

ANALIZA DINAMICII MULTIANUALE A COMPOZIȚIEI IONICE A APELOR FLUVIULUI NISTRU

*Nelli GOREACEVA, Viorica GLADCHI, Elena BUNDUCHI,
Olga ȘURÎGHINA, Lidia ROMANCIUC*

Centrul Științific „Chimie Aplicată și Ecologică”

The present article contains the analysis of the long-term and annual variability of the water content of the Moldovan Middle region of Dniester, performed on the results of annual hydro chemical surveys of 2003-2010.

Compoziția chimică de bază a apelor fluviului Nistru se formează pe teritoriul Ucrainei sub influența a mai multor factori de origine naturală și antropogenă. Impactul antropogen se manifestă prin reglarea fluxului de apă a fluviului, condiționat de regimul de exploatare a bazinelor de acumulare a nodului hidrotehnic Dnestrovsc (Dnestrovsc și tampon), construite succesiv sub formă de cascade, precum și de lucrările de construcție a unei noi SHEA în imediata apropiere de hotarele Republicii Moldova, lucrări efectuate de către partea ucraineană. Lângă satul Naslavcea este amplasat primul punct de captare a apelor nistrene la trecerea lor pe teritoriul Republicii Moldova.

Investigațiile au fost realizate pe porțiunea moldovenească a Nistrului de Mijloc. Primul punct de prelevare a probelor a fost selectat lângă s. Naslavcea, la 200 m mai jos de barajul de acumulare a nodului hidrotehnic Dnestrovsc. Lungimea totală a sectorului studiat, de la s. Naslavcea până la or. Dubăsari, a constituit 310 km. Mai jos de s. Naslavcea măsurări permanente au fost efectuate în punctele de captare: s. Mereșeuca, s. Cosăuți, s. Boșernița, amonte de barajul de la Dubăsari și 200 m mai jos de baraj [1]. Frecvența de prelevare a probelor a fost de 4-8 probe pe an. Lucrările au fost efectuate cu echipament special (hidrochimic). Probele au fost prelevate de la orizontul de la suprafață (0,5 m) și la distanța de 10-15 m de la linia malului, fiind păstrate în damigene de polietilenă. Concentrația ionilor generatori de săruri, duritatea totală, mineralizarea, pH-ul au fost determinate prin metode hidrochimice tradiționale [2,3]. Pentru analiza statistică a datelor obținute pe durata cercetărilor, numărul total de date pentru fiecare indice hidrochimic a constituit 27-30 (n=27-30). Pe durata investigațiilor a fost stabilit că fluxul de apă, care venea din bazinul tampon, se caracteriza prin compoziție ionică instabilă, care se modifica pe durata fiecărui an aparte atât în raport cu anionii și cationii, cât și după cationul dominant. Indicele hidrochimic (după Alekin) al apelor pe ani aparte a fost: în a. 2003 – C_{II}^{Ca} , $C_{II-III}^{Ca,Na}$, $C_{II}^{Na,Ca}$; în a. 2005 – C_{II-III}^{Ca} ; în a. 2006 – C_{II}^{Ca} , SC_{III}^{Ca} , C_{III}^{Mg} , C_{III}^{Ca} ; în a. 2007 – C_{II}^{Ca} , SC_{III}^{Mg} , CS_{III}^{Ca} ; în a.2008 – C_{II}^{Ca} , C_{III}^{Mg} , SC_{III}^{Ca} , S_{II}^{Na} ; în a. 2009 – $CS_{III}^{Ca,Na}$, C_{II}^{Ca} ; în a.2010 – C_{III}^{Ca} . A fost atestată o variație mare a valorilor concentrației ionilor principali generatori de săruri: Ca^{2+} – de la 6 până la 34%-echiv; Mg^{2+} – în diapazonul 5-41%-echiv; HCO_3^- – 16-30%-echiv; SO_4^{2-} – 10-26%-echiv; Cl^- – de la 5 până la 18%-echiv.

În perioada anilor 2003-2010 valoarea medie a mineralizării apelor nistrene în p.c. Naslavcea a fost egală cu $370 \pm 16,7$ mg/dm³, cu limitele de variație 257-578 mg/dm³. Variația a fost considerabilă, constituind mai mult de 25% (Tab.1). Însă, cea mai mare variație a fost identificată pentru ionii metalelor alcaline ($Na^+ + K^+$), sulfați și cloruri. Coeficienții de variație erau egali cu 104, 38 și 46%, respectiv.

Duritatea totală a apelor a fost de la 2,9 până la 5,1 mmol-echiv/dm³, înregistrând o valoare medie egală cu $4,2 \pm 0,1$. Indicele de hidrogen (pH) a variat într-un domeniu îngust de valori: de la 7,1 până la 8,5, cu o medie de 7,8.

În masele de apă care ajungeau în p.c Naslavcea din bazinul de acumulare tampon valoarea indicelui duritatea (D_{tot}) preleva asupra alcalinității (Alk). În medie, raportul D_{tot}/Alk (în mg-echiv/dm³) a fost egal cu 1,94. În compoziția durității totale dominau ionii de calciu – $Ca^{2+}/D_{tot} = 0,7$; raportul HCO_3^-/SO_4^{2-} a constituit în medie 1,36. Însă, în septembrie 2007 și în lunile septembrie-decembrie 2008 au fost atestate situații cu perturbarea echilibrului dintre ionii carbonat și sulfat. Odată cu mărirea conținutului de sulfați se creau premise pentru acidifierea apelor.

Analiza regresivă a datelor a permis stabilirea dependenței de corelare dintre concentrația anionilor HCO_3^- , SO_4^{2-} și a cationilor $Na^+ + K^+$ funcție de valoarea mineralizării (Fig.1,2). Nu a fost stabilită nici o dependență dintre mineralizare și concentrația ionilor Cl^- , mineralizare și duritatea totală.

Dinamica după ani a parametrilor ce caracterizează compoziția chimică a apelor nistrene în p.c. Naslavcea demonstrează variabilitatea lor în aspect multianual. Tendințele valorilor medii ale parametrilor este succederea creșterii cu descreșterea (Tab.2).

Analiza regresivă a permis a stabili că curba polinomială descrie exact mediile pe ani ale valorilor mineralizării și ale concentrației ionilor HCO_3^- , Cl^- și SO_4^{2-} în punctul de captare inițial al r. Nistru pe teritoriul Moldovei. Abaterea medie pătratică este egală cu 0,992-0,910 (Fig.3).

Sinteza valorilor indicilor hidrochimici obținuți în anii 2003-2010 demonstrează că principalul factor care influențează valorile mineralizării, compoziției ionice, durtății și ale pH-ului apelor nistrene mai jos de bazinul tampon este fluxul de apă care vine din bazinul de acumulare Dnestrovsc și trece prin bazinul tampon.

Tabelul 1

Valorile medii multianuale și limitele de variație ale compoziției chimice a apelor nistrene în anii 2003-2010

Parametrul	Medie min-max	Deviația standard	Coef. var., %	Medie min-max	Deviația standard	Coef. var., %	Medie min-max	Deviația standard	Coef. var., %
	NASLAVCEA			MEREȘUCA			COSĂUȚI		
T, °C	<u>12.44±0.9</u> 1,6-21,1	5.44	44	<u>13.86±1.26</u> 3,2-21,2	5.5	40	<u>11.97±1.25</u> 2,0-22,8	6,2	52
pH	<u>7.8±0.05</u> 7,1-8,5	0.3	4	<u>8.0±0.07</u> 7,1-8,56	0.33	4	<u>8.15±0.06</u> 7,0-8,6	0,33	4
D _{tot} , mmol-ecv/dm ³	<u>4.2±0.1</u> 2,9-5,2	0.57	14	<u>3.98±0.11</u> 2,9-5,0	0.5	12	<u>4.1±0.11</u> 3,1-5,1	0,54	13
Ca ²⁺ , mg/dm ³	<u>55.2±3.27</u> 10-86	15.5	28	<u>52.79±2.87</u> 31,8-84	12.8	24	<u>48.2±0.78</u> 10-84	19,5	40
Mg ²⁺ , mg/dm ³	<u>16.6±1.58</u> 6,1-42,6	8.7	52	<u>16.29±1.68</u> 6,1-32,8	7.51	46	<u>21.16±2.19</u> 8,5-43,8	11,0	52
Na ⁺ , mg/dm ³	<u>27.5±5.27</u> 0,5-85	28.8	104	<u>20.2±4.97</u> 1,25-78,8	22.2	110	<u>21.5±4.95</u> 1,0-82,5	24,8	115
HCO ₃ ⁻ , mg/dm ³	<u>145.3±6.57</u> 85,4-207	35.9	25	<u>133.3±6.32</u> 94,6-201,3	28.3	21	<u>144.2±7.1</u> 103,7-219,6	35,3	24
SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	<u>83.4±5.75</u> 45-175	31.5	38	<u>81.34±7.36</u> 48-168	32.9	40	<u>81.2±7.8</u> 38,4-182,4	38,9	48
Cl, mg/dm ³	<u>41±3.43</u> 45-175	18.8	46	<u>31.05±1.08</u> 21,6-40,8	4.85	15	<u>33.2±1.25</u> 21,6-49,9	6,3	19
Mineraliz., mg/dm ³	<u>389±16.8</u> 257-578	92	25	<u>361±15.7</u> 256-483	70.2	21	<u>371,2±18.4</u> 247-609	92,2	26
	BOȘERNIȚA			DUBASĂRI I			DUBASĂRI II		
T, °C	<u>14.7±3.2</u> 0,4-26	7,92	53	<u>14.7±1.47</u> 1,5-25,4	7,36	50	<u>16±1.28</u> 5-24,5	6	38
pH	<u>8.2±1.79</u> 7,3-8,8	0,37	4	<u>8.2±0.07</u> 7,4-9,0	0,34	4	<u>8.14±0.07</u> 7,6-9,1	0,33	4
D _{tot} , mmol-ecv/dm ³	<u>4.1±0.9</u> 3,4-5,15	0,5	12	<u>4.0±0.1</u> 3,2-5,1	0,48	12	<u>4.0±0.1</u> 3,2-5,1	0,46	11
Ca ²⁺ , mg/dm ³	<u>48.2±10.5</u> 6-78	19	39	<u>47.4±3.59</u> 7-78	18	38	<u>44.9±4.45</u> 6-78	20,9	46
Mg ²⁺ , mg/dm ³	<u>20.7±4.52</u> 10,3-45	11,3	54	<u>19.8±1.96</u> 9,7-44,4	9,82	50	<u>22.3±2.34</u> 9,7-45	11	49
Na ⁺ , mg/dm ³	<u>16.98±3.7</u> 0,25-75	19,1	112	<u>17±4.05</u> 1,2-80	20,3	119	<u>16.2±3.8</u> 1,2-62,7	17,8	110
HCO ₃ ⁻ , mg/dm ³	<u>145±31.65</u> 91,5-219,6	37,4	26	<u>139.1±6.5</u> 97,6-213,5	32,6	23	<u>137.4±6.33</u> 103,7-198,2	29,7	22
SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	<u>68.9±15.0</u> 43,2-182,4	31	45	<u>71.3±7.29</u> 33,6-180	36,4	51	<u>75±7.06</u> 38,4-163,2	33,1	44
Cl, mg/dm ³	<u>34.9±7.62</u> 22-56,7	9	26	<u>32.28±1.02</u> 20,6-44,3	5,12	16	<u>32.1±1.14</u> 21,6-42,6	5,36	16
Mineraliz. mg/dm ³	<u>363,6±73</u> 247,5-541	28,4	25	<u>347,3±17.6</u> 234,6-602	88,3	27	<u>346±17.9</u> 244,9-550,6	25	25

Sub aspect chimic, apele nistrene de la Naslavcea până la Dubăsari au practic aceeași compoziție chimică ca și fluxul de apă format mai sus de bazinul tampon al nodului hidrotehnic Dnestrovsc.

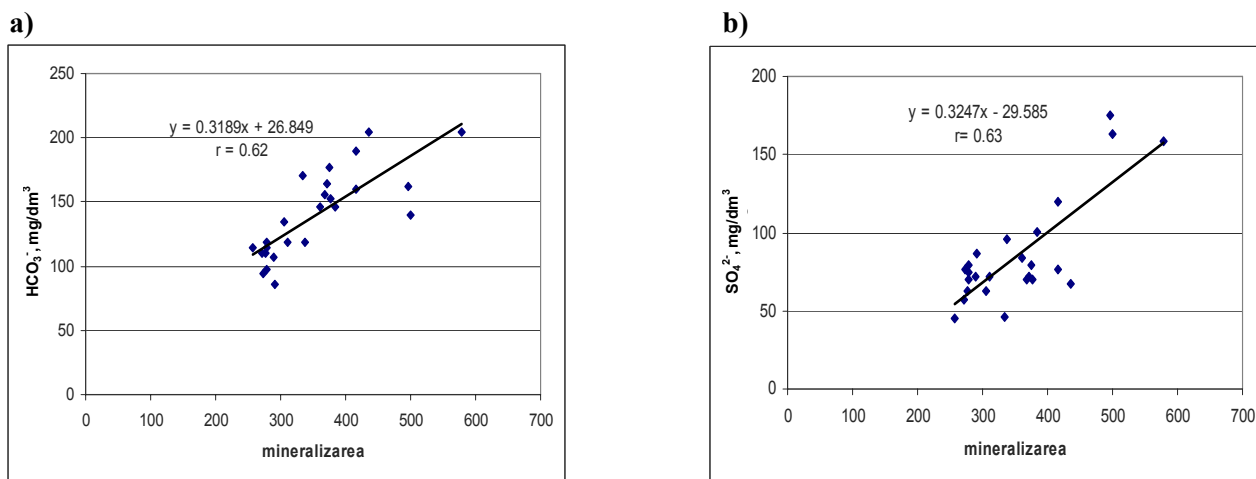


Fig.1. Dependența concentrației anionilor HCO_3^- (a) și SO_4^{2-} (b) de mineralizarea apelor în p.c. Naslavcea.

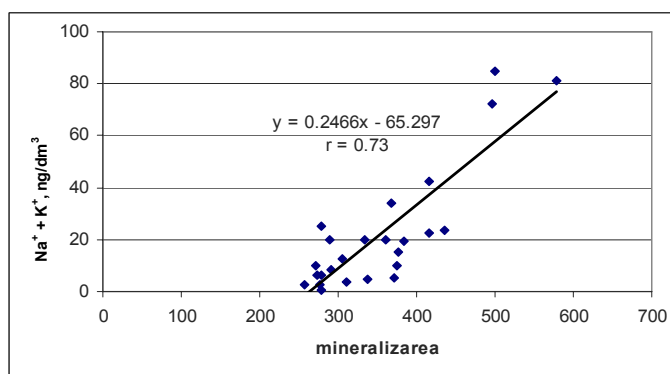


Fig.2. Dependența conținutului ionilor metalelor alcaline (Na + K) de mineralizarea apelor în p.c. Naslavcea.

Tabelul 2

Dinamica valorilor anuale ale parametrilor principali ai apelor nistrene în p.c. Naslavcea

Anul	pH	Duritatea, mmol-ecv/dm ³	Ca ²⁺ , mg/dm ³	Mg ²⁺ , mg/dm ³	Na ⁺ +K ⁺ , mg/dm ³	HCO ₃ ⁻ , mg/dm ³	SO ₄ ²⁻ , mg/dm ³	Cl ⁻ , mg/dm ³	Mineraliz., mg/dm ³
2003	7,80	4,30	62,0	14,8	68,1	187,4	73,5	84,4	490,2
2005	7,70	3,82	58,0	11,2	16,8	146,0	57,6	31,5	321,1
2006	7,94	4,10	47,6	20,8	6,5	117,0	68,9	35,1	295,9
2007	7,60	4,36	61,5	15,7	10,2	123,5	83,2	36,2	330,3
2008	7,97	4,00	42,4	19,7	34,8	137,0	108,3	30,4	372,6
2009	8,14	4,55	70,0	12,7	46,2	188,1	98,4	44,9	460,3
2010	8,06	4,85	62,0	21,3	10,0	176,9	79,2	24,8	374,2

Compoziția se caracterizează prin similitudinea și instabilitatea macrocompoziției chimice, raportului dintre anioni și cationi, după ionul dominant și indicele hidrochimic.

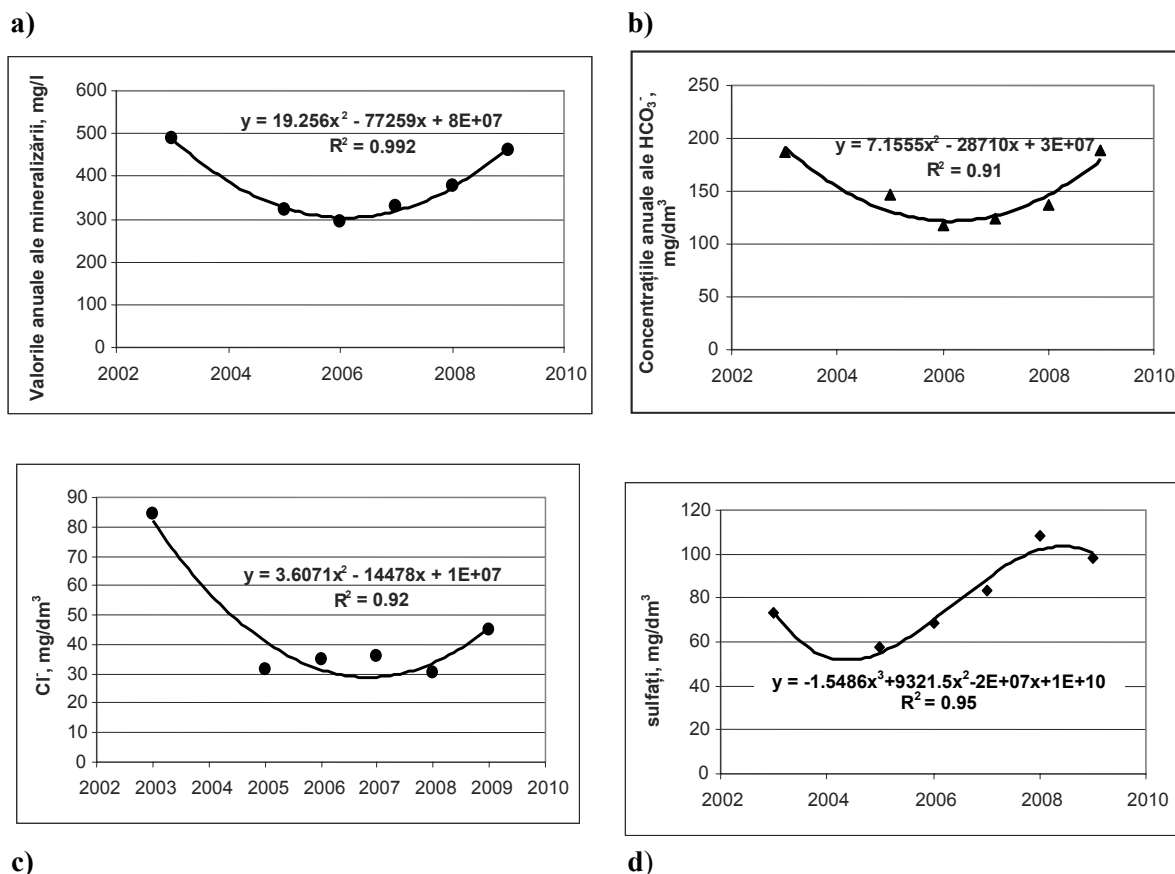


Fig.3. Linia de tendință a mineralizării apelor după ani (a) în p.c. Naslavcea, a concentrației ionilor HCO_3^- (b), a concentrației ionilor Cl^- (c) și a concentrației ionilor SO_4^{2-} (d).

În baza prelucrării statistice și analizei regresive a bazei de date hidrochimice din perioada anilor 2003-2010 a fost stabilită dinamica compoziției apelor Nistrului de Mijloc în aspect multianual, pe ani aparte și funcție de anotimpul anului. Au fost determinate limitele de variație a mineralizării, concentrației ionilor, durtății totale, pH-ului și a temperaturii apei și identificate tendințele de variație a parametrilor în timp și în spațiu.

În perioada anilor 2003-2010 temperatura medie pe ani a apei fluviului din albia lui naturală a constituit: p.c. Naslavcea – 12,4°C; p.c. Mereșeuca – 13,8°C; p.c. Cosăuți – 12°C, variind în punctul de captare inițial în limitele 0,6-21,1°C, în aval de acest punct – de la 2,0 până la 22,8°C. Coeficientul de variație a parametrului a constituit 40-52%. În bazinul de acumulare Dubăsari temperatura medie pe perioada anilor 2003-2010 a avut valori cuprinse în domeniul 14,7-16°C cu variația de la 0,4 până la 26°C (Tab.1).

Indicele de hidrogen al apelor nistrene din albia naturală a râului a variat de la 7,0 până la 8,6, iar pe porțiunea reglată a fluviului – de la 7,3 până la 9,1. Valorile pH-ului au fost practic constante atât sub aspect temporal, cât și pe lungimea fluviului, a cărui variație pentru toate punctele de captare a fost constant egală cu 4%.

În Naslavcea valorile pH-ului întotdeauna au fost mai mici decât în punctele de captare amplasate mai jos de acest punct. O creștere nesemnificativă a pH-ului a fost atestată în aval de SHE de la Dubăsari.

Valorile medii multianuale ale durtății apei fl. Nistru au constituit 4,2-4,0 mmol-equiv/dm³. De la Naslavcea spre Dubăsari valoarea durtății se micșorează nesemnificativ. Variația indicelui pentru fiecare punct de captare în parte este în limitele de 11-14%.

Pe porțiunea moldovenească a Nistrului de Mijloc mineralizarea apelor a fost cuprinsă în limitele de valori 234-609 mg/dm³. Valorile medii în perioada măsurărilor se micșorau în direcția spre Dubăsari, de la 389 până la 346 mg/dm³ (Tab.1). Pe direcția de la Naslavcea spre Dubăsari se micșorează în medie concentrațiile echivalente relative ale ionilor Ca^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Cl^- , dar se mărește conținutul ionilor de Mg^{2+} .

Tendențele de variație ale valorilor medii ale mineralizării și a concentrațiilor ionilor Ca^{2+} , Mg^{2+} și $Na^+ + K^+$, sunt descrise de o ecuație liniară, iar cea a ionilor Cl^- – printr-o ecuație polinomială (Fig.4 a-d).

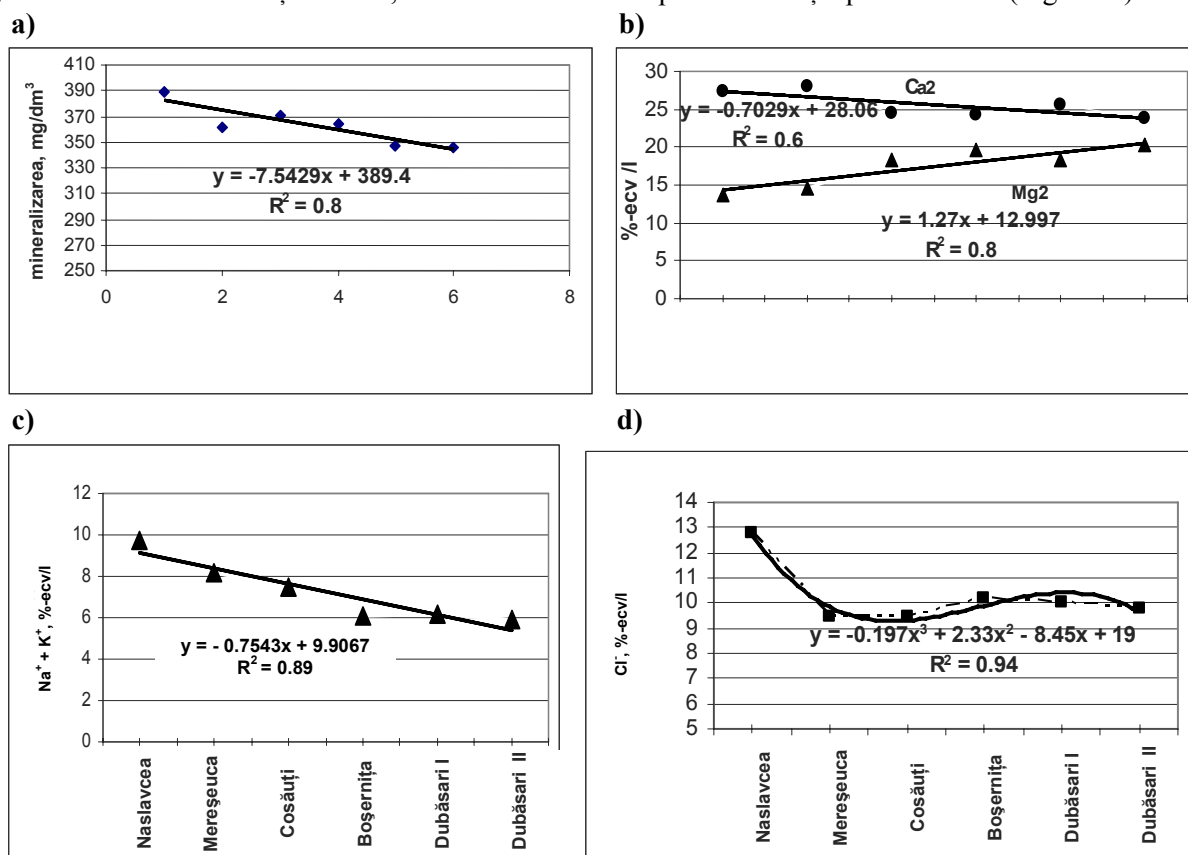


Fig.4. Tendențele de variație a mediilor multianuale ale valorilor mineralizării (a); ionilor: Ca^{2+} , Mg^{2+} (b); $Na^+ + K^+$ (c); Cl^- (d) în apele nistrene pe segmentul Naslavcea – Dubăsari.

Deci, din analiza rezultatelor privind variația mineralizării apelor nistrene după ani putem evidenția următoarele particularități: 1) anul 2006 s-a caracterizat prin cele mai mici valori ale mineralizării pe tot segmentul Nistrului medial de pe teritoriul moldovenesc; 2) în anii 2003 și 2009 la Naslavcea au fost înregistrate cele mai mari concentrații ale ionilor generatori de săruri (Tab.3); 3) pentru toate punctele de captare tendința este descrisă de ecuația polinomială de gradul III. Valorile veridicității de aproximare egale cu (0,92-0,99), aproape de unu, indică la o concordanță dintre curbe și datele monitorizării (Fig. 5-6).

Tabelul 3

Valorile medii ale mineralizării apelor nistrene după ani, mg/dm^3

Locul	2003	2005	2006	2007	2008	2009
Naslavcea	490,2	321,4	295,6	330,3	376,8	460,5
Mereșeuca	469,0	335,8	287,7	312,6	385,4	
Cosoutț	484,8	337,0	287,6	306,0	390,9	460,4
Boșernița	484,8	347,5	280,6	307,9	331,6	422,8
Dubăsari, deasupra barajului	449,6	325,8	273,9	314,3	317,2	450,7
Dubăsari, aval barajului	445,0	313,4	280,0	319,0	315,4	450,7

În aspect multianual, tendința de variație a mineralizării apelor pentru porțiunea nereglată (Naslavcea–Cosăuți) și pentru cea reglată (bazinul de acumulare Dubăsari) a Nistrului medial este asemănătoare și se caracterizează prin linii polinomiale cu valori înalte ale abaterii standard (Fig.5-6).

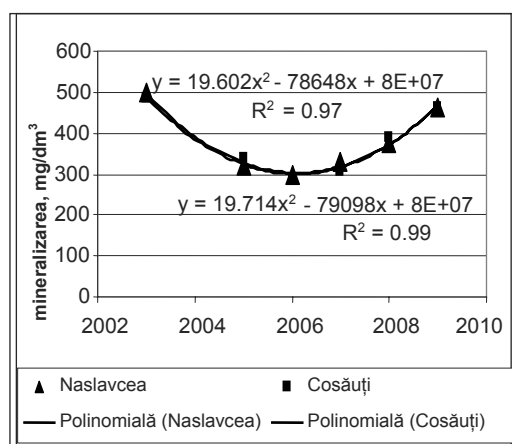


Fig.5. Linia trend a dinamicii mineralizării apelor în albia Nistrului medial, perioada anilor 2003-2010.

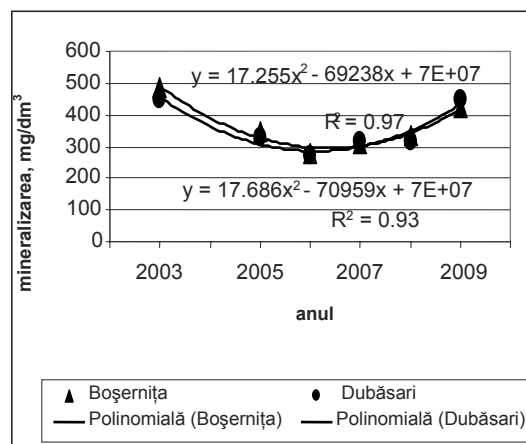


Fig.6. Linia trend a dinamicii mineralizării apelor în bazinul de acumulare, perioada anilor 2003-2010

Astfel, dinamica valorilor anuale ale mineralizării apelor nistrene pe tot segmentul Nistrului de Mijloc în aval de p.c. Naslavcea reproduce dinamica atestată în primul punct de captare de pe teritoriul Moldovei.

Concluzii

1. Componenta chimică și calitatea apelor Nistrului de Mijloc în limitele Republicii Moldova este influențată de fluxul de ape care vine de la nodul hidrotehnic Dnestrovsc și este deversat la Naslavcea prin intermediul bazinului de acumulare tampon.

2. Apele nistrene care ajung la Naslavcea se caracterizează prin componență ionică și prin raport instabil al cationilor și anionilor, ceea ce influențează decisiv valorile mineralizării, compoziției ionice, durtății și ale indicelui hidrochimic al apelor pe lungimea râului.

3. Valorile medii ale mineralizării în punctul de captare Naslavcea au constituit $389 \pm 16,8$ mg/dm³, cu domeniul de variație 257-578 mg/dm³ și coeficientul de variație 25%. Au fost stabilite dependențe liniare dintre valorile mineralizării și conținutul ionilor: hidrogenocarbonat, sulfat și cei ai metalelor alcaline.

4. Apele deversate din bazinul tampon de la Naslavcea exercită o influență determinantă asupra valorilor mineralizării, durtății, compoziției ionice și asupra indicelui hidrochimic pe cursul de mai jos al râului.

5. Particularitățile privind formarea compoziției chimice a apelor Nistrului de Mijloc în limitele Moldovei se manifestă prin descreștere moderată și continuă a valorii medii multianuale a mineralizării – de la $389 \pm 16,8$ până la $347,3 \pm 17,6$ mg/dm³ pe cursul râului de la Naslavcea până la barajul SHEA Dubăsari. Tendința de variație a valorilor medii multianuale a mineralizării apelor de la Naslavcea până la Dubăsari este descrisă de o ecuație de tip liniară.

Valorile medii ale mineralizării se caracterizează prin diminuarea cantităților de ioni principali, cu excepția celor de magneziu, a căror concentrație a crescut în medie de la $16,6 \pm 1,58$ până la $22,3 \pm 2,34$ mg/dm³.

6. Dinamica multianuală a parametrilor compoziției apelor r. Nistru în p.c. Naslavcea reflectă o instabilitate a lor în timp. Valorile medii anuale ale mineralizării, concentrației ionilor principali, durtății și ale pH-ului pe durata investigațiilor creșteau și se micșorau succesiv. Tendințele dintre ani sunt descrise de linii polinomiale. Dinamica valorilor anuale ale mineralizării apelor nistrene pe întreg segmentul Nistrului de Mijloc în aval de p.c. Naslavcea repetă dinamica punctului de captare inițial.

7. Dinamica multianuală și pe ani aparte este determinată în special de factori transfrontalieri – particularitățile regimului de exploatare a nodului hidrotehnic Dnestrovsc și ale lucrărilor efectuate la construcția SHEA în bazinul tampon.

Referințe:

1. Goreaceva N., Gladchi V., Bunduchi E., Borodaev R., Mardari I. Ионный состав и жесткость вод среднего Днестра // Studia Universitatis. Revistă științifică. Seria „Biologie, Chimie, Fizică”. - Chișinău: CEP USM, 2007, nr.1, p.233-239.
2. Руководство по химическому анализу вод суши. - Ленинград: Гидрометеиздат, 1977.
3. Advanced Water Quality Laboratory Procedures Manual // Hach Company, USA, Rev.1, 1997.

Notă: Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului instituțional 11.817.08.46A finanțat de către CSȘDT al AȘM.

Prezentat la 30.03.2011