluorurii de calciu, puțin solubilă în apă (PS = $4 \cdot 10^{-11}$) și prin particularități termodinamice, care diferă mult de cele ale altor halogeni.



Timp de o zi (24 ore), la începutul experimentului conținutul ionilor Ca^{2+} din soluția sulfatului și azotatului de amoniu contactată cu CaCO_3 crește cu aproximativ 60 mg/L și

respectiv 37 mg/L, iar timp de 20 de zile – cu 480 mg/L $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ și 406 mg/L (NH_4NO_3) , iar pe parcursul a 30 de zile concentrația ionilor de calciu ajunge până la 904 mg/L la acțiunea soluției de sulfat de amoniu și 839 mg/L în soluția azotatului de amoniu. Conținutul Ca^{2+} crește în soluțiile compuşilor de amoniu menționați de 6 - 12 ori după o zi de contactare și de 13 - 150 ori - după 30 de zile, comparativ cu proba martor (Tabelul 3.2).

Tabelul 3.2. Conținutul ionilor de calciu din soluție în funcție de anionul sărurilor de NH_4^+ , Na^+ , K^+ și timpul de contactare [188]

Săruri, 1000 mg/L	Timpul de contact, zile					
	2	3	5	10	20	30
	Concentrația ionilor de calciu, mg/L					
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	60	126	180	340	480	904
NH_4NO_3	46	83	162	295	406	839
NH_4Cl	70	88	150	208	297	418
NH_4CNS	18	24	39	81	120	158
NH_4Br	72	94	142	213	309	433
NH_4I	40	53	123	220	288	372
NH_4F	16	48	64	84	84	84
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	6	6	6	6	6	6
KNO_3	6	6	6	6	6	6
NaNO_3	6	6	6	6	6	6
Apa distilată	6	6	6	6	6	6

Pentru formarea unui mol de CaF_2 se consumă 290 Kcal, a CaCl_2 -181, a CaBr_2 -164 și a CaI_2 -128 Kcal. Energia rețelei cristaline de asemenea este mai mare la CaF_2 și constituie 617 Kcal/mol, a CaCl_2 - 525, a CaBr_2 - 508 și a CaI_2 - 487 kcal/mol [31]. Cel mai intens solubilizează CaCO_3 azotatul și sulfatul de amoniu, pe când NH_4Cl , NH_4I , NH_4Br practic au aceeași influență (Figura 3.1).

Concentrația ionilor de calciu din soluțiile azotaților de sodiu și potasiu timp de 30 zile de contact cu CaCO_3 rămâne de doar 6 mg/L (apa distilată), egală cu cea din proba martor. 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 ($\text{PS} = 2 \cdot 10^{-29}$) [31], paralel cu reacțiile ce provoacă solubilizarea carbonatului de calciu în prezența ionilor de amoniu:

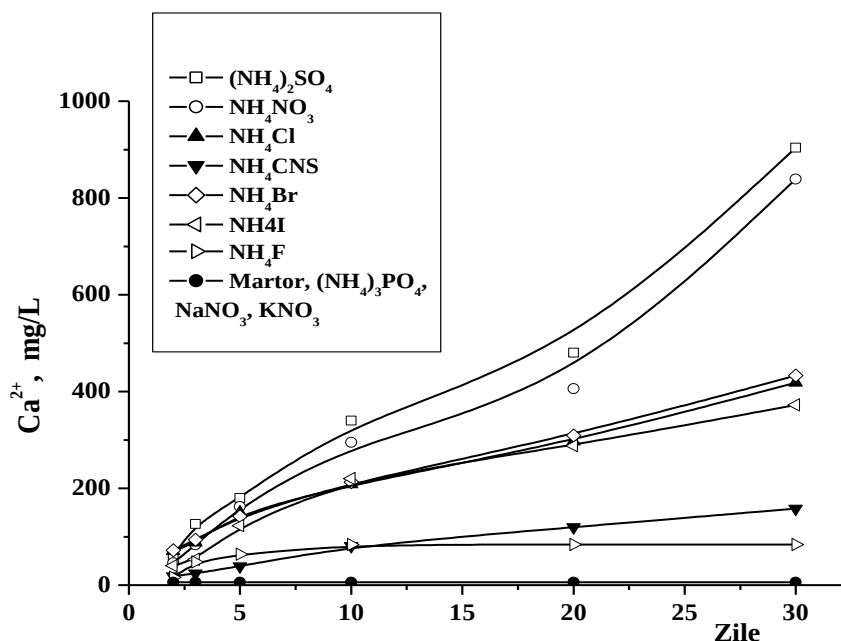


Fig. 3.1. Concentrația ionilor de calciu din soluțiile diferitor săruri de amoniu, potasiu și sodiu în funcție de timpul de contactare cu CaCO_3 .
 $\text{pH} \approx 7$, $t = 20\text{-}22^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg/L}$

Sărurile de amoniu, anionul cărora formează compuși solubili cu ionul de calciu, reacționează cu carbonatul de calciu, cinetica procesului fiind condiționată de constanta de stabilitate și căldura de formare a compușilor de calciu din reacție la temperatura constantă. Viteza reacției de solubilizare a carbonatului de calciu cu compuși anorganici de amoniu crește 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 $R^2 = 0,9262$.

Raza anionului de halogen și căldura de formare a halogenurilor de calciu (iodură → 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 și $R^2 = 0,991$ - cu căldura de formare a halogenurilor de calciu) (Figurile 3.3 și 3.4).

Cel mai lent decurge reacția la acțiunea rodanurii de amoniu și cel mai repede la acțiunea sulfatului de amoniu. Procesul se stabilizează ulterior (rămâne constant) în cazul soluției de NH_4F , iar în celelalte soluții conținutul ionilor de calciu continuă să crească.

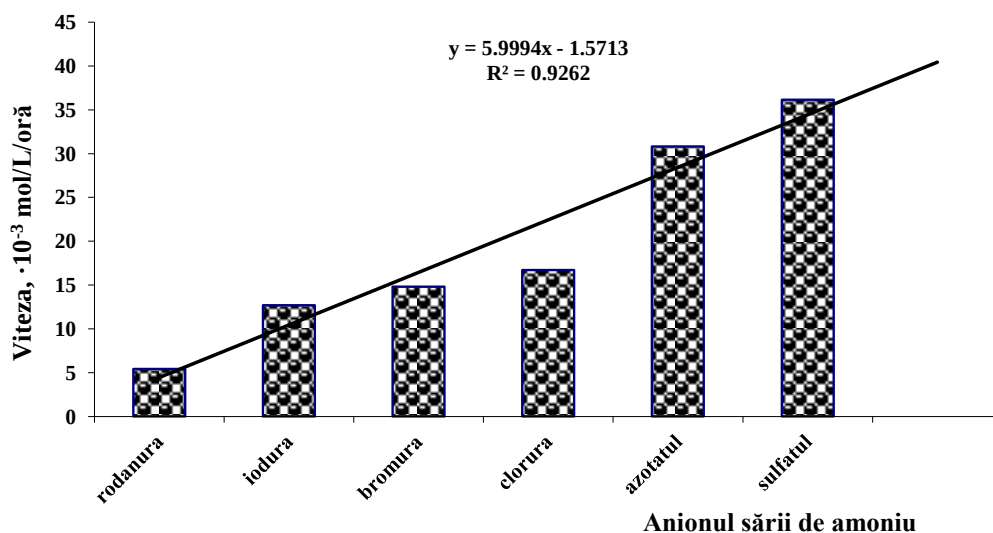


Fig. 3.2. Consecutivitatea creșterii vitezei reacției de solubilizare a calciului din carbonatul de calciu cu compuși anorganici de amoniu.

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

Raza anionului de halogen la $t=22^\circ\text{C}$ este: $\text{Cl}^- = 0,49$; $\text{Br}^- = 0,62$ și $\text{I}^- = 0,77$ [11].

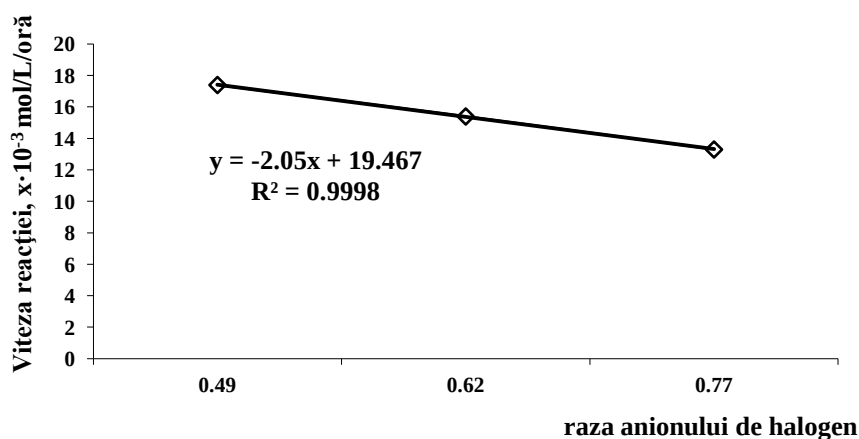


Fig. 3.3. Viteza reacției de solubilizare a carbonatului de calciu în funcție de raza anionului halogenurilor de calciu [189].

În literatura de specialitate [129] este specificată acțiunea distructivă a compușilor amoniului. Ionul de NH_4^+ în soluție se supune hidrolizei, 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.

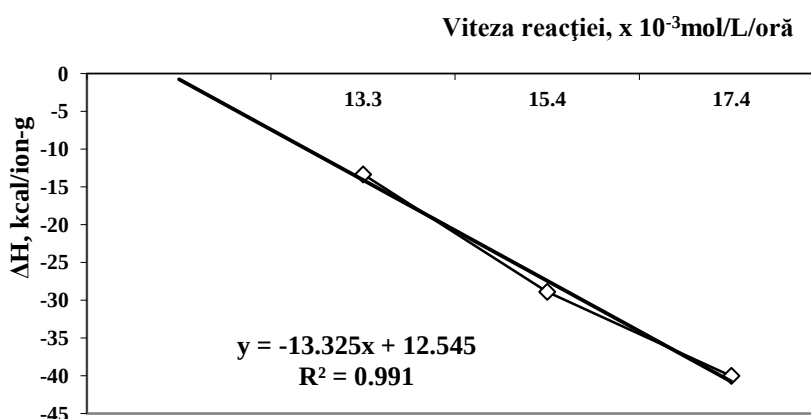
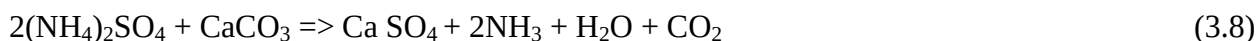
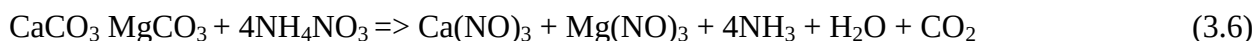
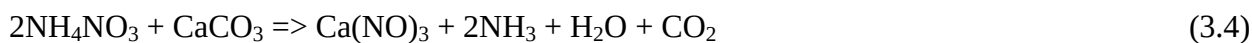


Fig. 3.4. Viteza reacției de solubilizare a carbonatului de calciu în funcție de căldura de formare a halogenurilor de calciu [189].

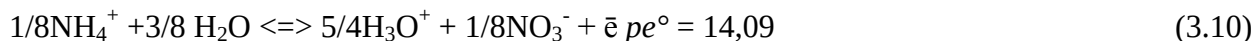
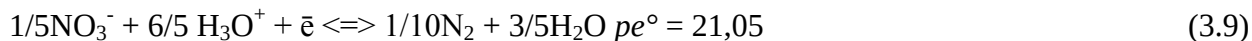
(ΔH, kcal/ion-g: Cl^- = -40,02; Br^- = -28,9 și I^- = -13,37; t=22°C).

După unii autori [190], în mediul apos au loc și reacțiile:



Procesele decurg în intervalul de temperatură 105 - 160°C, cu dizolvarea completă a CaCO_3 , iar în studiul realizat are loc solubilizarea 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 [191]:



De asemenea, se poate presupune formarea compușilor de tipul $(\text{Ca}(\text{NH}_4\text{NO}_3)_2$ [192], $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [193] la interacțiunea carbonatului de calciu cu compuși anorganici ai amoniului. Există o ipoteză a unor autori [194], 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.

În apă solubilitatea la 20°C a CaCl_2 este de 745 g/L; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - de 1293 g/L; CaSO_4 - 2,04 g/L și $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - de 1,66 g/L cu levigarea din sistemele unde au fost prezenți ionii de clor, brom, iod și azotați de cca 100% și a celor de sulfat - de 85%. Ionii HCO_3^- au un grad moderat de mobilitate (0,5-1,0 %), iar cel al Ca^{2+} este de 5% [31, 132].

Concentrația Ca^{2+} în soluții apoase (apa fl. Nistru) în urma interacțiunii carbonatului de calciu cu compușii azotului amoniacal la temperaturi 10-12 și 25°C crește concomitent cu creșterea temperaturii (Figura 3.5) [195].

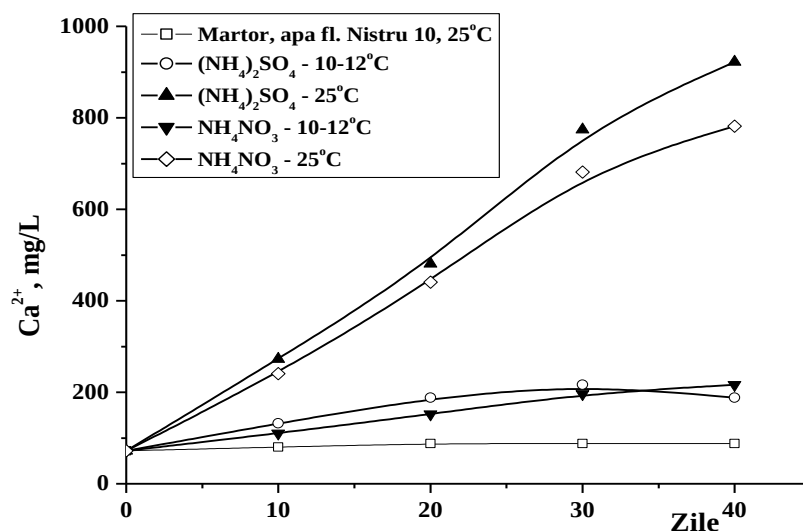


Fig. 3.5. Concentrația ionilor de Ca^{2+} în soluții apoase (apa fl. Nistru) solubilizată de compuși anorganici ai amoniului din CaCO_3 la temperaturile 10-12 și 25°C .

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

Corespunzător la temperaturi de 25°C concentrația calciului solubilizat din carbonatul de calciu crește aproximativ de 4 ori, comparativ cu temperatura de 10-12°C, fenomen determinat de prezența ionilor de amoniu.

Luând în considerație complexitatea proceselor ce au loc în natură la acțiunea compușilor amoniului cu carbonatul de calciu (nitrificarea, evaporarea, formarea de compuși complecși etc.), procesul dat îl menționăm doar ca unul din factorii ce cauzează dezagregarea în natură a rocilor carbonatate. Conform principiilor termodinamici, dizolvarea parcurge în direcția formării soluțiilor saturate, astfel manifestându-se în cazul dat prin creșterea concentrației ionilor de calciu (durității) în apă. Ca rezultat, în apele naturale crește în timp conținutul Ca^{2+} (duritatea), ceea ce s-a confirmat în probele de apă luate în calcul ultimii 20 ani, unde duritatea apei și conținutul Ca^{2+} a crescut de 1,3 - 2 ori. Perioada de 15 - 20 de ani este considerată de cercetătorii englezi ca vârstă a apelor actuale poluate cu azotați [196].

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 3.6 și 3.7). Faptul se explică prin formarea compușilor complecși ai calciului solubili în apă și stabili cu liganzii organici.

Pe exemplul sărurilor de maleat și tartrat de sodiu și amoniu s-a demonstrat rolul ionilor de amoniu în reacția cu carbonatul de calciu (Figura 3.6).

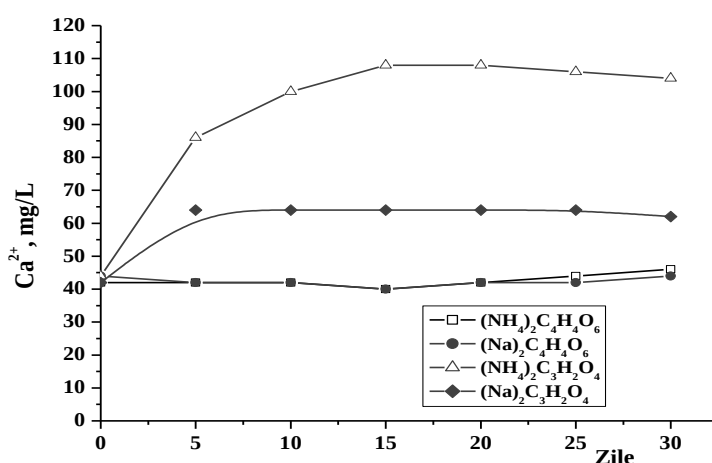


Fig. 3.6. Concentrația ionilor de calciu în soluțiile apoase ale tartratului și maleatului de sodiu și amoniu [195].

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

Ca rezultat, se solubilizează de două ori mai mult calciu la acțiunea maleatului de amoniu 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 $39,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră (Figura 3.7).

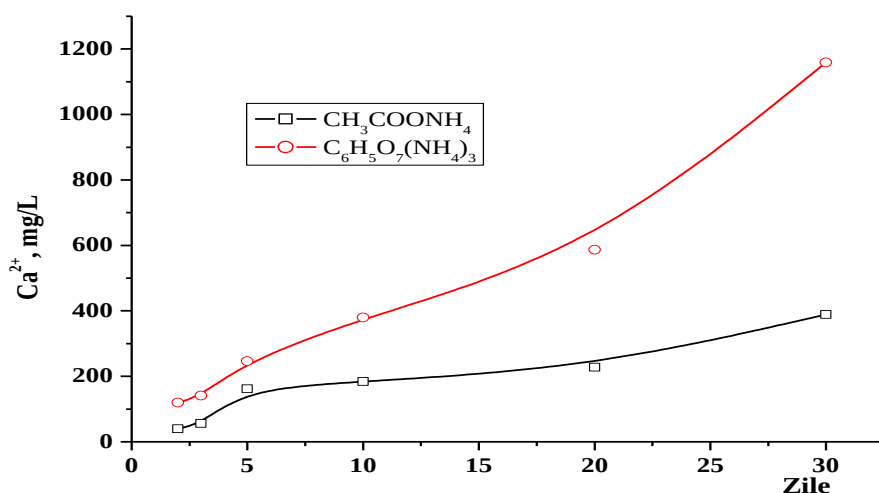


Fig. 3.7. Concentrația ionilor de calciu la acțiunea acetatului și citratului de amoniu.

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

Sărurile amoniului reacționează cu carbonatul de calciu cu o viteză a procesului condiționată de constanta de stabilitate și căldura de formare a compuşilor de calciu la temperatura constantă.

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

După evaluarea procesului de solubilizare a carbonatului de calciu, care este parte componentă a multor minerale naturale în soluții ce conțin ioni de amoniu, am inclus în cercetare materialele de construcție, ca rumeguș de piatra din s. Micăuți, r-nul Strășeni, creta de Vărăncău, r-nul Soroca, calcarul de Cosăuți, cochiliile animalelor nevertebrate din încregătura 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.

Datele experimentului (Figura 3.8, a) denotă că procesul de solubilizare a carbonatului de calciu din calcarul de Cosăuți, are loc în toate probele ce conțin ioni de amoniu. Creșterea conținutului ionilor de calciu în soluție continuă pe tot parcursul experimentului cu excepția probei martor (apa bidistilată și naturală fără ioni de amoniu cu 0 și, respectiv, 24 mg/L Ca^{2+} (ziua a 1^a) până la 19 - 43 mg/L Ca^{2+} (ziua a 20^a) în soluția ce conține 1 mg/L NH_4^+ (NH_4^+)₂SO₄. În soluția cu 10 - 1000 mg/L NH_4^+ (NH_4^+)₂SO₄ conținutul ionilor de calciu crește de cca 3-4 ori comparativ cu prima zi de experiment, ajungând la 90 mg/L Ca^{2+} .

Funcția liniară și valorile numerice ale coeficientului de corelație de rang R denotă o corelație înaltă $R^2 = 0,9123$ dintre viteza solubilizării carbonatului de calciu și concentrația ionilor de amoniu din soluție (Figura 3.8, b). În baza rezultatelor analizei corelaționale se poate deduce că: solubilizarea carbonaților din natură cu compuși ai amoniului decurge intens [197].

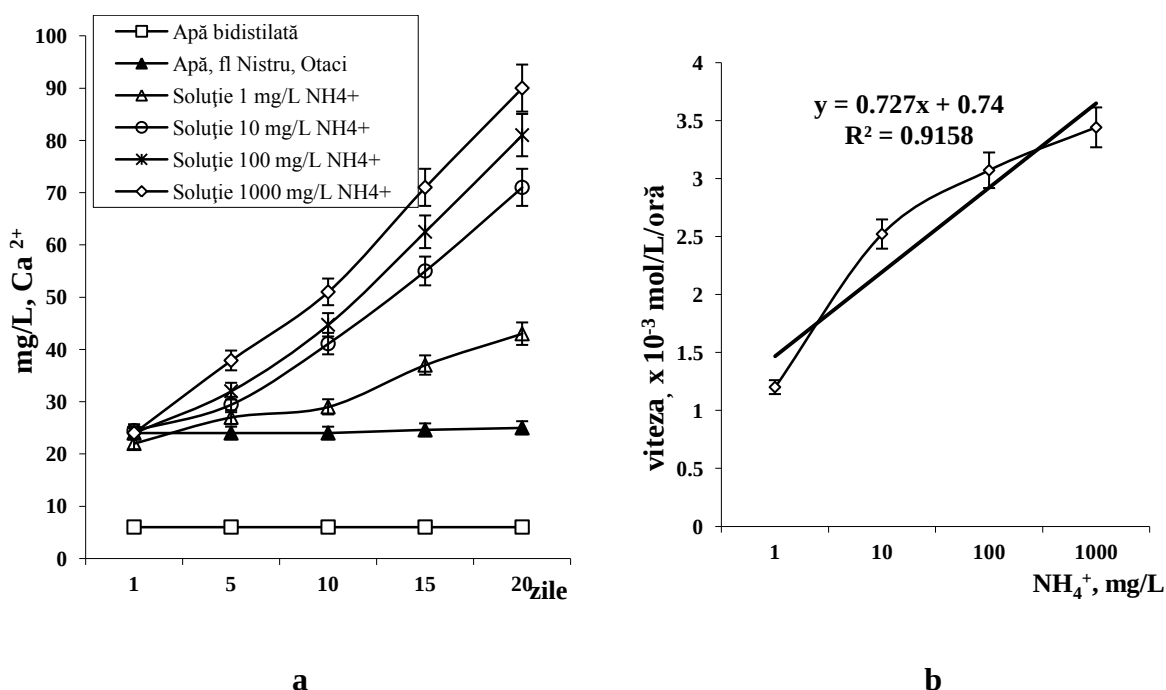


Fig. 3.8. Evoluția creșterii conținutului ionilor de calciu în soluția ce conține ioni de amoniu contactată cu calcarul de Cosăuți (a) și corelația acestor parametri (b).

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

Rumegușul de piatră de la Cariera din s. Micăuți, r-nul Strășeni și creta din s. Vărăncău, r-nul Soroca. Solubilizarea rumegușului de piatră cu soluție de sulfat de amoniu 1000 mg/L NH_4^+ demonstrează același proces de levigare a calciului. Comparativ cu proba

martor, unde nu are loc procesul de solubilizare, în proba cu rumeguș de piatră și cretă, procesul decurge intens. Viteza de solubilizare a calciului din cretă este de cca 2 ori mai mare ca în cazul rumegușului de piatră, motiv generat de structura fină a cretei. În mediu se solubilizează din rumegușul de piatră 0,47 mol/L/oră, iar din cretă – 1,3 mg/L/zi ioni de Ca^{2+} (Figura 3.9).

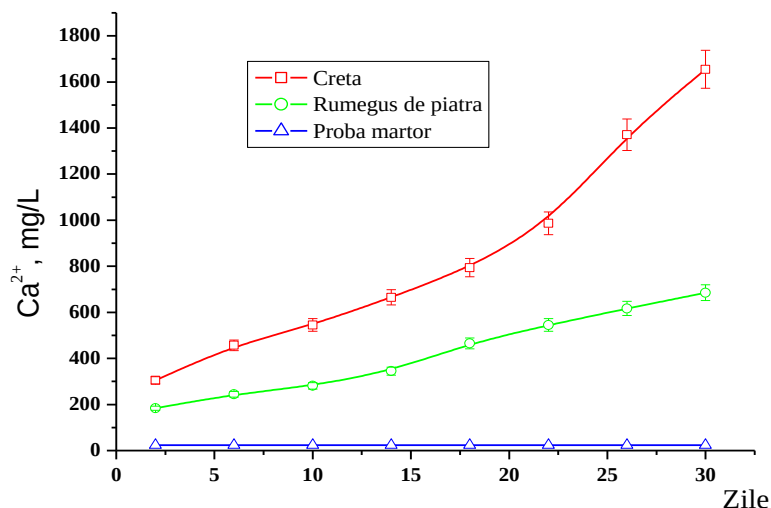


Fig. 3.9. Concentrația calciului solubilizat din cretă și rumegușul de piatră la acțiunea soluției ce conține ioni de amoniu $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$.
pH $\approx$ 7, t = 20-22°C, $[\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg/L}$.

Cochiliile de moluște, melc și oase de pește

Organismele vii întrețin un schimb permanent cu elementele mediului ambiant [136]. Fiecare specie își are limitele extreme ale toleranței. Anumite concentrații ale unor substanțe, inclusiv compușii azotului, pot influența negativ activitatea vitală a organismelor. Lipsește însă informația referitoare la acțiunea compușilor cu azot din apă asupra elementelor calcaroase biologice: cochilii, oase de pește, etc.

Prezentul studiu implică procesele care au loc la interfața cochiliilor de moluște în prezența compușilor anorganici ai azotului, reieșind din faptul că în apele naturale și reziduale din republică sunt de la zecimi până la câteva zeci și sute de mg/L NH_4^+ [82]. De aceea s-a realizat experimentul [198], conform căruia câte un gram de cochilie de moluscă a fost plasat în soluții de diferite concentrații de amoniu $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$: 1, 10, 100, 1000 mg/L timp de 60 zile, ca rezultat s-a solubilizat de la 22 mg/L până la 90 mg/L ioni de Ca^{2+} (Figura 3.10, a). Aceleași influențe au fost supuse cochiliile diferitor specii de moluște, cu excepția că, au fost plasate numai în soluții cu concentrații stres - 1000 mg/L NH_4^+ . Evaluarea solubilizării demonstrează că

timp de 60 de zile din diferite scoici în soluție trec până la 110 mg/L Ca^{2+} (Figura 3.10, b), ca rezultat ionii de amoniu solubilizează componenta calcaroasă a cochiliei de moluște, îmbogățind apa cu ioni de calciu.

Conținutul total al calciului în 1 g cochilie, dizolvată în soluție HCl 2n, este de 375 mg. În soluția apoasă cu diferit conținut al ionilor de amoniu timp de 60 de zile a trecut 29% din totalul de calciu al cochiliei.

Experimentul cu diferite tipuri de cochilii de scoici denotă că mai ușor are loc solubilizarea carbonatului de calciu în apa ce conține ioni NH_4^+ - 1000 mg/L ($(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4$) din cochilia scoicilor de melc și de lac (aproximativ cu aceeași viteză). Motivul constatării ar fi structura mai fină a acestor cochilii în comparație cu scoica de râu și de mare (Marea Neagră, or. Sergheevca) și asemănarea structurii cochiliilor (Figura 3.10, a).

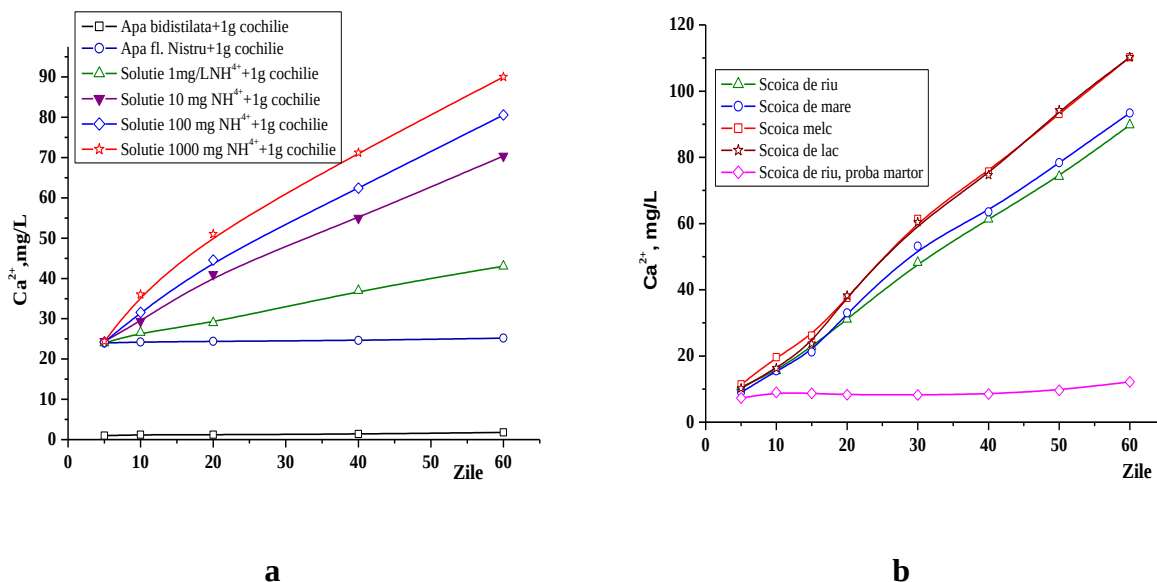


Fig. 3.10. Evoluția concentrației ionilor de calciu din cochilia de moluște în soluția ce conține ioni de amoniu: a) scoica de râu; b) diferite tipuri de scoici.

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

Coeficientul corelației de rang R denotă o corelație înaltă între viteza medie de solubilizare a ionilor de calciu din cochilia de moluște, și concentrația ionilor de amoniu din soluție $R^2 = 0,998$ (Figura 3.11).

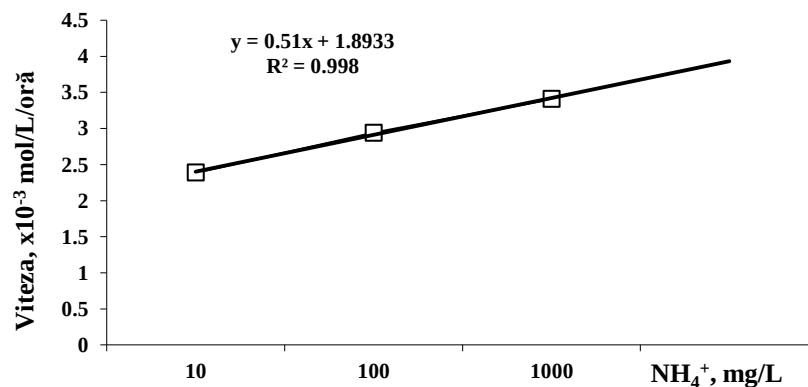


Fig. 3.11. Dependenta vitezei de solubilizare a ionilor de calciu din cochilia de moluște, de concentrația ionilor de amoniu din soluția apoasă.
 $\text{pH} \approx 7$, $t = 20\text{-}22^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 10, 100, 1000 \text{ mg/L}$.

Evoluția vitezei solubilizării carbonatului de calciu din cochiliile moluștilor timp de 20 zile are loc astfel: în soluția de 10 mg/L ioni de amoniu procesul decurge cu o viteză de la $0,21 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră în primele zile până la 2,2 mol/L/oră ziua a 20^a. Soluțiile de 100 mg/L solubilizează de la 0,48 până la 3,3 mol/L/oră și 1000 mg/L ioni de amoniu solubilizează de la 2,39 mol/L/oră până la 4,37 mol/L/oră (Figura 3.12).

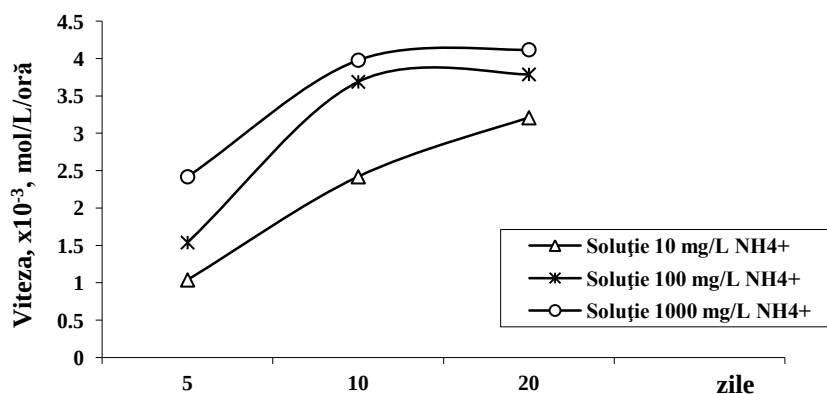


Fig. 3.12. Evoluția vitezei solubilizării CaCO_3 din cochilia de moluște în soluția ce conține ioni de amoniu $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$.

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

Solubilizarea cochiliei de moluște în apa ce conține ioni de amoniu ar fi unul dintre motivele dereglării echilibrului numărului de moluște în apele naturale din ultimele decenii când a crescut semnificativ impactul compușilor amoniului asupra mediului înconjurător în general.

Impactul asupra cochiliilor de moluște poate fi exclus prin minimizarea conținutului

amoniacului în apele reziduale evacuate și respectarea legislației RM în vigoare privind conținutul compușilor azotului amoniacal.

Oasele de pește. La fel s-au efectuat experiențe și cu oasele de pește, ce au fost supuse testării în soluție ce conținea 1000 mg/L NH_4^+ ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). (Figura 3.13). Carbonatul de calciu reprezintă elementul de structură al țesutului osos, iar solubilizarea calciului din el, la acțiunea compușilor azotului amoniacal provoacă porozitatea și fragilitatea acestuia. În mediu s-a solubilizat din 1g oase implicate în experiment $1,47 \cdot 10^{-3}$ mol/L/oră Ca^{2+} . Viteza de solubilizare a calciului din oase este mai mică comparativ cu celelalte materiale naturale: calcar, cretă și rumegușul de piatră, motiv ar fi structura complexă a oaselor.

Deci solubilizarea calciului la acțiunea compușilor amoniului din materialele biologice prezintă un impact negativ asupra organismelor acvatice.

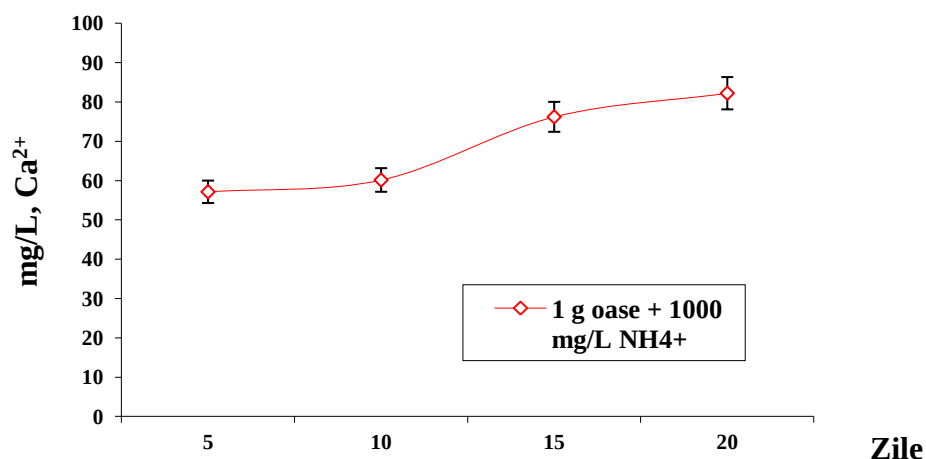


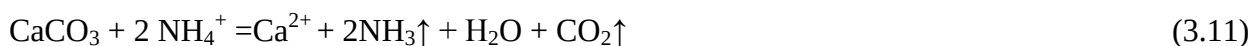
Fig. 3.13. Evoluția solubilizării compușilor calciului din oasele de pești în soluția ce conține ioni de amoniu.

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

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

În industria construcțiilor din ultimul secol betonul reprezintă principalul material, folosit la structuri, datorită avantajelor pe care le are: durabilitate, executarea elementelor de construcții sub orice formă, rezistență la foc, caracterul monolit și masivitatea construcțiilor, costul redus, și ca fiind un material ușor de obținut, rezultat prin amestecul apei, cimentului și al agregatelor minerale. Evaluarea comportării sale în timp denotă că betonul clasic este vulnerabil sub acțiunea agenților agresivi din exterior, care provoacă degradarea lui. Cunoașterea factorilor de

degradare a betonului prezintă o importanță deosebită, având la bază noțiunea de durabilitate. Aceasta implică, pe lângă realizarea inițială a unor caracteristici reglementate tehnic pentru diferite componente sau elemente de construcție, și menținerea lor nealterată în timp (sau încadrarea în toleranțe admise). Astfel la acțiunea diferitor medii agresive, are loc corodarea betonului. Chimismul fenomenului constă în interacțiunea sărurilor de amoniu cu carbonatul de calciu, format în rezultatul carbonatării $\text{Ca}(\text{OH})_2$ din stratul superficial al betonului cu CO_2 atmosferic [161], din care are loc solubilizarea ionilor de Ca^{2+} :



În prezentul studiu s-a evaluat influența diferitor concentrații de NH_4^+ , adaosuri, asupra coroziunii amoniacale a betonului.

Experimentul realizat pe beton plasat în soluții de 1000 mg/L NH_4^+ (apa din fl. Nistru, secțiunea Vadul lui Vodă) demonstrează că are loc procesul de solubilizare a calciului din carbonatul de calciu din stratul format la suprafața mostrelor de beton. În studiu s-a utilizat concentrația de 1000 mg/L NH_4^+ , deoarece în apele poluate sunt astfel de concentrații. Concentrații similare au fost depistate în apele (filtratul) de la Gunoștea Țânțăreni (Anexa 1). Modelarea s-a efectuat la temperatura de 24°C, în aceste condiții concentrația Ca^{2+} în soluție se dublează pe contul solubilizării sulfatului de calciu format. Procesul de solubilizare a calciului, în timp are loc intens, timp de 40 zile se solubilizează până la ≈ 800 mg/L Ca^{2+} (Figura 3.14).

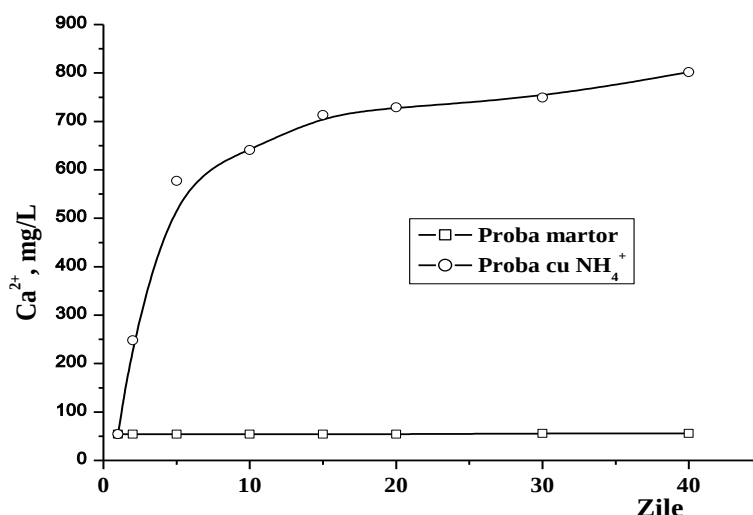


Fig. 3.14. Concentrația compușilor calciului solubiliizați din beton la acțiunea ionilor de NH_4^+ .
 $\text{pH} \approx 7$, $t = 24^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 1000$ mg/L.

La temperatura de 19-20°C procesul de solubilizare a calciului din beton a decurs cu o viteză de cca 2 ori mai mică comparativ cu perioada de vară.

În aceeași perioadă de timp atât din beton (Figura 3.15, a), cât și din carbonatul de calciu (Figura 3.15, b) se solubilizează aceeași cantitate de calciu, aproximativ 400 mg/L.

Coeficientul corelației de rang R denotă o corelație înaltă, între valoarea credibilității aproximării cantității ionilor de calciu din soluție în funcție de concentrația ionilor de amoniu și are valori apropiate: pentru mostra din beton $R^2=0,8748$, iar pentru carbonatul de calciu $R^2 = 0,852$ (Figura 3.16). Deci se poate concluziona că calciul solubilizat din beton este de origine carbonatică.

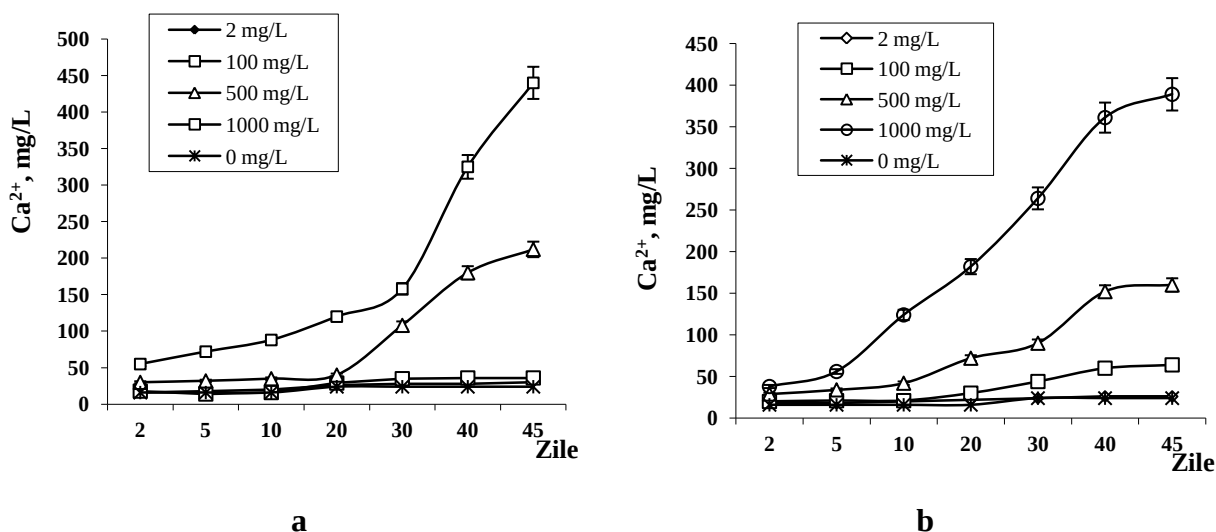


Fig. 3.15. Concentrația ionilor de Ca^{2+} rezultați din solubilizarea betonului (a) și carbonatului de calciu (b) la acțiunea diferitor concentrații ale ionilor de amoniu $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$.

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

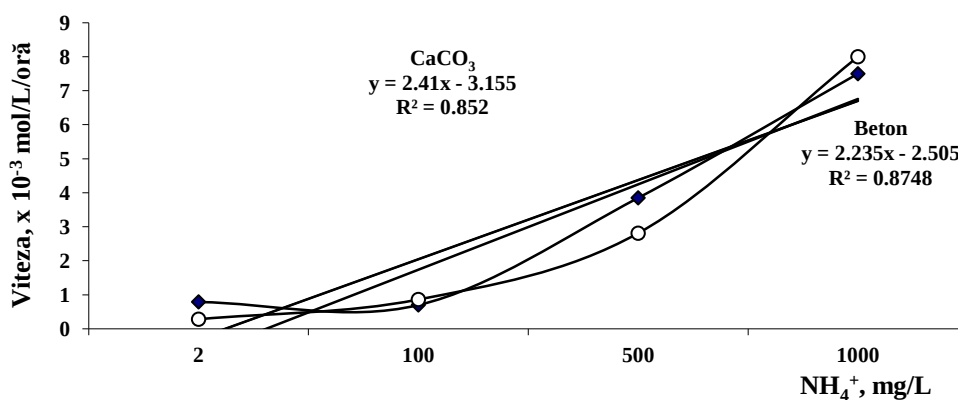


Fig. 3.16. Dependența vitezei reacției de solubilizare a calciului din beton și CaCO_3 de concentrația ionilor de amoniu $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ din soluția apoasă.

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

La testarea mostrelor păstrate în timp (≈ 10 ani) s-a demonstrat că ele sunt supuse coroziunii mai intens comparativ cu probele preparate recent, viteza de solubilizare fiind aproximativ de 1,5 ori mai mare (Figura 3.17).

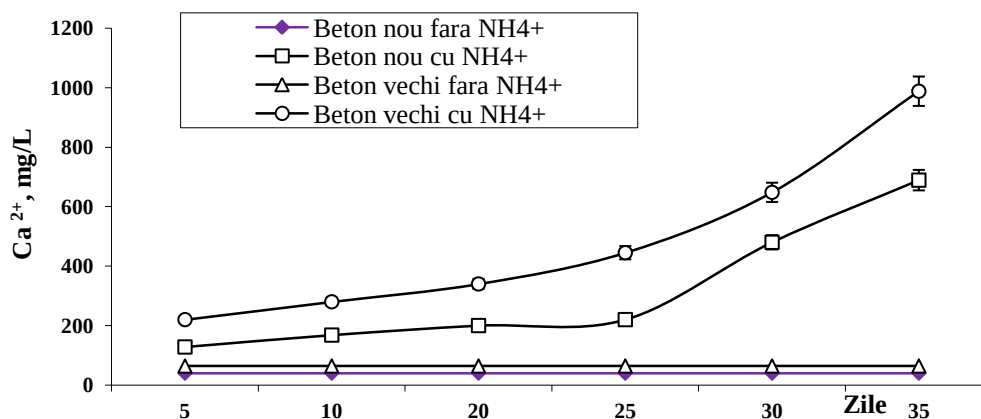


Fig. 3.17. Concentrația ionilor de Ca^{2+} solubiliizați din betonul de diferită vârstă la acțiunea ionilor de NH_4^+ ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

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

În cazul acțiunii ureei asupra componentei betonului (Figura 3.18, a) și carbonatului de calciu (Figura 3.18, b), procesul decurge sub alt aspect, în primele zile de experiment are loc sedimentarea calciului din soluție, iar la a 20^a zi începe a crește concentrația Ca^{2+} , dat fiind faptul că are loc procesul de hidroliză a ureei, ce generează ioni de amoniu (Ecuațiile reacțiilor 1.36 și 1.37).

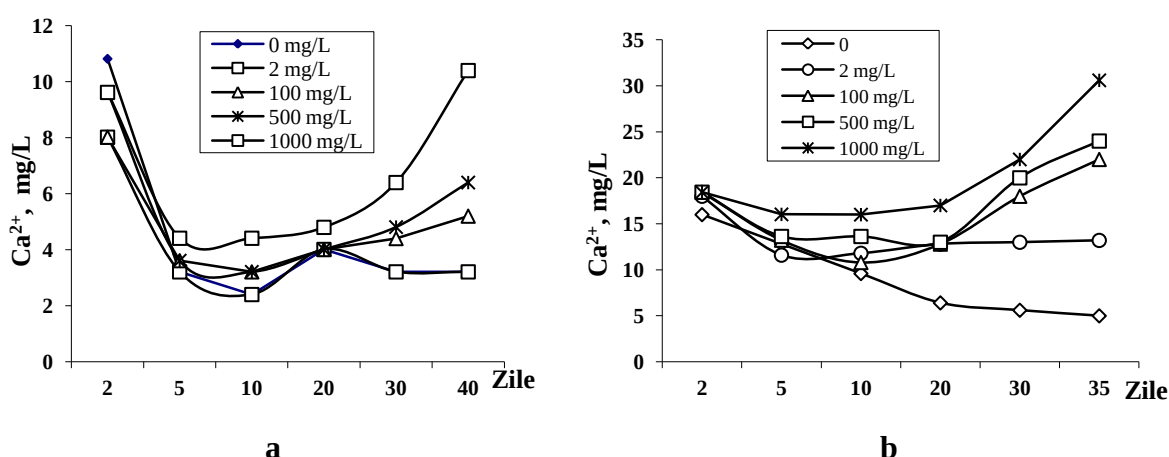


Fig. 3.18. Concentrația ionilor de Ca^{2+} rezultați din solubilizarea betonului (a) și a carbonatului de calciu (b) la acțiunea ureei.

$\text{pH} \approx 7$, $t = 24^\circ\text{C}$, $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 2, 100, 500, 1000 \text{ mg/L}$.

Cel mai lent decurge procesul de solubilizare a calciului în cazul concentrației de 2 mg/L, iar la concentrațiile de 100, 500 și 1000 mg/L uree, viteza reacției este aproximativ de 2 ori mai mare.

Pentru a confirma că solubilizarea calciului din beton (Figura 3.19, a) și CaCO_3 (Figura 3.19, b) este produsă de ionul de NH_4^+ s-a efectuat modelarea cu diferite concentrații de Na_2SO_4 și a verifica dacă este existentă în modelul efectuat coroziunea sulfatică Ca rezultat solubilizarea nu se produce și calciul inițial din soluție se sedimentează mai intens în probele cu beton, unde mediul este bazic.

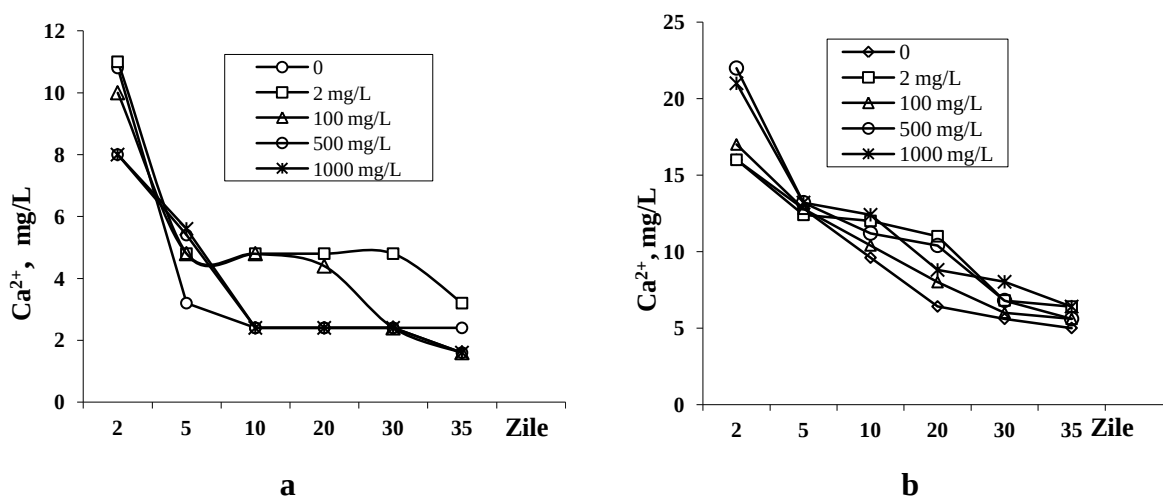


Fig. 3.19. Acțiunea diferitor concentrații de Na_2SO_4 asupra betonului (a) și carbonatului de calciu (b).

$\text{pH} \approx 7$, $t = 24^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2, 100, 500, 1000 \text{ mg/L}$

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 NH_4^+ , și alți agenți corozivi, distrugând treptat betonul și slăbind durabilitatea lui. Deci nu este recomandat de a betona spațiile unde sunt depozitate deșeurile animaliere, gunoiștile, latrinele și alte locuri unde sunt prezenți compuși ai amoniului.

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

Alte componente naturale ale biosferei sunt metalele grele, unele fiind esențiale pentru viață, dar toate sunt toxice la concentrații mai mari de CMA și pot inhiba diferite procese biochimice din apele naturale, ca de exemplu oxidarea biochimică a amoniacului [199]. Cele mai toxice metale și metaloizi se consideră Hg, Cd, Pb și As [200].

Poluarea cu metale grele rezultă din diferite surse. În mediul ambiant metalele pot fi de origine fie naturală (dezagregarea naturală a rocilor și mineralelor în bazinul hidrografic), fie antropică din deșeuri lichide sau solide [201].

Concentrații mari ale metalelor grele în sistemele acvatice sunt rezultatul urbanizării și activități industriale. Apele reziduale și deșeurile de la întreprinderile de prelucrare chimică și electrochimică a metalelor și aliajelor, la etapele pregătitoare și de bază din galvanotehnică și tehnologia de printare, ce conțin metale ca cadmiu, zinc, nichel, cupru etc., sunt o sursă periculoasă de poluare a apelor freatice și solului [32].

Efectele acumulării metalelor grele nu sunt detectate întotdeauna lângă sursa de contaminare, fiind caracteristică migrarea lor pe arii extinse (long range transport) [202].

Impactul substanțelor periculoase, în special al metalelor grele, asupra ecosistemelor acvatice a fost luat în calcul la începutul anilor '70 ai sec. XX, când a fost adoptată una dintre primele directive legate de calitatea apei (76/464/CE). În conformitate cu Directiva Uniunii Europene 2006/11/CE, datorită proprietăților toxice ale metalelor și compușilor lor, ele sunt incluse în lista principalilor poluanți periculoși pentru mediu. Directiva are ca obiectiv stoparea (lista I) și limitarea (lista II) deversării acestor substanțe în apele de suprafață, în lista I fiind incluși Hg și Cd și compușii lor, iar în lista II - 20 de metale și metaloizi și compușii lor (Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Se, As, Sb, etc.).

Astfel, în ultimul timp se constată un interes sporit privind cercetarea acumulării și repartizării metalelor grele în diferite componente ale ecosistemului acvatic [203, 204].

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 [33]. Astfel tipul de amiacat ce se poate forma în apă depinde de corelarea concentrației metalului cu diferite valori ale pH-ului, de exemplu, în apele reziduale pot fi prezenți următorii compuși ai zincului: $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ($4,26 \cdot 10^{-3}$); $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ($1,54 \cdot 10^{-5}$); $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ ($4,876 \cdot 10^{-8}$); $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($3,46 \cdot 10^{-10}$); $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($4,26 \cdot 10^{-3}$), la pH-ul de la 8 până la 14 [205].

În prezentul studiu timp de 20 de zile s-a monitorizat solubilizarea carbonaților diferitor metale la acțiunea compușilor azotului amoniacal la temperatura de 20-22°C. Pentru comparație a fost inclus și CaCO_3 în prezentul model de laborator. În probe a câte 500 ml de apă naturală (lacul Valea Morilor), cu conținutul ionilor de NH_4^+ : 0, 10, 100 și 1000 mg/L, s-au adăugat diferiți carbonați ai metalelor grele. Experiența relevă creșterea solubilității carbonaților, cea mai

evidentă fiind a carbonatului de calciu (Figura 3.20). Conținutul ionilor de calciu în soluție crește în 20 de zile de la 25,1 mg/L (apa naturală) până la 177,8 mg/L (de ≈ 7 ori) [206].

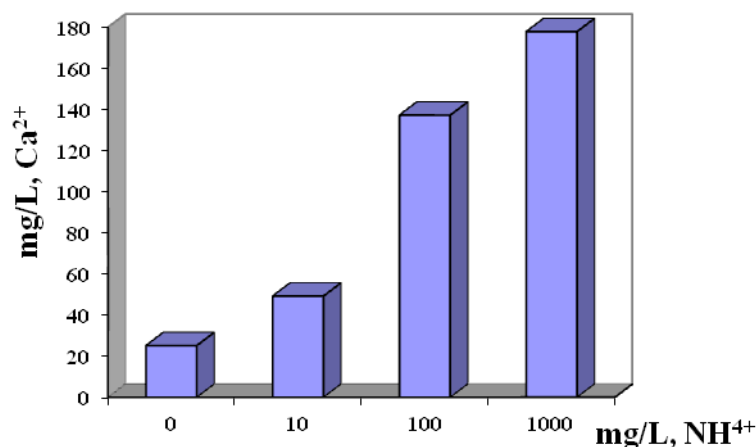


Fig. 3.20. Concentrația ionilor Ca^{2+} în experimentul de solubilizare a carbonatului de calciu la acțiunea ionilor de amoniu timp de 20 de zile.

$\text{pH} \approx 7$, $t = 24^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 0, 10, 100$ și 1000 mg/L.

În experimentul cu o durată de 20 de zile, conținutul ionilor de zinc crește în funcție de concentrația NH_4^+ 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 3.21). Carbonatul de plumb este cel mai puțin solubilizat, ce poate fi explicat prin faptul că PbCO_3 are cel mai mic produs al solubilității - $3,5 \cdot 10^{-14}$, comparativ cu produsul solubilității ZnCO_3 - $1,45 \cdot 10^{-11}$ și CdCO_3 - $1 \cdot 10^{-12}$ [31].

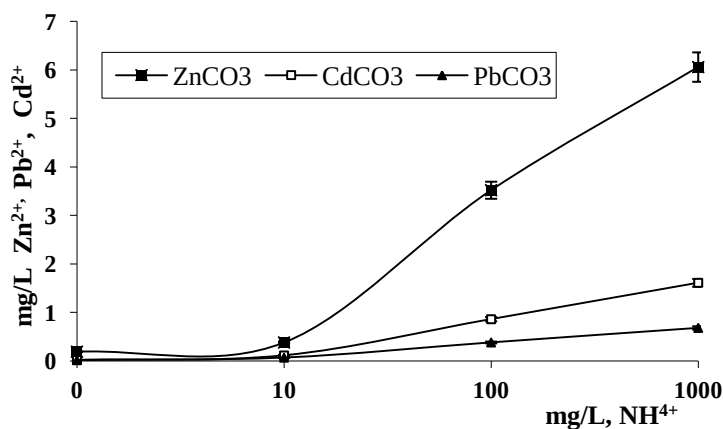


Fig. 3.21. Concentrația ionilor de Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} în soluția experimentului de solubilizare a carbonaților metalelor grele la acțiunea ionilor de amoniu (20 zile).

$\text{pH} \approx 7$, $t = 24^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 10, 100$ și 1000 mg/L.

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



Sinteza influenței factorului de solubilizare a carbonaților cu compușii amoniului și acumulării ionilor Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} și Pb^{2+} în soluție, a fost efectuată folosind metoda analizei corelative cu nivelul acceptabil al lui R^2 de 0,05. Funcția liniară și valorile numerice ale coeficientului corelației de rang R denotă o corelație înaltă ($R^2 = 0,9146-0,9336$) pentru toți ionii MG din soluții (Tabelul 3.3), cu o deosebire nesemnificativă de cea a calciului din $CaCO_3$ (0,9946) [206].

Tabelul 3.3. 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. Luând în considerație complexitatea proceselor ce au loc în natură cu compușii amoniului și ai carbonaților metalelor (nitrificarea, evaporarea, formarea de compuși complecși, etc.), procesul descris poate fi considerat doar ca unul din factorii ce cauzează solubilizarea metalelor grele din sedimente și poluarea apelor.

3.5. Concluzii la capitolul 3

- S-a efectuat studiul aprofundat al influenței compușilor amoniului asupra diferitor materiale calcaroase din mediul ambiant, precum și al unor procese ce au loc la interfața apă-material calcaros.

- S-a realizat argumentarea 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 (Ca(OH)_2) al componentelor calcaroase și soluția agresivă, formându-se compuși solubili în apă.
- Solubilizarea carbonatului de calciu din cochilia de moluște are loc în soluția apoasă ce conține diferite concentrații ale ionilor de amoniu și ajunge până la 29 % din totalul de calciu.
- Poluarea mediului cu metale grele are loc în rezultatul deversărilor apelor reziduale de la diferite tipuri de activități industriale, dar s-a constatat, că unul din factorii, ce sporește concentrația MG în apele naturale și sol, este procesul de solubilizare a carbonaților metalelor grele cu compuși ai amoniului în cantități ce depășesc cu mult CMA.

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

În acest capitol 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 apelor freatice, precum și optimizarea procesului de rezistență a betonului față de ioni 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

La începutul erei tehnogene practic lipseau grupuri de elemente tehnofile (anii 1800). În 1900 elementele tehnofile constituiau 38%, în 1950 - 57%, iar în perioada până în 2025 se prevede o cotă de 68-70%. Evoluția biotehnosferei s-a răsfrânt asupra componenței apelor naturale. Către a. 1900 poluanții migrau până la straturile puțin permeabile ca mai apoi să ajungă până la 11,5-12 km adâncime. În consecință, 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). Elementele cu $T \geq n \cdot 10^4$ se consideră supertehnofile, cu $T = n \cdot 10^2$ - înalttehnofile; cu $T = n \cdot 10$ - mediu tehnofile. Elemente cu $T = n$ și $T \leq n \cdot 10^{-1}$ constituie grupul tehnofiliei slabe și foarte slabe. Conform evaluărilor F.I. Tiutiunova [138], cea mai înaltă creștere a tehnofiliei o are carbonul, azotul (supertehnofile) și calciul (înalttehnofil). 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.

Tendința de bază a schimbărilor componenței apelor naturale este în direcția $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$ și $\text{HCO}_3 (\text{SO}_4) \rightarrow \text{CO}_3$, $K_{m.t.}$ corespunde respectiv raportului concentrației HCO_3^- și SO_4^{2-} ; HCO_3^- și Cl^- ; $\text{HCO}_3^- (\text{SO}_4^{2-})$ și CO_3^{2-} . De aceea, pentru teritoriile supuse 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^- . Rezultatele calculului statistic demonstrează că valorile $K_{m.t.}$ variază între 0,3 și 0,9 cu media 0,46-0,56. O medie atât de aproape indică o valoare a $K_{m.t.}$ limită, care ar

fi minimă pentru metamorfoza totală și maximă – pentru cea parțială. O astfel de valoare este 0,52 din 6606 valori luate în calcul. Deci pentru $K_{m.t} \leq 0,52$ componența apei a suferit o metamorfoză parțială și invers (metamorfoza totală) - $K_{m.t} \geq 0,52$, completată de migrațiile geochimice într-un acvifer poluat și de reacțiile ce au loc în sistem [128,132].

Valorile $K_{m.t}$ pentru conținutul ionilor în apele subterane sunt în limitele [128]:

- 1) $\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$ - de la 0,22 până la 0,79 (de fond);
- 2) $\text{HCO}_3^- - \text{Mg}^{2+}$ - de la 0,28 până la 0,59;
- 3) $\text{HCO}_3^- - \text{Na}^+$ (0,48-0,77);
- 4) $\text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$ (0,38-0,89);
- 5) $\text{SO}_4^{2-} - \text{Mg}^{2+}$ (0,17-0,89);
- 6) $\text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$ (0,38-0,99 de fond 0,6);
- 7) $\text{Cl}^- - \text{Ca}^{2+}$ (0,20-0,95);
- 8) $\text{Cl}^- - \text{Mg}^{2+}$ (0,25-0,90);
- 9) $\text{Cl}^- - \text{Na}^+$ (0,37-0,99 de fond 0,54) pentru $K_{0,05}$ - între 0,16-0,55 (de fond 0,5).

Apele subterane în condițiile Republicii Moldova prezintă o importantă sursă de aprovizionare cu apă. Astfel, în republică se efectuează captarea apei din cca 6000 sonde arteziene, 166500 fântâni și 2545 izvoare alimentate din pânza freatică. Populația rurală (cca 75%) folosește ca sursă de alimentare apa din fântâni și izvoare însă, conform datelor Centrului Național de Sănătate Publică, starea apelor din aceste surse pe întreg teritoriul țării deseori nu corespunde standardului de apă potabilă [207].

Una dintre problemele 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/dm³. 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, 86% în 2005) [207].

Apele subterane, în mare parte, sunt localizate în cavitățile și porii solurilor și rocilor, separate deci prin straturile de roci impermeabile sau cu permeabilitate redusă. De aceea mineralizarea și compoziția apelor din straturile acvifere ale aceleiași zone poate fi diferită.

Componența ionică apare ca urmare a raportului între acumularea ionilor în apă și sedimentarea sărurilor corespunzător produsului solubilității lor sub influența factorilor fizico-geografici, chimici și biologici. Particularitățile de formare a apei duc la o diversitate, atât a conținutului ionic, cât și a mineralizării totale. Astfel compoziția chimică a apelor subterane nu

este constantă și suportă schimbări atât în timp, cât și în cadrul aceluiași orizont acvifer. Conținutul substanțelor din apă crește ca consecință a evaporării și dizolvării lor. Acest fenomen are loc cu precădere în orizonturile freatice și este cu atât mai intens, cu cât temperatura este mai mare și umiditatea mai mică. Componenta elementară este forma migratoare a compusului chimic, iar compoziția formelor de migrare a lor este condiționată de particularitățile migrației geochemice într-un acvifer poluat și de reacțiile ce au loc în sistem.

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, precum și impactul inundațiilor din tipul cataclismelor naturale [208], în rezultatul căreia apa se îmbogățește cu ioni de calciu, magneziu, bicarbonați ș. a. [65, 123, 199].

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. Diferite aspecte ale interacțiunii carbonatului de calciu cu compușii amoniului [195], demonstrează gradul de influență a temperaturii, tipul sării de amoniu, asupra vitezei reacției. Deci în apele naturale crește în timp conținutul calciului (duritatea).

Compararea conținutului ionilor de calciu (duritatea) din apele naturale ale republicii cu cel al amoniacului și al compușilor lui, confirmă rezultatele modelărilor de laborator. Însă, 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 rațională compararea conținutului ionilor de calciu (duritatea) cu cel al azotaților din apele freatice, în care ambii componenți se acumulează datorită migrației. Prin intermediul modelărilor Leibhardt W.C. [71] 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. Conținutul NH_4^+ și NO_3^- crește concomitent cu cantitatea de digestii folosită (Figura 4.1).

Cercetările efectuate [71] evidențiază corelația 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 perioada 2004 - 2007 conținutul azotaților în apele de suprafață a rămas la același nivel sau a scăzut cu 70 la sută. Calitatea apelor freatice monitorizate în 66% de surse, este stabilă sau chiar se îmbunătățește [209]. În Raportul Comisiei Europene pentru Mediu (2010) se menționează că în multe teritorii concentrația de azotați depășește limita admisibilă (Estonia, sud-estul Olandei, Belgia, Marea Britanie, nordul Italiei, nord-estul Spaniei, sud-estul Slovaciei, sudul României, Malta și Cipru).

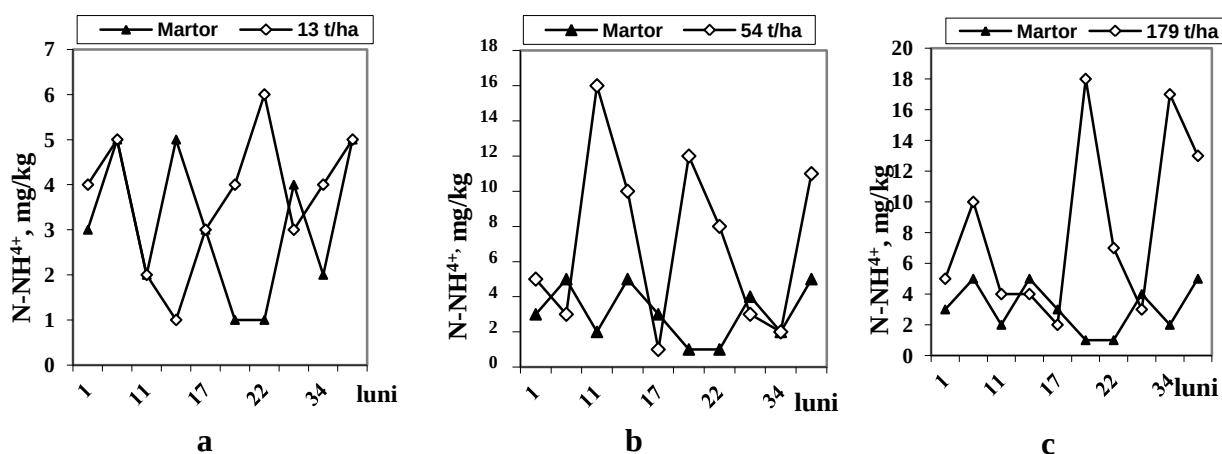


Fig. 4.1. Dinamica N-NH_4^+ din apă în funcție de cantitatea digestiilor animaliere (adâncimea 3 m) la migrarea în timp: a) 13 t/ha b) 54 t/ha c) 179 t/ha.

Azotații, fiind foarte solubili, sunt greu de înlăturat din apă, iar tratarea apelor este complicată și costisitoare [211] și rezultă din mineralizarea în fiecare an a 1-2% din azotul organic [212]. Stratul superior (arabil) al solului are concentrații variate de azotați: de la 15-20 părți per milion (ppm) în solurile pe care nu s-au aplicat niciodată fertilizanți, până la 20-40 ppm în soluri fertilizate uzual și la 50-60 ppm sau chiar mai mult pe terenurile folosite în horticultură. În funcție de activitatea antropică, dar și de condițiile naturale ale zonelor, conținutul de azotați din stratul arabil poate înregistra fluctuații mari. Azotații se acumulează în apele subterane, în mod natural, din sol și apele de suprafață, însă în cantități reduse. Cantitățile mari de azotați de cele mai multe ori sunt condiționate de fertilizanzii utilizați în agricultura intensivă pentru a crește volumul producției. Compușii azotului neconsumați de plante ajung în apele subterane prin apa de ploaie și cea provenită de la topirea zăpezilor sau irigații [213]. Cercetările suplimentare asupra unor surse paralele de poluare cu azotați par să nu mai plaseze activitățile agricole drept principalul vinovat în poluarea apelor subterane [214]. O altă cauză de poluare a apelor naturale cu azotați este stocarea și utilizarea neregulamentară a gunoiului de grajd, care conține atât compuși ai amoniului, cât și forme organice de azot. Azotul organic în sol îl generează pe cel amoniacal, care se oxidează biochimic (de către bacteriile nitrificatoare) și trece în azotat. Aplicarea unei cantități mari de gunoi de grajd creează o concentrație de azotat, care se menține în sol cel puțin 10 ani [215]. Cantitatea de azot ajunsă în straturile subterane de apă este mai mare la folosirea bălăgarului lichid (dejecții animaliere). La introducerea $100 \text{ m}^3/\text{ha}$ de asemenea „fertilizanți” se spală în apele freatice cca 5 kg/ha azot; din $600 \text{ m}^3/\text{ha}$ - 94 kg/ha , iar din $1600 \text{ m}^3/\text{ha}$ - 245 kg/ha azot [216, 217] în funcție de destinația terenului agricol.

Poluarea apelor naturale cu azotați are loc conform unui sistem ciclic pronunțat legat de integrarea activităților și specificului agrotehnic. Pasul ciclului este de 7 - 12 luni și se termină pentru apele freatice timp de 2 - 4 ani, iar pentru cele din straturile de ape adânci - în 5 - 10 ani [128]. Azotatul are deci efect remanent, infiltrarea lui pe un teren fertilizat organic este mai intensă. Concomitent crește activitatea microfaunei și solul se afânează, iar conductibilitatea hidraulică a lui crește.

Rezultatele cercetărilor demonstrează caracterul local al poluării și că nivelul poluării cu compuși ai azotului este mai mare primăvara și toamna, iar concentrațiile azotaților în apa subterană și de suprafață corelează cu maxima depunerilor atmosferice. S-a demonstrat că poluarea apelor naturale cu azotați proveniți din fertilizanți minerali și din sol, modifică tipul apei. În cazul utilizării a 500 kg/ha N și a gunoiului 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. [128]. Tipul azotat de apă în straturile adânci nu s-a atestat.

Studiul poluării apelor subterane cu componente din gunoiul de pasăre demonstrează schimbarea compoziției apelor freatice în jurul unui râu cu zona de aerare de 1 - 5 m, compusă din nisipuri aluviale. Apele freatice erau inițial de tipul $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ cu mineralizarea 300 - 700 mg/L. Ulterior s-au modificat în tipul $\text{NO}_3\text{--NH}_4\text{--Ca}$ cu mineralizarea 800 mg/L, iar conținutul NO_3^- constituia 220 - 240 mg/L și cel al NH_4^+ 56 mg/L. Ionii NO_3^- , formați în rezultatul procesului de nitrificare a amoniacului (pH-ul 7,5-8,0), au pătruns prin infiltrare în apa freatică până la adâncimea de 8 - 20 m. Concomitent cu acumularea azotaților în apă crește conținutul ionilor de Ca^{2+} și pH-ul apei (6,5-7,2) [218].

Cercetările efectuate pentru un număr de 1485 de fântâni din Republica Moldova (partea de nord, centru și sud) arată că apa a cca 13% din surse este metamorfozată total în tipul $\text{HCO}_3/\text{NO}_3\text{--SO}_4(\text{Cl})$ [143]. Aproximativ (65%) din fântânile nepoluate cu azotați au apa de tipul $\text{HCO}_3\text{--SO}_4(\text{Cl})$; 22% sunt de tipul $\text{SO}_4\text{--HCO}_3(\text{Cl})$ și 13% - de tipul $\text{Cl--HCO}_3(\text{SO}_4)$, iar (95%) din apele cercetate este de tipul $\text{HCO}_3\text{--SO}_4(\text{Cl})$. Apele naturale cu conținutul de azotați echivalent 1-3 CMA sunt de diferite tipuri: 57% - de tipul $\text{HCO}_3\text{--SO}_4(\text{Cl})$; 17% - $\text{HCO}_3\text{--Cl}(\text{SO}_4)$. 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).

Amplasarea neregulamentară în apropierea sursei de apă a gunoiului de grajd și menajer, componentele căreia, inclusiv azotații, migrează pe verticală și orizontală, pătrunzând în apele naturale, reprezintă o cauză de bază a poluării intense cu azotați a apei din stratul freatic.

Compușii organici ai azotului și amoniului se transformă biochimic până la azotați. Apele de suprafață din râurile mari și mici ale republicii nu au suferit modificări ale tipului lor legate de acumularea ionilor NO_3^- . Deci este evident rolul compușilor amoniacului în îmbogățirea apelor naturale cu ioni de calciu (duritatea) prin solubilizarea carbonaților puțin solubili în apă.

Modificările apărute sunt determinate de factori tehnogeni și corelația dintre ei, care cauzează intensitatea, direcția modificărilor și dimensiunile în spațiu ale metamorfozării tehnogene, inclusiv ale apelor naturale. Intensitatea procesului condiționează metamorfoza parțială (schimbarea doar a conținutului microcomponentelor, pH-ului și rareori a pE cu păstrarea tipului apei) și totală (schimbări esențiale ale componenței chimice și ale particularităților apelor, ajungând chiar până la schimbarea tipului apei) a componenței apelor naturale. Ca o consecință a tehnogenezei au apărut ape naturale poluate de tipul clorurii și sulfatului, la care s-au adăugat în ultimele decenii cele de tip azotat la poluarea cu compuși ai azotului [132, 195]. Astfel, metamorfozarea tehnogenă a apelor naturale este un proces larg răspândit, complex, ce duce la schimbarea componenței apelor naturale [219].

În baza corelației dintre conținutul azotaților și cel al macrocomponentelor din apele naturale de suprafață și freatice a fost evaluată tendința acumulării lor concomitente. În apele de suprafață conținutul ionilor de calciu variază între 0,29 și 114,0 mg/L [220]. Apa fl. Nistru conține 50-100, r. Prut - de la 30 până la 70 și în lacurile de acumulare - de la 30 până la 120 mg/L Ca^{2+} , iar conținutul azotaților variază de la zecimi până la unități și zeci de mg/L. Conținutul ionilor de calciu în apele naturale subterane adesea depășește cifrele menționate pentru apele de suprafață, atingând valori de câteva sute de mg/L Ca^{2+} , duritatea apelor freatice variază de la unități până la câteva zeci de mg.echiv/L și este în continuă creștere [221].

Corelația dintre conținutul azotaților și cel al macrocomponentelor din apa izvoarelor în bazinul r. Prut. Bazinul r. Prut este situat în partea de sud-est a Europei, la contactul dintre Munții Carpați în nord-vest, Podișul Moldovei în vest și Podișul Podolic în est. Din suprafața totală a bazinului cca 8250 km² se află pe teritoriul Republicii Moldova (30% din bazin și 24,37% din suprafața țării). Astfel prezintă interes evaluarea metamorfozării tehnogene a apelor subterane din bazin.

De-a lungul anilor 2007-2008 s-a efectuat evaluarea calitativă și cantitativă a apei izvoarelor și cișmelelor în raioanele administrative din bazinul r. Prut (Briceni, Edineț, Râșcani, Glodeni, Fălești, Ungheni, Nisporeni, Hâncești, Cantemir, Leova și Cahul). S-a constatat că în raioanele Nisporeni și Râșcani doar 4% din izvoare conțin apă poluată cu azotați, în Cantemir - 9%, Edineț și Glodeni, respectiv 14 și 17%, în Fălești și Cahul - 24%, Ungheni și Hâncești - 30 - 33%, pe când în raionul Leova apa din 43%, iar în Briceni în 65% din izvoare conținutul de

azotați în apă depășește valoarea CMA. Apa din 53 de izvoare și cișmele (13,2%) din totalul de cca 400 are un conținut de azotați ce depășește CMA de 1,1-9,8 ori [222, 223, 224, 225]. Controlul statistic al ipotezelor de concordanță dintre media pe raioane a valorii indicatorilor de calitate a apei izvoarelor 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+} ($R^2 = 0,1144$) (Tabelul 4.1) și (Figurile 4.2 - 4.4).

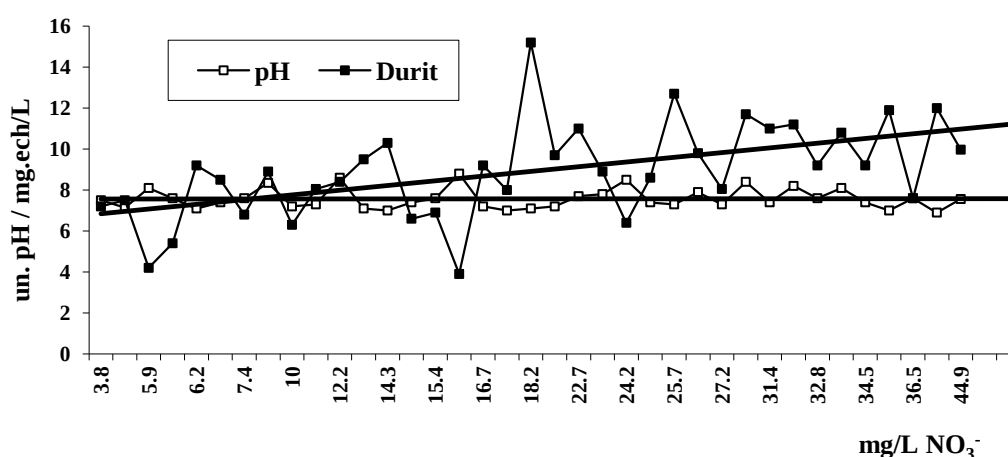


Fig. 4.2. Valorile medii ale indicatorilor de calitate a apei izvoarelor, aranjate în ordinea creșterii până la un CMA NO_3^- ($< 50 \text{ mg/dm}^3$), pentru pH și duritate.

Între conținutul ionilor Na^+ și NO_3^- este o corelație slab-negativă sau chiar lipsă ($R^2 = 0,00772$) (Figura 4.4).

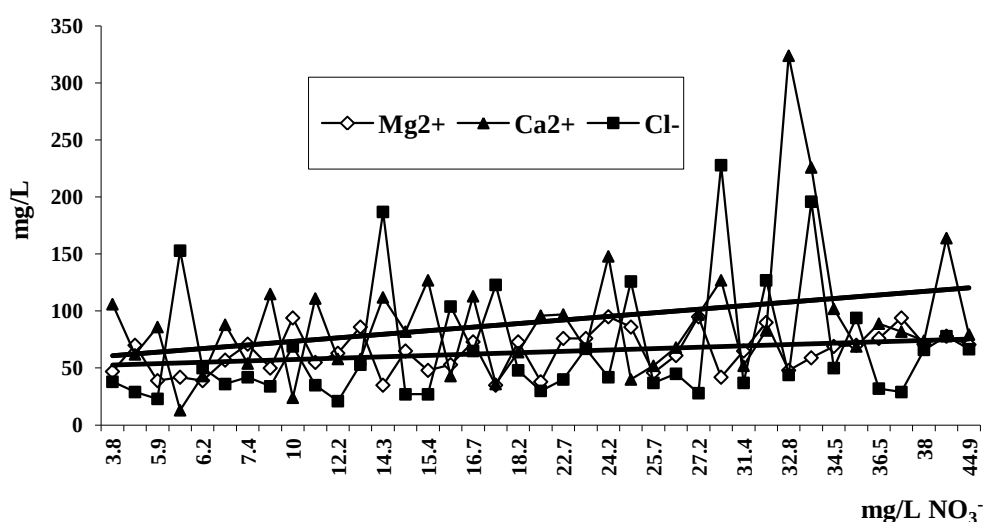


Fig. 4.3. Valorile medii ale indicatorilor de calitate a apei izvoarelor, aranjate în ordinea creșterii până la un CMA NO_3^- ($< 50 \text{ mg/dm}^3$), pentru Mg^{2+} , Ca^{2+} și Cl^- .

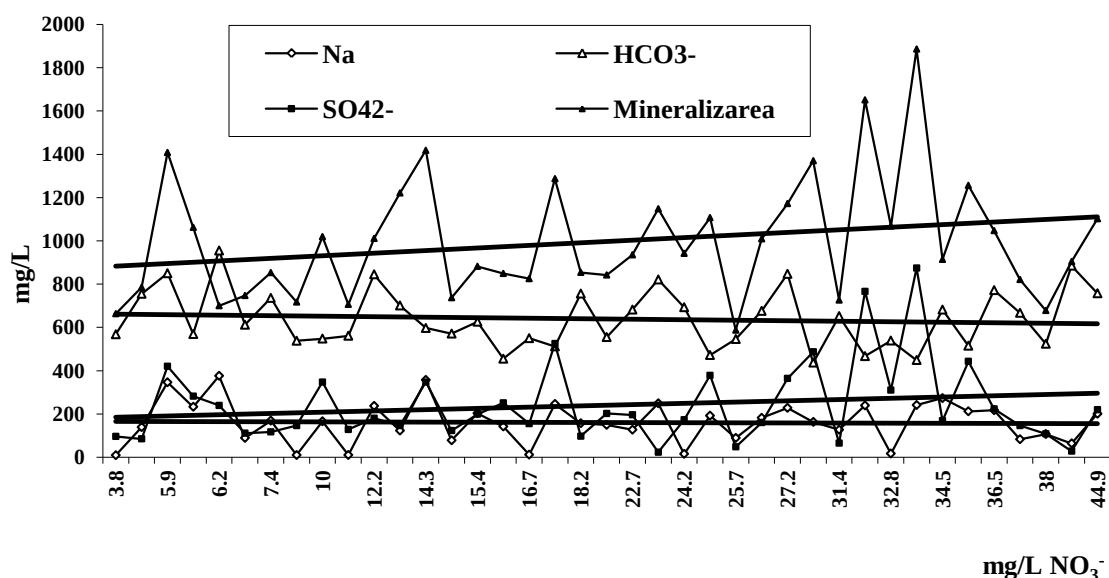


Fig. 4.4. Valorile medii ale indicatorilor de calitate a apei izvoarelor, aranjate în ordinea creșterii până la un CMA NO_3^- ($< 50 \text{ mg/dm}^3$), pentru Na^+ , SO_4^{2-} , HCO_3^- și mineralizare[221].

Tabelul 4.1. Ecuația și valoarea veridicității aproximării (R^2) conținutului componentilor din apa izvoarelor în corelație cu cel al azotaților (până la 1 CMA) [226]

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	$y = 6,0301x + 881,67$	$R^2 = 0,048$

Folosind coeficientul de corelație (R^2), în 28 de cazuri din 100, concomitent cu creșterea conținutului azotaților, sporește duritatea apei. 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 0,6744) coeficientul de corelație pentru duritate ($R^2 = 0,6418$), ionii de Ca^{2+} ($R^2 = 0,4844$) și Mg^{2+} ($R^2 =$

0,6744) (Figurile 4.5 - 4.8 și Tabelul 4.2) [221].

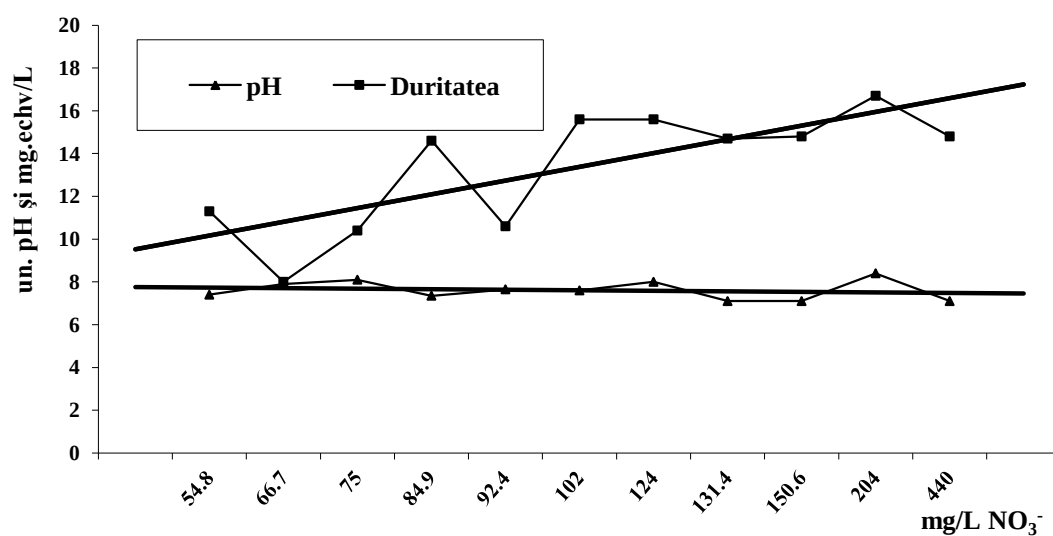


Fig. 4.5. Valorile medii ale indicatorilor de calitate a apei izvoarelor, aranjate în ordinea creșterii conținutului NO₃⁻, pentru pH și duritate.

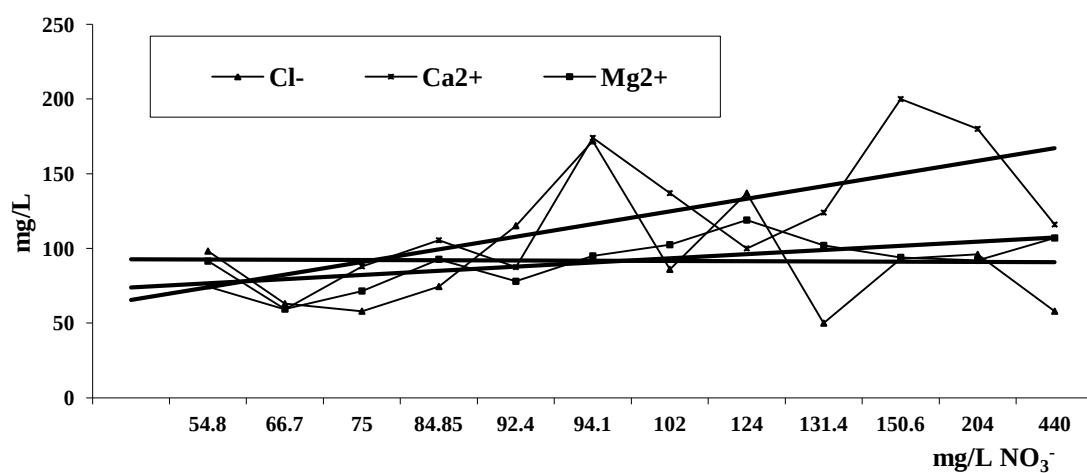


Fig. 4.6. Valorile medii ale indicatorilor de calitate a apei izvoarelor, aranjate în ordinea creșterii conținutului NO₃⁻, pentru Mg²⁺, Ca²⁺ și Cl⁻.

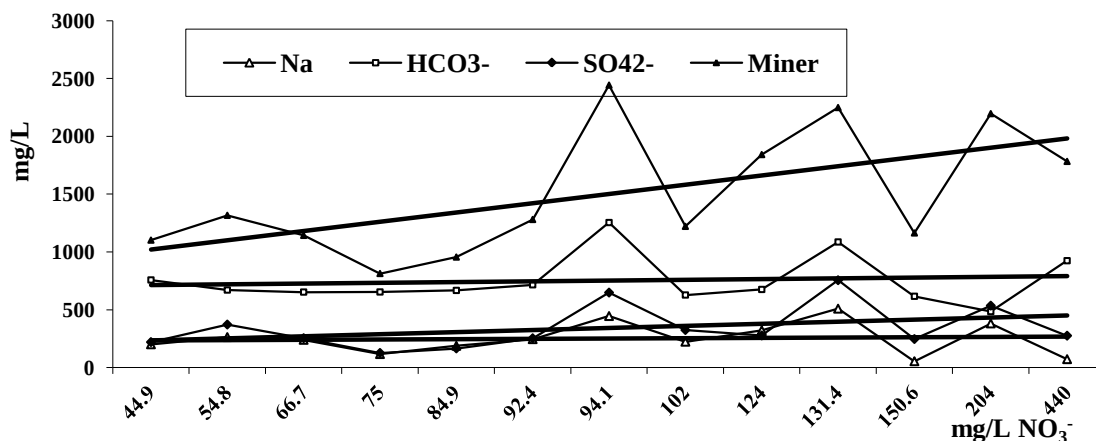


Fig. 4.7. Valorile medii ale indicatorilor de calitate a apei izvoarelor, aranjate în ordinea creșterii conținutului NO_3^- , pentru Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} și mineralizare.

Tabelul 4.2. Ecuația și valoarea credibilității aproximării (R^2) conținutului componentilor din apa izvoarelor în corelație 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	$y = 80,166x + 939,46$	$R^2 = 0,3381$

Evaluarea MT a apei izvoarelor și cișmelelor din bazinul r. Prut prin metoda dublei analize corelative denotă că apa cu conținutul azotaților de până la 50 mg/L (1 CMA) este metamorfozată total ($K_{m.t.} \geq 0,52$) după SO_4/HCO_3 în 32,5% (metamorfoză parțială - 62,5%) de izvoare și conform Cl/HCO_3 - în cca 5% (metamorfoză parțială - 87,5%), iar după raportul NO_3/HCO_3 metamorfoză parțială se atestă în apa a 22,5% de izvoare. Apa izvoarelor și cișmelelor cu conținutul de azotați ce depășește 1CMA este total metamorfozată după SO_4/HCO_3 în 51% de cazuri, 8% - după Cl/HCO_3 și 2,7% - după NO_3/HCO_3 , rămânând cu o metamorfoză parțială în toate celelalte cazuri. 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/dm³ 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 [227]

Conținutul nitraților	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

Prin evaluarea componenței chimice a apelor din izvoarele și cișmelele investigate s-a constatat că în raionul Fălești, din totalul de 16 izvoare și cișmele 25% (4 izvoare) sunt poluate cu compuși ai azotului (Figura 4.8, r-n Fălești): 3 au apă poluată cu azotați și 1 – cu compuși ai amoniului. În marea majoritate izvoarele poluate sunt în or. Fălești, satele Călinești și Risipeni.

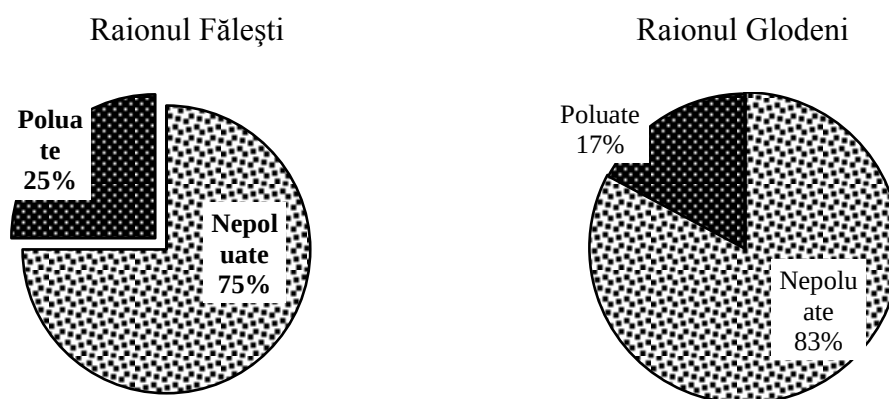
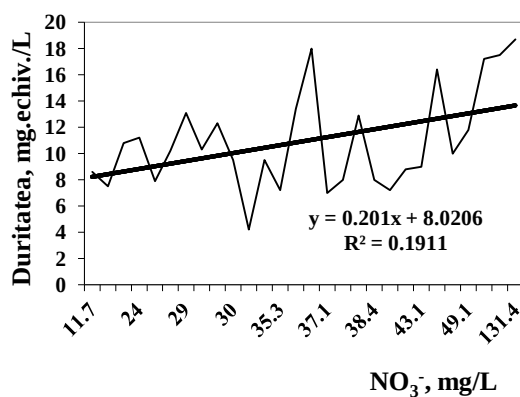


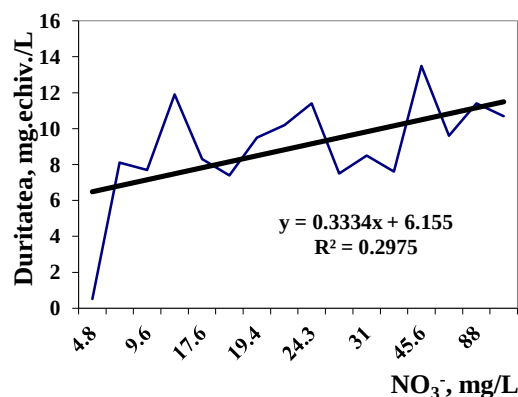
Fig. 4.8. Cota parte a izvoarelor și cișmelelor din raioanele Glodeni și Fălești, a căror apă este poluată cu compuși ai azotului.

În raionul Glodeni 17% din izvoare au apă poluată cu compuși ai azotului (Figura 4.8, r-n Glodeni) (s. Cuhnești, Iabloana, Sturzovca cu nitrați; în s. Sturzovca și Iabloana – cu compuși ai amoniului) [224].

Apa izvoarelor și cișmelelor în raionul Glodeni (satele Danu, Camenca și Sturzovca) este poluată din cauza stocării în apropierea sursei de apă a deșeurilor animaliere și menajere, din care compușii azotului migrează în apele subterane, purtând amprenta consecințelor practicării agriculturii intensive. S-a constatat de asemenea că conținutul azotaților corelează cu cel al Ca²⁺ și Mg²⁺ și cu duritatea (Figura 4.9, Tabelul 4.4).



r-nul Glodeni



r-nul Făleşti

Fig. 4.9. Corelația durității apei cu conținutul azotaților [224].

Credibilitatea aproximării corelației conținutului azotaților - duritate și Mg^{2+} este mai mare în raionul Făleşti - 0,2975/0,2646 (în Glodeni - 0,1911/0,292). Pentru apa izvoarelor și cișmelelor din raionul Glodeni prevalează credibilitatea aproximării corelației conținutului azotaților - Ca^{2+} (0,1626) (Tabelul 4.4).

Tabelul 4.4. Ecuația de regresie și credibilitatea aproximării corelării dintre conținutul azotaților și duritatea (Ca^{2+} și Mg^{2+}) apei izvoarelor și cișmelelor din raioanele Făleşti și Glodeni

Parametrii	Ecuația funcției aproximării liniare	Valoarea credibilității aproximării (R^2)
Raionul Făleşti		
Duritatea	$y = 0,3334x + 6,155$	$R^2 = 0,2975$
Ca^{2+}	$y = 0,9647x + 50,05$	$R^2 = 0,0417$
Mg^{2+}	$y = 2,5059x + 54,075$	$R^2 = 0,2646$
Raionul Glodeni		
Duritatea	$y = 0,201x + 8,0206$	$R^2 = 0,1911$
Ca^{2+}	$y = 1,5669x + 52,165$	$R^2 = 0,1626$
Mg^{2+}	$y = 0,7551x + 75,659$	$R^2 = 0,0292$

Numărul de izvoare poluate cu compuși ai azotului corelează cu numărul izvoarelor, apa cărora are duritatea mai mare de 10 mg·echiv/L .

În componența ionică a apelor monitorizate în raionul Făleşti predomină tipul apei $HCO_3 - SO_4 / Cl$; $HCO_3 - Cl$ și $HCO_3 - SO_4$ după anioni; iar în Glodeni - $HCO_3 - SO_4$; $HCO_3 - SO_4 / Cl$ și $SO_4 - HCO_3 - Cl$. Conținutul cationilor condiționează prezența următoarelor tipuri de apă: Na – Mg – Ca, Mg – Na / Ca (raionul Făleşti); Na și Mg – Na / Ca (raionul Glodeni). În satele Călinești și Risipeni (raionul Făleşti), Sturzăuca și Cuhnești (raionul Glodeni) se atestă apă

poluată cu compuși ai azotului cu apariția tipului azotat și amoniu: $\text{HCO}_3 - \text{SO}_4 / \text{Cl} - \text{NO}_3$ și $\text{NH}_4 - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Na}$ (Tabelul 4.5).

Tabelul 4.5. Tipul apei izvoarelor și cișmelelor din localitățile raioanelor Fălești și Glodeni (bazinul r. Prut) [224]

Tipul apei	Raionul			
	Fălești		Glodeni	
	Numărul izvoarelor	Cota parte, %	Numărul izvoarelor	Cota parte, %
HCO_3 ;	1	6	1	3
$\text{HCO}_3 - \text{NO}_3$	1	6	-	-
$\text{HCO}_3 - \text{SO}_4$;	2	13	15	52
$\text{HCO}_3 - \text{SO}_4 / \text{Cl}$;	7	44	8	28
$\text{HCO}_3 - \text{SO}_4 / \text{Cl} - \text{NO}_3$	1	6	2	7
$\text{HCO}_3 - \text{Cl}$;	4	25	-	-
$\text{SO}_4 - \text{HCO}_3 / \text{Cl}$;	-	-	3	10
$\text{Na} - \text{Mg} - \text{Ca}$	10	63	-	-
$\text{Mg} - \text{Na} / \text{Ca}$	5	31	7	24
$\text{Ca} - \text{Mg} / \text{Na}$	-	-	1	3
Na	1	6	20	70
$\text{NH}_4 - \text{Mg} - \text{Ca} - \text{Na}$	-	-	1	3

Astfel studiul arată că componența apei izvoarelor și cișmelelor din bazinul r. Prut a suferit modificare parțială, completată de migrațiile geochimice și de reacțiile ce au loc în sistem conform [128, 132]. Tendința de bază a schimbărilor componenței apelor naturale este în direcția $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{SO}_4 \rightarrow \text{Cl}$, iar $K_{m.t.}$ corespunde respectiv raportului concentrației HCO_3^- și SO_4^{2-} ; HCO_3^- și Cl^- . Pentru apele poluate cu compuși ai azotului este caracteristică metamorfoza $\text{HCO}_3 \rightarrow \text{NO}_3$, unde $K_{m.t.}$ constituie raportul conținutului NO_3^- și HCO_3^- .

Corelația dintre conținutul azotaților și cel al macrocomponentelor din apa izvoarelor localizate în bazinul fl. Nistru. Izvoarele localizate pe teritoriul R. Moldova au servit din cele mai vechi timpuri drept surse importante și accesibile de apă pentru consum. Ele dau naștere de asemenea și râurilor mici din teritoriu, care le alimentează pe cele mari.

În anii 2009-2012 s-a efectuat sistematizarea [225, 228, 229, 230] rezultatelor evaluării componenței fizico-chimice a apelor din cca. 368 izvoare și cișmele din bazinul fl. Nistru (raionul Șoldănești - 33 de izvoare, Rezina - 119, Telenești - 15, Orhei - 24, Criuleni - 55, Călărași - 27, Strășeni - 9 și Anenii Noi - 10 izvoare, Ialoveni - 46, Căușeni - 18 și Ștefan Vodă - 12) cu estimarea poziționării geografice a izvorului, a tipului și calificativului de utilizare a apei [228, 229].

Amplasamentul izvoarelor și cișmelelor a fost poziționat geografic. În apa izvoarelor, la locul colectării probei, au fost determinați parametri fizici: mirosul, gustul, debitul și temperatură, iar în condiții de laborator - duritatea, pH - ul, conținutul macrocomponentilor (anioni și cationi) și compușii anorganici ai azotului (NO_2^- , NO_3^- și NH_4^+).

Evaluând duritatea totală a apei s-a constatat că în raionul Orhei sunt 3 izvoare (13%) cu duritatea apei ce nu depășește 7 mg·echiv/L (corespunde criteriului de potabilitate), duritatea nu depășește norma sanitară pentru consum (10 mg·echiv/L) în apa din 14 izvoare (57%) și 3 izvoare au apă ce depășește 10 mg·echiv/L (13%). Apa din 19 izvoare (58%) din raionul Șoldănești, 12 (24%) din raionul Criuleni, 13 (59%) din raionul Călărași, 4 (49%) din raionul Strășeni și 3 (30%) izvoare din raionul Anenii Noi corespunde după duritate normativului de potabilitate; 66 de izvoare (56%) din raionul Rezina, 14 (57%) din raionul Orhei, 7 (47%) din raionul Telenești, 13 (26%) din raionul Criuleni și un izvor (11%) din raionul Strășeni au apă sanitar acceptabilă pentru consum. Rezultatul studiului denotă că de la 12 până la 50% dintre izvoare au apă în care concentrația nitraților depășește de la 1 până la 5 ori conținutul maxim admisibil (CMA): în raionul Orhei 4 izvoare (17%), Telenești 2 izvoare (12%), în Șoldănești 8 izvoare (24%), Rezina 23 de izvoare (19%), Criuleni 17 izvoare (34), Călărași - 5 izvoare (23%), Strășeni - unul (11%) și Anenii Noi - 5 izvoare (50%) (Figurile 4.10 - 4.13) [231].

Izvoarele apa căroră este poluată cu azotați, are calități potabile și cu diferită duritate ($\text{CMA}_{\text{NO}_3^-} = 50 \text{ mg/L}$; „potabilă” – duritatea < 7 mg·echiv/L, „sanit. consum” – duritatea 7-10 mg·echiv/L și „foarte dură” – duritatea > 10 mg·echiv/L) [229, 232].

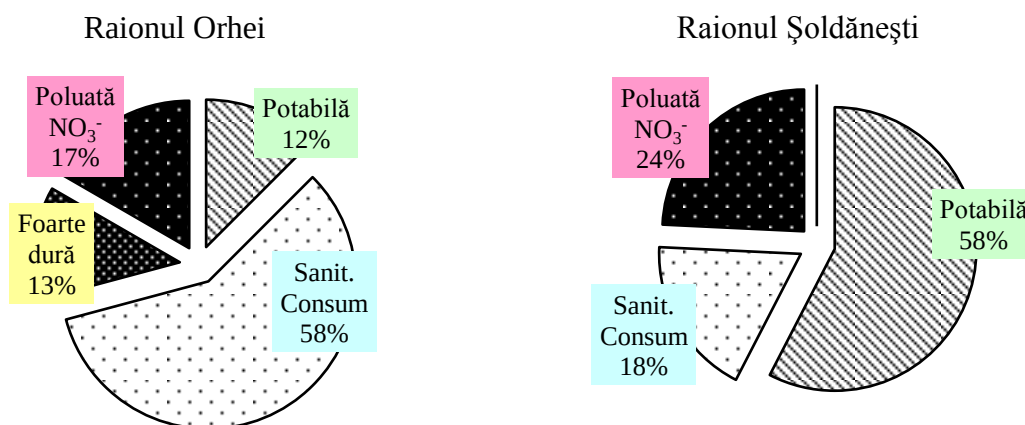


Fig. 4.10. Numărul izvoarelor (%) apa căroră este poluată cu azotați: raioanele Orhei și Șoldănești.

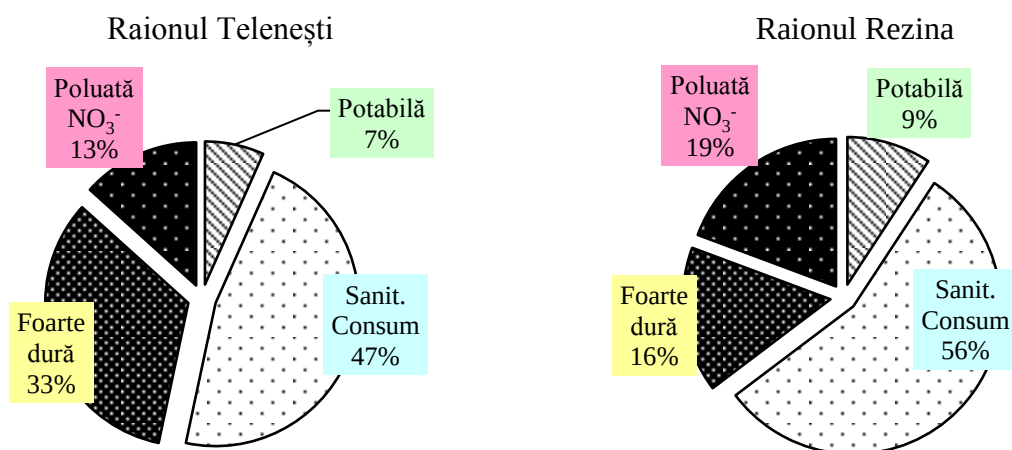


Fig. 4.11. Numărul izvoarelor (%) apa cărora este poluată cu azotați: raioanele Telenești și Rezina.

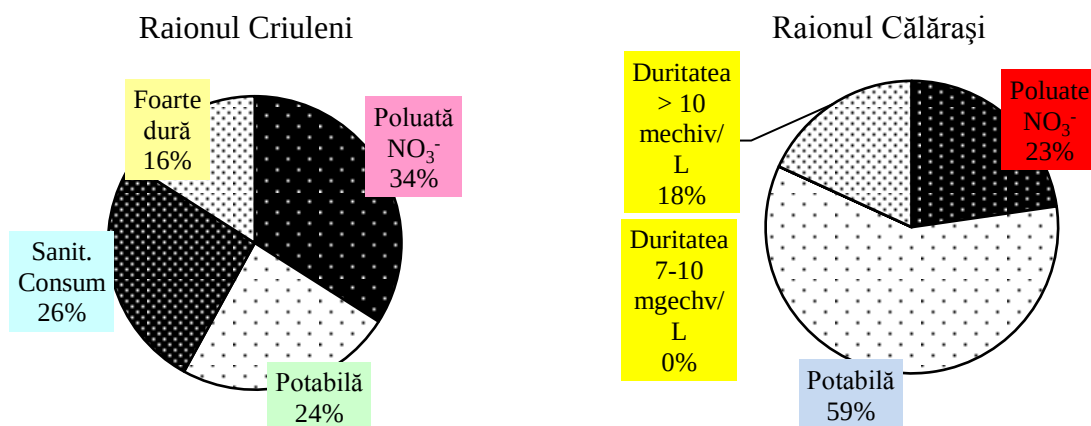


Fig. 4.12. Numărul izvoarelor (%) apa cărora este poluată cu azotați: raioanele Criuleni și Călărași.

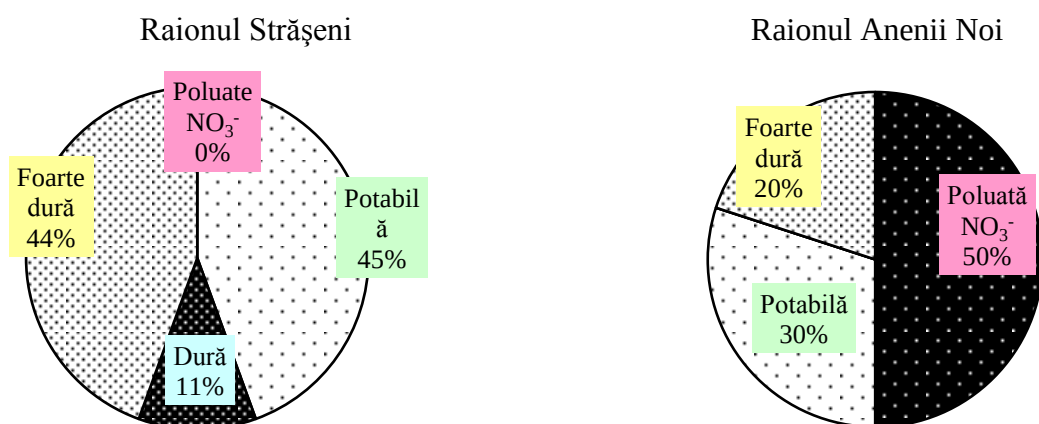
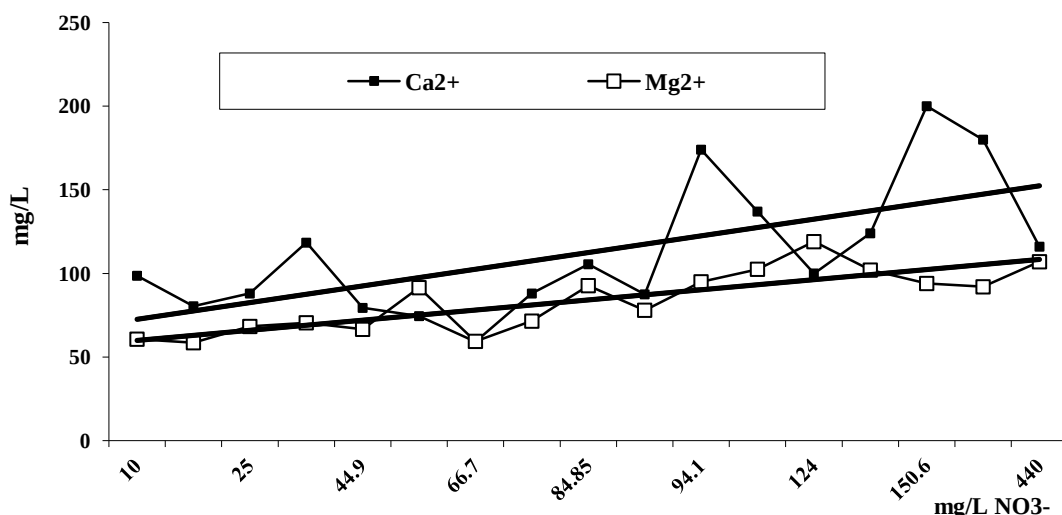


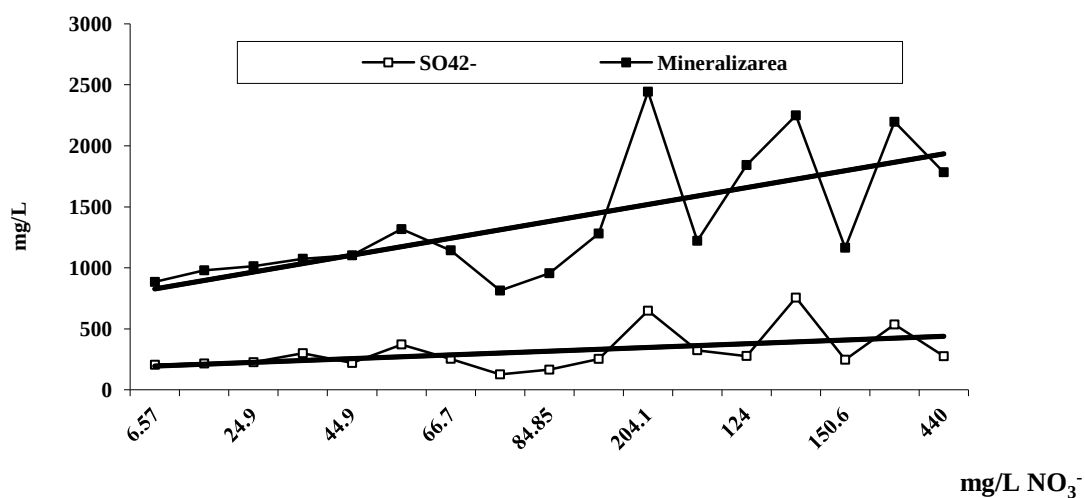
Fig. 4.13. Numărul izvoarelor (%) apa cărora este poluată cu azotați: raioanele Strășeni și Anenii Noi.

Prin corelația conținutului azotaților din apa izvoarelor (mai mic și mai mare ca CMA) s-a evidențiat o creștere concomitentă a (Ca^{2+} și Mg^{2+}) (Figura 4.14), mineralizării și a ionilor de SO_4^{2-} (Figura 4.15) și a durității (Figura 4.16). Cu alte macrocomponente și pH-ul apei se atestă lipsă sau o corelație negativă (Figura 4.16). Conform coeficientului de corelație între duritate, ionii de calciu și ionii de NO_3^- există o corelație înaltă cu $R^2 > 0,7$ în cazul durității și $R^2 > 0,35$ în cazul Ca^{2+} .



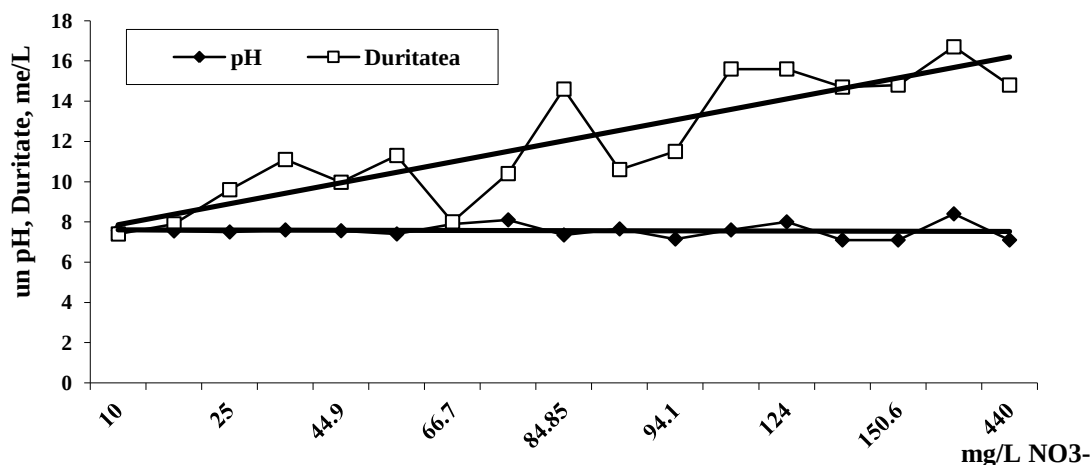
$$\text{Ca}^{2+} - R^2 = 0,3996; \text{Mg}^{2+} - R^2 = 0,6744$$

Fig. 4.14. Corelația concentrației azotaților din apa izvoarelor cu valoarea conținutului ionilor de Ca^{2+} și Mg^{2+} .



$$\text{SO}_4^{2-} - R^2 = 0,201; \text{Mineralizarea} - R^2 = 0,4563$$

Fig. 4.15. Corelația concentrației azotaților din apa izvoarelor cu valoarea mineralizării și SO_4^{2-} .



$$\text{pH} - R^2 = 0,0059; \text{duritatea} - R^2 = 0,7505$$

Fig. 4.16. Corelația concentrației azotaților din apa izvoarelor cu valoarea durității și pH-ului.

În apa izvoarelor a fost absent sau cu valori nesemnificative (mai mici ca CMA) azotul amoniacal și cel nitric.

Majoritatea izvoarelor din raionul Orhei, 5 izvoare din Telenești, 29 din Șoldănești, 102 izvoare din Rezina, 28 din Criuleni, 27 din Călărași, 4 din Strășeni și 5 din raionul Anenii Noi au apă cu calificativul „bună” și „Satisfăcătoare” pentru irigare. Nesatisfăcătoare pentru irigare este apa din 25-30% din izvoarele și cișmelele investigate.

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, Chițcanii Vechi, Scorțeni) și din raionul Șoldănești (s. Pohoarna) apa este de tipul $\text{SO}_4 - \text{HCO}_3$ [229].

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.

Calciul este cel mai abundant constitutiv cationic dizolvat de apa subterană, ce condiționează duritatea temporară a apei, variază de la 72 mg/L (în satele Pereni, Slobozia Horodiște) la 259 mg /L (în satul Otaci). Coeficientul de corelație R^2 a conținutului Ca^{2+} cu HCO_3^- și Cl^- este 0,33 și respectiv 0,11. Conținutul Ca^{2+} are, de asemenea, coeficient ridicat de corelație cu NO_3^- (0,21), fenomenul dat se explică prin prezența surselor de poluare. Este de menționat faptul că conținutul de ioni azotați corelează cu valorile durității apei, coeficientul corelației R^2 fiind egal cu 0,6488 (Figura 4.17, b), care confirmă influență clară a compușilor cu azot (în special amoniac) asupra elementelor calcaroase ale pământului [133, 233], argumentat

fiind și prin coeficientul de corelație R^2 foarte mic (0,06) (Figura 4.17, a), specific apei izvoarelor cu conținut de NO_3^- mai mic de CMA. S-a stabilit o corelație nesemnificativă între NO_3^- (<CMA) și mineralizare ($R^2 = 0,1704$), și practic, lipsa cu concentrațiile ionilor Cl^- și SO_4^{2-}

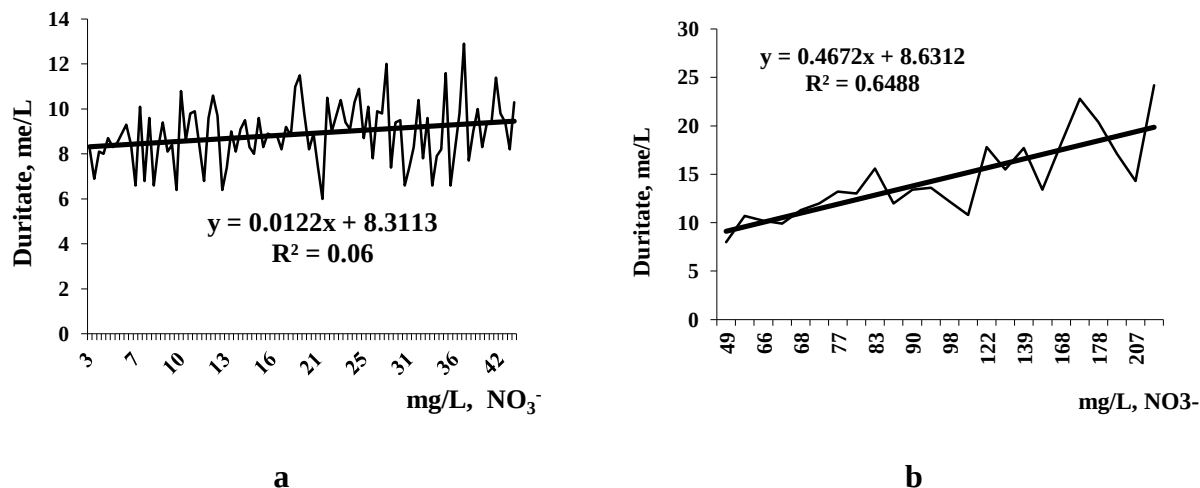


Fig. 4.17. Corelația între duritatea apei și conținutul de azotați.

S-a stabilit următoarele tipuri de apă al izvoarelor în raionul Rezina pe baza anionilor: 34% - HCO_3 , 28% - $\text{HCO}_3\text{--SO}_4/\text{Cl}$, 23% - $\text{HCO}_3\text{--SO}_4$, 5% - $\text{HCO}_3 / \text{Cl--SO}_4$ și aproximativ 10 % din izvoare au apă de tip azotat ($\text{HCO}_3 - \text{SO}_4 - \text{Cl} - \text{NO}_3$; $\text{HCO}_3 - \text{NO}_3 - \text{Cl} - \text{SO}_4$; $\text{HCO}_3 - \text{NO}_3 - \text{Cl}$) (Figura 4.18). Cationii conținuți în apele studiate condiționează prezența următoarelor tipuri de apă după cationi $\text{Ca--Mg} / \text{Na}$ (88%), $\text{Mg--Ca} / \text{Na}$ (9%) și $\text{Na--Ca} / \text{Mg}$ (3%).

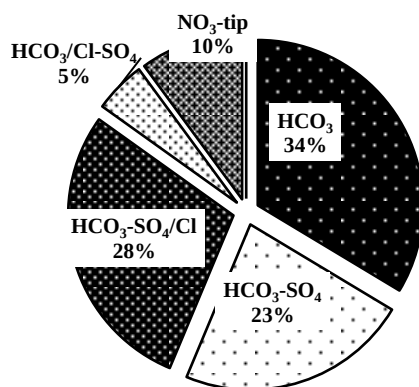


Fig. 4.18. Numărul de izvoare grupate după tipul de apă [228, 230].

Alte motive pentru care în apa izvoarelor se acumulează azotați ar fi aflarea lor în preajma cimitirului (s. Țareuca, raionul Rezina); lipsa stațiilor de purificare a apelor uzate și

deversarea în mediul înconjurător a reziduurilor lichide menajere și de la întreținerea vitelor (toate localitățile); lipsa latrinelor ecologice (în majoritatea localităților), etc. [113].

În teren s-a evidențiat că una din cauzele poluării apei izvoarelor cu azotați sunt amplasate spontană a gunoiștilor. Ceea ce se confirmă prin corelația dintre numărul și suprafața gunoiștilor și cota parte (%) a izvoarelor, apa cărora conține azotați în cantități ce depășesc CMA (Figura 4.19, a, b). Coeficientul mediu de corelație (după numărul de gunoiști - $R^2 = 0,7218$ și suprafața lor, %, $R^2 = 0,1355$) argumentează gunoiștile ca surse de poluare, dar care variază datorită nivelului de salubritate a teritoriului republicii, dar și a apariției noilor gunoiști neautorizate.

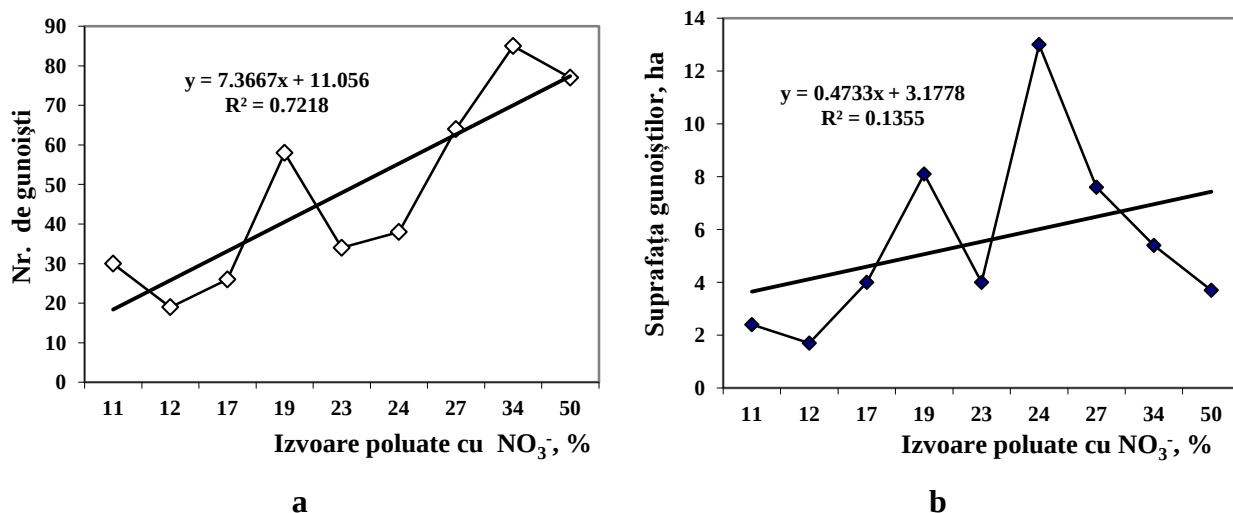


Fig. 4.19. Corelația dintre și numărul (a) și suprafața (b) gunoiștilor spontane din raioane și cota izvoarelor (%) apa cărora este poluată cu nitrați [231].

Conform cercetărilor în cadrul Programului de Stat „Cercetări științifice și de management ale calității apelor”, se atestă un nivel înalt de poluare a apei cu azotați (de la 4 până la 65% din izvoarele monitorizate), conținutul cărora depășește de 1-5 ori CMA. Cota izvoarelor și cișmelelor apa cărora este poluată cu azotați este cea mai mare în r-nul Briceni (bazinul r. Prut - 65%), Anenii Noi (bazinul fl. Nistru - 50%) și cea mai mică - în raioanele Râșcani (4%) și Nisporeni (9%) (Figura 4.20).

Pentru minimizarea gradului de acumulare a compușilor anorganici și organici în apa izvoarelor sunt necesare măsuri permanente, care ar preveni poluarea, inclusiv metamorfoza componentei apei.

Procesul de amenajare și curățare a surselor deschise de aprovizionare cu apă este unul de lungă durată, o problemă principală fiind schimbarea atitudinii și mentalității cetățenilor noștri

față de apă. O importanță deosebită are perfecționarea sistemului existent de monitorizare a calității apei în conformitate cu recomandările OMS.

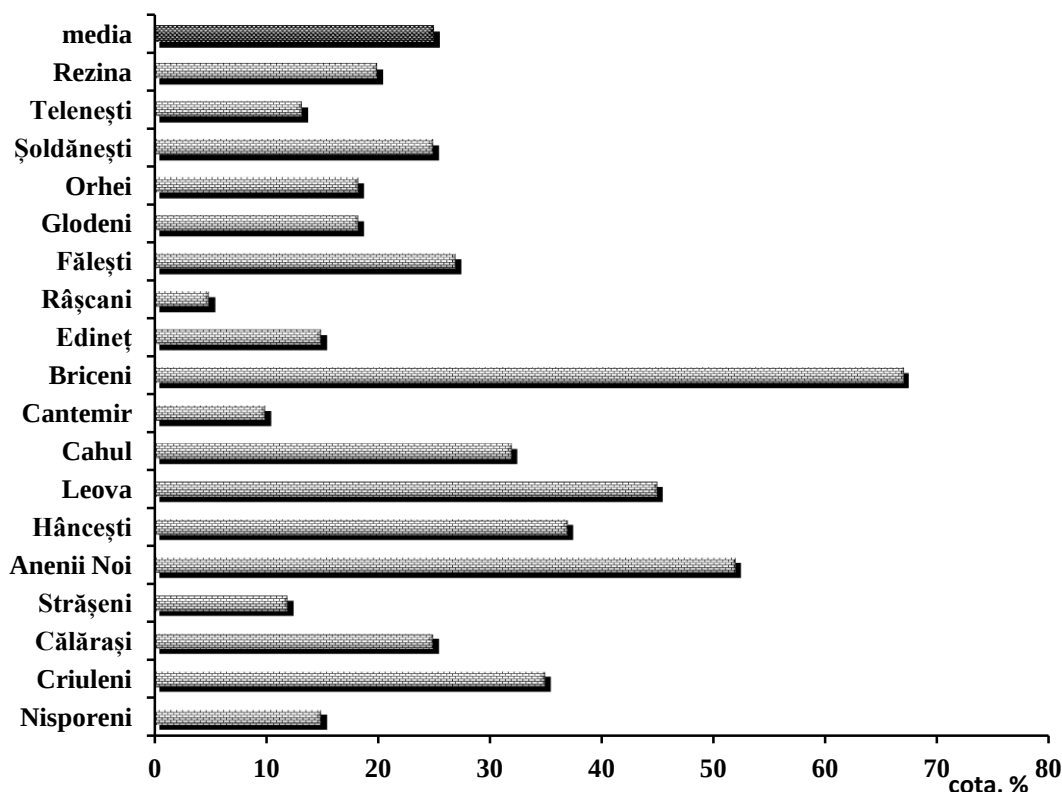


Fig. 4.20. Cota izvoarelor și cișmelelor apa cărora este poluată cu azotați, % [207, 222].

Pentru reducerea durtății apei și poluării cu azotați, a surselor locale de apă potabilă (fântâni și izvoare) se recomandă:

- amenajarea unei zone sanitare de protecție în jurul sursei de apă nu mai mică de 25 m, respectarea regimului de protecție, unde se va interzice: depozitarea deșeurilor, amplasarea. grajdurilor, spălatul rufelor și automobilelor, deversările de ape menajere etc.
- controlul periodic al calității apei (fântână sau izvor).

Informația privind calitatea apei izvoarelor și cișmelelor, inclusiv măsurile urgente ce urmează a fi întreprinse pentru a îmbunătăți calitatea apelor investigate, a fost prezentată Consiliilor raionale pentru administrația publică locală (Anexele 4 și 7).

Pentru a reduce riscul infiltrării azotaților din activitatea agricolă este necesară sincronizarea utilizării îngrășămintelor cu cerințele nutriționale ale plantelor.

Deoarece o sursă majoră de poluare sunt deșeurile animaliere și menajere, se recomandă stocarea lor conform legislației în vigoare.

Este obligatorie respectarea zonelor de protecție în vecinătatea cursurilor/surselor de apă sensibile la poluarea cu compuși azotului, proveniți din diferite surse. Aceste terenuri acționează

ca zone tampon între sursele de poluare (suprafețele cultivate, depozitele de deșeuri, etc.) și acvifer.

Informația referitoare, în special, la calitatea apei izvoarelor pentru fiecare localitate în parte este utilă în scopul pregătirii către implementarea Directivei 75/440/EEC în Republica Moldova.

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, în componența căruia intră carbonatul de calciu, la fertilizarea cu îngrășăminte de azot amoniacal.

Levigarea Ca^{2+} și Mg^{2+} din sol este în funcție de compoziția granulometrică a solului, de cantitatea precipitațiilor atmosferice căzute, de tipul și dozele fertilizanților minerali administrați.

Diverse cercetări ale solului, cu utilizarea lezimetrelor au demonstrat, că levigarea Ca^{2+} și Mg^{2+} din sol sporește brusc odată cu aplicarea dozelor înalte de îngrășăminte cu azot amoniacal

Domeniul tehnic al studiului realizat de noi reiese din sporirea continuă a conținutului de Ca^{2+} în apele freactice ale Republicii Moldova. Pentru elucidarea acestui fenomen s-a testat acțiunea diferitor fertilizanți cu azot.

La baza metodei de determinare a conținutului carbonatului și suflatului de calciu din sol stă reacția dintre clorura de amoniu și compușii calciului [234]. Această reacție în condiții naturale creează dezavantaje pentru protecția solului, în cazul utilizării îngrășămintelor ce conțin azot amoniacal, deoarece are loc solubilizarea calciului la acțiunea ionilor de amoniu. În recomandările privind utilizarea îngrășămintelor chimice, care este un procedeu de restituire a elementelor de nutriție, se atestă scăderea potențialului de fertilizare și pierderea de elemente nutritive (inclusiv calciu și magneziu) ale solului la folosirea metodelor tradiționale de susținere a fertilității solului [235]. Aspecte despre levigarea și spălarea completă a calciului și magneziului din soluri acide sunt descrise de către acad. S. Andrieș, ș.a. [236]. Atenuarea acestui fenomen de alterare constă în tratarea solurilor cu gips, moloz de piatră, var [237]. Totuși procedeele poartă un caracter temporar și nu opresc spălarea calciului și magneziului din sol, în general, și, îndeosebi, la utilizarea îngrășămintelor de amoniu.

Problema constă în necesitatea minimalizării spălării calciului și magneziului din sol în procesul fertilizării solurilor cu îngrășăminte de azot amoniacal.

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 îngrășămintele de fosfor în următorul raport ponderal $N:P_2O_5$ în intervalul 1 : 0,3 - 5,1.

Procedeul constă în păstrarea fertilității naturale a solului și simultan minimalizarea acumulării excesive a ionilor de calciu și magneziu în apele naturale la fertilizarea solului cu îngrășămintele de azot amoniacal.

Pentru a elucida mai profund mecanismul de degradare chimică a solului s-au efectuat în prealabil experiențe de laborator, care modelează și explică fenomenul de levigare a calciului în scopul argumentării științifice a procedurii propuse. Exemple de modelare a solubilizării s-au efectuat pe carbonatul de calciu, având în vedere că acest compus reprezintă o parte componentă importantă a solului (Tabelele 3.1 și 3.2; Figura. 3.1 din capitolul 3).

Rezultatele acestor experiențe denotă creșterea concentrației ionilor de Ca^{2+} în soluție. Excepție prezintă fluorura și fosfatul de amoniu (Tabelul 3.2, capitolul 3).

Fluorul este nociv și compușii lui nu pot fi utilizați pentru susținerea fertilității solului, pe când fosforul este un element de nutriție. Experiențe de confirmare au fost efectuate și cu soluri. Astfel, pentru realizarea procedurii s-au efectuat următoarele experiențe:

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 NH_4^+) 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 7,0-7,5 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^+) la 341 mg/L Ca^{2+} (100 mg/L NH_4^+) și 636 mg/L Ca^{2+} (1000 mg/L NH_4^+) (Figura 4.21).

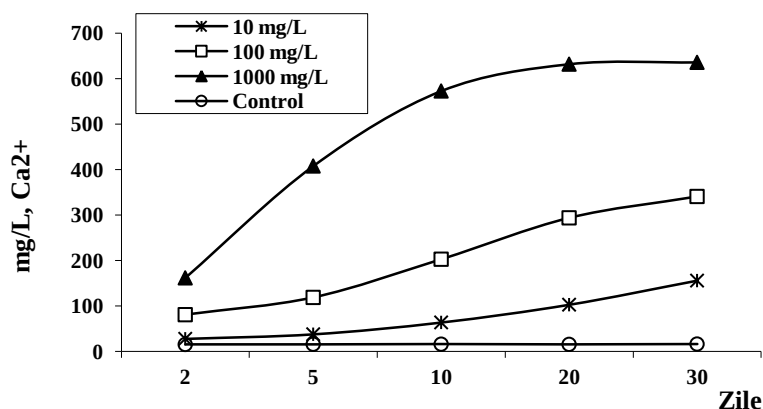


Fig. 4.21. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării influenței diferitor concentrații de ioni NH_4^+ asupra solului.
 $\text{pH} \approx 7$, $t = 22^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 10, 100, 1000 \text{ mg/L}$

Analiza datelor din Figura 4.21 relevă, că utilizarea compușilor ce conțin amoniac și ioni de amoniu în agricultură provoacă fenomenul de degradare chimică sau de destructurizare a solului. Ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} migrează în continuare în apele naturale ce provoacă creșterea durității apelor freatice și/sau celor de suprafață. Pentru a găsi varianta admisibilă de excludere sau reducere la minim a fenomenului negativ, mai sus menționat, s-a realizat experiența asemănătoare, lărgind lista cu potențiali fertilizatori de azot.

Testarea conținutului ionilor de calciu din soluțiile ce conțin 100 g de sol contactat prin agitare cu 500 ml de soluție de diferite îngrășăminte cu azot ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{KPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{NaPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), concentrația ionilor de amoniu și a celorlalți cationi fiind de 1000 mg/L în aceleași condiții, a fost realizată în zilele 2, 5, 10, 20, și 30 de la începutul experienței. În rezultatul analizelor, s-a constatat că concentrația ionilor de calciu în soluțiile ce conțin ioni de amoniu crește de la 16,1 mg/L la 640 mg/l timp de 20 zile. În soluțiile azotaților de sodiu și potasiu, a fosfaților de amoniu, ureei, precum și în apa distilată (control) indicele rămâne, pe parcursul experienței, practic, neschimbat ($\approx 16 \text{ mg/L Ca}^{2+}$) (Figura 4.22).

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 amoniacale în compoziție omogenă cu îngrășăminte cu fosfor în următorul raport ponderal $\text{N:P}_2\text{O}_5$ în intervalul 1:0,3-0,5. Procedeu constă în minimizarea levigării Ca^{2+} din sol în urma administrării îngrășămintelor cu azot sub formă amoniacală și protecția apelor freatice (minimizarea creșterii durității).

Pentru a diminua procesul de solubilizare a calciului la acțiunea îngrășămintelor de azot

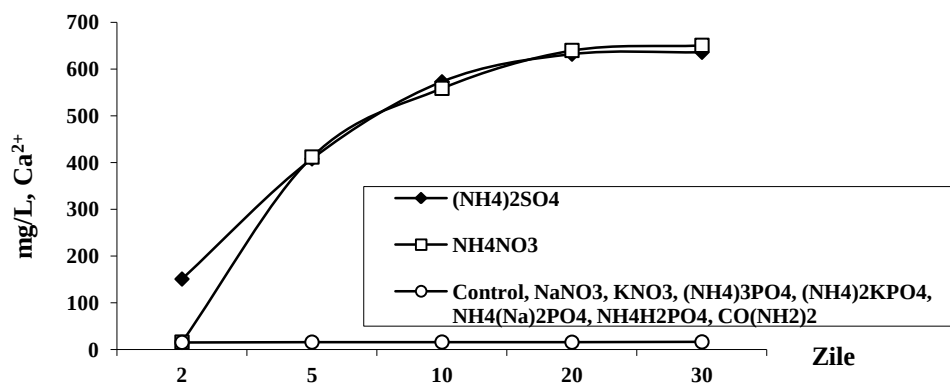


Fig. 4.22. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării influenței potențialilor fertilizatori de azot asupra solului [188].
 $\text{pH} \approx 7$, $t = 22^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 1000 \text{ mg/L}$

amoniacal s-au efectuat experiențe cu aplicarea fosfatului de potasiu în calitate de „aditiv” de fixare (legare) a calciului mobil din sol.

Astfel, o cantitate de 100 g de sol (cernoziom tipic moderat humifier argilo-lutos) a fost contactată cu soluții de sulfat de amoniu (10, 100, 1000 mg/L NH_4^+) și adaos de fosfat de potasiu la 20°C prin agitare timp de 50 zile. Concentrația ionilor de calciu în soluții a fost determinată în zilele 2, 3, 5, 10, 20, 30, și 50 de la începutul experienței (Figurile 4.23 - 4.25). S-a constatat că în soluția ce conținea 10 - 51 mg/L P_2O_5 concentrația Ca^{2+} nu crește timp de 50 de zile. Conținutul de doar 3 mg/L P_2O_5 din soluție nu asigură, după 10 zile de contact cu solul, formarea fosfatului de calciu și în soluție începe a crește concentrația ionilor de Ca^{2+} (Figura 4.23). De aceea în toate soluțiile conținutul ionilor de Ca^{2+} nu a depășit valoarea de 17,0 mg/L, cu excepția zilelor 30 și 50, la probele cu minimum de fosfor în raport cu azotul.

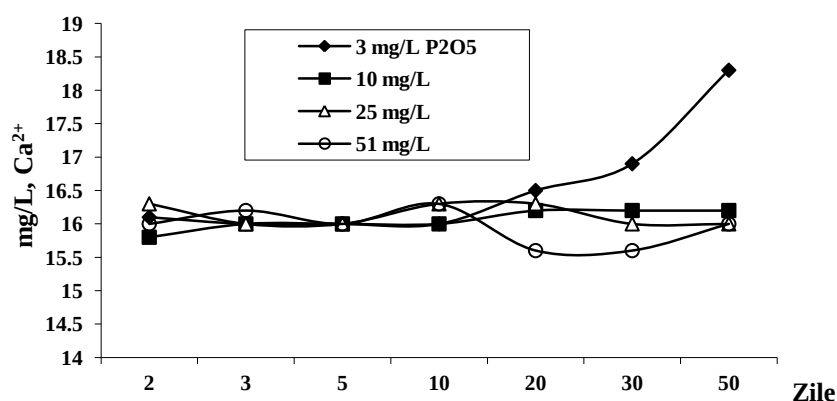


Fig. 4.23. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării influenței diferitor concentrații de P_2O_5 în soluția de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 10 \text{ mg/L } \text{NH}_4^+$ [188].
 $\text{pH} \approx 7$, $t = 22^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 10 \text{ mg/L}$

Soluția cu concentrația de 100 mg/L NH_4^+ și 30 mg/L P_2O_5 favorizează creșterea, după 10 zile, a conținutului de Ca^{2+} până la 18,5 mg/L, iar concentrații de 100 - 510 mg/L P_2O_5 stopează treptat solubilizarea calciului (Figura 4.24).

Estimările denotă că prezența a 300-5100 mg/L P_2O_5 în soluția ce conține 1000 mg/L NH_4^+ , contactată cu solul, nu provoacă apariția ionilor de Ca^{2+} timp de 50 de zile (Figura 4.25).

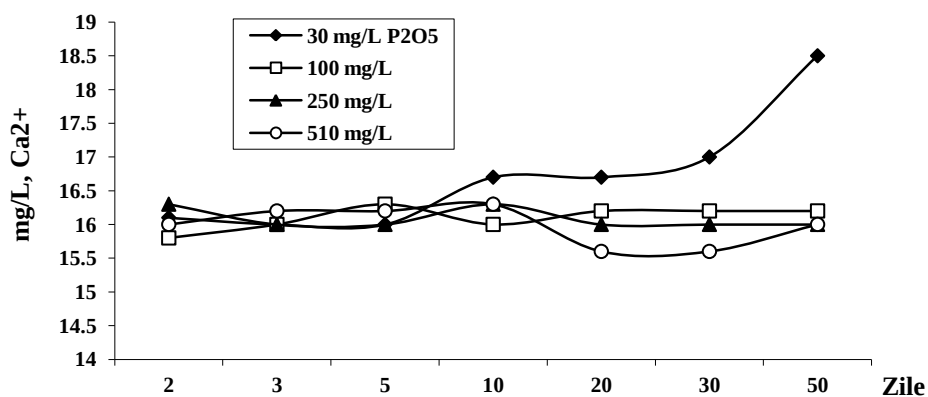


Fig. 4.24. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării influenței soluției de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ asupra solului cu adaos de fosfat de potasiu (30-510 mg/L P_2O_5) [188].

$\text{pH} \approx 7$, $t = 22^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 100 \text{ mg/L}$

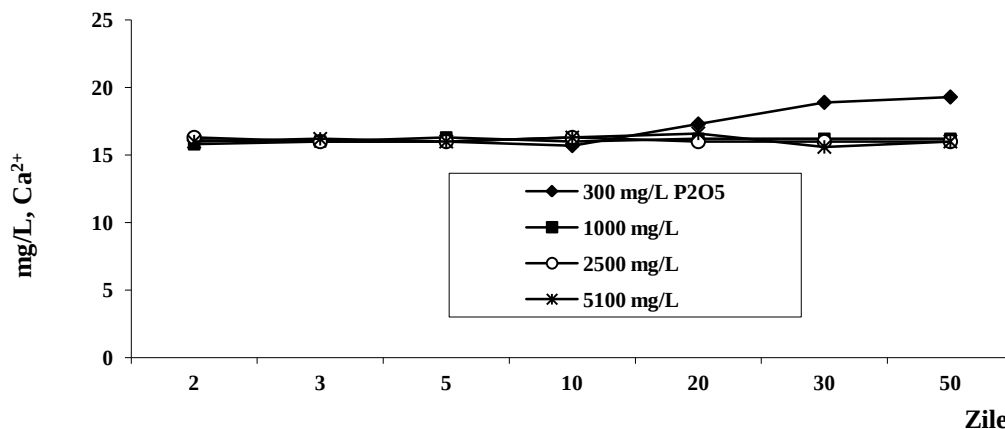


Fig. 4.25 Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării influenței soluției de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ asupra solului cu adaos de fosfat de potasiu (300-5100 mg/L P_2O_5) [188].

$\text{pH} \approx 7$, $t = 22^\circ\text{C}$, $[\text{NH}_4^+] = 100 \text{ mg/L}$

Datele obținute confirmă, că procedeul de diminuare a solubilizării calciului la acțiunea îngrășămintelor cu azot amoniacal, propus permite încetinirea levigării calciului din sol și prevenirea creșterii durității apelor freatice.

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

Consecințele activității umane se reflectă asupra schimbărilor componenței chimice și proprietăților fizico-chimice ale componentelor mediului înconjurător. La sfârșitul secolului XIX s-a intensificat poluarea mediului ambiant cu substanțe organice și cu compuși ai azotului. Sub acțiunea lor are loc solubilizarea calciului din materia minerală a scoarței terestre [128]. Deoarece carbonatul de calciu este componenta de bază a cimentului, material primordial în construcțiile moderne, a fost realizat un șir de cercetări, fiind evidențiată acțiunea compușilor amoniului asupra acestui material [159].

În general toate sărurile de amoniu se dizolvă bine în apă și disociază total. În soluție ionii NH_4^+ și OH^- practic formează un hidrat nedisociabil:



Ca rezultat coroziia amoniacală decurge ca și cea acidă, cu formarea sărurilor de calciu solubile, solubilizate din beton [161]:



Amoniu este generat, în timpul descompunerii materiei organice, care conține azot, și apare în componentele mediului înconjurător, în cantități mari, în timpul descompunerii de deșeuri menajere, animaliere, agricole, etc. [71]. Pe teritoriul mun. Chișinău anual se formează 700 -750 mii m^3 deșeuri menajere solide, adică se formează circa 2100 m^3 de deșeuri [238]. Multiple analize ale componenței filtratului de la gunoiștea Țânțăreni (soluția, ce conține toate substanțele solubile spălate de la gunoiște și cele formate în rezultatul proceselor de fermentare ce au loc în timp), demonstrează prezența în cantități mari (până la 1000 mg/L) a ionilor de amoniu și amoniac (Anexa 1), [239], fapt ce a servit drept motiv pentru efectuarea experimentelor și modelărilor, privind impactul acestui filtrat asupra compușilor calciului din compoziția betonului, deoarece regulamentele tehnice prevăd ca filtratele date, deșeurile din toalete, de la fermele de animale să fie păstrate în gropi betonate [240], și examinarea modificărilor fizico-chimice, care au loc în betonul expus la săruri de amoniu, în special sulfat de amoniu, care este remarcat pentru agresivitatea sa. În cazul mortarelor scufundate în soluții de sulfat de amoniu, există decalcifiere, însoțită de pierderea proprietăților ce conferă duritate, ca urmare a solubilizării carbonatului de calciu [164].

Degradarea betonului la acțiunea ionilor de amoniu poate fi prevenită prin tratamente cu aditivi, aceștia modificând caracteristicile betonului, contracarând efectele distructive ale agenților exteriori, în condițiile în care calitatea betonului se păstrează sau chiar este

îmbunătățită. Concomitent, exigențele de utilizare pretind betoane speciale de calitate potrivite scopului și mediului, astfel încât un beton obișnuit nu este suficient pentru condiții de lucru dificile (temperatura, viteza de întărire, rezistență la medii agresive etc.). Cementul cu adaosuri minerale (aditivi) și-a demonstrat proprietățile pozitive și a câștigat respect și apreciere din partea consumatorilor. Aceasta prezintă o gamă mult mai mare de avantaje decât cementul portlant obișnuit, de exemplu: timp mai îndelungat de priză, lucrabilitate mai bună a betonului, căldură de hidratare redusă ce minimizează riscul fisurilor în special la construcțiile masive, înaltă coeziune a betonului și rezistență crescută la coroziune. Actualmente ca aditivi minerali se folosește cenușa de termocentrală și zgura granulată de furnal. Producția de ciment cu adaosuri minerale aduce un impact pozitiv asupra mediului: conservarea materiei prime naturale, reducerea folosirii energiei și scăderea emisiilor [241].

În rezultatul studiilor realizate și expuse în capitolele precedente au fost întreprinse căi de optimizare a rezistenței betonului față de ionii de amoniu prin utilizarea aditivilor. 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 PS foarte mic $2 \cdot 10^{-29}$ [11], iar produsul solubilității tartratului de calciu este de $7,7 \cdot 10^{-7}$ [34].

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 4.26 și 4.27), fiind prezent în soluție 1000 mg/L NH_4^+ ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

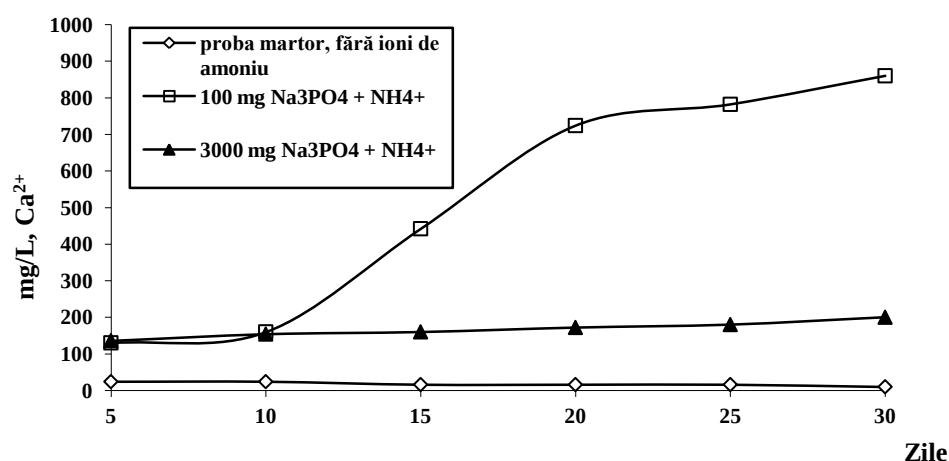


Fig. 4.26. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării dinamicii solubilizării compușilor calciului din betonul cu adaos de fosfat de sodiu la acțiunea sulfatului de amoniu.

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



Fig. 4.27. Mostră de beton cu adaos de 3000 mg Na_3PO_4 la 100 g beton.

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 de cca 5 ori conținutul ionilor Ca^{2+} (de la 144 la 820 mg/L) (Figura 4.28).

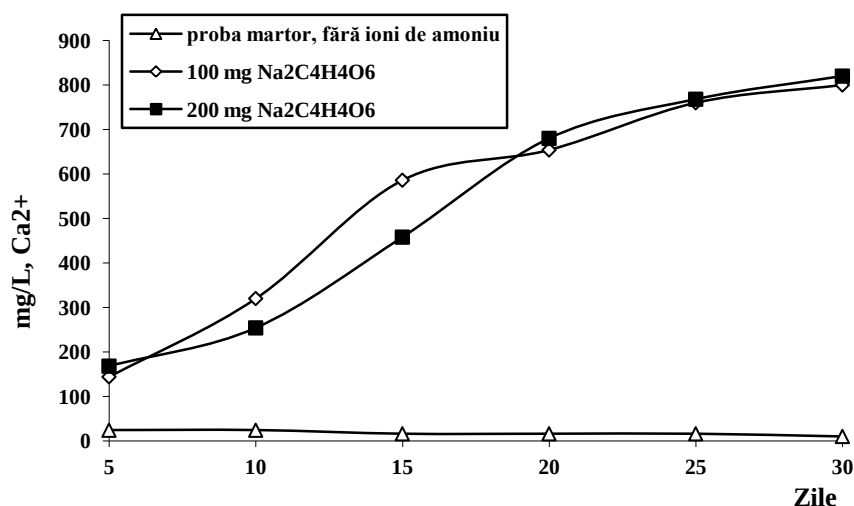


Fig. 4.28. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării dinamicii solubilizării compușilor calciului din betonul cu adaos de tartrat de sodiu la acțiunea ionilor de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

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

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 4.30 și 4.31).

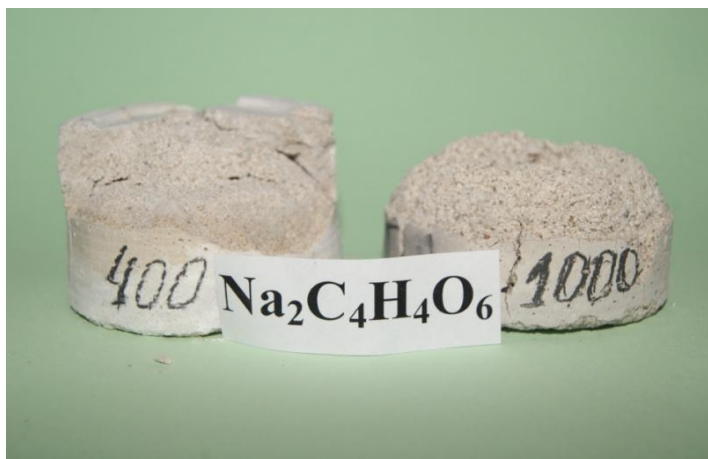


Fig. 4.29. Mostre de beton cu adaos de 400 și 1000 mg $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ la 100 g beton.

Concentrația fluorului a fost determinată la finele experimentelor, constatând că în soluția de contact cu betonul nu depășește concentrația limită de încărcare cu poluanți a apelor uzate industriale evacuate în rețelele de canalizare ale localităților [24].

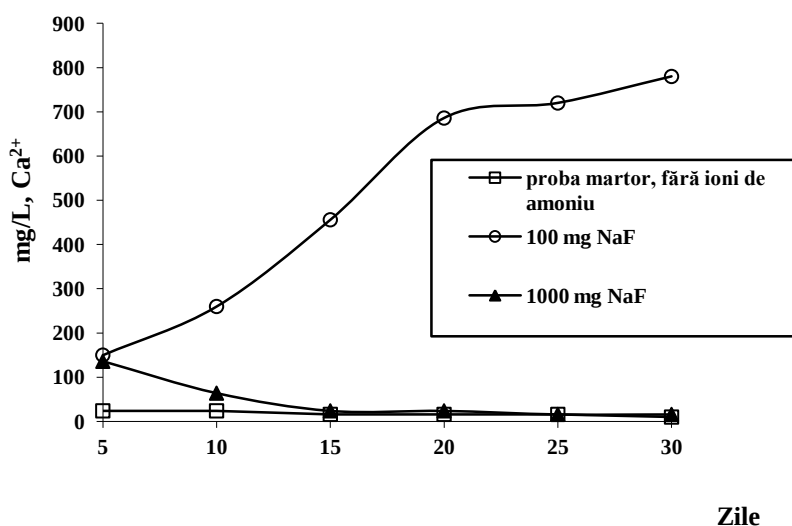


Fig. 4.30. Conținutul ionilor de Ca^{2+} din soluțiile evaluării dinamicii solubilizării compușilor calciului din betonul cu adaos de fluorură de sodiu la acțiunea ionilor de amoniu.

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

Rezultatele obținute denotă ca în timpul exploatarei, 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.

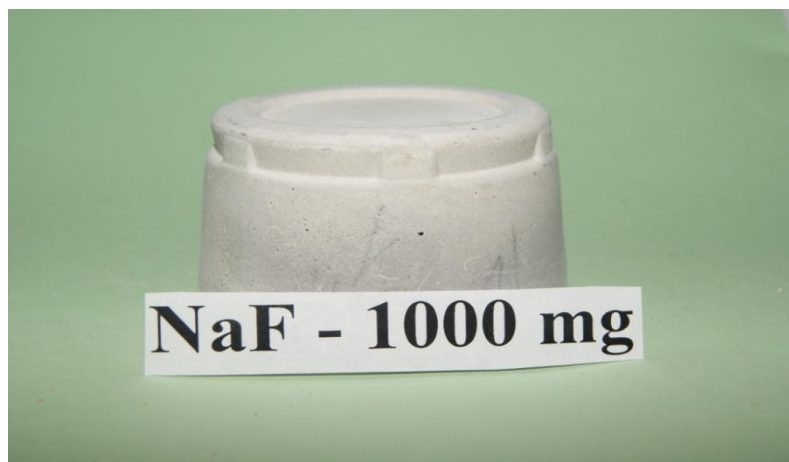


Fig. 4.31. Mostre de beton cu adaus de 1000 mg NaF la 100 g beton.

4.4. Concluzii la capitolul 4

- Rezultatele obținute demonstrează că, concomitent cu temperatura, pH-ul, condițiile redox, componența apelor, CO_2 , presiunea, proprietățile rocilor, reacția dintre carbonatul de calciu/magneziu și sărurile de amoniu este unul dintre factorii ce provoacă modificarea tipului apei, în cazul nostru, în cel azotat.
- S-a stabilit că, poluarea apelor subterane din bazinul r. Prut și fl. Nistru cu azotați (produsul final al oxidării biochimice a NH_4^+) până la 1 CMA nu provoacă metamorfoza totală, atestându-se doar metamorfoza parțială după raportul NO_3/HCO_3 .
- Rezultatele studiului confirmă că, concomitent cu creșterea conținutului de azotați până la 10 CMA și mai mult, în apele subterane din bazinul r. Prut se produce metamorfoza totală a tipului apei în $\text{NO}_3 - \text{HCO}_3 - \text{SO}_4(\text{Cl})$ (92%) și $\text{HCO}_3 - \text{NO}_3$ (62%), iar în bazinul fl. Nistru, crește cota izvoarelor cu apă metamorfozată total, fiind semnificativă cota metamorfozei parțiale a apei (94,6%).
- La poluarea cu azotați a apei, cota % izvoarelor, fântânilor și cișmelelor în cazul nostru, corelează cu numărul și suprafața gunoiștilor neautorizate din teritoriu.
- În scopul pregătirii către implementarea Directivei UE 75/440/EEC în Republica Moldova s-ar cere definirea zonelor vulnerabile în funcție de sursele majore de poluare cu azotați, informația dată a fost apreciată de SHS (Anexa 5).

- S-a stabilit, că drept urmare a acțiunii distructive a compușilor amoniului, calciul este spălat în apele naturale (izvoare, fântâni, cișmele), fapt confirmat experimental prin stabilirea unei corelații între duritate și conținutul înalt de NO_3^- (produsul oxidării biochimice a NH_4^+) din apele cercetate.
- Modelările realizate în condiții de laborator au demonstrat că încorporarea în sol a unui amestec de îngrășăminte de azot amoniacal și îngrășăminte de fosfor, cu raportul de masă al componentelor N:P₂O₅ de 1: 0,3-5,1, diminuează parțial procesul de levigare a calciului total din sol.
- Studiile efectuate au reliefat impactul nefavorabil al sărurilor de amoniu din ape asupra stabilității în timp a compozitelor betonului, fiind scos în evidență efectul pozitiv asupra proprietăților betonului a adaosurilor de săruri (fosfatul și fluorura de sodiu), în calitate de aditivi.
- S-a constatat că, concentrații de 3000 mg Na₃PO₄ și 1000 mg de NaF în calitate de aditivi la 100 g de beton minimizează solubilizarea calciului, la acțiunea compușilor amoniului, din acest material de construcție cu 54% și 96% respectiv.
- Procedul de fertilizare a solului la aplicarea unui raport echilibrat de îngrășăminte cu amoniu și fosfor este brevetat.
- Rezultatele testărilor asupra betonului au fost prezentate și apreciate de Institutului de Cercetări Științifice în Construcții „INCERCOM” Î. S. (Anexa 6).

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 freatiche.
- 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.

Problema științifică soluționată și descrisă în cadrul acestei teze constă în stabilirea influenței compușilor amoniului asupra rezistenței sistemelor calcaroase biologice, minerale naturale și

betonului, fapt care a determinat elaborarea procedeeelor și schemelor de diminuare a alterării chimice a solului și betonului în vederea minimizării procesului de solubilizare a carbonaților.

Recomandări practice:

- 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 implimentare în practica de producere a betonului.

Aportul personal. Datele experimentale, prelucrarea statistică, analiza, interpretarea rezultatelor și concluziile cu privire la impactul compușilor azotului amoniacal asupra materialelor calcaroase naturale și industriale, aparțin în exclusivitate autorului tezei.

BIBLIOGRAFIE

1. Raport Cadastrul Apelor 2014. <http://www.dbga.md/RaportCadastrulApelor2014.pdf>. (vizitat 15.10.2015).
2. Anuar. Starea calității apelor de suprafață conform indicilor hidrochimici pe teritoriul Republicii Moldova în anul 2014. Chișinău, 2015. 159 p.
3. Duca Gh., ș. a. Chimie ecologică. Chișinău: CEUSM, 2003. 304 p.
4. Neitsch S.L., et al. Soil and Water Assessment Tool Theoretical Documentation, Texas Water resource institute, Technical report nr. 406, version 2009, Texas ASM University System, 2011. 196 p.
5. Задорожный А. М., Тучков Г. А. О фотохимии окиси азота в средней атмосфере. В кн.: Численное моделирование состава и динамики атмосферы. М.: Гидрометеиздат, 1991. с. 44-50.
6. Кароль И.Л., Розанов В.В., Тимофеев Ю.М. Газовые примеси в атмосфере Л.: Гидрометеиздат, 1983. 193 с.
7. McCulloch R. et al. Analysis of ammonia, ammonium aerosols and acid gases in the atmosphere at a commercial hog farm in eastern North Carolina, USA. In: Environmental Pollution, S1, Elsevier, 1998, no. 102. p. 263-268.
8. Roney N. Et al. Toxicological Profile for Ammonia, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 4770 Buford Hwy NE, Atlanta, Georgia, September 2004. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp126-c6.pdf>, (vizitat 05.01.2015).
9. Vlas T., Vlas G., Doca N. Poluanți anorganici: Surse, Analize, Diminuare. Proiectul " Rețea transnațională de management integrat al cercetării postdoctorale în domeniul Comunicarea Științei. POSDRU/89/1.5/S/636663", 2012. <http://srv.elearning-chemistry.ro:8080/jspui/bitstream/123456789/62/1/Poluanti%20anorganici%202012.pdf> (vizitat 05.01.2015).
10. Реми Г. Курс Неорганической Химии. Москва: Мир, 1972. том I, 824 с.
11. Sandu M. Metodă de calcul al conținutului amoniacului din apele naturale: ghid practic. Chișinău: CEP USM, 2005. 20 p.
12. Sandu M. ș. a. Amoniacul și echilibrul conținutului lui în apele naturale. În: Tiras-96, Seminar Ecologic Internațional Lvov-Vadul-lui-Vodă, 1996, p. 112-118.
13. Camargo J.A., Alonso A. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assesment. In: Environment International, 2006, no.32, p. 831-849.
14. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, 1995. 768 p.

15. Фролова В. А. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V- VIII групп. Ленинград: Химия, 1989. 592 с.
16. Șerban S. A. Calitatea apelor de suprafață în bazinul hidrografic inferior al r. Jiu. Teză de dr. șt. geografice. București, 2011. 130 p.
17. Rodrigues R. V. et al. Acute toxicitiz and sublethal effects of ammonia and nitrite for juvenile cobia *Rachycentron canadum*. *Aquaculture* 271, 2007. p. 553 - 557.
18. Gerardi M.H. Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process. John. New York: Wiley&Sons, Inc., Publicaion, 2002. 194 p.
19. Trufaș V., Trufaș C. Hidrochimie. Ed. a II. Călăraș: AGORA, 2003. 508 p.
20. Шевцова Л. и др. Гидроэкологическая харастеристика трансграничных участков нижнего Днестра. În: Materialele conf. internaționale. Managementul integral al resurselor naturale din bazinul transfrontalier al fl. Nistru. Chișinău: Eco-Tiras, 2004, p. 380-383.
21. Mihali C. Tehnologia Amoniacului. Universitatea tehnica Cluj-Napoca, 2014. 51 p.
<http://ru.scribd.com/doc/195287165/TEHNOLOGIA-AMONIAULUI#scribd> (vizitat 08.01.2015).
22. Regulamentului cu privire la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață, anexa 1, Hotărârea de Guvern Nr. 890. În: Monitorul Oficial al Republicii Moldova, 22.11.2013, nr. 262-267 (1006).
23. Regulament cu privire la cerințele de calitate a apelor subterane, Hotărârea de Guvern Nr.931 din 20 noiembrie 2013, anexa nr. 1. În: Monitorul Oficial al Republicii Moldova, 29.11.2013, nr. 276-280 (1037).
24. Hotărârea de Guvern Nr. 950 din 25 noiembrie 2013 pentru aprobarea Regulamentului privind cerințele de colectare, epurare și deversare a apelor uzate în sistemul de canalizare și/sau în corpuri de apă pentru localitățile urbane și rurale, anexa nr.1. În: Monitorul Oficial 06.12.2013, nr. 284-289 (1061).
25. Directive 2006/11/EC of the European Parlament and the Concil of the 15th of February, 2006 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community. 2006. [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:064:0052:0059:EN:PDF] (vizitat 20.01.2015).
26. Черников В. А., Соколов О. А., Байбеков Р. Ф. Агроэкология. Модуль 15. Экологические основы качества воды и здоровье человека. Из: Пущино, 2004.150 с.

27. Cuculeanu G., Mărculescu C. Modelarea nitrificării apelor uzate. *Managment. Economia*, 1/2004, p. 87-90. <http://www.management.ase.ro/reveconomia/2004-1/20.pdf> (vizitat 20.01.215).
28. Belingher M-L., Chimerele M-E. Sursele de azot și bazele procesului de nitrificare-denitrificare. În: *Analele Universității „Constantin Brâncuși”*. Târgu Jiu: Seria Inginerie, 2011, nr. 2, p. 196 - 203.
29. Wang B. et al. Differential contributions of ammonia oxidizers and nitrite oxidizers to nitrification in four paddy soils. In: *ISME Journal*, 2014, nr. 9, p. 1062-1075.
30. Golterman H. L. Denitrification in the Nitrogen cycle. London: Plenum press, 1985. 294 p.
31. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Изд. 5-ое. М., Химия, 1979. 480 с.
32. Ковалев В. В., Ковалева О. В. Теоретические и практические аспекты электрохимической обработки воды. Кишинэу: ИПЦ Молд ГУ, 2003. 415 с.
33. 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.
34. Covaliova O. Studiarea proceselor de formare a complexilor pentru extragerea selectivă a d-metalelor din deșeurile galvanice. În: *Analele Științifice ale USM, Ser. Șt. Chimico-biologice*, 1998, p. 75-80.
35. Covaliov V. ș. a. Hidroloza fotocatalitică a ingredientelor organice greu degradabili prin epurare a apelor reziduale a industriilor fermentative. În: *Studia Universitatis, Seria Șt. ale Naturii*, 2008, nr. 2(12), p. 200-207.
36. Орехова Н. Н. Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки и утилизации техногенных медно-цинковых вод горных. Диссертация док. тех. наук. Магнитогорск, 2014. 388 с.
37. Alexandrov E. ș.a. Ghid cu privire la evaluarea prejudiciului cauzat mediului de la activitățile antropogene și mecanismele de compensare a lui. Ministerul Ecologiei și Resurselor Naturale. Chișinău, 2006. 216 p.
38. Sales M.G., Amaral C.E., Matos Fresenius C.M. Determination of tartaric acid in wines by FIA with tubular tartrate-selective electrodes. In. *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, vol. 369, no. 5, p. 446-450.
39. Standard român SR 6182-34: 2008. Vin. Determinarea acidului tartric.
40. Duca Gh. Produse vinicole secundare. Chișinău: Știința, 2011. 351 p.
41. Chiselița O. ș. a. Utilizarea sedimentelor de drojdii – deșeu al industriei vinicole. În: *Mediul Ambiant*, 2009, nr. 2(44), p. 23-26.

42. Banu C. ș. a. Manualul inginerului de industrie alimentară. București: Editura Tehnică, 2002, vol. 1, 1627 p.
43. Смирнов В.А. Пищевые кислоты: лимонная, молочная и винная. Москва: Легкая и пищевая промышленность, 1983. 264 с.
44. Bacal P. Gestiunea protecției mediului înconjurător în Republica Moldova (Aspecte teoretice și aplicative). Chișinău: ASEM, 2010. 241 p.
45. Duca Gh., Gonța M., Mereuța A. The obtaining of certain reducers from the secondarytartric products. În: Abstracts, III International Conference Ecological Chemistry, Chisinau, 2005, p. 351 -352.
46. Mereuța A. Optimizarea tehnologiei de obținere a unor oxiacizi din deșeurile oenologice: Autoref. tezei de dr. în științe chimice. Chișinău, 2004. 25 p.
47. Brevet de invenție. 2407 Int. Cl. C07C 51/42, 51/43, MD. Procedeu de obținere directă a acidului tartric din produsele vinicole secundare. Mereuța A., Oniscu C., Covaliov V., Duca Gh., Vacarciuc L. Cerere depusă 23.12.2003, BOPI nr 3/2004.
48. Opopol N., Russu R. Sănătatea mediului. Chișinău: Bons Offices, 2006. 108 p.
49. Bulimaga C. Aspectele ecologice și chimico-tehnologice ale managementului. Teza dr. hab. în biologie. Chișinău, 2009. 290 p.
50. Pomohaci N. ș.a. Oenologie. Prelucrarea strugurilor și producerea vinurilor. Ed.: Ceres, 2000. 368 p.
51. Olarașu N. Valorificarea tartraților ca problemă economică și de protecție a medilui înconjurător. În: Revista științifică a USM, 2011, nr. 6(46), p. 101-105.
52. Фридман Р. А. Технология косметики. Изд. 2-ое, Изд-во. М.,: Пищевая промышленность. 1984. 487 с.
53. Horowitz A. J. A review of physical and chemical partitioning of inorganic constituents in sediments. In The role of sediments in the Chemistry of Aquatic Systems-Proceedings of the Sediment Chemistry Workshop, Dallas, 1988. p. 7-22.
54. Пат. 2091478 Российская Федерация, C12G3/06. ВОДКА „ТАМБОВСКИЙ ВОЛК” Бурачевский И.И. и др. Патентообладатель Акционерное общество открытого типа „Талвис”. Опубл. 27.09.1997.
55. Lozan R., Tărăță A., Sandu M. Fluxurile de ioni minerali și metale grele pe sol cu apele din precipitații. In: Proceedings of the II International Scientific-and-Practical Conference „Ecological safety: problems and ways for their solution” Alushta, 2006 (in Russian). p. 153-159.
56. Duca Gh. Hidrochimia. Chișinău: USM, 1995. 314 p.

57. Ungureanu L., Zubcov E., Coșeru I. Ecosistemele Acvatice. Particularități, măsuri de protecție și remediere. Chișinău, 2011. 88 p.
58. Hofman G., Cleemput V. O. Soil and Plant Nitrogen. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2004. 48 p.
59. Ghinea L. ș. a. Cercetări în domeniul chimiei și biologiei solului. În: An. I.N.C.D.A. FUNDULEA, vol. LXXV, 2007. 430 p.
60. Ганенко В.П. Гумус почв Молдовы и его трансформация под влиянием удобрений. Кишинев: Штиинца, 1991. 131 с.
61. Ursu A. Solurile Moldovei. Ed.: Știința, 2011. 324 p.
62. Aspecte privind modelarea unor procese din sol. <https://ru.scribd.com/doc/238833297/lucian2012-Aspecte-Privind-Modelarea-Unor-Procese-Din-Sol>, 2012 (vizitat 15.01.2015).
63. Madjar R., Davidescu V. Agrochimie. București: USAMVB, 2009. 230 p.
64. Hofman J. et al. Monitoring microbial biomass and respiration in different soils from the Czech republic - a summary of results. In: Environment International, 2004, no. 30 (1), p. 19-30.
65. Hofman, G., Salomez, J & De Neve, S. Nitrogen cycle in soil as an integral part of the nitrogen cycle in nature. In: J. Calbó, G. Pardini & M. Rigola (eds.). The nitrogen cycle and sustainability: A multidisciplinary approach. Lectures from the 2nd International Summer School on the Environment, Girona, Spain, 2001, p. 147-152.
66. Brady N. C., Weil R. R. The Nature and properties of Soil. Prentice Hall, Thirteenth Edition, 2002. 960 p.
67. Mediul și Agricultură. Principii și practici privind reducerea poluării apelor cu nitrați proveniți din agricultură. Mai 2006. <http://www.ro.scribd.com/doc/249584071/brosuraREC-pdf#scribd>. (vizitat 20.03.2015).
68. Dumitru M. ș. a. Cod de bune practici agricole. „Protecția apelor împotriva poluării cu fertilizanți proveniți din agricultură și prevenirea fenomenelor de degradare a solului provocate de practici agricole”. București: Expert, 2003, vol. 1, 160 p.
69. Cod de Bune Practici Agricole, pentru protecția apelor împotriva poluării cu nitrați din surse agricole, București, 2005, 129 p. http://www.mmediu.ro/legislatie/acte_normative/gospodarirea_apelor/Cod_Bune_Practici_Agricole.pdf (vizitat 16.01.2015).

70. Ghid de bune practici. Prezentarea generală a bazinului hidrografic Siret, proiectul planului de management al spațiului hidrografic Siret. 2008. www.scrigroup.com/geografie-mediu/Prezentarea-general-a-bazinul81544.php (vizitat 18.12.2014).
71. 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., no. 2, p. 211-216.
72. Hristov A. N. et al. Ammonia emissions from dairy farms and beef feedlots. In: Canadian Journal of Animal Science, 2011, no. 91, p. 1-35.
73. Mohr H. Stickstoffeintrag als Ursache neuartiger Waldschaden. In: „Spektrum der Wissenschaft”, 1994. 50 p.
74. Durning A. B., Brough H. W. Animal Farming and the Environment. Washington: WorldWatch, 1991. 103 p.
75. Nunez P. et al. Grazing management, ammonia, and nitrous oxide emissions: a general view. In: J. Soil Sc. Plant Nutr. 2007, no. 7 (3), p. 61-99.
76. Ordin Nr. 163 din 07.07.2003 cu privire la aprobarea „Metodicii de evaluare a prejudiciului cauzat mediului înconjurător în rezultatul încălcării legislației apelor. În: Monitorul Oficial al Republicii Moldova. 03.10.2003, nr. 274. Tab. nr. 8.
77. Karg U. Raport de utilizare. Analize în proces eliminare nutrienți, degradare N și P, p.2 http://www.hach-lange.hr/countrysites/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/14785923/type/pdf/lkz/HR/spkz/hr/TOKEN/3mSllmh0-bSkOa66-uGhnVV7Fwc/M/pg8l0Q (vizitat 9.01.2015).
78. Rusu V., Lupașcu T. Influența în complex a factorilor abiotici asupra calității apei râului Prut. În: Materialele simpozionului „Mediul și Industria”, București, 1999, p. 233-240.
79. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых, природных и сточных вод. М: Химия, 1975. 200 с.
80. Avram R. ș.a. Surfactanți, sinteze. București. 2004. 66 p.
81. Duca Gh., Cazac V., Gîlcă G. Persistent organic pollutants. Current situation and assessment of monitoring capacities in the Republic of Moldova. Chișinău, 2004. 52 p.
82. Gîlcă G. ș. a. Starea resurselor de apă. În: Starea Mediului în Republica Moldova în anul 2006 (raport național). Chișinău, 2007. p. 46-53.
83. Никаноров А. М., Смирнов П. А. Клименко О. А. Многолетние тенденции общего и антропогенного выноса органических и биогенных веществ реками России в Балтийское, Черное, Азовское, Каспийское моря и в озеро Байкал. Водные ресурсы, 2010, т. 37, № 2, с. 209-217.

84. Остроумов С. А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы. М.: МАКС-Пресс, 2001. 334 с.
85. Остроумов С. А. Влияние синтетических поверхностно-активных веществ на гидробиологические механизмы самоочищения водной среды. Водные Ресурсы, 2004, т. 31, № 5, с. 546-555.
86. Drăguțan D. Substanțele tensioactive în apele naturale din Republica Moldova. În: Rezumate, Conferința Tinerilor Cercetători din Moldova, 2004, p. 87-88.
87. Гидрохимия синтетических поверхностно-активных веществ. Ленинград: Гидрометеиздат. 1982. 142 с.
88. Bergher H. Environmentally compatible surfactants for the cosmetic industry. In: International Journal of Cosmetic Science, 1997. HERA, Esterquats Environmental Risk Assessment Report Editia 1, 2008, no. 19, p. 227-237.
89. Ivankovic T. and Hrenovic J. Surfactants in the Environment. In: Arh. Hig. Rada Toksikol, 2010, no.61(1),. p. 95-110.
90. Detergent Products. Environmental Project nr. 615. Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetic. 2001. 240 p. <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/43968.pdf> (vizitat 8.11.2015).
91. Miur K., Nishiyama N., Yamamoto A. Aquatic environmental monitoring of detergent surfactants. In: Jurnal of Oleo Science, 2008, no. 3, p. 161-170.
92. Sandu M. ș. a. Rolul fenolului în procesele de autoepurare ale apelor de suprafață. În: mater. conf. „Protecția mediului – parte a restructurării economiei românești”, București, 1995, p. 272 – 277.
93. Sandu M. ș. a. Study on the influence of the surface-active substances on the ammonium biochemical oxidation. In: mater. The Third International Conference „Ecological Chemistry 2005”. Chișinău, 2005, p. 418.
94. Aristide D. Manualul inginerului textilst - Tehnologie chimică textilă VIII. București: AGIR, 2003, vol. 2, p. 785-2091.
95. Ostroumov S.A. Polyfunctional role of biodiversitz in processes leading to water purification: current conceptualizations and concluding remarks. In: Hydrobiologia, 2002, vol. 469, p. 203-204.
96. Wetzel R.G. Lake and River Ecosystems. In: Limnology. San Diego: A. Press, 2001, 1006p.
97. Ștefania I. Determinare ecotoxicității agenților de suprftă cationici și amfoterici și evaluarea riscului generat asupra mediului acvtic. Rezumat teză de dr.șt. biologice. București, 2012. 40 p.

98. REGULATION (EC) of the European Parliament and of the Council, No 648/2004 of 31 March 2004 on detergents. In: the Official Journal of the European Union L 104 from 8 April 2004.
99. Berteza A., Voroniuc O., Berteza A. Protecția mediului în finisarea textilă – impactul coloranților din apele uzate asupra mediului. Iași: Venus, 2003. 187 p.
100. Strategia de Comunicare privind Apele de Suprafață în districtul hidrografic, http://www.comunicate.md/upload/5737_Strategia_%20Comunicare_%20Apele_de_Supra_fata.pdf (vizitat 18.01.2015).
101. Goreaceva N., Romanciuc L. Consecințele ecologice ale reglementării debitelor râurilor mici în Republica Moldova. În: Rezumatele comunicărilor celei de-a treia conferințe internaționale științifico-practice „Apele Moldovei”. Chișinău, 1998, p. 51-53.
102. Boboc N., Melenciuc O., Jalalite Gh. Resursele de apă. În: Starea mediului în Republica Moldova (raport național). Chișinău, 2006, p. 10-11.
103. Горячева Н. В., Дука Г. Г. Гидрохимия малых рек Республики Молдова. Кишинэу: CE USM, 2004. 288 с.
104. Zubcov E. ș.a. Dinamica indicilor hidrochimici și calitatea apei râului Prut. În: Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele vieții. 2011, nr. 1(313), p. 103-110.
105. Hotărârea de Guvern nr.301, din 24.04.2014. În: Monitorul Oficial al Republicii Moldova, 06.05.2014, nr. 104-109, art. nr. 328.
106. Gâlcă G. ș. a. Starea resurselor de apă. În: Starea Mediului în Republica Moldova în 2007-2010 (Raport Național). Chișinău: Nova-Imprim, 2011, p. 50-54.
107. Holban V. ș. a. Sursele de poluare a apelor În: Starea Mediului în Republica Moldova în anul 2005 (Raport Național). Chișinău: Nova-Imprim, 2006, p. 50-52.
108. Holban V. ș. a. Sursele și factorii de poluare a apelor și starea epidemiologică. În: Starea Mediului în Republica Moldova în anul 2004 (Raport Național). Chișinău: Inst. Naț. De Ecologie, 2005, p. 54-56.
109. Gladchi V. ș. a. Compoziția chimică și starea redox a apelor Nistrului Medial. În: Mediul Ambiant, 2008, nr.3, p. 20-28.
110. Duca Gh., Cazac V., Gâlcă G. Persistent organic pollutants. Current situation and assessment of monitoring capacities in the Republic of Moldova. Chișinău: „Tipografia Centrală”. 2004. 52 p.
111. Goreaceva N., Romanciuc L., Duca Gh. Problemele apelor de suprafață ale Republicii Moldova. În: Anale Științifice ale USM. Seria Științe chimico-biologice. Chișinău, 2000, p. 367-373.

112. Rapoarte hidrometeo. www.meteo.md
113. Mustea M., ș.a. Starea și protecția resurselor de apă. În: Starea Mediului în Republica Moldova în 2007-2010 (Raport Național). Chișinău: Nova-Imprim, 2011, p. 76-89.
114. Crețu A. ș. a. Evaluarea calității bazinului aerian al mun. Chișinău în baza precipitațiilor solide. În: Mediul Ambiant, 2007, nr. 1(31), p. 17-21.
115. Țugui T. ș. a. Raportul Național privind Managementul Durabil al substanțelor chimice din Republica Moldova. Chișinău: Ministerul Ecologiei, 2012, 209 p.
116. Anuarul IES-2011. „Protecția mediului în Republica Moldova”. Chișinău: Inspectoratul Ecologic de Stat, 2012, 248 p.
117. Sănătatea copiilor și mediul înconjurător în Republica Moldova. Raport Ministrului Sănătății și Mediului, Chișinău, 2010. p. 13
[Ahttp://mediu.gov.md/images/documente/starea_mediului/rapoarte/nationale/p5_Raport-Parma-ro.pdf](http://mediu.gov.md/images/documente/starea_mediului/rapoarte/nationale/p5_Raport-Parma-ro.pdf) (vizitat 19.01.2015).
118. Opopol N. Contaminarea freaticului cu agrochimicale ca problemă ecologo-igienică majoră. În: Rezumatele conf. internaționale științifico-practice " Apele Moldovei." Chișinău, 1998, p. 35 - 36.
119. Sănătatea și relațiile cu mediul. Monitorizarea stării sănătății în relații cu factorii exogeni de mediu, ediția II. Chișinău: „Tipograif-Sirius”, 2010. 116 p.
120. Friend and foe: Nitrogen pollution's little-known environmental and human health threats. In: American Chemical Society.Chicago, 28 August 2011.
www.sciencedaily.com/releases/2011 (vizitat 11.01.2015).
121. Good A. G., Beatty P. H. Fertilizing nature: a tragedy of excess in the commons.Canada. In: Journal LoS Biol, 2011, no. 9 (8), e1001124. y | www.plosbiology.org (vizitat 10.11.2015)
122. Budoî Gh. Agrochimie: II- Îngrășămintele, tehnologii, eficiență. București: ed. Didctică și Pedagogică, R.A., 2001. 301 p.
123. Moraru C., Negruța P. Calitatea apelor subterane în condițiile rurale. În: Rezumate a treia conf. internaționale științifico-practice " Apele Moldovei ". Chișinău, 1998, p. 89.
124. Goreaceva N., Gladchi V., Romanciuc L. Calitatea apelor freatice în bazinul Râului Bâc. Managementul integral al resurselor naturale din bazinul transfrontalier al Fluviului Nistru. În: Materialele Conf. Internaționale. Chișinău: Eco-Tiras, 2004, p. 97-98.
125. Garaba V., Bernic V. Apa de băut în fiecare casă. Chișinău: Editată de Asociația Femeilor pentru Protecția Mediului și Dezvoltarea Durabilă, 2014. 53 p.

126. Шевцова Л. и др. Гидроэкологическая характеристика трансграничных участков нижнего Днестра. În: Materialele conf. internaționale. Chișinău: Eco-Tiras, 2004, p. 380-383.
127. Directiva Consiliului din 12 decembrie 1991 privind protecția apelor împotriva poluării cu nitrați proveniți din surse agricole.
<http://www.justice.gov.md/file/Centrul%20de%20armonizare%20a%20legislatiei/Baza%20de%20date/Materiale%202008/Legislatie/31991L0676-RO.pdf> (vizitat 11.01.2015).
128. Тютюнова Ф. И. Гидрохимия техногенеза. М.: Наука, 1987. 332 с.
129. Stumm W., Morgan J. J. Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters 2nd Ed. New York: Wiley/Interscience, 1981. 780 p.
130. Lupașcu Gh., Jigău Gh., Vârlan M. Pedologie generală. Iași: Ed. Junimea, 1998. 400 p.
131. Измерова Н. Ф. Кальций и его соединения. М.: ГКНТ, 1986. 56 с.
132. Федорова Т.К. Физико-химические процессы в подземных водах. Москва: Недра, 1985. 182 с.
133. Sandu M., Lupașcu T., Spătaru P. Solubilizarea carbonaților cu copmuși ai amoniului-factor perturbator al echilibrului ionilor de calciu în apele naturale. În: Mediul Ambient, 2002, nr. 5(5), p. 8-11.
134. Sandu M. Correlation between nitrates and macro compounds content in natural waters. In: Bulletin of ASM. Serial of biological, chemical and agricultural sciences. Chisinau, 2004, no. 3(292), p. 116-119.
135. Lozan R. et al. Water Pollution Sources. Republic of Moldova State of the Environment Report 2003. Chișinău, 2004. 31 p.
136. Munjiu O. Influența substanțelor nutritive și toxice asupra speciilor dominante de hidrobionți în râul Prut. Autoref. tezei de doctor în științe biologice. Chișinău, 2005. 26 p.
137. Тодераш И. К. Общие основы оценки функционального значения популяций водных животных в экосистемах континентальных водоемов. Автореф. докт. биол. наук. Кишинэу, 1991. 47 с.
138. Янович Л. Н. Влияние нитрата аммония на быстрые поведенческие и некоторые физиологические реакции перловиц. В: Гидробиологический журнал. 2000, nr. 36.1, с. 75-81.
139. Иванчик Г. С. Значение пресноводных моллюсков в питании рыб верхнего течения рек Днестр, Прут, Сирет и возможности использования их при искусственном рыборазведении. В: Рыбохозяйственное освоение водоемов Молдавии. Кишинев, 1974, с. 164-165.

140. Ordinul Ministrului Agriculturii, Padurilor, Apelor si Mediului din România nr. 169/2004. Anexa 6. Prevenirea și controlul integrat al poluării. Document de referință privind cele mai bune tehnici disponibile pentru tabacirea peilor, desfășurat în conformitate cu Articolul 16(2) al Directivei Consiliului 96/61/Comisia Europeana., (M. Of. nr. 206/09.03.2004. http://textil.stfi.de/download/sites/download_script.asp?filename=370_1005.pdf (vizitat 12.01.2015).
141. Brevet de invenție. (21) a 2004 00749 A2 (51) A61K 8/96 (2006.01); A61K 8/97 (2006.01); A61K 8/98 (2006.01). Compus Bioactiv și Procedu de obținere a acestuia. Trandafir Vi. ș.a. (RO) (21) . Pub. 30.07.2008.
142. Brevet de invenție. C14C(11) a 2003 00731A2 (51) C14C 1/08 (21) a 2003 00731 (22) 02.09.2003 (41) 30.08.2005//8/2005 (71) Procedu de decalcifiere a pieilor bovine pentru fețe încălțăminte. Gaidău C. ș.a. (RO). Secț. Invenții, nr. 8/2005. Pub. 30.08.2005.
143. Зверев В.П. и др. Миграция химических элементов в подземных водах СССР. М.: Наука, 1974. 239 с.
144. Аринушкина Е.В. Руководство по агрохимическому анализу почв. Москва: Московский Университет, 1962. 492 с.
145. Орлов Д.С. Химия почв. М: Московский Университет, 1985. 360 с.
146. Минеев В. Г. Химизация земледелия и природная среда. Москва: Агропромиздат, 1990. 287 с.
147. Chiriță C. D. ș. a. Ecopedologie cu baze de pedologie generală. Editura Ceres, București, 1974. 590 p.
148. Onweremadu E.U., Uhuegbu A.N. Pedogenesis of calcium in degraded topical rangeland soil. In: Journal of American Science, 2007, no. 3(2), p. 23-29.
149. Fenn L.B. Effect of ammonium fertilizer on NH₃ loss and Ca, Mg, ammonium and nitrate content in a calcareous soil solution. In: Biology and Fertility of Soils, 1987, no. 5(2), p. 171-174.
150. Методы определения действия удобрений на содержание кальция (часть 5), <http://aquantia.ru/primenenie-udobreniy/900-sostav-udobreniy-chast-5.html>. vizualizat 23.01.2015 (vizitat 12.01.2015).
151. Thimonier A, Dupouey J. L, Le Tacon F. Recent Losses of base cat ions from soils of Fagus Sylvatica L. In: Stands in Northeastern France, 2000, p. 314 -321.
152. Onweremadu E. U., Uhuegbu A. N. Pedogenesis of calcium in degraded topical rangeland soil. In: Journal of American Science, 2007, no. 3(2), p. 23-29.

153. Lawrence G.B. et al. Assessment of soil calcium in red spruce forest in the northeastern United States. In: Biogeochemistry, 1997, vol. 38, p. 19-39.
154. Bertol I. et al. Soil tillage, water erosion, and calcium, magnesium and organic carbon losses. In: Sci. agric. Piracicaba, 2005, vol. 62, no. 6. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162005000600011> (vizitat 23.01.2015).
155. Rusu V., Lupașcu T. Chimia Sedimentelor sistemelor acvatice. Proprietăți de suprafață. Modele fizico-chimice. Chișinău: Elena V.I., 2004. 262 p.
156. Iureș L. Raport de Cercetare. Betoane cu contracții reduse realizate cu aditivi speciali. În: Revista de Politica Științei și Scientometrie, 2005, 10 p.
157. Muntean G., Muntean R., Onet T. Probleme privind durabilitatea betoanelor provocate de procesele chimice. Brașov, 2009. <http://www.researchgate.net/publication/277009433> (vizitat 10.11.2015).
158. Teoreanu I. ș. a. Durabilitatea betonului. București: Tehnica, 1982. 430 p.
159. Карюхина Т. А., Чурбанова И. Н. Химия воды и микробиология. Учебник для техникумов. 2-е изд. М.: Стройиздат, 1983. 168 с.
160. Bob C. ș. a. Contribuții privind evaluarea capacității betonului de a lega CO₂ prin carbonatare. În: Revista Română de materiale, 2012, vol. 42, nr. 4, p. 370-380.
161. Москвин В.М., Иванов Ф.М. Алексеев С.И. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. М.: Стройиздат, 2002. 533 с.
162. Messaoudene I. et al. Effet des fillers de laitier et marbre sur la durabilité des ciments Portland dans des environnements de sulfates. Dans: XXXe Rencontres AUGC-IBPSA Chambéry. Savoie, 2012, p. 1-10.
163. Ilinoiu G. Controlul calității betonului. București: Cartea Universitară, 2004. 168 p.
164. Jauberthie R., Rendell F. Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts. In: Cement and Concrete Research. Rennes, France, 2003, vol. 33, no. 1, p. 85-91.
165. Segura I. et al. Estudio del proceso de descalcificación en morteros degradados en NH₄NO₃ empleando técnicas ultrasónicas. In: Mater. de Construcción, 2009, vol. 59, 296, p. 18-36.
166. Munteanu M-A. Reabilitarea rețelelor de canalizare prin căptușire interioară. Rez. tezei de dr. în șt. ingineriești. București, 2014. 54 p.
167. Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. SM SR ISO 5667-6:2011. Calitatea apei. Prelevare. Partea 6: Ghid pentru prelevările efectuate în râuri și alte cursuri de apă. Chișinău: Inst. Naț. de Standardizare. 2014. 920 p.

168. Новиков И.В., Ласточкина С.О., Болдина З.И. Методы определения вредных веществ. Москва: Медицина, 1981. 376 с.
169. http://www.lafarge.md/wps/portal/md/2_3_A-Detail on-line (vizitat 15.01.201).
170. Allen H., Minear R. Metallic Ions In: Examination of Water for Pollution Control, a reference Handbook, Suess M. (ed), Oxford – New York Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt: World Health Organization, Regional Office for Europe, 1 st Edition, Pergamon Press, 1982, vol. 2, p. 43-168.
171. Санду М. Скорость реакции взаимодействия карбоната кальция с органическими и неорганическими аммонийными соединениями. В: Сб. Научн. ст. „Вода и здоровье”, Одесса, 2003, с. 98-102.
172. Hotelling H., Rabst M., Rank R. Correlation and Tests of Significance Involving no Assumption of Normality. In: Annals of Mathematical Statistics, 1936, vol. 7, с. 29-43.
173. ISO 8288:2001 " Water quality- Dtermination of cobalt, nickel, copper, zink, cadmium and lead". Flame atomic absorption spectrometric methods.
174. Brevet de invenție. 875 MD: B1 GO1 N 31/32. Metodă de determinare a ionilor nitrați Lozan R., Sandu M, Ropot V. Cererea depusă 02.09.97; data publ. 30.11.1997. BOPI nr. 11/1997.
175. Catalogul standardelor naționale ale Republicii Moldova. Inst. Naț. De Standardizare. Chișinău: Institutul Național de Standardizare. 2014, vol. 1, 920 p.
176. Афанасьев Ю.А. и др. Мониторинг и методы контроля окружающей среды. М.: Изд-во МНЭПУ, 2001. 337 с.
177. Методы и технические средства оперативного мониторинга качества поверхностных вод. В: Гидрохимические материалы, 1991, т. 100, 311 с.
178. Sandu M., Lupașcu T., Tăriță A., Goreacioc T., Țurcan S., **Moșanu E.** Metod for nitrate determination in water in the presence of nitrite. In: Chemistry Journal of Moldova. Industrial and Ecological Chemistry, 2014, vol. 9, no. (2), p. 8-13.
179. Лurie Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. Москва: „Химия”, 1984. с.74-77.
180. Nisbett R.E. et al. Teaching Reasoning. In: Science. 1987, vol. 238, p. 625-631.
181. Wilks D. Statistical Methods. In: Atmospheric Science. Academic Press, 1995, p. 467.
182. Тютюнова Ф. И. и др. Прогноз качества подземных вод в связи с их охраной от загрязнения. Москва: Наука, 1978. 208 с.
183. Нейман А. А. Теория и практика биологического самоочищения загрязненных вод. Москва: Наука, 1972. 240 с.

184. Boian Ilie, Gâlcă Gavril. Rezultatele expediției ecologice complexe. „Nistru 2011”. În: Mediu Ambient, 2011, nr. 3(57), p. 44-48.
185. **Mosanu E.**, Spataru P., Lupascu T. ș.a. The evolution of biochemical oxidation of ammonia ions in small rivers water. In: Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry, 2010, vol. 5, no. 1, p. 78-83
186. Sandu M., Spătaru P., **Moșanu Elena**, Țurcan S. Rolul humaților și a ureei în oxidarea biochimică a ionilor de amoniu. În: Mater. Conf. „Creșterea impactului cercetării și dezvoltarea capacității de inovare”. Chisinau, 2011, vol. 1, p. 367-369.
187. Spătaru P., Sandu M., Tărăță A., Lupașcu T., Negru M., **Moșanu E.**, Țurcan S. Impactul substanțelor tensioactive asupra oxidării biochimice a ionilor de amoniu în apele naturale. În: Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Seria Științele Vieții, 2011, nr. 2 (314), p. 178-184.
188. Brevet de invenție. 2250 G2 2003.09.30. Procedeu de fertilizare a solului cu îngrășămintă de azot amoniacal/ Sandu M., Lupașcu T., Sergentu E., Spătaru P., **Moșanu E.**, Ropot V. (MD). Cererea depusă 01.07.2002. BOPI nr.9/2003.
189. Sandu M. Viteza reacției de dezolvare a carbonatului de calciu cu compuși anorganici ai amoniului. În: Bul. A.Ș.M. Seria șt. biol., chimice și agr. Chișinău: 2003, nr. 1(290), p. 140-143.
190. Franzrahe H., Niehues P. (Dortmund Germania,) Pugmill granulation: a state of the art process for can and other ammonium nitrate based fertilisers. IFA Technical Conference. Chennai, India 2002. www.Fertilizer.org/ifacontent/download/5939/.../2002_tech_franzrahe.pdf; (vizitat 15.02.2016)
191. Segura Perez I. Caracterizacion del proceso de descalcificacion en morteros, mediante ensayos destructivos y no destructivos. Tesis doctoral en quimica. Spania, 2008. 338 p.
192. Gezerman A. O., Çorbacıoğlu 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.
193. Wang G. et al. Granulation by spray coating aqueous solution of ammonium sulfate to produce large spherical granules in a fluidized bed. In: Particuology. China, 2013, no. 11, p. 483 - 489.
194. 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.
195. **Мoшaнy. E.** Влияние аммонийных соединений на накопление ионов кальция в природных водах. În: Mater. 8th International Scientific Practical Conference „Resources

of Natural Waters in Carpathian region: Problems of protections and rational exploitation”. Lviv, 2009, p. 114.

196. Козин А.Н. Основные факторы формирования подземных вод и оценка их роли. Формирование химического состава природных вод и процессы, протекающие в них. В: Гидрохимические материалы, 1985, т. 93, с. 37 - 53.
197. **Moşanu E.**, Sandu M., Spătaru P., Țurcan S. Impactul compușilor amoniului asupra materialului de construcție - calcar de Cosăuți (Soroca). În: Mater. Conf. „Creșterea impactului cercetării și dezvoltarea capacității de inovare. Chișinău: USM, 2011, vol. I, p. 335 - 337.
198. **Moşanu E.** Influence of ammonia compound on the shells of mollusks. In: The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova. Chisinau, 2009, p. 194.
199. Санду М., Лупашку Т., Ревенко М., Русу В., **Мошану Е.**, Мерян В. Превращения соединений азота и миграция тяжелых металлов в природных водах Республики Молдова. Вода и здоровье-2001. В: Сборник научных статей. Одесса ОЦНТЭИ, 2001, с. 187 - 190.
200. Vraciu S., Nistor D. Biotehnologii de epurare a apelor uzate cu continut de metale grele. În: Mediul și Industria. Materialele simpozionului. România, București, 2003. (CD).
201. Mecray E. et al. Historical trace metal accumulation in the sediments of an urbanized region of the lake Champlain watershed. In: Water, Air and Soil Pollution. Burlington, Vermont, 2001, vol. 125, p. 201 - 230.
202. Water Quality for Ecosystem and Human Health. United Nations Environment Programme, Global Environment Monitoring System (GEMS)/Water Programme. 2000, 120 p.
203. 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.
204. Rusu V., Lupascu T., Revenco M. Heavy metals partitioning in sediments from River Prut. In: Environmental Engineering and Management Journal, vol. 3, no. 4, 2004. p. 675 - 682.
205. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд. АН СССР, 1959. 207 с.
206. **Moşanu E.**, Lupaşcu T., Sandu M. Solubilizarea carbonaților metalelor grele cu compuși ai amoniului din soluții apoase. În: Studia Universitatis Moldaviae. Seria „Științe Reale și ale Naturii”, 2015, nr.1(81), p. 160 - 163.
207. Mustea M. ș. a. Starea resurselor de apă. În: Starea mediului în Republica Moldova în 2007 - 2010 (Raport National). Chișinău: „Nova-Imprim” SRL, 2011, p. 75-80.

208. Спэтару П., Санду М., **Мошану. Е.**, Тэрыцэ А., Лозан Р., Содержание соединений азота в воде р. Днестр в период наводнения 2008 г. В: 8th International Scientific Practical Conference „Resources of Natural Waters in Carpathian region: Problems of protections and rational exploitation”. Lviv, 2009, p. 132 - 135
209. Санду М. Скорость реакции взаимодействия карбоната кальция с органическими и неорганическими аммонийными соединениями. Сб. научн. ст. „Вода и здоровье”. Одесса, 2003, с. 98 - 102.
210. Pionke, H.B., Shanna, M.L., Hirschberg, K.J. Impact of irrigated horticulture on nitrate concentrations in groundwater. In: Agriculture, Ecosystems and Environment, 1990, vol. 32, p. 119 - 132.
211. Chapman D. Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring. London: University Press, 1996. 65 p.
212. Lăcătușu R. ș. a. Încărcarea cu poluanți proveniți din îngrășăminte și pesticide a unor soluri, legume și a apei freatică din partea sudică și estică a municipiului București. În: Protecția Mediului în Agricultură. București, 2000, vol.1, p. 279 - 293.
213. Chilton P.J. et al. Groundwater recharge and pollutant transport beneath wastewater irrigation: the case of Leon, Mexico. In: Groundwater pollution, aquifer recharge and pollution vulnerability. London: Geological Society of London Special Publication, 1998, vol. 130, p. 153 - 168.
214. Raffaelli D., Raven J., Poole L. Ecological impact of green macroalgal blooms. In: Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems, 1999, p. 219 - 236.
215. Klocke N.L. et al. Nitrate leaching in irrigated corn and soybean in a semi-arid climate. In: TRANS of the ASAE, 1999, vol. 42, no. 6, p. 1621 - 1630.
216. Врба Я, Ипржеле В., Балек Я. Экологические последствия влияния техногенных факторов на качество подземных вод. В: Труды 27^{-го} Международного геолог. Конгр. Гидрогеология. Москва: Наука, 1984, с. 93 - 104.
217. Кудеяров В.Н. и др. Экологические проблемы применения удобрений. Москва: Наука, 1984, 213 с.
218. Sandu M., Tătăță A., Sergentu E., Lozan R., Țurcanu S., **Moșanu E.** Impactul nitraților asupra metamorfozei tehnogene a apei izvoarelor și cișmelelor (Bazinul r.Prut). În: Studia Universitas.Chișinău: CEP USM, 2012, nr.6(56), p. 96 - 102.
219. Козин А.Н. Основные факторы формирования подземных вод и оценка их роли. Формирование химического состава природных вод и процессы, протекающие в них. В: Гидрохимические материалы. 1985, т. 93, с. 37 - 53.

220. Sandu M. Dizolvarea carbonaților cu compuși anorganici ai azotului - factor de formare a compoziției apelor naturale. În: Simpoz. „Mediul și Industria”. București, 2003, p. 89.
221. Ropot V. ș. a. Aspecte privind calitatea actuală a apei r. Prut. În: Hidrotehnica, 2002, vol. 47, nr.2, p. 34 - 38.
222. Tărăță A., Sandu M., Lozan R., Sergentu E., Spătaru P., **Moșanu E.**, Goreacioc T., Jabin V. Calitatea apei izvoarelor și cișmelelor din raionul Nisporeni. În: Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Seria Științele Vieții, 2008, nr. 1(304), p.164 - 169.
223. Sandu M., Sergentu E., Tărăță A., Spătaru P., **Moșanu E.**, Lozan R. Calitatea apei izvoarelor și cișmelelor din bazinul hidrografic al râului Prut (r-le Briceni, Edineț, Râșcani). În: Mediul Ambiant, 2009, nr. 4(46), p. 36 - 40.
224. **Moșanu E.**, Tărăță A., Sergentu E., Sandu M., Spătaru P., Goreacioc T., Jabin V. Calitatea apei izvoarelor și cișmelelor din raioanele Glodeni și Fălești (bazinul hidrografic al râului Prut). În: Mediul Ambiant, 2009, nr. 5(47), p. 1 - 4.
225. Lozan R., Tărăță A., Sandu M., **Moșanu E.**, Sergentu E. Apa de izvor - o sursă alternativă de alimentare cu apă a populației rurale (r-le Hâncești, Leova, Cahul și Cantemir). În: Buletinul A.Ș.M. Seria Științele Vieții, 2010, nr.1 (310), p. 165 - 171.
226. 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. Chișinău: USM, 2012, p. 66.
227. Sandu M., Tărăță A., Sergentu E., Lozan R., Turcanu S., **Moșanu E.** Impactul nitratilor asupra mrtamorfozei tehnogene a apei izvoarelor și cișmelelor (Bazinul r. Prut). În: Studia Universitas. Chișinău: CEP USM, 2012, nr. 6(56), p. 96 - 102.
228. 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. În: Chemistry Journal of Moldova. General. Industrial and Ecological Chemistry, 2010, vol 5, no. 1, p. 84 - 89.
229. Lozan R., Tărăță 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, 2011, nr. 2 (56), p.15 - 20.
230. Sandu M., Tarita A., Lozan R., Gladchi V., Duca Gh., Turca S., **Mosanu E.**, Prepelita A. Water of springs - sources for water supply and irrigation in the Nistru river basin. În: Chemistry Journal of Moldova. General. Industrial and Ecological Chemistry, 2013, vol. 8, no. 2, p. 42 - 50.

231. Sandu M., Tarita A., Lozan R., **Mosanu 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. Chişinău: USM, 2012, p. 60 - 61.
232. Lozan R., Tărăţă A., Sandu M., **Moşanu E.**, Procopii D., Gladchi V. Aspecte privind parametrii de calitate a apei izvoarelor şi cişmelelor din raioanele Criuleni şi Călăraşi. Materialele conf. ştiinţifică internaţională consacrată aniversării a 65^{-a} a USM. Ştiinţe ale naturii şi exacte. Chişinău, 2011, vol. II, p. 70 - 72.
233. Sandu M., Lupaşcu T., Spătaru P. The solubility of calcium carbonate in solutions of inorganic nitrogen compounds. In: the Second International Conference on Ecological Chemistry. Chisinau: Ştiinţa, 2002, p. 66.
234. Ильковская Г. Определение в почве поглощенных оснований, гипса, карбонатов, серы и водорастворимых веществ. В: Агрохимические методы исследования почв. М., 1975, с. 5 - 15.
235. Найштейн С. Я., Меренюк Г. В., Чегринцев Г. Я. Гигиена окружающей среды и применение удобрений. Кишинев: Штиинца, 1987. 93 с.
236. Andrieş Serafim. Optimizarea regimurilor nutritive ale solurilor şi productivitatea plantelor de cultură. Chişinău: Pontos, 2007. 384 p.
237. Borza Iacob. Ameliorarea şi protecţia solurilor. Timişoara: Mirton, 1997, 131 p.
238. Anexă la decizia Consiliului municipal Chişinău. Programul de gestionare a deşeurilor în municipiul Chişinău, nr. 23/10 din 17 mai 2005.
239. Bulimaga C. ş. a. Managementul deşeurilor urbane solide ale mun. Chişinău sub aspect evolutiv. În: Materialele conf. „Ecologie şi Protecţia mediului-Cercetare, Implementare, Management”, 2006, p. 253 - 257.
240. Sandu M., Spătaru P. Influenţa apelor de scurgere de la gunoiştea Țânțăreni asupra solului şi argilelor. În: Materialele conf. „Ecologie şi Protecţia mediului - Cercetare, Implementare, Management”, 2006, p. 10 - 13.
241. Raport de mediu 2002. Europa centrală şi de Est. Heidelbergcement. 2002. 10 p.

ANEXE

ANEXA 1. Scrisoare de la Institutul de Ecologie și Geografie: concluziile privind impactul scurgerilor lichide asupra mediului acvatic de la gunoiștea Țânțăreni în ianuarie 2007

ACADEMIA DE ȘTIINȚE
A MOLDOVEI

INSTITUTUL DE ECOLOGIE
ȘI GEOGRAFIE

str. Academiei, 1, Chișinău,
MD-2028

tel/ fax. 73.15.50; 73.98.38,

E-mail: geographyasm@yahoo.com



ACADEMY OF SCIENCES OF
MOLDOVA

INSTITUTE OF ECOLOGY AND
GEOGRAPHY

1, Academiei str. Chișinău,
MD-2028

tel/fax. 73.15.50; 73.98.38

E-mail: geographyasm@yahoo.com

Nr. 46

“20 ”_februarie__2007

**Ministerul Ecologiei și
Resurselor Naturale**

Cu referire la situația de
la gunoiștea Țânțăreni

Prin prezenta Institutul de Ecologie și Geografie Vă remite rezultatele analizelor probelor de apă recoltate din preajma gunoiștei Țânțăreni în ianuarie 2007 și concluziile privind impactul scurgerilor lichide asupra mediului acvatic:

1. Componenta „filtratului” și a altor ape recoltate din preajma gunoiștei Țânțăreni

Indicii de calitate	„filtratul	Apa din groapa-colector de „filtrat”	Apa din fântâna din luncă, în aval de gunoiște	Apa din fântâna din marginea satului
pH	8,2	8,3	8,05	7,8
NH ₄ ⁺ , mg/dm ³	> 1000	272	3,4	0,56
NH ₃ , mg/dm ³	129	7,9	0,1	-
Ca ²⁺ , mg/dm ³	1 117	270	118	172
S ²⁻ , H ₂ S, mg/dm ³	18,0	1,3	urme	-
CCO-Cr, mg/dm ³	2 836	789,0	22,3	16,0
CCO-Mn, mg/dm ³	953,0	346,0	3,4	3,2
Pb, mg/dm ³	0,76	0,41	0,073	0,021

2. Concluzii:

- Deșeurile lichide de la gunoiștea Țânțăreni (Filtratul) conțin cantități mari de ioni de amoniu și amoniac liber (depășiri ale CMA de 2 – 500 și mai multe ori), materie organică (depășiri ale CMA de 1 – 200 și mai multe ori), metale grele (Pb, de exemplu) și sulfuri.
- Prezintă pericol pătrunderea componentelor toxice din filtrat în apele subterane, confirmată prin analiza apei din fântâna din luncă, în aval de gunoiște (ioni de amoniu și amoniac liber, de exemplu).
- În dependență de adâncimea fisurilor/căilor de pătrundere în straturile subterane acvatice și legătura existentă cu subteranul acvatic din satele vecine, filtratul de la gunoiștea Țânțăreni poate prezenta pericol de poluare a apelor freatice sau chiar și subterane de profunzime din jur.
- Se cer măsuri urgente de stopare a scurgerilor filtratului atât pe orizontală în jurul gunoiștei cât și pe verticală în corpul ei sau în solurile/terenurile unde sunt scurgeri.

/Director, academician

Tatiana Constantinov

ANEXA 2. Componenta apelor reziduale de la diferite întreprinderi de producere

Tabelul A 2.1. Componenta apelor reziduale a fabricilor de conserve, mg/L, (după V.I. Lorent)

Indicii	roșii	Mază-re	Bobo-ase	Spa-nac	Mor-cov	Sfeclă	Varză murată	Vișine	Cire-șe	Ca ise
pH	4,9	4,7	7,6	7	7,1	6	5,6	6,2	7,6	7,6
CBO ₅	1150	2150	-	40	2700	800	-	200	70	

Tabelul A 2.2. Coeficienții apelor reziduale a combinatului de prelucrare a cărnii, mg/L, după S. M. Șifrin

Indicii	Până la sa-crificare	Prelucrare primară	Produse tehnice și nutre-țuri	Apele după înlăturarea grăsimilor	Preluc-rarea păsărilor
pH	7	7,6	7	7,2	5,5
CBO, total	1000	2000	1300	1600	750
N, total	-	-	-	18-192	-
N(NH ₄ ⁺)	-	-	-	14-57	-

Tabelul A 2.3. Componenta apelor reziduale a întreprinderilor de prelucrare a laptelui, mg/L, după S.M. Șifrin

N/o	Indicii	Fabrici orășenești	Fabrici de lapte uscat și condensat	De producere a cașcavalului
1.	pH	6,5 – 8,5	6,8 – 8,4	6,7 – 7,0
2.	CCO	1400	1200	3000
3.	CBO, total	1200	100	2400
4.	N, total	60	50	90

Tabelul A 2.4. Componenta apelor reziduale de la producerea zahărului până la epurarea mecanică și după epurare, mg/L

N/o	Indicii	Până la epurarea mecanică	După epurarea mecanică
1.	pH	6,8 - 8	6 - 7,6
2.	Ca ²⁺	150 - 600	44 - 370
3.	N, total	28 - 82	22 - 76
4.	N(NH ₄ ⁺)	8 - 46	6 - 42
5.	CCO	2370 - 6890	1350 - 3540
6.	CBO ₅	2010 - 5615	1012 - 1950

Tabelul A 2.5. Componenta apelor reziduale de la producerea zahărului din porumb și sfeclă, mg/L

N/o	Indicii	Din porumb	Din sfeclă
1.	pH	3,9 - 5,8	4,6 - 6,5
2.	Ca ²⁺	10 - 70	15 - 140
3.	N, total	15 - 100	40 - 490
4.	N(NH ₄ ⁺)	20 - 80	10 - 110
5.	CCO	450 - 15600	1280 - 6000

Tabelul A 2.6. Masa poluanților din apele reziduale menajere pentru o persoană, g/zi (24 ore)

Indiciul	După normă	După S.N.Stroganov
1. CBO ₅ a apei nefiltrate	54	-
2. CBO ₅ a apei limpezite	35	35
3. CBO _{total} a apei nefiltrate	75	-
4. CBO _{total} a apei limpezite	40	40-50
5. N(NH ₄ ⁺) a sărurilor de amoniu	8	7-8
6. Detergenți	2,5	-
7. Oxidabilitatea permanganat	-	5-7

ANEXA 3. Conținutul NH_4^+ în apele unor râuri și în probe de zăpadă, conform Buletinului Lunar al SHS și Anuarului

Tabelul A 3.1. Conținutul NH_4^+ în apele unor râuri din RM (SHS, anii 2009-2010)

Râul	Locul prelevării probei	Data, anul	Concentrație, mg/L	Depășire CMA
r. Prut	pe cursul râului	2009	0,1 – 0,4	-
fl. Nistru	pe cursul râului	2009	0,02 – 0,3	-
r. Răut	aval mun. Bălți	13.08.2009	14,8	37,9
r. Răut	aval mun. Bălți	16.09.2009	2,64	6,77
r. Răut	aval mun. Bălți	24.06.2009	7,42	19,0
r. Răut	aval mun. Bălți	13.05.2010	5,94	15,2
r. Bâc	s. Sângera	06.02.2009	18,5	47,4
r. Bâc	s. Sângera	31.03.2009	33,8	86,7
r. Bâc	s. Sângera	29.06.2009	19,8	50,8
r. Bâc	s. Sângera	07.05.2010	34,6	88,7
r. Bâc	s. Sângera	04.02.2010	28,9	74,1
r. Bâc	s. Sângera	09.04.2010	33,0	84,6
r. Bâc	s. Calfa	09.04.2010	20,6	52,8
r. Bâc	s. Calfa	24.02.2010	16,5	42,3

Tabelul A 3.2. Concentrația amoniacului conform Buletinului Lunar al SHS pe anii 2013-2014 în probele de apă colectate din râurile Bâc: mun. Chișinău în aval (or. Sângera), s. Gura Bâcului, și r.Răut: mun. Bălți, în aval

Luna/ Anul	2013	2014
Ianuarie	or. Sângera - 24,3 mgN/L (63,6 CMA) Gura Bâcului - 22,3 mgN/L (57,1 CMA)	or. Sângera - 33,0 mgN/L (84,6 CMA) Gura Bâcului - 14,9 mgN/L (38,2 CMA) mun. Bălți, în aval - 3,96 mgN/L (10,1 CMA)
Februarie	or. Sângera - 15,7 mgN/L (40,3 CMA) Gura Bâcului - 16,5 mgN/L (42,3 CMA)	or. Sângera - 15,7 mgN/L (40,2 CMA) Gura Bâcului - 15,7 mgN/L (40,2 CMA) mun. Bălți, în aval NO ₂ ⁻ - 0,45 mgN/L (22,5 CMA)
Martie	or. Sângera - 23,9 mgN/L (61,2 CMA) Gura Bâcului - 33,2 mgN/L (82,5 CMA)	or. Sângera - 16,5 mgN/L (42,3 CMA) Gura Bâcului - 27,2 mgN/L (69,7 CMA)
Aprilie	or. Sângera - 18,5 mgN/L (47,4 CMA)	or. Sângera - 19,8 mgN/L (50,7 CMA) Gura Bâcului - 14,8 mgN/L (37,9 CMA) mun. Bălți, în aval - NO ₂ ⁻ - 0,252 mgN/L (12,6 CMA)
Mai	or. Sângera - 29,7 mgN/L (76,1 CMA) Gura Bâcului - 21,5 mgN/L (55,1 CMA) mun. Bălți, în aval - 20,6 mgN/L (52,8 CMA)	or. Sângera - 18,1 mgN/L (46,41 CMA) mun. Bălți, în aval - NO ₂ ⁻ - 0,27 mgN/L (13,5 CMA)
Iunie	or. Sângera - 17,3 mgN/L (44,35CMA) Gura Bâcului - 25,6 mgN/L (65,6 CMA) mun. Bălți, în aval - 6,6 mgN/L (16,9 CMA)	or. Sângera - 19,1 mgN/L (48,9 CMA) Gura Bâcului - 18,1 mgN/L (46,4 CMA)
Iulie	or. Sângera - 17,3 mgN/L (44,3 CMA) Gura Bâcului - 13,2 mgN/L (33,8 CMA) mun. Bălți, în aval - NO ₂ ⁻ - 0,315 mgN/L (15,7 CMA)	or. Sângera - 26,4 mgN/L (67,6 CMA) Gura Bâcului - 20,6 mgN/L (52,8 CMA) mun. Bălți, în aval - 5,52 mgN/L (14,1 CMA)
August		or. Sângera - 26,4 mgN/L (67,8 CMA) Gura Bâcului - 28,9 mgN/L (74,1CMA) 1,2 - NO ₂ ⁻ - 0,9 mgN/L (45,0 CMA)
Septembrie	or. Sângera - 17,3 mgN/L (44,35CMA) Gura Bâcului -13,2 mgN/L (33,8 CMA) mun. Bălți, în aval - 7,01 mgN/L (17,9 CMA)	or. Sângera - 25,6 mgN/L (65,6 CMA) Gura Bâcului - 25,6 mgN/L (65,68 CMA) mun. Bălți, în aval - NO ₂ ⁻ - 1,17 mgN/L (58,5 CMA)
Octombrie	or. Sângera - 27,2 mgN/L (69,7 CMA) Gura Bâcului - 34,7 mgN/L (88,9 CMA)	Gura Bâcului - 29,7 mgN/L (76,1 CMA) mun. Bălți, în aval - 2,51 mgN/L (6,4 CMA)
Noiembrie	Chișinău amonte - 4,29 mgN/L (11,0 CMA) or. Sângera - 26,4 mgN/L (67,69 CMA) Gura Bâcului - 27,2 mgN/L (69,7 CMA) mun. Bălți, în aval - 6,60 mgN/L (16,9 CMA)	
Decembrie	or. Sângera - 24,8 mgN/L (63,5 CMA) Gura Bâcului - 27,2 mgN/L (69,7 CMA) mun. Bălți, în aval - 22,3 mgN/L (57,1 CMA)	

Tabelul A 3.3. Componența probelor de zăpadă din zonele de recreație ale mun. Chișinău,
a. 2006 (03.02.2006) [124]

Sectorul/stațiunea de colectare	pH	Componența mg/L				
		SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
Buiucani						
Pădurea Butoiaș	7,4	4,70	1,03	0,1	0,48	22,0
Parcul La Izvor	6,5	7,8	1,72	0,11	0,50	24,4
Parcul Alunelul	5,9	5,9	0,89	0,10	2,16	26,8
Parcul Dendrariu	6,2	12,7	1,8	0,11	2,3	22,0
Centru						
Grădina Publică Ștefan cel Mare și Sfânt	6,1	5,4	1,38	0,15	1,96	23,2
Grădina Publică a Catedralei	5,8	7,35	1,8	0,28	1,4	22,0
Parcul Valea Morilor	5,2	4,4	1,58	0,08	1,6	15,9
Pădurea Schinoasa	9,2	4,4	1,4	0,03	1,94	24,4
Botanica						
Parcul Valea Trandafirilor	5,8	5,9	1,75	0,20	0,76	19,5
Grădina Botanică	6,1	5,4	1,58	0,46	0,45	19,5
Parcul Valea Farmecelor	8,3	10,8	3,40	0,73	0,68	35,4
Râșcani						
Pădurea Calea Orheiului	6,4	3,9	1,1	0,07	0,76	19,5
Ciocana						
Parcul Râșcani	6,4	7,6	0,95	0,08	0,7	18,8
Pădurea-parc M.Sadoveanu	6,3	5,4	1,5	0,08	1,1	18,3
CMA apa de suprafață, cl.I, mg/L	6,5-8,5	80,0 -	0,2 0,39	0,01 0,02	1,0 9,0	9,1 -

ANEXA 4. Scrisoare de mulțumire, Consiliul Raional Rezina

OT :

ФАРК NO. :

MAP. 29 2010 11:33 CTP1



REPUBLICA MOLDOVA CONSILIUL RAIONAL REZINA

MD 5400 or Rezina, str. 27 August nr. 1 Tel. 2-20-58; tel./fax 2-20-58

**Institutul de Ecologie
Și Geografie
Director interimar, dr
dna Maria Nedealcov**

Consiliul raional Rezina Vă aduce sincere mulțumi pentru contribuția depusă de colectivul dumneavoastră la evaluarea stării ecologice și tipul apei izvoarelor și cișmelelor din raion în cadrul subproiectului „Sudiul calității apelor izvoarelor/cișmelelor din bazinul Nistrului ca surse de alimentare cu apă și pentru irigare” ce, cu certitudine, va contribui la traducerea în viață a Programului de alimentare cu apă și canalizare a localităților până în anul 2015.

Propunerea ca izvoarele cu apă calitativă amplasate pe teritoriul primăriilor Trifești, Cogîlniceni, Pripiceni, Gordinești, Mateuți, Lipcenii și Solonceni, să fie declarate monumente hidrologice cu includerea lor în lista ariilor protejate de stat este binevenită și va fi discutată la o întrunire cu primari din localitățile respective. Tot în cadrul acestei discuții se va stabili și modalitatea perfectării pașaportului ecologic a fiecărui izvor în parte.

**Președintele raionului
Rezina**

Ex. I. Rusnac Tel. 2-21-46

Valeriu Ciorici

ANEXA 5. Aviz de la Serviciul Hidrometeorologic de Stat al Republicii Moldova

ANEXA 5

MINISTERUL
MEDIULUI
AL REPUBLICII MOLDOVA

SERVICIUL
HIDROMETEOROLOGIC
DE STAT

2072, or. Chișinău, str. Grenoble 134
tel. 022 773500, fax 022 773636
e-mail: hidrometeo@meteo.gov.md
www.meteo.md



МИНИСТЕРСТВО
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА

ГОСУДАРСТВЕННАЯ
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКАЯ
СЛУЖБА

2072, г. Кишинев, ул. Гренобля, 134
тел. 022 773500, факс 022 773636
e-mail: hidrometeo@meteo.gov.md
www.meteo.md

Nr. 01/944 din 25.09.15

La nr. _____ din _____

Ca urmare a examinării rezultatelor investigațiilor științifice, prezentate în teza de doctor „Impactul compușilor azotului amoniacal asupra componentelor calcaroase din mediul ambiant, autor Elena Moșanu, Serviciul Hidrometeorologic de Stat conluclude următoarele:

Analiza materialelor studiate de către colaboratorii Direcției de Monitoring al Calitatii Mediului ne permite sa conchidem că, cercetările efectuate sunt actuale și importante sub aspect practic, dat fiind faptul că, unele din obiective au fost:

- determinarea impactului compușilor azotului amoniacal asupra sistemelor calcaroase biologice (cochilii);

- stabilirea rolului compușilor cu amoniu în solubilizarea carbonatului de calciu din sol și beton pentru propunerea măsurilor de combatere a fenomenului.

Condițiile optime stabilite conduc la optimizarea procesului tehnologic de producere a betonului și prezintă perspective reale de implementare în practică.

Ne punem speranțe că, rezultatele cercetărilor științifice, prezentate în teza de doctor a dnei Elena Moșanu, vor contribui la evaluarea impactului asupra mediului acvatic a compușilor azotului amoniacal.

Prim vicedirector



S. Hibe

Svetlana Stirbu

SCRISOARE DE RECOMANDARE

Directorului Institutului de Chimie
al Academiei de Științe
a Republicii Moldova
Doctor habilitat, profesor.
membru corespondent Tudor LUPAȘCU

Ca urmare a examinării rezultatelor investigațiilor științifice, prezentate în teza de doctor „Impactul compușilor azotului amoniacal asupra componentelor calcaroase din mediul ambiant”, autor Elena Moșanu, Vă informăm:

Analiza materialelor studiate ne permite să conchidem că, cercetările efectuate sunt actuale și importante sub aspect practic. Dat fiind că, unul din obiective a fost determinarea impactului compușilor azotului amoniacal asupra betonului și propunerea măsurilor de combatere a fenomenului prin evidențierea substanțelor-aditive ca factori de protejare a betonului contra coroziei cu compușii amoniului. Condițiile optime stabilite conduc la optimizarea procesului tehnologic de producere a betonului și prezintă perspective reale de implementare în practică.

Ne punem mari speranțe că, rezultatele cercetărilor științifice, prezentate în teza de doctor a dnei Elena Moșanu, vor contribui la perfecționarea tehnologiilor de producere a betonului.

Șef Centrului de Cercetări Științifice
Și Încercări de Laborator ICȘC „INCERCOM” ÎS

N. Mornealo



A C T
de implementare a elaborării științifice

mun. Chișinău

1 noiembrie 2012

PRIMĂRIA S. PURCARI, RAIONUL ȘTEFAN VODĂ
(locul implementării: denumirea întreprinderii, organizației, instituției)

În persoana primarului DI Boiștean Serghei pe de o parte, și **INSTITUTUL DE ECOLOGIE ȘI GEOGRAFIE** în persoana Directorului Subproiectului “Izvoarele din bazinul fl. Nistru – ecosisteme naturale și surse de apă potabilă și pentru irigare” Dna dr. Maria Sandu pe de altă parte, au întocmit prezentul act și menționează, că elaborarea ”Evaluarea complexă a calității apei izvoarelor și cișmelelor din satele/comunele raionului Ștefan Vodă” (executor – Laboratorul „Calitatea Mediului”) a fost implementată pe parcursul perioadei între **20 aprilie - 15 septembrie 2012.**

Institutul de Ecologie și Geografie a transmis **PRIMĂRIEI satului PURCARI, RAIONUL ȘTEFAN VODĂ, ”CONCLUZIILE** privind:

- a) cantitatea și calitatea apei izvoarelor și cișmelelor în scopul alimentării populației cu apă de bună calitate;
- b) tipul și calificativul de utilizare a apei izvoarelor investigate;
- c) poluanții specifici și sursele de poluare a apei izvoarelor;
- d) măsurile de protecție contra poluării apei izvoarelor/cișmelelor;
- e) crearea bazei de date primare privind calitatea apei”, care au fost folosite pentru inițierea unor măsuri care să reducă sau să elimine efectele nedorite (poluarea);
- f) evaluarea obiectivă a tuturor alternativelor și posibilităților optime privind alimentarea cu apă; implicarea factorilor responsabili în procesul de luare a deciziilor privind managementul resurselor de apă potabilă” având un efect social semnificativ.

În corespundere cu cele menționate, ambele părți au ajuns la concluzia, că implementarea privind ”Evaluarea complexă a calității apei izvoarelor și cișmelelor din teritoriul administrativ s. Purcari, r-nul Ștefan Vodă”, (executor: laboratorul „Calitatea Mediului”) a luat sfârșit.



Primar s. Purcari, r-nul Ștefan Vodă



Director Subproiect

dr. Maria Sandu

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnata declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Numele, prenumele

Moșanu Elena

Semnătura



Data

24. 05. 2016

CURRICULUM VITAE

Numele și prenumele: Moșanu Elena

Locul și data nașterii: r-n Florești, s. Cernița, 29.06.1976

Cetățenia: Republicii Moldova

Adresa domiciliului: Chișinău MD-2071, str. Alba Iulia, 97, ap. 25

Adresa serviciului: Chișinău MD-2028, str. Academiei, 1

Telefon: (+373 22) 72 55 42



Studii:

Superioare 1993-1998 Universitatea de Stat din Tiraspol, Facultatea de Biologie și Chimie

Masterat 2007-2008 Universitatea de Stat din Tiraspol, master în chimie

Activitatea profesională:

1997 - 1999 laborant în laboratorul „Chimia ecologică a apei”, Institutul Național de Ecologie al R.Moldova.

199 - 2002 colaborator științific inferior laboratorul „ Chimia ecologică a apei”, Institutul Național de Ecologie al Republicii Moldova.

2005 - 2010 cecetător științific stagiar în laboratorul „Calitatea mediului”, Institutului de Ecologie și Geografie al AȘM.

2010 - 2015 cercetător științific în laboratutul „ Ecosisteme naturale și Antropizate” al Institutului de Ecologie și Geografie al AȘM.

1998 – 2000 asistent universitar, Universitatea de Stat din Tiraspol, Catedra Chimie.

2008 - 2011 lector universitar, Universitatea de Stat din Tiraspol, Catedra Chimie.

Domeniul de interes științific: hidrochimia, chimia ecologică

Participări la proiecte științifice naționale și internaționale:

Proiect SCOPIES „Xenobiotic Input to the Prut River (XENOPUT)” (2009 - 2011).

Proiectul cu cifrul 09.832.08.06A „Rolul afluenților asupra formării calității apelor fluviului Nistru și studiul calității apei izvoarelor/cișmelelor din bazinul Nistrului ca surse de alimentare cu apă și pentru irigare”, conducător dr. V. Gladchi

Subproiectul „Studiul calității apei izvoarelor/cișmelelor din bazinul Nistrului ca surse de alimentare cu apă și pentru irigare”, responsabil dr. M. Sandu. Programul de Stat „Cercetări științifice și de management ale calității apelor”, coordonator acad. Gh. Duca.

Participări la foruri științifice internaționale:

12th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering. RICCE-12. Romania, Bucharest, September, 13 - 15, 2001; A XXIX^a Conferință Națională de Chimie, Călimănești - Căciulata, 04 - 06 octombrie 2006; SIMPOZION INTERNATIONAL „MEDIUL SI INDUSTRIA”, București, 25 - 27 octombrie 2007; Международная научн. - практ. конф. «Ресурсы природных вод Карпатского региона». Проблемы охраны и рационального использования, Львов. 2008; Intern. Scientific Practical Conference „Resources of Natural Waters in Carpathian region: Problems of protection and rational exploitation”. Lviv, 2009;

Lucrări științifice publicate: 55, dintre care:

Articole în reviste recenzate:18; **lucrări fără coautori:** 3;

Materiale ale comunicărilor științifice:14

Brevete: 3;

Teze: 17

Premii, mențiuni, distincții, titluri onorifice etc.

Diplomă de gradul III, pentru rezultate semnificative în cercetarea științifică efectuată pe parcursul anilor 2006 - 2010. Academia de Științe a Moldovei, Ministerul Mediului, Institutul de Ecologie și Geografie. Chișinău 2010.

„Silver Medal”, pentru participarea la expoziția „EuroInvent 2009”, Iași, 9 mai 2009.

Diplomă, Medalia de bronz, Expoziția internațională specializată, INFOINVENT 2009, 24 - 27 noiembrie, Chișinău.

Diplomă de gradul III, pentru performanță academică. Fundația Soros Moldova. Bursă de merit pentru studenții instituțiilor de învățământ superior din Moldova. Mai 1998.

Diplomă de gradul II, pentru performanță academică și activitate extracuriculară. Fundația Soros Moldova. Bursă de merit pentru studenții instituțiilor de învățământ superior din Moldova. Mai 1997.

Diplomă de gradul II, pentru cel mai reușit raport în cadrul conferinței științifice studentești „Estimarea și managementul riscului chimic”. USM, Chișinău, 25 martie 1997.

Diplomă De Mențiune pentru succese remarcabile la Stagiul de Formațiune în domeniul Chimiei, Comisia Națională a Republicii Moldova pentru UNESCO USM, Chișinău, 1997.

Cunoașterea limbilor: română - nativă, rusă - fluent, franceza - bine

Date de contact: Moșanu Elena, cercetător științific,

Laboratorul Ecosisteme Naturale și Antropizate,

Institutul de Ecologie și Geografie al AȘM,

Chișinău MD-2028, str. Academiei 1,

Tel.: (+373 22), e-mail: elena_mosanu@yahoo.com