CHIMISMUL APELOR MUREȘULUI LA BRĂNIȘCA

VALER TRUFAȘ
CONSTANȚA TRUFAȘ

Stația hidrometrică Brănișca este singura secțiune pe rîul Mureș, în cuprinsul județului Hunedoara, pentru care, alături de observațiile și măsurătorile hidrometrice se recoltează și probe de apă pentru analize chimice. Cu toate că analizele existente sînt în mare parte incomplete (70%), ele oferă totuși posibilitatea aprecierii într-o formă preliminară a compoziției chimice și calității apei.

Pentru certitudinea exactității datelor în domeniul compoziției ionice, fiecare analiză a fost verificată și corectată, odată cu determinarea miligram-echivalenților și procent-echivalenților.

Compoziția chimică

Compoziția chimică a apelor Mureșului în secțiunea Brănișca s-a stabilit pe baza concentrației anionilor SO_4^{--}, Cl^-, HCO_3^- și a cationilor Ca^{++}, Mg^{++}, Na^+ K^+ care constituie partea principală și permanentă a mineralizării. Într-o primă etapă, valorile procentuale ale miliechivalenților au fost înscrise în diagrame triunghiulare, în care distribuția punctelor indică predominarea tipului cloruro-bicarbonatic pentru anioni și calco-natric pentru cationi (fig. 1). Adoptînd apoi sistemul de apreciere

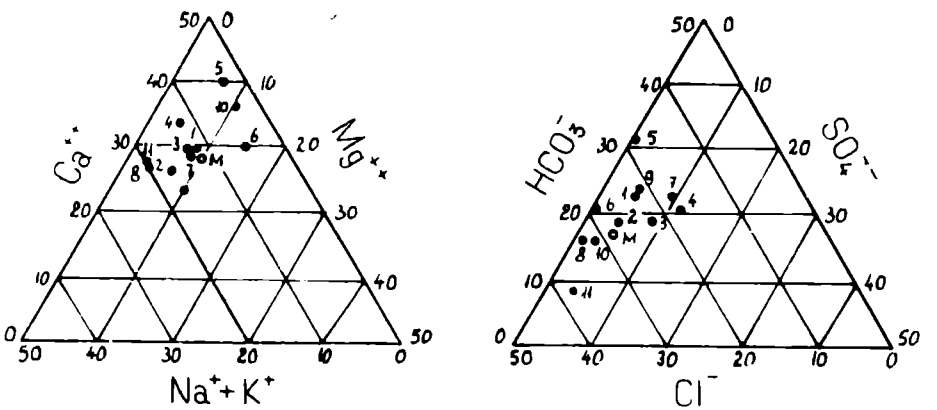

Fig. 1. *Compoziția cationică și anionică a apei Mureșului la Brănișca (1—11 valori de analiză, M — valoare medie).*

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

propus de N. Florea, s-au obţinut, spre exemplificare, următoarele formule pentru analize singulare :

0,26 g (C^m Cl^m S^s / Ca^p Na^s)

0,405 (Cl^p C^m / Ca^p Na^m)

0,402 (C^m Cl^m S^s / Ca^p Na^s Mg^s)

0,486 (Cl^p C^m / $Ca^p Mg^s$)

Pentru valorile medii ale intervalului considerat s-a obţinut formula :

0,457 (Cl^p C^m / Ca^p Na^s Mg^s)

Din datele acestor formule, rezultă o predominare a anionului Cl^-, în domeniul puternic şi moderat, urmat de HCO_3^- ca ion asociat şi numai în subsidiar SO_4^- ; chiar atunci cînd, într-o analiză, conţinutul de HCO_3^- este mai mare decît al celorlalţi anioni, el nu se găseşte decît într-o concentraţie moderată. Acest fapt ar indica intervenţia, prin amestec, a unor surse de ape uzate. Dintre ionii alcalini şi alcolino-teroşi, ponderea o deţine calciul, a căru valori relative arată întotdeauna concentraţii puternice ; el este asociat cu sodiul care, uneori, schimbă cu magneziul.

Deoarece valorile diferiţilor ioni prezintă o serie de variaţii, s-a impus stabilirea sensului şi cauzelor care le produc. În această idee s-au concretizat legăturile între mineralizaţia totală (ca sumă a ionilor — M mg/l) şi conţinutul absolut (me/l) şi relativ (% me) al fiecăruia din ionii principali, precum şi legătura dintre compoziţia chimică şi debitele rîului Mureş. În acest scop s-au calculat şi concentraţiile medii lunare ale diferiţilor ioni.

Legăturile dintre mineralizarea şi conţinuturile (absolute şi relative) principalilor ioni sînt sintetizate în fig. 2 şi 3. Din aliura acestor curbe, care mediază distribuţia punctelor în axele de coordonate rectangulare, se constată că, o dată cu creşterea mineralizării se schimbă şi concentraţia ionilor dar în mod diferenţiat. Astfel, urmărind curbele anionilor constatăm că, conţinutul absolut al ionului bicarbonic (HCO_3^-) creşte, dar destul de puţin (fig. 2), pe cînd conţinutul său relativ scade (fig. 3). Conţinutul de clor (Cl^-) creşte mult mai evident şi cînd este exprimat în valori absolute şi cînd este exprimat în valori relative, în schimb sulfatul (SO_4^{--}) are conţinutul cel mai redus, cu o slabă tendinţă de creştere a valorilor absolute şi de descreştere a celor relative.

Curbele cationilor concretizează creşteri ale conţinuturilor absolute, paralel cu mineralizarea (dar cu gradienţi diferiţi), ionul Ca^{++} fiind cel mai abundent, în opoziţie cu alcaliile (ale căror valori reprezintă mai puţin de 1/2 din cele ale calciului) şi Mg^{++}, care este şi mai mic. Conţinuturile relative (% me) indică o tendinţă de scădere pentru calciu (Ca^{++}) şi magneziu (Mg^{++}) şi de creştere a sumei alcaliilor ($Na^+ + K^+$).

Cu toate că variaţiile mineralizării apei rîului Mureş se produc într-un ecart redus (< 1 000 mg/l), are loc o modificare a compoziţiei chimice datorită schimbării raporturilor dintre ioni pusă în evidenţă de intersectarea curbelor de corelare. Astfel, anionul preponderent este HCO_3^- pentru mineralizări medii mai mici de 350 mg/l şi Cl^- pentru minerali-

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

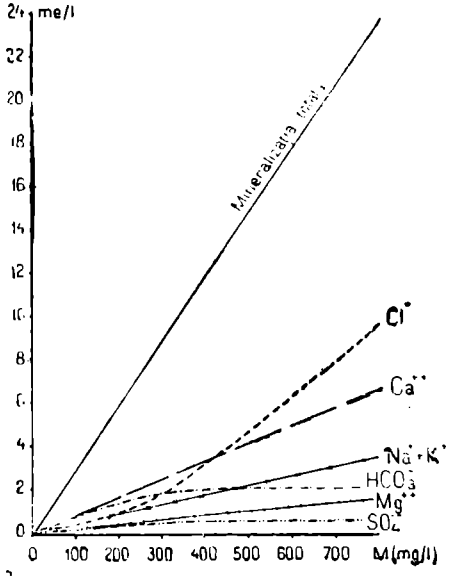

Fig. 2. *Variaţia conţinutului absolut (me/l) a ionilor principali în funcţie de mineralizare (M mg/l)*

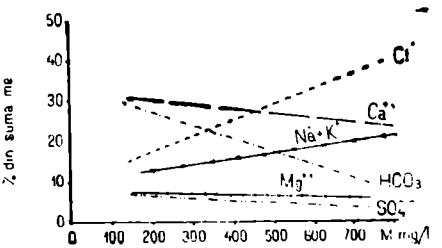

Fig. 3. *Variaţia conţinutului relativ (% din suma me) a ionilor principali în funcţie de suma lor (mineralizare).*

zări mai mari. Dintre cationi, Ca^{++} este preponderent la mineralizări medii mai mici de 800 mg/l ; peste această mineralizare predomină Na^{+}. Aceste schimbări a raporturilor dintre ioni pe întregul ecart de variaţie a mineralizării, subliniază existenţa unei dezvoltări stadiale a chimismului apei, în legătură cu condiţiile de mediu, cumulate din tot arealul bazinului hidrografic (care în secţiunea Brănişca însumează 24365 km²).

Acelaşi tip de corelaţii, realizate însă cu valorile medii lunare, schiţează numai o schimbare a raporturilor dintre ioni, care se petrec în limitele mineralizării de 360—540 mg/l, corespunzătoare stadiului mixt, fără o modificare a compoziţiei chimice. Faptul acesta subliniază că apele Mureşului la Brănişca sînt predominant mixte, cu toate că, potrivit variaţiilor de mineralizare, trec alternativ din stadiul bicarbonic în clorurobicarbonic (mixt).

Regimul indicatorilor fizico-chimici

Aprecierea regimului constituenţilor din apa rîului Mureş s-a făcut pe baza fructificării tuturor analizelor (complete şi incomplete) aplicînd o metodă adecvată pentru omogenizarea datelor şi calculul valorilor medii lunare. Această metodă, se bazează pe transformarea concentraţiei (mg/l) diferiţilor constituenţi în debit (kg/s), corelarea lor cu debitele de apă din momentul recoltării probei şi recalcularea după debitele lunare medii multianuale. Cu datele obţinute în felul acesta s-au construit curbele de variaţie din fig. 4—7.

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

Reziduul fix (Rf mg/l) după însăşi modul său de determinare, reprezintă cantitatea de substanţe (săruri) minerale existente în apă. Conţinutul său în diferitele analize a oscilat între 200 şi 800 mg/l ; valorile medii lunare prezintă un ecart de variaţie mai redus, cuprins între 329 şi 494 mg/l.

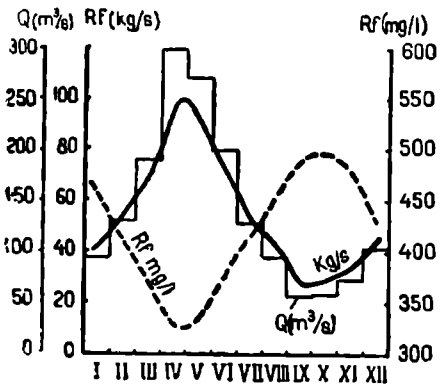

Fig. 4. *Variaţiile debitelor de apă (Qm³/s), concentraţiei (Rfmg/l) şi debitelor (P kg/s) de substanţe solide dizolvate în rîul Mureş, la Brănişca (1950—1967)*

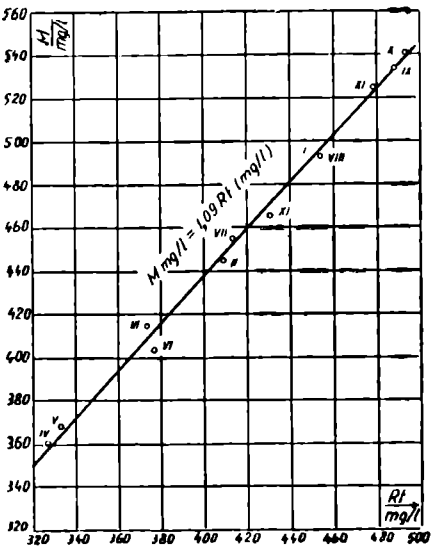

Fig. 5. *Corelaţie între mediile lunare de reziduu fix (Rf mg/l) şi mineralizare (M mg/l)*

În decursul unui an, debitele de substanţe dizolvate în rîul Mureş, prezintă o variaţie conformă debitelor de apă, în timp ce concentraţiile au valori scăzute în lunile de primăvară şi crescute în cele de vară-toamnă, ceea ce înseamnă o variaţie opusă debitelor de apă, ca efect al schimbării raporturilor de diluţie (fig. 4).

Concentraţia medie multianuală a reziduului fix (Rf mg/l) este de 420 mg/l şi corespunde unui debit de substanţe dizolvate (RF) de 59,64 kg/s pentru un debit de apă (Q m^3/s) de 142 m^3/s. Cantitatea de substanţe dizolvate transportată într-un an mediu de rîul Mureş prin secţiunea Brănişca este de 1882,2 x 10^6 tone ; raportată la suprafaţa de bazin corespunzătoare, rezultă o scurgere medie specifică de 77,2 t/km^2 an. Subliniem însă că : a) această valoare reprezintă o medie pe ansamblul bazinului de recepţie ; b) nu fiecare unitate de suprafaţă din bazinul hidrografic contribuie în egală măsură la formarea debitului specific (datorită diversităţii condiţilor de formare a mineralizării) şi c) o parte, încă necunoscută, din cantitatea de săruri este de provenienţă antropică.

Asemănător reziduului fix variază conţinutul fiecăruia din principalii ioni precum şi mineralizarea (M mg/l) rezultată din suma acestora.

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

Dealtfel, între reziduu și mineralizare s-a concretizat și legătura grafică din fig. 5.

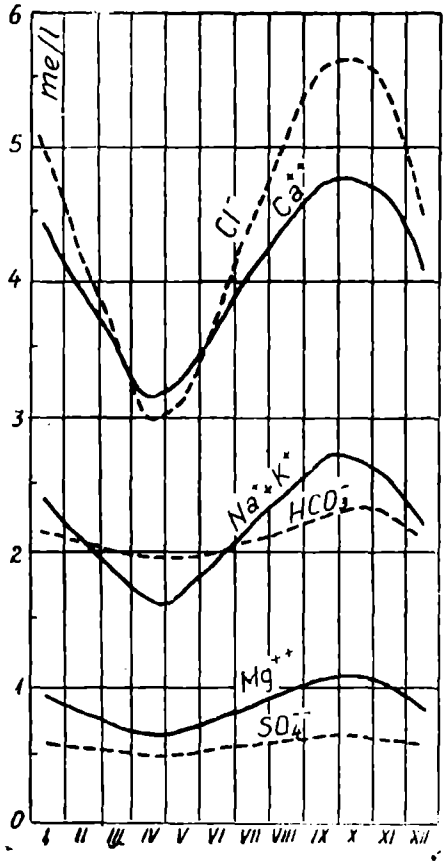

Fig. 6. *Evoluția anuală a conținuturilor ionice medii lunare (me/l)*

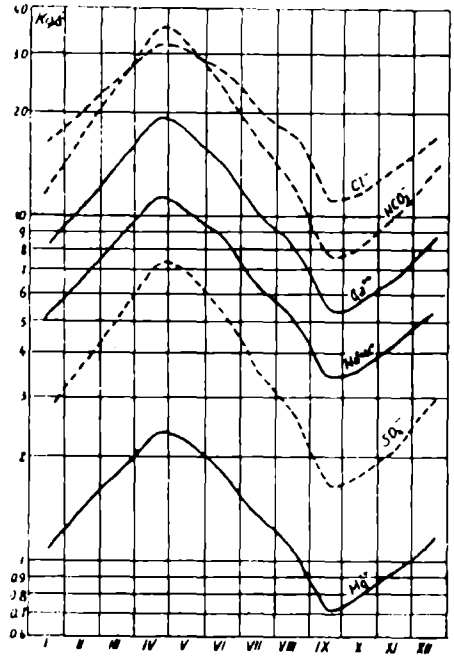

Fig. 7. *Variația anuală a debitelor ionice medii lunare (Mureș — Brănișca)*

Curbele de regim, atît pentru anioni (Cl^-, SO_4^{--}, HCO_3^-) cît și pentru cationi (Ca^{++}, Mg^{++}, $Na^+ + K^+$), indică o scădere a concentrației din noiembrie pînă în aprilie, urmată apoi de o creștere pînă în octombrie (fig. 6). Concentrațiile și amplitudinile acestora sînt însă diferite. Astfel, cele mai mari amplitudini revin clorului (2,65 me = 93,95 mg/l), după care urmează ale calciului (1,61 me = 32,264 mg/l), alcaliilor (1,02 = 23,45 mg/l), magneziului (0,44 me = 5,347 mg/l), bicarbonicului (0,33 me = 20,136 mg/l) și sulfuricului (0,14 me = 6,724 mg/l). Debitele medii ale acestor ioni au valori maxime în lunile de primăvară și minime în lunile de la sfîrșitul verii și începutul toamnei după cum rezultă și din fig. 7. Prin comparație cu variația concentrației echivalente, se constată unele diferențieri, în sensul că debitele cele mai mici revin magneziului și nu

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

sulfatului, iar debitele ionului bicarbonic sînt mai mari decît cele ale calciului și depășesc chiar pe cele ale clorului (în lunile cu ape mari).

Pe lîngă regimul ionilor principali s-au urmărit și variațiile unor substanțe biogene (NO_2^-, NO_3^-, Fe) și ale unor indicatori de calitate (O_2, CBO_5, CCO—Mn și pH).

Azotiții care sînt un produs de nitrificare a amoniului (dovedesc o murdărire a apelor cu reziduuri organice în descompunere), prezintă o concentrație medie multianuală de 0,0485 mg/l și o variație inversă debitelor de apă, ceea ce arată un raport de diluție natural.

Azotații provin în cea mai mare parte din oxidarea bacteriană a substanțelor organice și de pe suprafețele tratate cu îngrășăminte chimice (spălate de apele meteorice). Așa se explică și faptul că cele mai mari conținuturi în $NO3^-$ concordă cu cele mai mari debite de apă ale Mureșului.

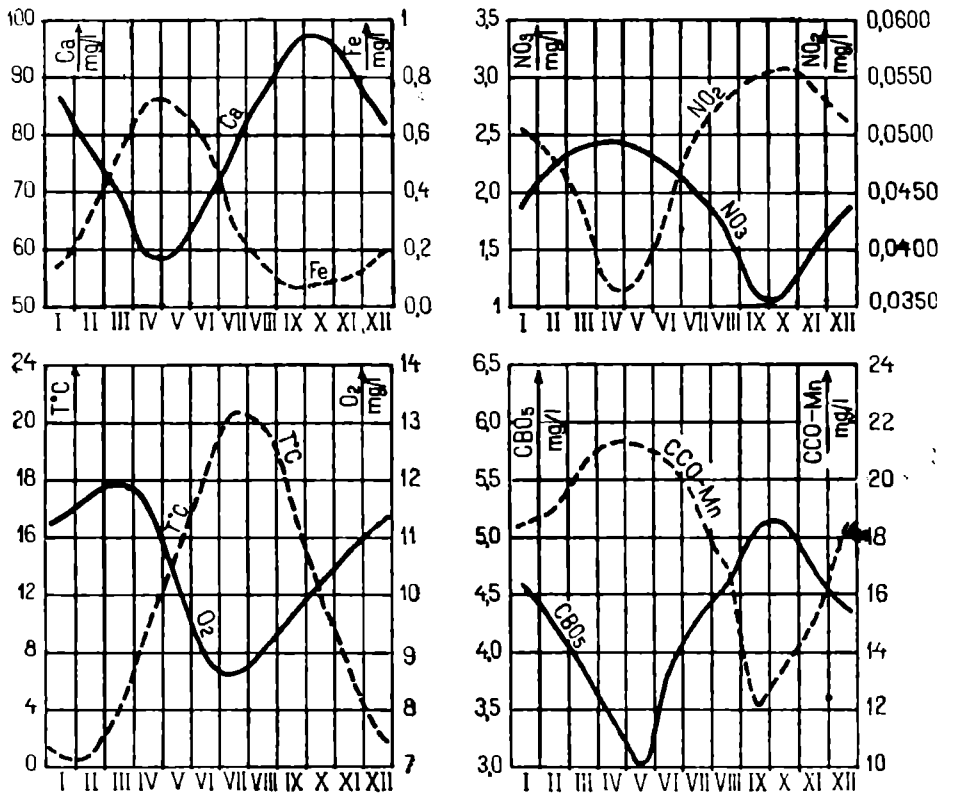

Fig. 8. *Variația anuală a concentrațiilor medii lunare de diferiți ioni și indicatori de calitate în apa rîului Mureș, secțiunea Brănișca*

Fierul se găsește sub formă bivalentă și trivalentă, dar mai ales sub formă de ioni complecși și provine în mare parte din activități antropice. Apele uzate și apele meteorice care spală incintele întreprinderilor se

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

încarcă cu compuşi de fier şi sporesc conţinutul acestuia în apa rîului ; ca urmare concentraţiile fierului sînt conforme debitelor lichide (fig. 8).

Variaţia oxigenului dizolvat în apele Mureşului la Brănişca, este inversă faţă de temperatura rîului. În sezonul cald, creşterea temperaturilor apei provoacă o diminuare a capacităţii de dizolvare a oxigenului din atmosferă ceea ce atrage o scădere a conţinutului său în apă. La aceasta se adaugă şi consumul sporit de oxigen în procesele respiratorii ale vieţuitoarelor şi în procesele de oxidare a diferitelor substanţe din apă. În sezonul rece, o dată cu scăderea temperaturilor apei, capacitatea de solvire a oxigenului creşte şi totodată se reduce, dar nu încetează consumul său prin procesele de oxidare şi respiraţie. Cu toate acestea, saturaţiile maxime ale apelor Mureşului în oxigen dizolvat (de cel puţin 100%, ajungînd pînă la 105%) se constată de la începutul primăverii pînă la sfîrşitul verii, cînd procesele intense de fotosinteză, produc însemnate cantităţi de oxigen, care compensează consumurile prin fenomenele de oxidare. Toamna, dar mai ales iarna, saturaţia se menţine sub 85% O_2 ceea ce determină şi o valoare medie anuală de 95% O_2.

Consumul biochimic de oxigen (CBO_5) depinde de afluxul substanţelor organice (care se descompun sub influenţa micro-organismelor), de temperatura apei precum şi de unele substanţe care inhibă sau impulsionează activitatea microorganismelor. Faţă de media anuală de 4,25 mg/l valorile lunare, care oscilează opus debitelor, sînt cuprinse între 3 şi 5 mg/l. Spre deosebire de CBO_5 consumul chimic de oxigen (CCO — Mn) determinat prin metoda cu permanganat de potasiu, are o evoluţie asemănătoare debitelor de apă (fig. 8).

Concentraţia ionilor de hidrogen (pH) depinde de cantitatea de bioxid de carbon şi de ionii CO_3^{--} şi HCO_3^- şi oscilează în jurul valorii medii de 7,45 care indică o apă slab alcalină.

Compoziţia salină (ipotetică) prezentă în apele rîului Mureş, cu mici excepţii, nu se schimbă calitativ ci numai cantitativ. Astfel, s-au determinat următoarele săruri ipotetice : NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ şi $CA(HCO_3)_2$. Pe lîngă aceste săruri care se găsesc în cantităţi mari, pot exista şi unele cantităţi (în general sub 10 mg/l) de KNO_3 şi $NaNO_3$.

Pentru mineralizările maxime ale analizelor existente predomină clorurile, pe cînd pentru mineralizările minime, carbonaţii sînt în cantităţi puţin mai mari. La mineralizările corespunzătoare debitelor de apă medii lunare şi anuale, sarea predominantă este $Ca(HCO_3)_2$, urmată de NaCl apoi $CaCl_2$. Celelalte două săruri îşi schimbă ponderea în sensul că la debite medii scăzute, $MgCl_2$ este în cantităţi cu puţin mai mari decît $CaSO_4$, fenomenul inversîndu-se la debite medii lichide crescute. În ansamblu însă, clorurile sînt în cantităţi mai mari decît carbonaţii (tabelul 1).

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

Tabelul nr. 1

Tipuri și cantități de săruri ipotetice în apa rîului Mureș

Sarea	Pentru cele mai mici mineralizări întîlnite în analize		Pentru cele mai mari mineralizări întîlnite în analize		Pentru luna cu cele mai mari debite medii lichide (aprilie)		Pentru luna cu cele mai mici debite medii lichide (octombrie)	
	me	mg	me	mg	me	mg	me	mg
$NaCl$	0,8	46,752	3,6	210,384	1,6	97,01	2,69	157,204
$MgCl_2$	0,4	19,040	1,4	66,640	0,65	30,94	1,1	52,360
$CaCl_2$	—	—	3,2	177,600	1,69	38,295	1,86	103,230
$CaSo_4$	0,4	27,480	2,2	151,140	0,50	34,035	0,64	43,565
$Ca(HCO_3)_2$	1,6	126,696	0,6	48,636	1,97	159,688	2,28	184,817
Σ	3,2	222,968	11,0	654,4	5,47	359,968	8,57	541,176

Tobelul nr. 2

Conținutul și debitele medii pe mai mulți ani, ale ionilor principali și ale sărurilor ipotetice pe care le formează

Ionii	me/l	mg/l	kg/s	Săruri	me	mg	kg/s
Na^+	2,20	50,578	7,182	$NaCl$	2,20	128,568	18,257
Mg^{++}	0,88	10,694	1,519	$MgCl_2$	0,88	41,888	5,948
Ca^{++}	4,06	81,362	11,553	$CaCl_2$	1,37	76,035	10,797
Cl^-	4,45	157,766	22,403	$CaSO_4$	0.58	39,481	5,606
SO_4^{--}	0,58	27,857	3,956	$CaHCO_3$	2,11	171,037	24,287
HCO_3^-	2,11	128,746	18,282				
Σ	7,14	457,003	64,894	Σ	7,14	457,009	64,895

Tabelul nr. 3

Limite de variație a indicatorilor fizico-chimici și categorii de calitate pentru apele Mureșului la Brănișca

Indicatori	Conținut în mg/l			Intervalul de frecvență maximă (% din numărul de cazuri — N.C.)			Categoria de calitate
	mediu	maxim	minim	N.C.	Interval	%	
Ca^{++}	81,3	176,4	1,7	59	51—100	49	I
Mg^{++}	10,70	70,0	2,3	60	0—50	98	I
$Na^+ + K^+$	50,60	144,2	1,4	30	0—50	53	
Fe	0,32	7,0	0,0	57	0—0,3	77	I-II
SO_4^{--}	27,86	350,5	1,1	53	0—100	88	
Cl^-	157,76	343,1	4,6	64	0—100	57	I
HCO_3^-	128,74	235,2	82,0	28	100—140	42	
NO_3^-	1,9	8,8	0,0	60	0—2	62	I
O_2	10,4	17,0	2,8	68	8,1—12	64	I
CBO_5	4,25	16,7	0,74	65	2,1—4	37	II-III
CCO-Mn	18,0	51,21	2,77	45	15—25	33	III
pH	7,45	8,3	6.5	71	7.1—7.5	42	I
Rf	420,4	1045,0	18.0	71	200—400	45	I

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

Pentru comparaţie, în tabelul 2, sînt date conţinuturile şi debitele medii anuale, ale ionilor principali şi ale sărurilor ipotetice pe care le formează.

Calitatea apei

Aprecierea calităţii apei se face în scopul cunoaşterii diluţiei diferitelor elemente, în raport cu normele prevăzute în STAS 4706 care diferenţiază trei categorii de calitate. Se specifică de asemenea, că pentru a fi posibilă desfăşurarea proceselor de autoepurare a apelor, trebuie îndeplinite, cel puţin, condiţiile de calitate corespunzătoare categoriei a treia.

Pentru operaţia de calificare a calităţii apei s-a întocmit tabelul 3 în care s-au înscris valorile medii, maxime şi minime, precum şi intervalele cu cele mai frecvente valori, rezultate din analizele existente. Orientativ, se dă numărul termenilor faţă de care s-au calculat procentele de frecvenţă. Pentru toţi indicatorii analizaţi s-au construit diagramele de frecvenţă, care dau o imagine sugestivă a repartiţiei valorilor brute şi tendinţa de repetare a acestora, în cazul cînd în bazinul hidrografic al Mureşului, aferent secţiunii Brănişca, nu intervin schimbări importante, mai ales în ce priveşte deversarea apelor uzate (fig. 9). Din analiza acestora se constată că conţinutul fiecărui ion în parte, nu se află într-o cantitate care să determine trecerea apelor în categoria celor degradate, decît în ce priveşte fierul (în proporţie de 12% pentru valorile brute). De cele mai multe ori conţinutul în ioni permite încadrarea apelor în categoria de calitate I şi mai rar II.

Dintre alţi indicatori de poluare s-a urmărit : O_2 dizolvat, CBO_5 şi CCO — Mn (fig. 10). Dacă oxigenul dizolvat scade sub 4 mg/l în foarte puţine cazuri (5%), frecvenţa cea mai mare avînd-o valorile de peste 6 mg/l (92%) care indică ape de categoria I, consumul biochimic de oxigen şi consumul chimic de oxigen încadrează apele Mureşului în categoriile II şi predominant III de calitate. Specificăm şi faptul că, mai ales, consumul chimic de oxigen depăşeşte în proporţie de peste 20% limita maximă (25 mg/l CCO — Mn) pentru categoria III ceea ce arată un procent însemnat de ape degradate. Pe lîngă aceşti indicatori trebuie amintiţi detergenţii şi produsele petroliere a căror concentraţii depăşesc frecvent limitele optime.

În ce priveşte calitatea pentru agricultură, se apreciază că apele Mureşului au o mineralizare moderată şi medie, putînd fi folosite la irigarea tuturor plantelor cu excepţia celor foarte sensibile la săsuri, iar capacitatea de absorbţie a sodiului ($SAR = \frac{Na^+}{\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{2}}$ cu valori mai mici de 10 (chiar în cazul mineralizărilor medii) caracterizează o soloneţizare slabă, pericolul de acumulare a sodiului schimbabil fiind redus. Acest lucru este confirmat şi din confruntarea cu coeficientul de irigaţie stabilit de Priklonski şi Laptev a cărui valori, determinate pentru rîul Mureş, califică apele ca satisfăcătoare şi bune pentru irigaţie, dacă solurile au textură grosieră şi drenaj natural

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

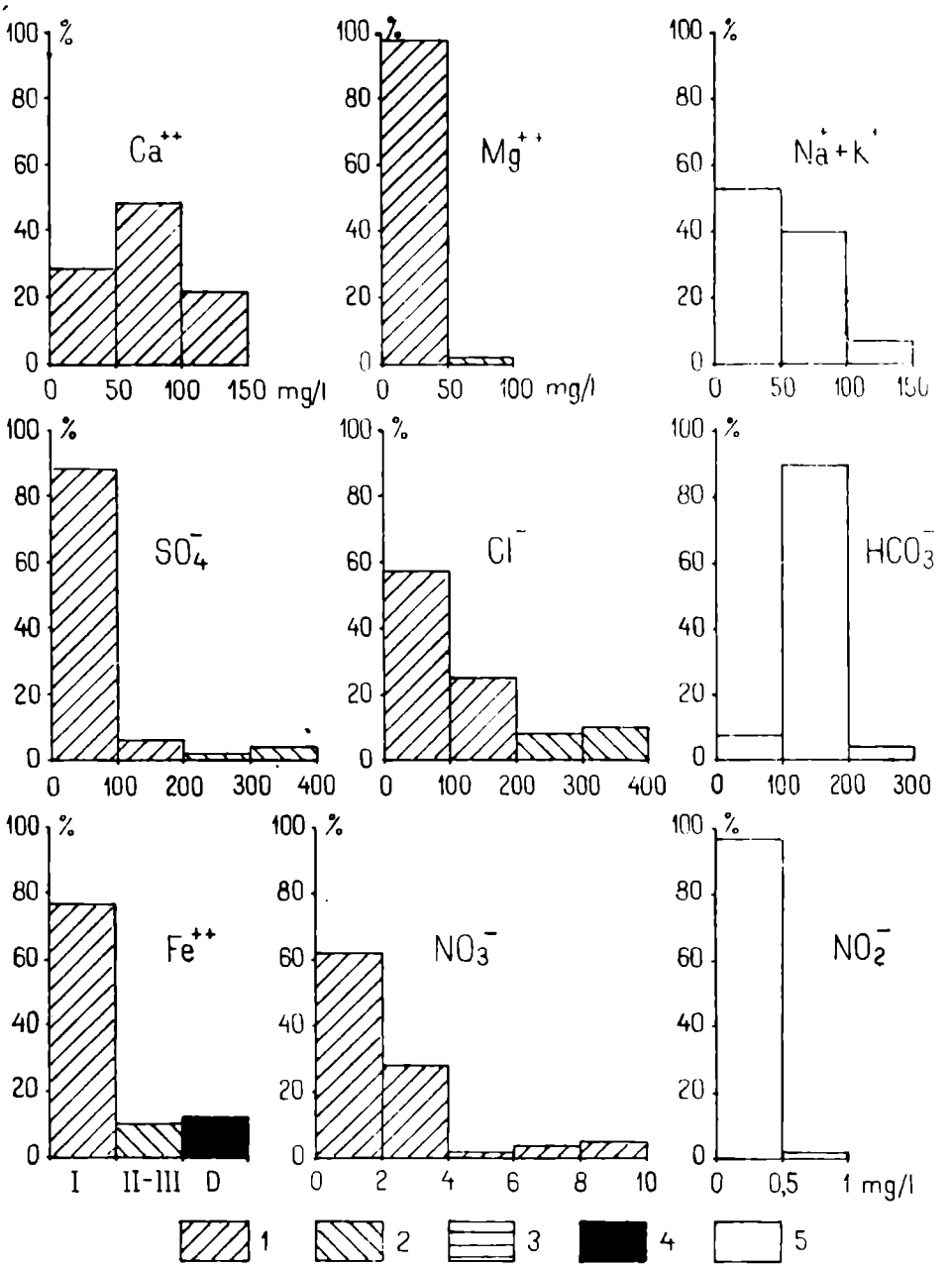

Fig. 9. *Frecvența (% din numărul cazurilor) pe intervale (mg/l) și categorii de calitate (hașurat) a unor substanțe dizolvate în apele Mureșului. Legenda : 1. categoria I ; 2. categoria II ; 3. categoria III ; 4. ape degradate, 5. nespecificate în STAS 4703*

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

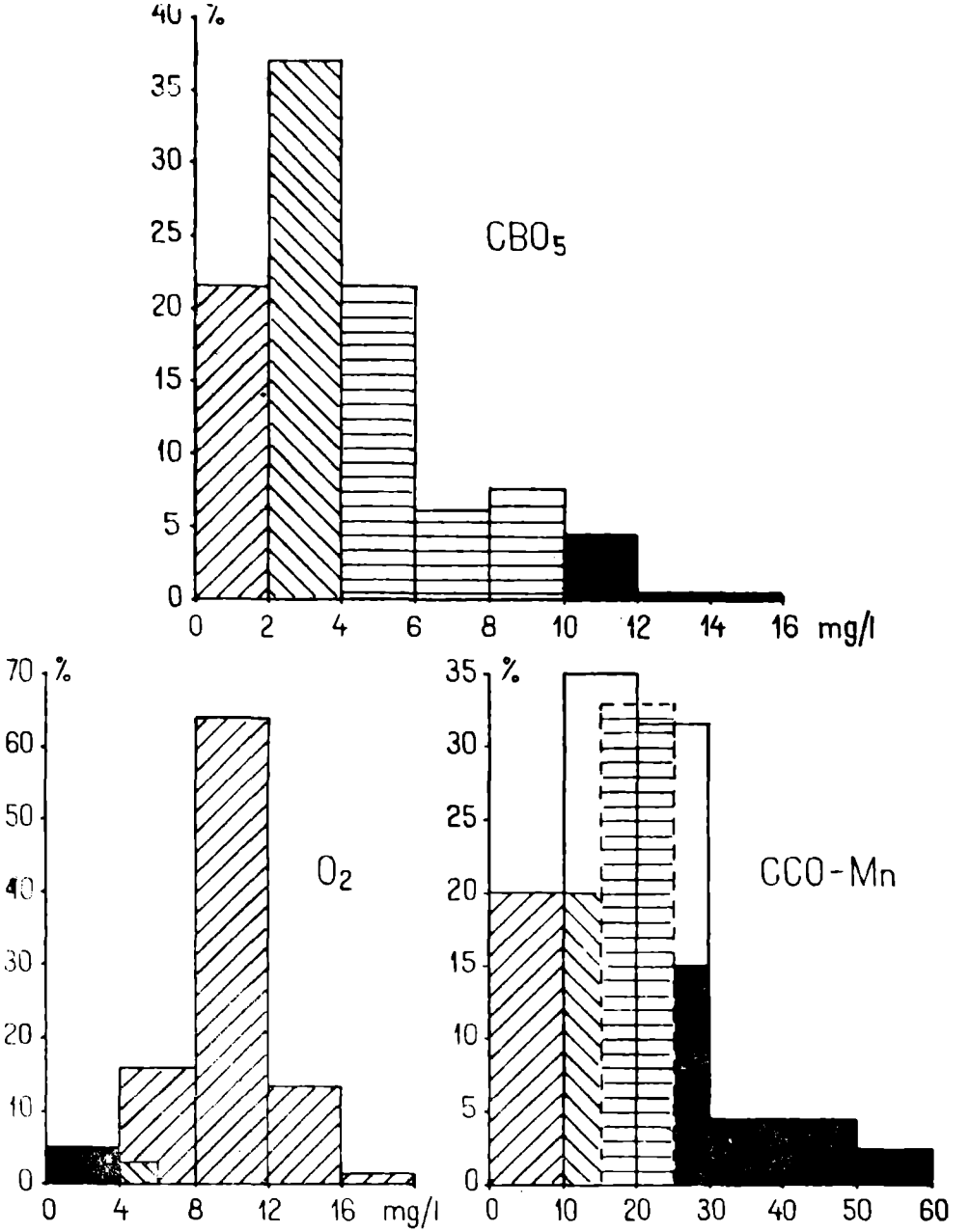

Fig. 10. *Frecvența (% din numărul cazurilor) pe intervale (mg/l) și categorii de calitate (hașurat) a oxigenului dizolvat (O_2), consumului biochimic de exigen (CBO_5) și consumului chimic de oxigen (CCO-Mn) pe rîul Mureș, la Brănișca (legenda la fig. 8)*

www.mcdr.ro / www.cimec.ro

BIBLIOGRAFIE

FLOREA N. (1973) : *Caracteristicile generale ale acumulării sărurilor în apele naturale.* Hidrotehnica, vol. 18, nr. 2.
MĂIANU AL. (1974) : *Salinizarea secundară a solului.* Ed. Acad. Bucureşti.
BOTZAN M. (1959) : *Culturi irigate.* Ed. Agrosilvică, Bucureşti.
TRUFAŞ V., TRUFAŞ CONSTANŢA (1975) : *Hidrochimia.* Tipografia Universităţii Bucureşti.
* * * (1951—1968) : *Anuare hidrologice.* I.M.H., Bucureşti.

COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DU MUREŞ À BRĂNIŞCA

Résumé

Les eaux de la rivière Mureş dans la section Brănişca appartiennent au typ mixt, avec une prédomination des anions Cl^-, HCO_3^- et des cations Ca^{++}, Na^+ (fig. 1—3). Pendant l'année, les concentrations des diverses ions, même la minéralisation totale, ont une variation contraire aux débits des eaux. Débits des sels ont une régime semblable á l'évolution des débits de la rivière (fig. 4—7). La même évolution ont les substances biogène et les indicateurs d'oxygène disolue (fig. 8). La qualité génerale des eaux est conforme aux exigeances de la loi sur la protection des eaux (fig. 9—10).

www.mcdr.ro / www.cimec.ro