

**FORMELE DE MIGRARE A CUPRULUI ȘI FIERULUI
ÎN APELE NISTRULUI MEDIEVAL**

**Ruslan BORODAEV, Nelly GOREACEVA*, Viorica GLADCHI, Elena BUNDUCHI,
Gregory C. CUTTER**, Linda CUTTER****

Catedra Chimie Industrială și Ecologică

**Centrul de Cercetări Științifice „Chimie Aplicată și Ecologică”*

***Old Dominion University, USA*

The investigation of the migration form of metals in the water environment presents scientific and applicative interest for the understanding of the factors affecting the concentration of metals, their reactivity, biological availability and toxicity.

The results of the investigations of migration forms of copper and iron in the waters of the Dniester River on a site located between Naslavcea and Dubasari are presented in this paper. It is shown, that metals are transported through the river basically in suspended form which makes from the total amount in average 65.5 - 86.3% for copper and 74.1 – 99.8% for iron.

Interesul cercetătorilor față de formele de migrare a cuprului și fierului este determinat de natura dualistă a toxicității lor, care se manifestă atât prin insuficiența formelor biologice accesibile ale acestor metale, cât și prin excesul lor. Un rol determinant revine acestor metale și în activarea proceselor chimice și fotochimice de transformare a substanțelor în bazinele acvatice, care asigură desfășurarea proceselor de autoepurare a apelor naturale [1-3].

Formele de migrare a metalelor se devizează în: solubile, coloidale și suspendate. Formele solubile se caracterizează prin masa moleculară de până la 300 mii u.a.m. și dimensiuni de ordinul 0,005-0,015 μm . Masa moleculară a particulelor coloidale depășește valorile de 200-300 mii u.a.m., iar dimensiunile particulelor constituie de la 0,005-0,015 μm până la 0,3-0,5 μm . Particulele cu dimensiunile mai mari de 0,3-0,5 μm formează grupul formelor suspendate ale metalelor [4].

Conținutul total al cuprului și fierului, precum și distribuția lor pe diferite forme de migrare au fost determinate în perioada anului 2006, în apele Nistrului, pe sectorul cuprins între partea de jos a rezervorului barajului de la Novodnistrovsc și barajul Dubăsari, în șase puncte de prelevare: Naslavcea, Mereșeuca, Cosăuți, Boșernița, în amonte și în aval de barajul Dubăsari. Probele au fost prelevate din orizontul de suprafață al apei.

Pentru identificarea formelor coloidal-solubile ale metalelor, probele de apă au fost filtrate prin filtru cu dimensiunile porilor de 0,45 μm , iar pentru determinarea formelor solubile au fost utilizate filtre cu dimensiunile porilor de 0,2 μm . Conținutul formelor suspendate ale metalelor se determinau după solubilizarea filtrelor în amestec de acizi minerali tari. Concentrația cuprului și fierului în suspensii, sub forme coloidale și solubile, a fost determinată folosind spectrofotometria atomică de absorbție cu spectrofotometrul IL-551. În cazurile când concentrația metalelor în probe era sub limita de detecție, ele se supuneau concentrării prin înghețare la o instalație specială.

În baza rezultatelor măsurărilor a fost calculat conținutul în g/l și în % al formelor suspendate (FSusp., dimensiunile particulelor > 0,45 μm), coloidal-solubile (FCS, dimensiunile particulelor < 0,45 μm), fracțiunea coloidală (FC, 0,45 μm >, dimensiunile particulelor \geq 0,2 μm) și forma solvită (FSol., dimensiunile particulelor < 0,2 μm). Conținutul total al metalelor se determina ca suma tuturor formelor și constituia 100%.

Rezultate și discuții

Măsurările au demonstrat că formele de migrare a cuprului și fierului în spațiu și timp au anumite particularități.

În medie pe an, cel mai înalt conținut total și sub forme de particule suspendate pentru cupru au fost înregistrate în apele din punctul Naslavcea, care se alimentează pe contul apelor ce vin din rezervorul barajului Dnistrovsc. Acest conținut se diminuează pe cursul râului, crescând apoi în apele râului din amonte și aval de barajul Dubăsari (Tab.1). Ponderea cea mai mare în conținutul total al cuprului, pentru aproape anul întreg, revine formelor suspendate.

Dinamica sezonieră se manifesta prin variația raportului dintre diferite forme.

Pentru primăvară, este caracteristic un conținut minim sau chiar lipsa absolută a formelor suspendate. Primăvara devreme, după dezghețarea râului, la temperatura apei de 5-8°C, în compoziția suspensiilor metalul a fost identificat numai în două puncte de prelevare – Naslavcea și Cosăuți, în cantități, respectiv, de 42,9 și 25% din conținutul total al cuprului. Pe porțiunea unde cursul râului este supus reglării, rezervorul Dubăsari, formele suspendate ale cuprului lipseau și se identificau numai formele solubile.

Tabelul 1

**Formele de migrare a cuprului în apele Nistrului pentru perioada anului 2006
(mai sus de linia de fracție – valoarea medie, mai jos de linia de fracție – domeniul de variație în timp)**

Locul de prelevare	Conținutul total al metalului, mg/l	Formele de migrare			
		FS, mg/l	FS, % din conținutul total al metalului	FCS, mg/l	FCS, % din conținutul total al metalului
Naslavcea	<u>0,0872</u> 0,0308-0,144	<u>0,0735</u> 0,03-0,104	<u>84,3</u> 42,3-99,0	<u>0,0137</u> 0,00079-0,04	<u>15,7</u> 1,0-57,1
Mereșeuca	<u>0,051</u> 0,00059-0,136	<u>0,0392</u> 0,0-0,096	<u>76,9</u> 0,0-98,1	<u>0,0118</u> 0,00059-0,04	<u>23,1</u> 1,9-100
Cosăuți	<u>0,0508</u> 0,031-0,08	<u>0,0332</u> 0,053-0,03	<u>65,5</u> 25,0-96,8	<u>0,0175</u> 0,00096-0,06	<u>34,5</u> 3,1-75,0
Boșernița	<u>0,0342</u> 0,0108-0,0806	<u>0,027</u> 0,0-0,071	<u>86,3</u> 0,0-92,2	<u>0,0043</u> 0,00084-0,011	<u>13,7</u> 7,8-100
Dubăsări, amonte	<u>0,0432</u> 0,0111-0,0867	<u>0,0378</u> 0,0-0,081	<u>69,7</u> 0,0-95,2	<u>0,0054</u> 0,00108-0,012	<u>6,1</u> 4,8-100
Dubăsări, aval	<u>0,0369</u> 0,013-0,095	<u>0,0302</u> 0,0-0,09	<u>82,0</u> 0,0-95,0	<u>0,0066</u> 0,00106-0,013	<u>18,0</u> 5,0-100

Primăvara devreme, concentrațiile formelor coloidal-solubile ale cuprului erau mai înalte pentru cursul râului – 0,04-0,06 mg/l, și se micșorau în rezervorul Dubăsari până la 0,011-0,013 mg/l, ceea ce constituia 57,1-100% și 100% din conținutul total al metalului în apă. În perioada de primăvară, pe porțiunea Naslavcea-Cosăuți conținutul cuprului sub forme solubile (FS) și în fracțiunea coloidală (FC) constituia 12,85-17,5% și, respectiv, 44,29-85%, în rezervorul Dubăsari – 100% și, respectiv, 0% (Tab.3).

În perioada de vară circa 87-99% din conținutul total al cuprului se afla în formă suspendată.

Conținutul total al fierului pe sectorul monitorizat varia atât pentru punctele de prelevare aparte, cât și pe perioada întregului an, într-un domeniu foarte larg; pentru perioada analizată acest domeniu era cuprins în medie de la 0,342 până la 3,601 mg/l, cele mai mari variații fiind observate pentru Cosăuți și Boșernița – 1,743 și 3,601 mg/l, respectiv (Tab.2). Partea cea mai mare din cantitatea de metal era dusă de către apele râului sub forme de particule suspendate, constituind în medie pe an 73,8-99,8% de la cantitatea totală. În perioada de primăvară, particularitățile migrării fierului se manifestau prin prezența tuturor formelor.

Primăvara devreme (28.03.2006), în perioada topirii stratului de gheață de la suprafață, s-a înregistrat schimbarea raportului dintre formele de migrare a fierului. În punctele Naslavcea, Cosăuți și Boșernița, practic toată cantitatea de fier se găsea în formă suspendată, 99,0-99,9% din conținutul total al metalului. Pentru aceeași perioadă, formele suspendate ale fierului nu sunt înregistrate în punctul Mereșeuca și în Dubăsari, amonte și aval. La Naslavcea, la începutul primăverii, fierul era prezent atât sub forme suspendate, cât și în stare solvită, în concentrații de 0,001 mg/l. Mai jos de acest punct s-au depistat formele solubile și coloidale, în cantități de 0,02-16,67% și 0,13-90,91%, respectiv, din conținutul lui total (Tab.3).

La sfârșitul primăverii fierul în fracțiunea coloidală lipsea în apele Nistrului, dar, totodată, se identificau formele solubile și suspendate, în cantități de 99,6-99,9% și 0,1-0,4%, respectiv, din conținutul lui total. Excepție prezenta punctul mai jos de barajul Dubăsari, unde cantitatea forme coloidale constituia 0,13% din conținutul total al fierului, sau 0,001 mg/l.

Tabelul 2

Formele de migrare a fierului în apele Nistrului pentru perioada anului 2006
(mai sus de linia de fracție – valoarea medie, mai jos de linia de fracție – domeniul de variație în timp)

Locul de prelevare	Conținutul total al metalului, mg/l	Formele de migrare			
		FS, mg/l	FS, % din conținutul total al metalului	FSC, mg/l	FSC, % din conținutul total al metalului
Naslavcea	0,6584 0,6005-0,801	0,6555 0,59-0,80	99,5 98,5-99,9	0,0029 0,00052-0,00896	0,5 0,1-1,5
Mereșeuca	0,3423 0,011-0,882	0,338 0,0-0,881	73,8 0,0-99,9	0,0043 0,00056-0,011	26,2 0,1-100
Cosăuți	1,7429 0,746-3,122	1,4238 0,63-3,09	99,2 98,9-99,9	0,0108 0,00317-0,032	0,6 0,1-1,1
Boșernița	3,601 1,0293-7,812	3,5933 1,02-7,8	99,8 99,1-99,96	0,0074 0,00071-0,012	0,4 0,04-0,9
Dubăsări, amonte	0,7768 0,012-1,8225	0,7715 0,0-1,82	74,7 0,0-99,9	0,0053 0,001-0,012	0,25,3 0,1-100
Dubăsări, aval	0,9863 0,012-2,7324	0,98 0,0-2,73	74,1 0,0-99,9	0,0063 0,00236-0,012	25,6 0,1-100

Tabelul 3

Raportul dintre formele coloidale și solubile ale cuprului și fierului în apele Nistrului, inclusiv formele suspendate (30.05.2006)

Locul de prelevare	Cupru				Fier			
	FS		FC		FS		FC	
	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
	28.03.2006							
Naslavcea	0,009	12,85	0,031	44,29	0,001	0,12	0,000	0,00
Mereșeuca	0,006	15,00	0,034	85,00	0,001	9,09	0,010	90,91
Cosăuți	0,014	17,50	0,046	57,50	0,002	0,06	0,030	0,96
Boșernița	0,011	100,00	0,000	0,00	0,002	0,02	0,010	0,13
Dubăsări, amonte	0,012	100,00	0,000	0,00	0,002	16,67	0,010	83,33
Dubăsări, aval	0,013	100,00	0,000	0,00	0,002	16,67	0,010	83,33
	30.05.2006							
Naslavcea	0,004	3,67	0,001	0,92	0,001	0,16	0,000	0,00
Mereșeuca	0,002	2,04	0,00	0,00	0,001	0,11	0,00	0,00
Cosăuți	0,001	3,13	0,001	3,12	0,001	0,13	0,000	0,00
Dubăsări, amonte*	0,003	4,76	0,000	0,00	0,001	0,19	0,000	00,00
Dubăsări, aval**	0,005	5,26	0,000	0,00	0,002	0,26	0,001	0,13

Dubăsări* – mai sus de barajul Hidrocentralei de la Dubăsări

Dubăsări** – mai jos de barajul Hidrocentralei de la Dubăsări

Astfel, atât fierul, cât și cuprul sunt transportate de apele Nistrului în special sub formă suspendată. Primăvara devreme, în timpul dezghețării râului, în afară de formele suspendate, în cantități mai mici se identifică și prezența formelor solubile și coloidale. O dată cu încălzirea apei, spre sfârșitul perioadei de primăvară, în afară de formele suspendate ale fierului se identificau în cantități mici și formele solubile. În perioada de vară, unica formă de migrare a fierului era cea sub formă de suspensii.

Referințe:

1. Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И., Батыр Д.Г. Особенности экохимических процессов в сточных водах // Известия АН ССР Молдова. Серия «Биологические и химические науки. - 1990. - № 6. - С.53-60
2. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. - Москва: Высшая школа, 1994. - 400 с.
3. Бородаев Р. Редокс условия нижнего Днестра и состояние растворенных форм железа и меди // Analele Științifice ale USM. Seria „Științe chimico-biologice”. - Chișinău, CE USM, 2002, p.401-407.
4. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Ленинград: Гидрометеоздат, 1986. - 270 с.

Notă: Cercetările au fost efectuate în baza Proiectului instituțional 06.411.40A și a Proiectului MOG-1-3055-CS-03 din cadrul Programului BGP-III, finanțat de către Fondul CRDF (SUA) și Asociația MRDA.

Prezentat la 14.02.2007