

МОЛДАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ЗООЛОГИИ

БАГРИН НИНА

**ИОННЫЙ СОСТАВ ВОДЫ
РЕКИ ДНЕСТР В ПРЕДЕЛАХ
РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА**



МОЛДАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ЗООЛОГИИ

БАГРИН НИНА

**ИОННЫЙ СОСТАВ
ВОДЫ РЕКИ ДНЕСТР
В ПРЕДЕЛАХ
РЕСПУБЛИКИ МОЛДОВА**

Кишинэу, 2025

Научный редактор:

Зубкова Елена, доктор хабилитат биологических наук, профессор, академик Академии Наук Молдовы

Рецензенты:

Унгуряну Лауренция, доктор хабилитат биологических наук, профессор, член корреспондент Академии Наук Молдовы

Билецки Лучия, доктор биологических наук, старший научный сотрудник

Работа была рассмотрена и одобрена к публикации Ученым советом Института зоологии Молдавского государственного университета (протокол №7 от 3 ноября 2025 года)

Монография включает результаты многолетних исследований (1981-2023 гг.), выполненных в Лаборатории гидробиологии и экотоксикологии Института зоологии, а также анализ литературных данных о гидрохимическом составе реки Днестра на территории Республики Молдова и ее притоков (Реут, Бык и Ботна). Рассмотрена многолетняя, межгодовая и сезонная динамика главных ионов (гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов, ионов кальция, магния и суммы натрия и калия), жесткости и минерализации. Большое внимание уделено так же влиянию притоков Реут, Бык и Ботна на гидрохимический состав вод реки Днестр. Рассчитаны ионные стоки притоков Реут, Бык и Ботна и реки Днестр.

Книга предназначена для гидрохимиков, гидробиологов, специалистов по охране окружающей среды и любителей природы.

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII DIN REPUBLICA MOLDOVA

Багрин, Нина.

Ионный состав воды реки Днестр в пределах Республики Молдова / Багрин Нина; научный редактор: Зубкова Елена; Молдавский государственный университет, Институт зоологии. – Кишинэу: [Б. и.], 2025 (Print-Caro). – 168 p.: fig., tab. color.

Referințe bibliogr.: p. 143-168. – 50 ex.

ISBN 978-5-85748-273-5

Работа выполнена в рамках национальных и международных проектов: 09.832.08.07A, 11.817.08.13F, 11.817.08.15A, 15.817.02.27A, 20.80009.7007.06, MIS ETC 1150, MIS ETC 1676, BSB 165, BSB 27, субпрограммы 01070.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В РЕЧНЫХ СИСТЕМАХ	6
ГЛАВА II. ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕКИ ДНЕСТР И ЕГО ПРИТОКОВ (РЕУТ, БЫК, БОТНА)	10
ГЛАВА III. ГЛАВНЫЕ ИОНЫ В ВОДАХ РЕКИ ДНЕСТР	18
3.1 Гидрокарбонаты и карбонаты	18
3.2 Сульфаты	27
3.3 Хлориды	37
3.4 Кальций	50
3.5 Магний	65
3.6 Натрий и калий	77
ГЛАВА IV. ЖЕСТКОСТЬ И МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОД РЕКИ ДНЕСТР	93
4.1 Жесткость	93
4.2 Минерализация	106
ГЛАВА V. ВЛИЯНИЕ ПРИТОКОВ (РЕУТ, БЫК И БОТНА) НА ИОННЫЙ СОСТАВ ВОД РЕКИ ДНЕСТР	122
ГЛАВА VI. ИОННЫЙ СТОК ПРИТОКОВ (РЕУТ, БЫК И БОТНА) И РЕКИ ДНЕСТР	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	143

Гидрохимический режим рек является результатом взаимодействия природных и антропогенных факторов, формирующих химический состав вод. В условиях антропогенного влияния и растущих климатических изменений становится важным понимание механизмов формирования ионного стока, необходимое для обоснования эффективного управления водными ресурсами. Гидрохимические исследования реки Днестр и её основных притоков (Реут, Бык, Ботна) на территории Республики Молдова, послужили основой для комплексного анализа динамики главных ионов и их вклада в формировании минерализации.

Научное исследование охватывает периоды социально-экономических и климатических изменений. Анализ многолетних данных позволил выявить сезонные и межгодовые изменения концентраций основных ионов (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+) и установить долгосрочные тренды, связанные с естественными геохимическими процессами и антропогенным воздействием. Количественная оценка вклада каждого из ионов в формировании минерализации позволяет идентифицировать главные источники загрязнения и естественные факторы формирования химического состава вод.

Особое внимание уделено роли притоков р. Днестр в формировании его гидрохимического режима. Проведён расчёт ионных стоков рек Реут, Бык и Ботна, что позволило оценить их роль в общем балансе растворённых веществ бассейна Днестра и проследить процессы трансформации речного стока в современных условиях.

Результаты исследования пополняют данные о соотношении природных и антропогенных факторов в формировании химического состава речных вод, обсуждаемые в работах многих исследователей. Особенности сезонной и многолетней динамики ионного состава дополняют понимание процессов миграции.

Практическое значение исследования заключается в возможности применения результатов для разработки научно обоснованных нормативов качества вод бассейна Днестра, улучшения системы мониторинга качества вод трансграничного бассейна, оценки эффективности природоохранных мероприятий и управления водными ресурсами, а так же разработки моделей прогноза гидрохимического режима при различных изменениях нагрузки на реку.

Полученные результаты представляют ценность не только для бассейна реки Днестр, но и для других речных систем умеренного пояса, находящихся под сопоставимыми антропогенными нагрузками.

Исследование указывает на то, что современный гидрохимический режим Днестра и его притоков является результатом взаимодействия природных геохимических процессов и различных антропогенных воздействий, включая урбанизацию, сельскохозяйственное освоение водосборов и гидротехническое строительство. Понимание этих связей необходимо для разработки эффективных стратегий управления водными ресурсами.

Работа представляет интерес для широкого круга специалистов – гидрохимиков, гидробиологов, экологов, а также для органов управления водными ресурсами и охраны окружающей среды. Полученные данные и выводы могут быть использованы в учебном процессе при подготовке специалистов в области экологии, гидрохимии и природопользования.

ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В РЕЧНЫХ СИСТЕМАХ

Сведения о стоке растворённых веществ в речных системах имеют фундаментальное и прикладное значение, поскольку отражают совокупность таких геохимических и биогеохимических процессов как вынос продуктов химического выветривания, растворение осадочных пород, эрозию почв и распад органического вещества. И в то же время служат индикатором антропогенного воздействия на водосборные территории. Ещё в середине XX века сток растворённых веществ рассматривался как жёсткая «геохимическая константа», обусловленная исключительно естественными процессами разрушения литосферы. Урбанизация, рост промышленного производства и расширение аграрных площадей привело к тому, что антропогенные стоки растворённых солей во многих бассейнах стали соизмеримы с природными (Vörösmarty et al., 2010; Kaushal et al., 2018; Kaushal et al., 2023; Kerr, 2017).

Интенсивная урбанизация в последние десятилетия и расширение сельскохозяйственных угодий изменили перераспределение минеральных и органических компонентов в речных системах: сточные воды коммунально-бытового и промышленного происхождения, дренажные стоки и удобрения вносят дополнительные порции хлорид-ионов, сульфатов, нитратов и других веществ, повышающих минерализацию вод (Meubeck, Ragu, 1996; Syvitski et al., 2005). В этих условиях расчет стока растворённых веществ становится необходимым инструментом для оценки экологических рисков, оценки водных запасов бассейнов водосбора и разработки эффективных стратегий управления этими ресурсами.

Поступление растворённых веществ в речную систему осуществляется как за счёт поверхностного стока, так и инфильтрационного питания подземными водами и атмосферными осадками. Это делает минерализацию рек зависимой от сложного сочетания гидрогеологических и климатических факторов: режима осадков, стока талых и ливневых вод, уровня грунтовых вод, сезонных колебаний температур и испарения (Edmunds, Smedley, 2000; Zhao, Boll, 2022). Для рек умеренно-континентального климата пиковые значения минерализации обычно наблюдаются зимой и весной при минимальном стоке и таянии снега, тогда как летнее усиление стока и осадки способствуют разбавлению и снижению концентраций растворённых веществ.

Изучение ионного состава рек и расчёт ионного стока в мировом масштабе опираются на обширные базы данных и глобальные расчеты (Livingstone, 1963; Алекин, 1979; Meybeck, 2003a).

По оценкам Meybeck (2003), мировые реки ежегодно транспортируют к океанам порядка $4 \cdot 10^3$ млн.т. растворённых ионов, подчёркивая их ключевую роль в биогеохимическом круговороте элементов на планете. При этом до 99% мировых рек относятся к гидрокарбонатному классу, среди которых натрий как доминирующий катион встречается только в 1,5% случаев. На сульфатный класс приходится только 0,9% всех речных вод и очень мало распространен хлоридный тип с преобладанием натрия.

Таблица 1. Средние величины ионного речного стока по данным разных авторов, млн.т. в год

Автор	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	∑ _{ионов}	сток, км ²
Livingstone D.A.	547	149	230	84	284	408	2130	3830	36450
Алекин О.А.	494	116		2	222	459	1607	3039	40300
Meybeck M.	502	126	192	48	215	307	1940	3330	37400

Особое внимание уделяется масштабным гидротехническим сооружениям и перенаправлению речного стока при возведении плотин и водохранилищ. Заполнение Днестровского водохранилища привело к снижению минерализации в нижнем течении Днестра, тогда как в зоне впадающих притоков и прибрежных затоплений наблюдалось кратковременное увеличение выщелачивания донных осадков и роста концентраций хлорид-ионов (Kummu, Varis, 2007; Linnik et al., 2020).

В городской зоне связь между гидрохимическими и гидрологическими факторами в динамике минерализации подземных вод становится особенно заметной: плотная застройка снижает инфильтрацию осадков и перенаправляет сток в инженерные сети, одновременно увеличивая долю антропогенных хлорид- и нитрат-ионов за счет утечек и неочищенных стоков (LoRusso, Taddia, 2009; Karthikeyan, Schneider, 2019). Сбросы тёплых бытовых и технологических вод повышают температуру, ускоряя биохимические реакции и перераспределение металлов и органических соединений (Appelo, Postma, 2005). Коррозионные продукты коммуникаций и городские загрязнители способствуют накоплению ионов натрия и калия в зонах разгрузки (Skowron et al., 2018). Даже малые утечки из сточных сетей могут вносить в воды до 20% от концентраций сульфатов и фенолов, что особенно актуально для регионов с устаревшей инфраструктурой (Jekayinfa et al., 2023; Zhou et al., 2022). Таким образом, современный город выступает как гидрохимический «реактор», где изменяются пути водо-

обмена, усиливаются биогеохимические процессы и появляются новые источники рассолов.

На процесс осолоения также заметное влияние оказывает поступление сточных вод, сброс хозяйственно-бытовых стоков, дренажных вод с орошаемых земель и результатом данного воздействия может быть перераспределение ионного стока (Бызгу, 1990).

В природных условиях ионы кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}), определяющие жёсткость воды, поступают в речную систему через выщелачивание карбонатных пород и биохимические процессы в почвах и донных отложениях. Кальций часто находится в состоянии перенасыщения по отношению к кальциту (CaCO_3), что обусловлено высокими значениями индекса перенасыщения, характерными для карстовых бассейнов и зон активного твердого выветривания (Rodriguez-Blanco et al., 2011; Appelo, Postma, 2005). Это перенасыщение может сохраняться благодаря присутствию органических комплексов и коллоидных частиц, стабилизирующих растворы кальция, а также из-за кинетических барьеров на этапе образования карбоната кальция. В маломинерализованных поверхностных водах магний преимущественно мигрирует в свободной ионной форме, однако по мере роста суммарной минерализации он всё активнее связывается в нейтральные (MgSO_4^0) и заряженные (MgHCO_3^+) ионные пары, а также образует органоминеральные комплексы с гуминовыми веществами (Christl, 2018; Appelo, Postma, 2005). Образующиеся комплексы существенно влияют на подвижность Mg^{2+} и его участие в процессах осаждения.

Основным источником натрия и калия (Na^+ и K^+) для поверхностных вод остаются осадочные породы, содержащие растворимые соли: галит, сильвин (Wang et al., 2023; Castro et al., 2022; Urusov et al., 2007), а также сбросы хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод и дренаж с орошаемых полей (Gaillardet et al., 2014; Kaushal et al., 2023). В реках умеренного климата Na^+ и K^+ в основном мигрируют в виде свободных катионов, хотя в прирусловых зонах при низких скоростях течения калий может накапливаться в составе взвесей и ионных ассоциатов (Banerjee et al., 2020; Skowron et al., 2018).

Источники гидрокарбонат-ионов (HCO_3^-) – это, прежде всего, химическое выветривание карбонатных пород (известняков, доломитов) и биогенный распад органического вещества в почвах и донных отложениях. Атмосферные осадки, содержащие растворённый CO_2 , поступают в водоемы и способствуют образованию HCO_3^- через одинаковую реакцию карбонатной системы, из чего следует доминирование гидрокарбонатного класса вод в большинстве рек мира (Gaillardet et al., 2003; Meybeck, 2003).

Сульфат-ионы (SO_4^{2-}), присутствующие почти во всех природных водах, формируются в результате окисления серосодержащих минералов и органических соединений, а также как продукт жизнедеятельности микроор-

ганизмов. В окислении-восстановлении серы важную роль играют сульфатредуцирующие бактерии, восстанавливающие SO_4^{2-} до сероводорода в анаэробных условиях, с последующим реокислением в аэробных зонах (Muzyer, Stams, 2008; Peste et al., 2012). В маломинерализованных водах SO_4^{2-} остаётся в свободной форме, но при повышенной минерализации склонен к образованию ассоциированных нейтральных комплексов (CaSO_4^0 , MgSO_4), что влияет на растворимость карбонатов и общую жесткость воды (Appelo, Postma, 2005).

Хлорид-ионы, обладающие наибольшей миграционной способностью среди анионов, в отсутствие техногенного воздействия формируются преимущественно за счёт атмосферного выноса и выщелачивания галитовых отложений, но в крупных городах и на дорогах их доля быстро возрастает из-за стоков хозяйственно-бытовых и противогололёдных реагентов (Gaillardet et al., 2014; MacLeod et al., 2011; Dailey et al., 2014).

Таким образом, современные представления о формировании химического состава природных вод основаны на учёте не только геологического строения бассейна, но и широкого спектра биогеохимических и антропогенных процессов, которые определяют сток и распределение главных ионов в водных экосистемах, протекающих в различных пространственных и временных масштабах. Для повышения точности прогнозов изменения ионного стока и разработки адаптивных мер управления водными ресурсами необходимы:

1. регулярный мониторинг ключевых гидрохимических параметров,
2. применение комбинированных подходов и использование компьютерных программ для выявления трендов,
3. учёт региональных особенностей геологии, климата и землепользования при построении моделей (Vörösmarty et al., 2010; Kerr, 2017).

ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕКИ ДНЕСТР И ЕЕ ПРИТОКОВ (РЕУТ, БЫК, БОТНА)

Река Днестр является важнейшей водной артерией Республики Молдова и играет значимую важную роль в социально-экономической жизни, экологическом состоянии и трансграничных вопросах, влияя на благосостояние населения и функционирование основных секторов национальной экономики.

Протяжённость реки составляет 1362 км, из которых около 660 км протекает по территории Молдовы и является её границей (UNECE, 2011). Бассейн Днестра охватывает более 72 % территории страны (ICPDR, 2019), охватывая также значительные площади Украины (OSCE, UNECE, 2005). Этот водный ресурс обеспечивает потребности в питьевой воде около 7 миллионов человек в обеих странах, в том числе более 3 миллионов – в Молдове (OSCE, UNECE, 2005). Особенно важно значение реки для таких крупных городов, как Кишинёв, Бендеры, Тирасполь и Дубоссары.

Днестр является основным источником водоснабжения, как для населения, так и для сельского хозяйства, промышленности и энергетики. Около 80 % питьевой воды в Молдове используется именно из этой реки (HG nr. 814, 2017; OSCE, UNECE, 2005), что подчёркивает её стратегическое значение (<https://dniester-commission.org>). Кроме того, река орошает более 60 тысяч гектаров сельскохозяйственных угодий, обеспечивая стабильность аграрного сектора, который составляет около 13 % ВВП страны (National Bureau of Statistics of Moldova, 2023).

Река Днестр берёт начало в Восточных Карпатах на территории Украины и протекает через северо-восточную, центральную и юго-восточную части Молдовы, формируя на юге государственную границу с Украиной, до впадения в Чёрное море. На территории Молдовы его основные притоки – реки Реут, Бык, Куболта и Икель. Водосборная система Днестра включает множество малых рек и временных водотоков, питающих основное русло, особенно в периоды таяния снега и сильных осадков.

Территория бассейна Днестра в пределах Молдовы расположена на стыке Молдавской платформы и Украинского щита (Горбунов, 1961). Здесь встречаются рыхлые осадочные породы (известняки, мергели, песчаники, суглинки), способствующие развитию оползневых процессов и эрозии (Покатилов и др., 2014; Покатилов, 2011; Геология СССР, 1969). Это особенно выражено в северных и центральных районах, где встречаются до пяти

водоносных горизонтов, залегающих в чередующихся проницаемых и непроницаемых слоях (Ciobotaru, 2018; Ciobotaru et al., 2016).

Основное значение имеют неогеновые водоносные горизонты, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения. Глубинные горизонты (юрские и третичные) обеспечивают водой южные засушливые районы и артезианские скважины в том числе (Burduja, 2022; EUWI+, 2016; Морару, 2009; Moraru, 2005). По данным Института геологии и сейсмологии АН Молдовы, на территории бассейна Днестра расположены более 2000 скважин различного назначения, из которых около 35 % эксплуатируются для питьевого водоснабжения (Melian, et al. 1999; Lupascu, et al. 2023; Institute of Geology and Seismology, 2021).

Значительная часть территории бассейна Днестра отличается дефицитом водных ресурсов и высокими рисками засух. Среднегодовое количество осадков составляет от 450 до 650 мм, при испаряемости, в южных районах превышающей 800 мм. Это обуславливает уязвимость экосистем реки Днестр и делает ее главным источником водоснабжения (Бакал и др., 2022; OSCE/UNECE, 2005; Беженару и др., 2014).

Среди значимых водных объектов бассейна следует отметить Дубоссарское водохранилище (67,5 км²), построенное в 1955 году (HG nr. 814, 2017; <https://apelemoldovei.gov.md>). Объём Дубоссарского водохранилища, по оценкам, сократился более чем на 60 % по сравнению с первоначальным состоянием, что ограничивает его возможности по регулированию паводков и сохранению водно-болотных экосистем в нижнем течении (OSCE/UNECE, 2015).

Гидроэнергетический потенциал Днестра используется, прежде всего, на территории Украины. Строительство Днестровской ГЭС и Днестровской ГАЭС привело к созданию каскада водохранилищ (Jelearov, 2022; Methodological guide, 2021; WorldBank, 2024; UNDP/OSCE/UNECE, 2019). Эти инфраструктуры, построенные на территории Украины, существенно изменили естественный гидрологический режим Днестра. Изменения затронули как сезонный сток, так и температурный и химический режим воды (Jurminskaia et al., 2023; Zubcov et al., 2023). В результате было зафиксировано уменьшение рыбных популяций, деградация пойменных экосистем (UNECE/OSCE/UNDP, 2019; Бакал и др., 2022) и нерестилищ, изменение донных сообществ (Bulat et al., 2014; UNECE, 2012; Zubcov, 2007).

Экологическое состояние Днестра на территории Молдовы вызывает серьёзную озабоченность. По данным Агентства по окружающей среде Молдовы, в последние годы наблюдается ухудшение качества воды, особенно в нижнем течении реки. Одной из главных причин этого является отсутствие адекватной канализационной инфраструктуры и несанкционированный сброс сточных вод промышленных предприятий и населённых пунктов в реку. Согласно экологическим отчётам, ежегодно

в Днестр и его притоки сбрасывается около 1,2 млн м³ сточных вод, из которых лишь 13 % проходят достаточную очистку (HG nr. 814, 2017; OSCE/UNECE, 2005). Фермы, расположенные в районах Сорока, Дрокия и Оржей, являются основными источниками как органического, так и химического загрязнения, включая остатки минеральных удобрений и пестицидов (WorldBank, 2005; Culighin, 2020).

Более 1000 тонн устаревших и запрещённых пестицидов, до сих пор хранятся на складах в бассейне Днестра и представляют опасность химического и бактериологического загрязнения как поверхностных, так и подземных вод (EU4Environment, 2022; Duka, et al., 2012; ИНРА, 2012).

На территории водосбора реки расположено более 76 % сельскохозяйственных угодий, которые в большей степени выращивают зерновые культуры, виноградники, а в орошаемых зонах – овощи (FAO, 2015). Интенсивное использование пахотных земель сопровождается выносом нитратов, фосфатов и пестицидов в водосбор, особенно в районах Дондушень, Оржей и Анений Ной (JICA, 2017). Несмотря на сокращение использования минеральных удобрений в 10 раз по сравнению с 1990-ми годами, их остаточные концентрации в почвах и стоках остаются высокими.

Добыча строительных материалов (глины, песка, известняка), формирует до 45 % всех промышленных отходов региона. Их несанкционированное складирование или сброс в водосборный бассейн Днестра оказывает значительное влияние на качество воды и биоразнообразии (Dniester River Basin management plan 2025-2030; OSCE/UNECE, 2005). Геоморфологическая структура бассейна реки так же способствует прерывистому и локализованному движению грунтовых вод, что повышает риск загрязнения водоносных горизонтов вследствие диффузного загрязнения с сельхозугодий и утечек из шахт и карьеров (Lupascu et al., 2023; Moraru, 2014).

Трансграничный характер реки придаёт вопросам её управления особую актуальность. Взаимодействие между Молдовой и Украиной в вопросах охраны и рационального использования Днестра регулируется рядом двусторонних соглашений, включая Соглашение 2012 года о сотрудничестве по устойчивому управлению бассейном реки (UNECE, 2012). Однако на практике координация действий часто оказывается затруднённой. Например, проект строительства новых гидротехнических объектов на украинском участке реки вызывает обеспокоенность молдавской стороны в связи с потенциальным снижением объёмов стока в нижнем течении и угрозой засух в сельскохозяйственных районах (Andreev et al., 2021; Andreev et al., 2019; Cazantseva et al., 2021). В частности, в засушливые годы уровень воды у Дубоссарской ГЭС снижается на 30-40 % по сравнению со среднегодовыми значениями, что ведёт к снижению урожайности и ухудшению условий для водоснабжения (WorldBank, 2005a; UNDP/OSCE/UNECE, 2019).

Река Реут является самым большим правым притоком Днестра на территории Молдовы. Исток реки находится вблизи с. Редю Маре, устье – около с. Устье. Длина р. Реут составляет 286 км, площадь водосбора – 7760 км² (Таблица 2.1). Бассейн реки занимает преимущественно центральные регионы Молдовы с умеренным уклоном рельефа. Реут обладает сравнительно узким руслом и небольшой средней глубиной, что обусловлено геологическими особенностями. Протекает река по холмистой местности, часто мелеет в засушливый период (Bejenaru, Dilan, 2022; Centrul Național de Mediu 2020; https://environment.md/en/raut_river?). На участке долины между г. Флорешты и с. Казанешты Реут прорезает известковые скалы и образует глубокие и узкие ущелья. В долине реки выращивают кормовые культуры и овощи.

Таблица 2.1. Основные характеристики реки Днестр в пределах Молдовы и её притоков (Реут, Бык, Ботна).

Параметр	Днестр	Реут	Бык	Ботна	Источники
Длина, км	660	286	155	152	UNECE, 2011; OSCE, 2005; WaterResources.ru; UWEC Work Group, 2021; World Bank, 2016; ICPDR, 2021
Площадь бассейна, км ²	19070	7760	2150	1540 км	
Средняя ширина русла, м	100-200	20-50	15-40	25-60	
Среднегодовой сток	7,64 км ³ (2010-2019 гг.) 8,72 км ³ (2016-2019 гг.) 10,2 км ³ (1951-1980 гг.)	189 млн м ³	184 млн м ³	33,6 млн м ³	
Число водозаборов	> 2000	~ 150	~ 120	~ 180	
Среднегодовое количество осадков, мм	450-650	450-600	450-600	450-600	

Река Реут отличается повышенной минерализацией (Бызгу, 1990; Бойченко, 2000; Voicenco, 2001; Ghid metodologic, 2019): значительное количество хлорид- и сульфатов-ионов поступают с подземными рассолами и дренажными водами с орошаемых земель.

Гидрологический режим реки непостоянный: для реки характерны весеннее половодье, летние паводки и летне-осенние межени. Питание реки смешанное. Средний расход воды колеблется от 8 до 15 м³/с. Реут имеет достаточно много притоков. Среди правых притоков наиболее значимыми являются Большой, Средний и Малый Чулук, среди левых – Куболта, Ка-

менка. Так же на реке расположено множество водозаборов (Таблица 2.1), что подчёркивает её роль в обеспечении водоснабжения сельского хозяйства и населённых пунктов (OSCE, 2005).

Вторым по величине правым притоком Днестра является река Бык. Ее исток находится в северной части Кодр вблизи с. Темелиуцы, устье – недалеко от с. Гура Быкулуй. Длинна р. Бык составляет 155 км, площадь бассейна 2155 км² (Таблица 2.1). Верхнее течение в районе Кодр, местами пересыхает. При выходе из Кодр река прорезает известняки сарматского возраста, а в нижнем течении протекает по нижней части Приднестровской возвышенности, где около с. Калфа образует ущелье в верхнесарматских известняках. Питание реки смешанное. В верхнем течении притоками реки Бык являются – Пожарна (левый) и Быковец (правый), в нижнем – Ишновец и Каинар. В 1963 году на р. Бык было сооружено Гидигичское водохранилище.

Долина реки мало извилиста и расширяется при выходе из Кодр. Правый склон долины покрыт лиственными лесами, левый – садами и виноградниками. В долине реки выращивают кормовые культуры и овощи. Река имеет умеренную глубину и ширину, используясь в основном для орошения и местных нужд. Уровень осадков и сток близок к средним значениям региона (OSCE, 2005; UNECE, 2011).

Бассейн реки характеризуется разнообразием геологических пород, что влияет на качество воды и гидрогеологические условия. Воды реки Бык относятся к водам гидрокарбонатному или гидрокарбонатно-сульфатному классу группы натрия-магния или группы натрия-кальция-магния II типа (Бызгу, 1966). При этом минерализация воды в реке Бык, так же как воде реки Реут, повышена и достигает значений до 2300 г/л (Бойченко, 2000; Бойченко, 2001).

Река Ботна является четвёртым по величине правым притоком Днестра после рек Реут, Когильник и Бык. Свое начало она берет в Страшенском районе, в Кодрах между селом Стежэрень и Хорodka. Ее длина составляет около 152 км (Таблица 2.1.). Ботна протекает по территории трех районов республики – Страшенского, Яловенского и Каушанского. Устье расположено между селами Кицкань и Меренешть Слободзейского района. В верховьях река извилистая, на берегах встречается лес; в низовьях протекает по степи. Бассейн Ботны значительно шире, чем у Реута и Быка. Благодаря особенностям рельефа и геологии, русло Ботны имеет характерные плёсы и перекаты. В бассейне активно развита добыча полезных ископаемых (глина, песок), что требует особого внимания к экологической безопасности и сохранению гидроресурсов (WorldBank, 2016).

Река Ботна используется для орошения и подвергается значительному антропогенному воздействию (Isac, 2024; Rozloga, Paraşciuc, 2014; Vejan et al., 2020; Lupan, 2007), в результате чего ее воды неоднородны по своему химическому составу. В зависимости от типа питания водотока, на участ-

ке реки между истоком и селом Резены воды относятся к гидрокарбонатному классу: группы кальция, кальция-магния; в зоне впадения реки в Днестр относятся к сульфатному классу группы натрия второго типа. Средняя минерализация воды 2400 мг/дм³, временами достигает значения 3000 мг/дм³.

Таким образом, река Днестр является одним из основных элементов устойчивого развития, затрагивающий здоровье населения, продовольственную безопасность, экологическую устойчивость и международные отношения. С учетом изменения климата, увеличения водопотребления и ухудшения состояния окружающей среды важно чтобы международная система управления бассейном реки была основанна на принципах экологической устойчивости, открытости, участия общества и научно обоснованного управления водными ресурсами.

Практическая значимость наших исследований заключается в изучении химического состава вод реки Днестр его притоков на территории Молдовы. Задачи этих наблюдений заключаются не только в констатации изменений химического состава и оценки их качества в любой момент времени и так же в подготовке фактической и научной основы для разработки методов прогноза качества питьевых вод, определения генетической природы временных изменений химического состава вод.

Пробы воды из реки Днестр отбирались на территории Молдовы на участке от Наславчи до Паланки для оценки состояния водных ресурсов. Влияние притоков (Реут, Бык, Ботна) анализировалось путём отбора проб в зонах их впадения, а также выше и ниже по течению (Рисунок 2.1.; Таблица 2.2.). Данные дополнены многолетними наблюдениями Лаборатории гидробиологии и экотоксикологии Института зоологии.

Образцы воды для анализа были взяты с поверхностного горизонта (0,25-0,50 м) и проанализированы в течении суток. Всего за период исследования было отобрано более 1000 образцов, не считая повторных проб в некоторых точках. Отбор и первичная обработка проб воды проводились согласно стандартам ISO, адаптированных к национальным стандартам (SM SR ISO 5667-6:2011).

В полевых условиях, в отобранных пробах, при помощи портативного рН-метра Consort C 5030, согласно национальным стандартам (SM SR ISO 10523:2011), определяли так же рН и величину температуры. В лаборатории проводили определения растворенного кислорода (SM SR EN 25813:2011), окисляемости (SM SR EN ISO 8467:2006; SM SR ISO 6060:2006), главных ионов (ISO 9280:1990; ISO 9963-1:1994; SM SR ISO 6058:2012; SM SR ISO 9297:2012; SR ISO 6059:2012), биогенных элементов (SM SR EN ISO 6878:2011; SM SR ISO 7150-2:2005; SM SR ISO 7890-3:2006), растворимых силикатов и взвешенных веществ (Guidance on the Monitoring of Water Quality and Assessment of the Ecological Status of Aquatic Ecosystems, 2021).

Программы Excel 2007 и Statistica были использованы при расчетах гидрохимических параметров и соотношений между ними.

Таблица 2.2. Координаты точек отбора проб

	Точки отбора проб	<i>N</i>	<i>E</i>
1	р. Днестр, Наславча	48°29'21"	27°34'54"
2	р. Днестр, Вэлчинец	48°26'75"	27°41'85"
3	р. Днестр, Сорока	48°08'35"	28°18'13"
4	р. Днестр, Каменка	48°00'45"	28°42'17"
5	р. Днестр, Ержово	47°50'10"	29°01'17"
6	р. Днестр, Гоень	47°22'28"	29°09'12"
7	р. Днестр, Кочиерь	47°16'58"	29°07'31"
8	р. Днестр, выше впадения р. Реут	47°16'28"	29°07'19"
9	р. Реут, Устье	47°15'08"	29°08'07"
10	р. Днестр, ниже впадения р. Реут	47°13'33"	29°09'46"
11	р. Днестр, Вадул луй Водэ	47°05'19"	29°05'22"
12	р. Днестр, выше впадения р. Бык	46°55'24"	29°28'20"
13	р. Бык, Гура Быкулуй	46°54'43"	29°27'56"
14	р. Днестр, ниже впадения р. Бык	46°53'17"	29°28'53"
15	р. Днестр, Варница	46°52'53"	29°28'59"
16	р. Днестр, выше впадения р. Ботна	46°46'47"	29°33'36"
17	р. Ботна, Мерешешть	46°46'26"	29°33'58"
18	р. Днестр, ниже впадения р. Ботна	46°46'31"	29°33'31"
19	р. Днестр, Суклея	46°48'06"	29°40'04"
20	р. Днестр, Паланка	46°24'62"	30°07'92"

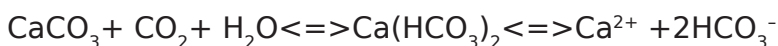


Рисунок 2.1. Карта точек отбора проб.

ГЛАВНЫЕ ИОНЫ В ВОДАХ РЕКИ ДНЕСТР

3.1. Гидрокарбонаты и карбонаты

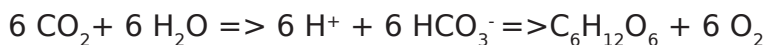
Карбонаты и гидрокарбонаты в поверхностных водах формируются под влиянием геологических, биологических и антропогенных процессов, играя ключевую роль в поддержании химического баланса экосистем. Наличие этих ионов в воде тесно связано с таким естественным процессом, как растворение углекислого газа. В результате, основным природным источникам гидрокарбонатных и карбонатных ионов в поверхностных водах являются процессы химического выветривания и растворения под действием углекислого газа и воды (Abbaszadeh et al., 2016; Aqrawi et al., 2006) карбонатных пород типа известняков (CaCO_3), доломитов ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) и мергелей (смесь глинистых и карбонатных минералов):



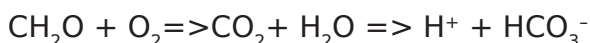
Присутствие карбонатных пород в окружающей среде играет значительную роль в определении уровня гидрокарбонат- и карбонат-ионов в воде. Так, избыточное содержание этих ионов наблюдается в геологических регионах, прилегающих к месторождениям известняка, для которых свойственна повышенная жесткость воды.

Другим природным источником гидрокарбонатных и карбонатных ионов в поверхностных водах являются атмосферные осадки (Thornton, Dise, 1998). Дождевая вода поглощает углекислый газ из атмосферы, образуя слабую угольную кислоту (H_2CO_3), которая, в свою очередь, попадая на почву, реагирует с минералами в ней, образуя гидрокарбонаты и карбонаты.

Фотосинтез является основным биолого-химическим процессом, который так же способствует увеличению уровня гидрокарбонатов в воде (Моисеенко и др., 2010). В процессе дыхания выделяется углекислый газ, который, растворяясь, участвует в химических реакциях, способствующих образованию данных анионов, особенно в закрытых водоемах с высокой плотностью живых организмов:



Не следует исключать и вклад окисления органического вещества в общее содержание гидрокарбонат-ионов в поверхностных водах:



К вымыванию в водоемы гидрокарбонатных и карбонатных ионов приводит использование в сельском хозяйстве известковых удобрений, на-

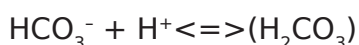
пример CaCO_3 , для снижения кислотности почв. Щелочные сточные воды предприятий химической, содовой и пищевой промышленности так же являются источниками поступления этих анионов в поверхностные воды. Увеличить содержания гидрокарбонат- и карбонат-ионов могут и городские сточные воды (Алекин, 1979; Никаноров, 2001), содержащие такие реагенты для очистки воды, как гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), сода (Na_2CO_3), и непосредственно сам бикарбонат натрия (NaHCO_3).

Таким образом, антропогенными источниками поступления гидрокарбонатных и карбонатных ионов в поверхностные воды являются сельское хозяйство, промышленные стоки и городские сточные воды.

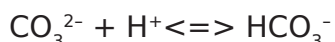
Далеко не последнюю роль в количественной динамике содержания гидрокарбонат- и карбонат-ионов играют гидрологические факторы: в реки и озера могут поступать грунтовые воды, обогащенные карбонатами за счет взаимодействия с горными породами; испарение воды концентрирует растворенные соли, включая гидрокарбонаты и карбонаты.

И все же, важнейшими факторами определяющих динамику этих анионов в поверхностных водах остаются состав и характеристики горных пород гидрографической сети и гидрологические особенности рек.

В природных водах устанавливается динамическое карбонатное равновесие между ионами гидрокарбонатов и карбонатов, которое устраняет резкие колебания кислотности за счет стабилизации pH среды (Zeebe, Wolf-Gladrow, 2001). В кислых водах (при $\text{pH} < 4,5$) гидрокарбонатные ионы реагируют с ионами водорода, образуя молекулы угольной кислоты:



При $\text{pH} < 8,2$ часть карбонатных ионов реагирует с водородными ионами:



В щелочных водах (при $\text{pH} > 8,2$) преобладают карбонатные ионы, поскольку происходит активная диссоциация гидрокарбонатных ионов на карбонатные и водородные ионы. В этом случае соотношение гидрокарбонат- и карбонат ионов составляет 100:1. Поскольку в природных водах, большинстве случаев, pH близко к нейтральному, то преобладающими являются гидрокарбонатные ионы.

Карбонатное равновесие широко исследуется в водах морей и океанов в связи с такими процессами, как фотосинтез, разложение органических веществ, осаждение и растворение карбонатных минералов, газообмен на границе раздела воздух-вода и подкисление природных вод, вызванное увеличением содержания углекислого газа в атмосфере. Подобные исследования в речных экосистемах проводятся гораздо реже, хотя такие данные, важны для изучения химического выветривания почв и горных пород, слагающих бассейны рек (Bernier et al., 1983), экспорта в морские бас-

сейны щелочности (Raymond, Cole, 2003) и речного переноса атмосферного углекислого газа (Meubeck, 1993).

Среди растворенных форм углерода в речной воде наибольшее внимание уделяется концентрации и стоку бикарбонат ионов (Gaillardet et al., 1999). Ионы бикарбоната образуют доминирующий компонент общей щелочности, который является показателем интенсивности химического выветривания. Растворенный углекислый газ – еще одна важная форма углерода, на которую влияет химическое выветривание. Реки получают большое количество углерода от наземных экосистем, и большая часть этого углерода возвращается в атмосферу в форме CO_2 перед его переносом в океаны (Raymond et al., 2013).

Как правило, нарушение карбонатного равновесия в воде может значительно изменить химический состав карбонатов и, следовательно, повлиять на уровень щелочности (Raymond et al., 2003) и растворенный неорганический углерод (Barnes, Raymond, 2009), что в свою очередь отразится на качестве жизни гидробионтов.

В настоящее время, на наш взгляд, из общего количества работ, направленных на изучение геохимии рек, по этим проблемам уделяется недостаточно внимания. Вероятно, причины заключаются в том, что карбонатная система является, наиболее сложной биогеохимической системой, регулируемой совокупностью различных равновесий, которые в речных водах относительно трудно не только установить, но и найти подходы к получению воспроизводимых результатов.

Среди поверхностных пресных вод более 80% относится к гидрокарбонатному классу из-за преобладания гидрокарбонатов среди главных анионов. В речных водах содержание гидрокарбонатных и карбонатных ионов варьирует от 30 до 400 мг/дм³ и в маломинерализованных водах находятся в тесной прямой корреляции с общей минерализацией. Высокие концентрации этих ионов являются индикаторами экологического состояния водной экосистемы, поскольку могут указывать на засоление или загрязнение, а их низкие концентрации – на риск закисления.

Карбонатсодержащие породы, залегающие в районе истока и верхнем течении реки Днестр, формируют фоновую концентрацию гидрокарбонат- и карбонат-ионов, растворяясь в ходе естественных геохимических процессов в воде. Вдоль реки Днестр, на территории Молдовы, основные месторождения диатомитов, карбонатных мергелей и известняков средне-сарматского возраста сосредоточены в окрестностях Сорок, Флорешт, Резины, Оргеева, Каушан и Штефан-Водэ (Покатилов, 2014). Эти породы, добытые преимущественно открытым способом, часто используются как сырье для производства цемента, керамики (Mihăilescu și al., 2006) и раскисления почв в сельском хозяйстве. Извлечение карбонатных минералов воздействует на экологическое состояние Днестра и требует тщательного контроля.

Гидрокарбонаты широко представлены в водных объектах Молдовы, демонстрируя значительную вариабельность концентраций: в речных водах их содержание колеблется от 76,3 до 939,7 мг/дм³ (Bagrin, 2024; Zubcov et al., 2014; Ghid metodologic, 2019), в озёрных водах – от 231,9 до 1809,2 мг/дм³ (Zubcov et al., 2024; Bagrin et al., 2024), а в подземных водах – от 0,0 до 2583,3 мг/дм³ (Moraru, 2007; Sandu et al., 2022). Большие концентрации гидрокарбонат-ионов в водах наших озёр связаны со смещением карбонатного равновесия в результате фотосинтеза, а также с испарением воды в условиях засушливого климата, в результате которого происходит концентрация растворенных солей, включая HCO₃⁻.

Гидрокарбонат-ионы занимают первое место среди главных анионов по вкладу в минерализацию воды реки Днестр и Дубоссарского водохранилища (Bagrin, Zubcov, 2023; Zubcov și al., 2017).

В поверхностных и подземных водах показатели гидрокарбонатных и карбонатных ионов не нормируются. Содержание данных ионов нормируются только для всех видов бутилированной воды. Поскольку, гидрокарбонаты способствуют поддержанию оптимального уровня pH в питьевой воде, что важно для поддержания кислотно-щелочного баланса в организме.

Для оценки антропогенного влияния, на экосистемы и качество водных ресурсов Молдовы, увеличивающего концентрации главных ионов и гидрокарбонат-ионов в частности, необходим комплексный мониторинг сочетающий в себе изменения в землепользовании и использование сельскохозяйственных удобрений, так же влияние сточных вод.

В результате многолетних исследований проведенных в период с 2000 и по 2023 год, с использованием архивных данных лаборатории Гидробиологии и Экотоксикологии Института зоологии Республики Молдова (с 1981 года) установлена значительная изменчивость содержания гидрокарбонатов (HCO₃⁻) в поверхностных водах реки Днестр. Анализ гидрохимических показателей выявил значительные колебания концентраций гидрокарбонат-ионов в пределах от 76,3 до 442,4 мг/дм³, что может быть связано с различными факторами окружающей среды, включая изменения гидрологического режима, антропогенное воздействие и сезонные колебания (Рисунок 3.1.1.).

Экстремальные значения гидрокарбонат-ионов были зарегистрированы в Дубоссарском водохранилище: наименьшее содержание было отмечено в феврале 2002 года на станции Кочиеры, в то время как максимальные значения наблюдались в мае 1991 года у населенного пункта Гояны и, соответственно, составляли 76,3 и 442,4 мг/дм³. Значение 421,0 мг/дм³ было отмечено в июле 1989 года так же в Гоянах. Возможными причинами высокого содержания гидрокарбонат-ионов могут быть как смыв сельскохозяйственных удобрений так и интенсивные биологические процессы, такие как фотосинтез, сопровождающийся выделением углекислого газа. При этом, несмотря на высокую концентрацию гидрокарбонатов, pH остался на уровне 8,44.

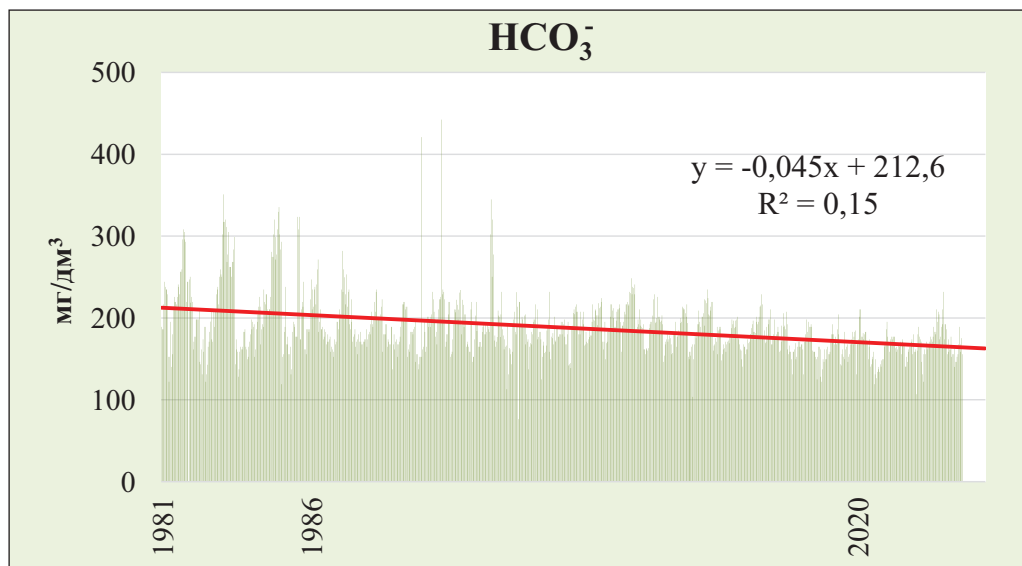


Рис. 3.1.1. Многолетняя динамика концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов, 1981-2023 гг., мг/дм³

Среднее значение 188,4 мг/дм³, за весь период исследований концентрации гидрокарбонат-ионов в поверхностных водах реки Днестр, говорит об умеренной минерализации вод, протекающих через известняки и доломиты. Такие стабильные природные источники гидрокарбонатов, как растворение карбонатов и процессы, обусловленные жизнедеятельностью водных организмов, создают относительно низкую вариативность концентраций вокруг среднего значения, что подтверждается стандартным отклонением в 36,3 мг/дм³.

В отличие от других периодов, для 1981-1987 годов характерно значительное преобладание показателей концентраций в осенне-зимний период. Они почти вдвое превышали значения, наблюдаемые весной и летом.

Необходимо заметить, что если сравнивать период до и после 2000 года, то средняя концентрация и стандартное отклонение гидрокарбонат-ионов в водах реки Днестр снизилась с 201,3 до 179,5 мг/дм³, и с 44,5 до 25,8, соответственно. Это указывает на изменение химического состава или условий, влияющих на концентрацию гидрокарбонатов после 2000 года, а так же на то, что концентрации гидрокарбонат-ионов стали более стабильными и менее подвержены колебаниям.

Тем не менее, содержание гидрокарбонатов, вниз по течению реки, всегда было подвержено заметным колебаниям и устойчивому росту, что может быть связано с накоплением продуктов химического выветривания, биохимическими процессами и антропогенным влиянием.

Динамика гидрокарбонат-ионов в период с 1981 и по 2023 год может быть описана при помощи уравнения линейной зависимости:

$$y = -0,045x + 212,6; R^2 = 0,15,$$

где: x – порядковый номер года;
 y – содержание HCO_3^- в мг/дм^3 .

Предложенное уравнение показывает, что концентрация гидрокарбонатов в водах реки Днестр снижается, и будет медленно снижаться, если влияющие факторы останутся неизменными. Однако данная модель объясняет только 15% изменчивости данных и для точного прогноза совершенно не подходит.

Изменения среднегодовой динамики гидрокарбонат-ионов в период с 1981 и по 2023 годы представлены на Рисунке 3.1.2.

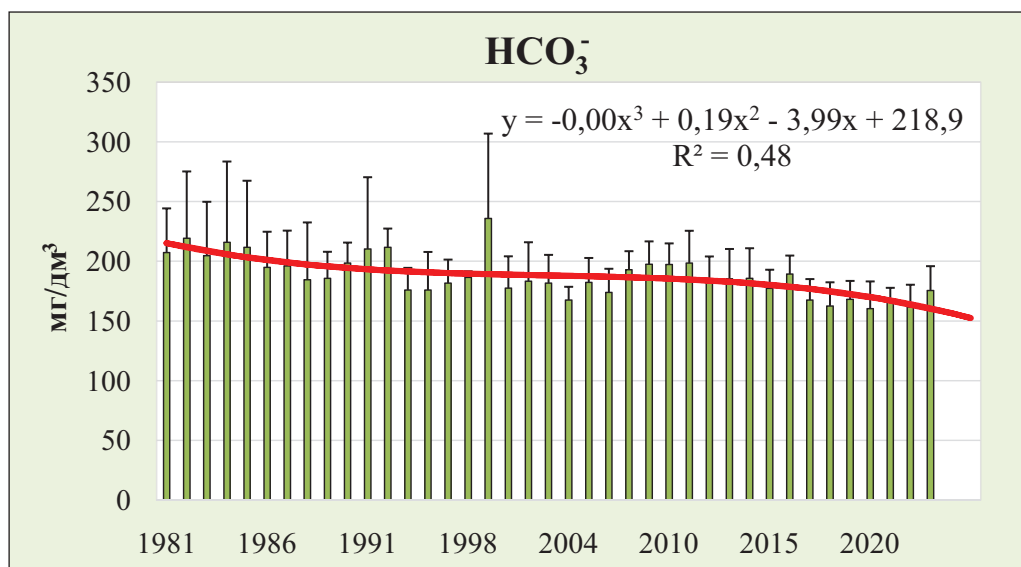


Рис. 3.1.2. Среднегодовая динамика концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов, 1981-2023 гг., мг/дм^3

Максимальная среднегодовая концентрация гидрокарбонат-ионов в реке Днестр была зафиксирована в 2000 году и составляла $235,9 \text{ мг/дм}^3$, а значения отклонялись от среднего на $\pm 30\%$. Столь значительные изменения концентраций могут быть связаны с такими факторами, как низкий уровень воды и изменением режима работы водохранилища. Так же в этот год самый широкий диапазон изменений концентраций гидрокарбонатов – от $164,8$ и до $344,8 \text{ мг/дм}^3$, причем максимальные значения отмечались преимущественно в мае месяце.

Диапазоны изменений среднегодовых концентраций гидрокарбонат-ионов в период с 1981 по 1989 год, а также в 1991 годы были велики, что подтверждается большими значениями стандартных отклонений, которые

демонстрируют почти двукратный разброс концентраций (Рисунок 3.1.2.). После 2000 года среднегодовые концентрации и стандартные отклонения не превышали значений 198,5 и 32,6 мг/дм³, соответственно.

Среднегодовая динамика концентраций гидрокарбонатов может быть описана при помощи уравнения полинома 3-й степени:

$$y = -0,00x^3 + 0,19x^2 - 3,99x + 218,9; R^2 = 0,48,$$

где: x – порядковый номер года (1981 = 1, 1982 = 2 и т.д.);
 y – среднее значение концентрации HCO_3^- в мг/дм³.

Предложенная модель указывает на временное (в течении 5 лет) снижение концентрации гидрокарбонат-ионов в водах реки Днестр с последующим ростом. Точность данной модели ограничена: она объясняет 48% изменчивости данных и не учитывает сезонные колебания, природные процессы и точечные загрязнения.

Усредненные значения концентраций гидрокарбонатов за рассматриваемый временной промежуток, разделенные на пятилетия, так же как и их многолетняя динамика, могут быть описаны при помощи уравнения отрицательной линейной зависимости (Рисунок 3.1.3.):

$$y = -4,58x + 210,44; R^2 = 0,78,$$

где: x – порядковый номер пятилетия (1981-1985 = 1, 1986-1990 = 2 и т.д.);
 y – среднее значение значение концентрации HCO_3^- в мг/дм³.

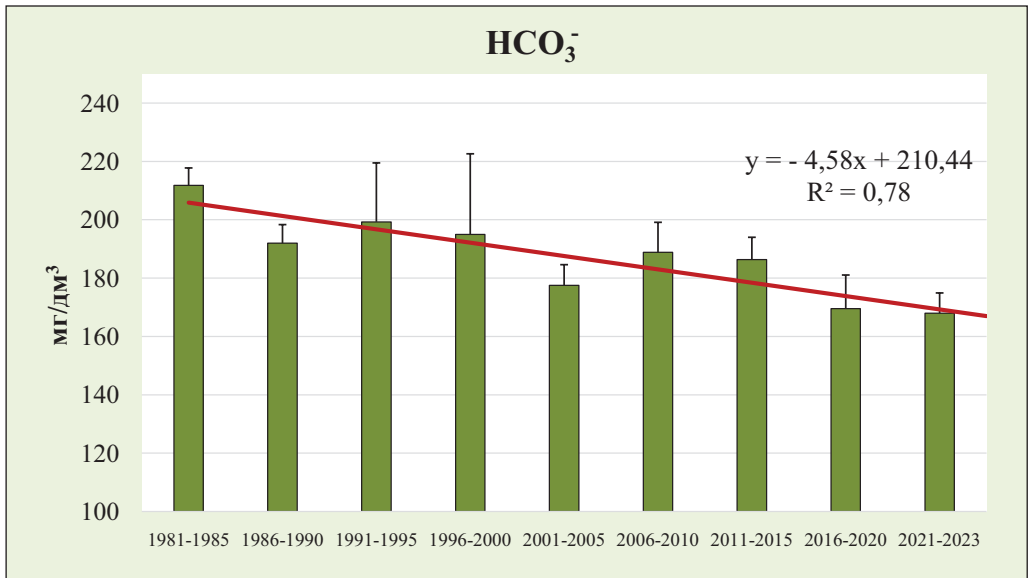


Рис. 3.1.3. Среднепятилетние концентрации карбонат- и гидрокарбонат-ионов, мг/дм³

Усреднение данных по пятилетним периодам сглаживает резкие временные колебания концентраций, акцентируя долгосрочный тренд. Данная модель объясняет 78% изменчивости данных и подчеркивает устойчивое снижение концентраций гидрокарбонат-ионов в реке Днестр, а также позволяет оценить время достижения критически низких значений. Однако следует помнить, что даже малые изменения в водах реки могут нарушить этот тренд.

Анализ данных о концентрации гидрокарбонат-ионов в воде реки Днестр за период 2000-2005 годы указывает на самый широкий диапазон данных: от 76,3 и до 344,8 мг/дм³ (Таблица 3.1.1.). Следует так же отметить, что данный диапазон практически является и самым большим диапазоном за весь период исследований. Небольшое стандартное отклонение – 7,1 говорит о том, что большинство данных находятся в области среднего значения – 177,5 мг/дм³, а экстремальные значения не сильно влияют на стандартное отклонение, но расширяют размах, так как встречаются разово. Так же данное среднее значение подтверждает общую тенденцию к снижению концентраций гидрокарбонатов в реке Днестр, поскольку оно ниже, чем в другие периоды: например в 2000 году средняя концентрация составляла 235,9 мг/дм³.

Таблица 3.1.1. Среднепятилетние концентрации карбонат- и гидрокарбонат-ионов, мг/дм³, где *n* – количество проб

n	год	HCO ₃ ⁻			
		среднее значение	стандартное отклонение	минимальное значение	максимальное значение
198	1981-1985	211,8	5,9	119,0	350,9
170	1986-1990	191,9	6,4	137,3	421,0
42	1991-1995	199,3	20,2	152,6	442,4
36	1996-2000	194,9	27,6	146,4	344,8
76	2000-2005	177,5	7,1	76,3	344,8
106	2006-2010	188,8	10,3	138,8	231,8
169	2011-2015	186,3	7,6	103,7	248,7
136	2016-2020	169,5	11,5	119,0	228,8
105	2021-2023	167,9	6,9	106,8	231,9

Наибольшее среднее значение концентраций гидрокарбонат-ионов в реке Днестр наблюдались в период с 1981 по 1985 год (Таблица 3.1.1.), при относительно низкой вариативности концентраций, что подтверждается

небольшим значением стандартного отклонения. Довольно большая разница между максимальным и минимальным значениями – 231,9 мг/дм³, говорит о возможных периодах резких изменений, вызванных, например, сезонными факторами, гидрологическими условиями или антропогенным воздействием. Подобная разница между максимальными и минимальными концентрациями гидрокарбонат-ионов в воде реки в пятилетние промежутки, наблюдалась вплоть до 2005 года. В последующие периоды эта разница сократилась практически в два раза. Так, например, в период 2016-2020 среднее значение составляло 167,9 мг/дм³, при стандартном отклонении 6,9 и диапазоне концентраций 106,8 – 231,9 мг/дм³. Классическая сезонная динамика гидрокарбонатов в поверхностных водах, без учета антропогенной нагрузки, зависит от времени года: зимой и весной наблюдаются повышенные концентрации из-за растворения и вымывания карбонатов; летом происходит снижение концентраций за счет увеличения процессов испарения и биологической активности гидробионтов; осенью, наблюдается стабилизация и небольшой рост содержания ионов.

Сезонная динамика концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов в реке Днестр в период с 2011 и по 2023 представлена на Рисунке 3.1.4. Если рассматривать годы, в которые определялось содержание гидрокарбонатов в течение всех четыре сезонов, то только в 2012 году наблюдалась классическая сезонная динамика. Так же следует отметить, что остальные данные частично подтверждают данную тенденцию, хотя есть и явные исключения. Так, например, 2020 год, когда осенние концентрации гидрокарбонатов были минимальны.

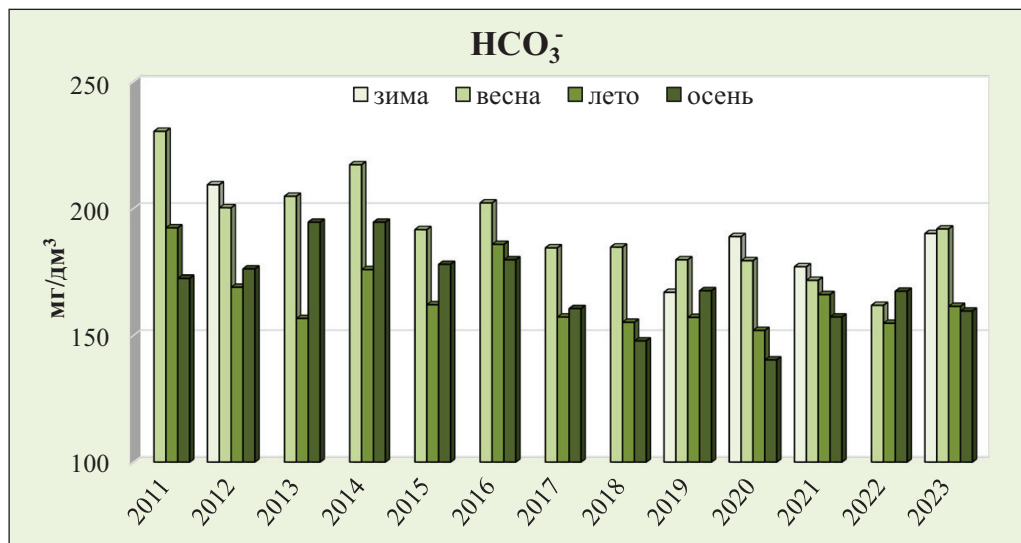


Рис. 3.1.4. Сезонная динамика концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов, 2011-2023 гг., мг/дм³

Анализ средних значений по годам и сезонам указывает на общее снижение содержания гидрокарбонат-ионов. Так, например с 2011 по 2023 годы, как весенние, так и летние концентрации уменьшаются от 230,5 до 191,9 мг/дм³ и от 192,4 до 161,5 мг/дм³, соответственно. Так же можно заметить, что в период с 2017 и по 2020 средние значения гидрокарбонатов снижаются особенно в летний и осенний период, что может быть следствием изменения климата и усиления антропогенного воздействия.

В 46% представленных случаев наблюдается уменьшение концентраций гидрокарбонатов от весны к осени (Рисунок 3.1.4.), а в остальных случаях – минимальные значения наблюдались летом.

Зимние максимальные значения зафиксированы в 2012, 2020 годах и соответственно составляли: 228,8 и 210,5 мг/дм³. В 2022 году осенние концентрации гидрокарбонатов преобладали над весенними и летними и достигли значения 177,0 мг/дм³. Минимальные летние и осенние концентрации наблюдались в днестровской воде в период наводнений 2020 года. Аномально высокие и низкие значения концентраций гидрокарбонат-ионов наблюдались в период засух и наводнений, т.е. связаны с климатическими аномалиями.

Широкий диапазон значений летом 2020 года 119,0-173,9 мг/дм³ и весной 2022 года – 106,8-189,2 мг/дм³ при стандартных отклонениях 16,4 и 25,2, соответственно говорят о нестабильности гидрохимического режима в эти годы, вызванного как климатическими аномалиями, так и особенностями водного режима.

Были рассчитаны и корреляционные коэффициенты между гидрокарбонат-ионами и другими главными ионами (Таблица 3.1.2). При расчетах использовались данные с 1981 года и по 2023, $n = 1065$.

Таблица 3.1.2. Корреляционные коэффициенты между главными ионами

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$
HCO_3^-	1,00	0,55	0,28	0,78	0,53	0,42

Установлена сильная положительная корреляция между гидрокарбонат-ионами и ионами кальция и умеренная положительная корреляция между гидрокарбонат-ионами и ионами магния.

3.2. Сульфаты

Природным водам с малой минерализацией свойственна ионная форма сульфатов (SO_4^{2-}), которая лимитируется ионами кальция и магния, образуя слабо растворимые соли сульфата кальция – CaSO_4 , и сульфата магния – MgSO_4 (Селезнев, 2021). В зависимости от геологических и гидро-

логических характеристик водосборного бассейна природные концентрации SO_4^{2-} в водных экосистемах демонстрируют широкую вариабельность. (Zak et al., 2020).

Содержание сульфатов в воде имеетважно еэкологическое значение – они вовлечены в круговорот серы в водных объектах. Растения и другие автотрофные организмы извлекают растворенные в воде сульфаты для построения белкового вещества. В свою очередь, протеины отмерших живых клеток, под действием гетеротрофных бактерий, освобождают серу ввиде сероводорода, который далее в присутствии кислорода легко окисляется до сульфатов (Никаноров, 2001; Красинцева и др., 1977).

В поверхностные воды сульфаты могут поступать из различных естественных и антропогенных источников. Основными естественными источниками сульфатов в поверхностных водах являются процессы химической дезагрегации и растворения содержащих серу минералов, особенно гипса (CaSO_4) или ангирита (FeSO_4), а также окисление серы и сульфидов под воздействием физических, химических и биологических факторов. Растворению сульфатов из сульфатсодержащих минералов, залегающих на относительно малой глубине, способствуют: эрозия, обнажающая слои, богатые SO_4^{2-} , и стимулирующая их вымывание дождевыми и поверхностными водами (Del Don et al., 2001), а так же движение подземных вод (Kleeberg, 2012).

Из антропогенных источников в поверхностные воды поступают от 20% до 90% сульфатов (Zak et al., 2020). В последние десятилетия постоянные и возрастающие концентрации SO_4^{2-} в водных экосистемах обусловленные разного рода антропогенными воздействиями, представляют угрозу как для источников питьевой воды, так и для функционирования водных экосистем в целом (Smolders et al., 2006; Palmer et al., 2010; Lamers et al., 2013).

Значительное количество сульфатов сбрасывается в водные объекты с очистными водами промышленных предприятий, использующих серную кислоту, например, в гидролизных установках. К накоплению сульфат-ионов в поверхностных водах может привести неправильное управление ирригацией и стоками (Ghiberto et al., 2015; Алекин, 1979). Применение в сельском хозяйстве удобрений на основе серы, таких как аммонийные – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и калийные – K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$, может значительно увеличить фоновые концентрации сульфатов (Hinckley et al., 2020). Не следует так же исключать аквакультуру и рыбоводство в частности, способствующие загрязнению сульфатами за счет удобрения прудов и озер суперфосфатом и поташом, в состав которых входят в больших количествах CaSO_4 , MgSO_4 и K_2SO_4 (Жуманова и др., 2024; Green, 2015).

К образованию кислотных дождей и вымыванию сульфатов в окружающую среду приводит сжигание угля или других минералов, содержащих серу, например, сернистых руд для производства энергии (Zak et al., 2020). Сульфат-ионы поступают в атмосферу в виде серной кислоты

или других сульфатных соединений, несмотря на существенное сокращение с середины XX века в Европейском регионе антропогенных выбросов серы (S) в атмосферу (Caraco et al., 1993; Zak et al., 2006; Kleeberg, 2012). Так, согласно Немецкому агентству по охране окружающей среды (German Environmental Agency, 2019) в Германии в период с 1990 по 2017 гг. уменьшились ежегодные выбросы сернистого газа (SO_2) на 93,9% (с 5,5 до 0,32 млн. тонн), а средняя скорость осаждения сульфатов составила 7,5 кг S/га в год. Хотя в развитых странах удалось добиться значительного снижения выбросов серы, в развивающихся регионах мира уровень загрязнения продолжает расти. Так, согласно исследованиям (Shoda et al., 2019), в регионах, подверженных усиленному антропогенному воздействию в период с 2002 по 2012 годы, было зафиксировано значительное увеличение содержания соединений серы в атмосферных осадках. Эти соединения затем оседают на землю с дождём или снегом (Котова, 2018; Латыпова и др., 2005) в местах с повышенным уровнем загрязнения воздуха и, таким образом, атмосферное осаждение серы, в том числе и сульфатов, может достигнуть значений до 25 кг S/га в год (Blume et al., 2016). В результате чего текущие концентрации SO_4^{2-} в поверхностных и подземных водах продолжают увеличиваться и остаются выше природных фоновых значений.

Экологическую катастрофу, связанную с повышением кислотности воды и почв и увеличением концентраций сульфат-ионов вызывают кислотный дренаж шахт и кислые сульфатные почвы. Добыча металлов, сернистых соединений, лигнита и плавка руды (пирита и марказита) сопровождается образованием кислых стоков, известных как кислотный дренаж шахт, которые являются одним из основных источников поступления SO_4^{2-} в пресноводные экосистемы (Palmer et al., 2010; Bernhardt et al., 2012). Даже после прекращения добычи руды, из-за большого ее количества в отложениях, концентрации SO_4^{2-} в воде могут оставаться высокими десятилетиями.

Кислые сульфатные почвы, занимающие более 17 млн.га по всему миру, образующиеся при окислении атмосферным кислородом сульфидов в осадочных породах, находившихся в анаэробных условиях, являются так же важным источником SO_4^{2-} (Nordmyr et al., 2008). Восстановление кислотных почв может занять годы и требует комплексных мер по восстановлению (Mosley et al., 2014; Creeper et al., 2015). Несмотря на то, что на глобальном уровне, влияние кислых сульфатных почв оценивается как умеренное, локальные эффекты могут быть существенными (Ljung et al., 2009).

Другим, не менее значительным, источником поступления сульфатов в водные экосистемы является осушение водно-болотных угодий (Zak et al., 2009; Kleeberg, 2012; Lamers et al., 2015). Площадь которых в Европе сократилась на 495000 км², что составляет около 60% от первичной площади (Creed et al., 2017). Исследования (Eimers et al., 2003) показывают, что окисление сульфидных отложений и органически связанной серы в почвах при осу-

шении болот приводит к накоплению SO_4^{2-} в торфяной матрице и последующему их вымыванию подземными или поверхностными водами (Zak, Gelbrecht, 2007).

Повышенные концентрации сульфатов в пресных водах вызывают нарушение биогеохимических процессов, связанных с циклами углерода, фосфора и азота.

Высокие концентрации сульфат-ионов в пресных поверхностных водах могут оказывать влияние на первичную продукцию, за счет увеличения биодоступности азота (N) и фосфора (P), увеличивая ее. В то же самое время, при повышенных концентрациях SO_4^{2-} и H_2S в поровых водах, первичная продукция многих болотных растений снижается (Koch et al., 1990; Geurts et al., 2009). Однако, Neubauer (2013) и Weston et al. (2014), говорят о том, что роль SO_4^{2-} и H_2S в данном процессе еще детально не исследована. Так же имеются данные об увеличении количества растворенного углерода и его минерализации, за счет обхода ферментативных барьеров, высокими концентрациями сульфат-ионов (Freeman et al. 2001b).

Сульфатредуцирующие бактерии, используют нитрат-ионы для окисления элементарной серы, сероводорода и некоторых сульфидсодержащих минералов до SO_4^{2-} (Burgin, Hamilton, 2008). Так же Pan et al. (2012) установили, что сероводород (H_2S) приводит к накоплению (N_2O) за счет изменения гетеротрофной денитрификации. Следовательно, повышенные концентрации сульфат-ионов в поверхностных водах, увеличивая доступность редуцированных форм серы, могут изменять как азотный цикл, так и углеродный.

Загрязнение сульфатами может существенно изменить фосфорный цикл в пресноводных экосистемах: в осадках SO_4^{2-} восстанавливаются до сульфида, что способствует мобилизации фосфора. Важность этого процесса, называемого «внутренним эвтрофированием» была подтверждена в ряде исследований (Lamers et al., 1998; Zak et al., 2009). Данный процесс был описан и для неорганических речных осадков, как в лабораторных, так и в полевых исследованиях (Zak et al., 2006; Hartzell, Jordan, 2012).

В работах Megonigal et al. (2004) показана существующая связь между циклами азота и серы, в то время как работы Smolders et al. (2010) показывают, что сера является связующим звеном между циклами азота и фосфора.

В поверхностных водах, из числа главных ионов, сульфат-ионы являются наименее токсичными (Mount et al., 1997). Их влияние на гидробионтов связывают не с токсичностью ионов, а в основном с осмотическим стрессом (Fort et al., 2014; Timpano et al., 2015). Как известно, повышенное содержание сульфатов увеличивает мобильность биогенных элементов и тяжелых металлов, токсичность сульфидов, снижает pH (Zak et al., 2020), а так же влияет на органолептические свойства воды и оказывает физиологическое воздействие на состояние водных биологических ресурсов и организм человека (Селезнев, 2021). Однако, влияние повышенных концентраций SO_4^{2-} на структурные и функциональные изменения водных

экосистем изучено недостаточно. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 100 мг/дм³ (Bagrin et al., 2019), для хозяйственно-питьевого водоснабжения – 500 мг/дм³ (Regulamentul, 2013).

В Молдове, в районе бассейна реки Днестр, встречаются такие осадочные породы неогенового и палеогенового возраста, как глины, мергели, песчаники и гипсовые отложения (Ciobotaru, 2021; Ciobotaru, 2007). Эти сульфатные минералы, растворяясь в воде в результате естественных геохимических процессов, составляют фоновые концентрации сульфат-ионов. В северных районах Молдовы и в окрестностях города Сороки распространены осадочные породы гипса. В центральных (у города Тирасполь) и южных – встречаются также такие минералы, как песчаники и ангидрид. Эти месторождения используются в строительстве для производства различных строительных материалов (Mihăilescu și al., 2006).

В водах Молдовы сульфаты распространены повсеместно, а их содержание обычно варьируют в пределах от 23,5 до 799,8 мг/дм³ в реках (Bagrin, 2024; Zubcov et al., 2014; Ghid metodologic, 2019), от 29,0 до 2588,3 мг/дм³ в озёрах (Zubcov et al., 2024; Bagrin et al., 2024; Zubcov et al., 2022; Bagrin et al., 2019) и от 3,3 до 2318,0 мг/дм³ в подземных водах (Sandu et al., 2022; Ostrofeț et al., 2011; Moraru, 2007).

Притоки Днестра – реки Реут и Бык характеризуются повышенной и высокой минерализацией, которая оказывает влияние на формирование солевого состава днестровской воды (Ghid metodologic, 2019). Состав воды р. Реут при впадении в Днестр сульфатно-натриевый и в период межени в может содержать до 0,79 г/дм³ (Voicenco, 2001). По химическому составу вода реки Бык в устьевой зоне гидрокарбонатно-сульфатная со смешанным катионным составом и привносит в Днестр до 0,26 г/дм³ (Zubcov et al., 2024; Voicenco, 2004).

Антропогенный фактор играл и продолжает играть большую роль в формировании гидрохимического режима реки Днестр и Дубоссарского водохранилища. Так, согласно авторам (Planul de gestionare a districtului bazinului hidrografic Nistru, 2017; Bacal, 2014), в водохранилище, со сточными водами консервных заводов Каменки и Каменского ежедневно поступает до 81-185 мг/дм³ сульфат-ионов; сточные воды Рыбницкого сахспирткомбината привносят до 63-109 мг/дм³, а сточные воды Рыбницкого цементного завода текут в водохранилище самотеком. Не стоит исключать промышленные и хозяйственно-бытовые стоки городов Рыбница и Резина с содержанием сульфат-ионов в них до 130-350 мг/дм³, а так жесточные воды животноводческих объектов.

Вклад предприятий, расположенных по берегам реки Днестр и Дубоссарского водохранилища, сбрасывающих высокоминерализованные сточные воды, в химическое загрязнение можно оценить, как статистически незначимый, поскольку носит локальный характер, увеличивая концен-

трации отдельных компонентов солевого состава. Однако, даже локальное загрязнение пагубно отражается на экосистеме водохранилища, как, например, в июле 2017 года, когда сбросы минеральных кислотосодержащих стоков в створе ниже г.Рыбница привели к гибели гидробионтов (Доклад о состоянии окружающей, 2018).

Антропогенные факторы, увеличивающие концентраций сульфат-ионов в поверхностных водах, являются многофакторными и включают в себя сочетание нескольких источников, требующих комплексного мониторинга на местном и глобальном уровнях.

В реке Днестр и Дубоссарском водохранилище в частности сульфатные ионы занимают второе место среди главных анионов по вкладу в минерализацию воды (Bagrin, Zubcov, 2023; Zubcov, și al., 2017). Основное внимание при изучении содержания сульфатов в днестровской воде уделялось оценке пространственной неоднородности по длине и закономерности сезонной изменчивости.

В ходе наших исследований, проведенных в период с 2000 и по 2023 годы, и данных Лаборатории гидробиологии и экотоксикологии, Института зоологии с 1981 года, установлено, что содержание сульфатов в водах реки Днестр изменялось в пределах от 23,5 до 349,8 мг/дм³ (Рисунок 3.2.1.).

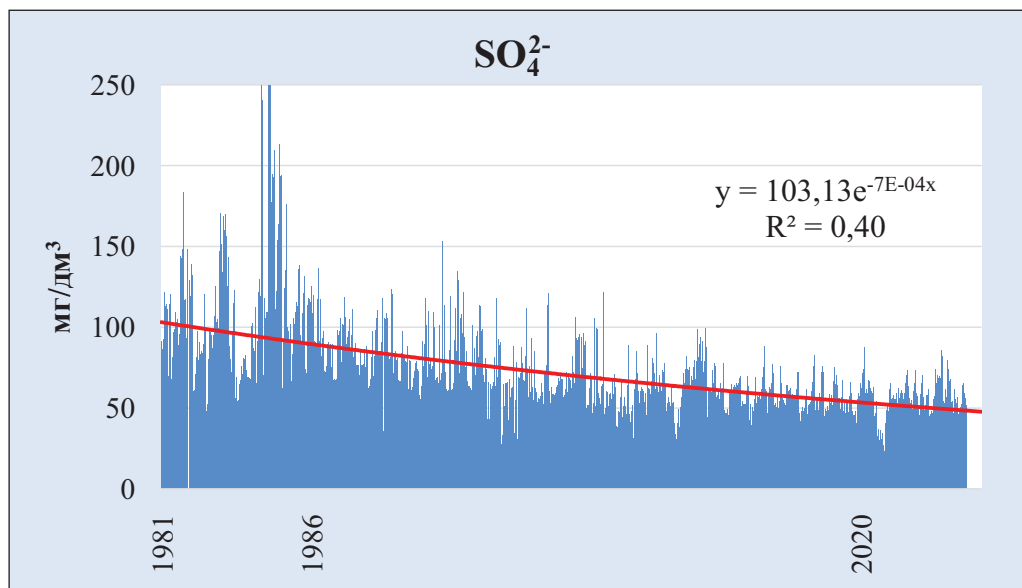


Рис. 3.2.1. Многолетняя динамика концентраций сульфат-ионов, 1981-2023 гг., мг/дм³

При этом следует отметить, что минимальное содержание сульфат-ионов было зарегистрировано в октябре 2020 года в водах реки на станции Кочиеры, максимальное – в октябре 1983 года у Атак.

В период с 1981 и по 2023 годы, концентрации сульфатов осенью 1983 кардинально отличалась: в октябре, на участке Атаки – Рыбница, они находились в пределах 349,8-240,7, мг/дм³; в ноябре на участке Криуляны – Суклея достигли значения 313,2 мг/дм³. Повышенное содержание сульфатов на этих участках реки Днестр изменяло характеристики воды, однако она характеризовалась как вода хлоридного класса группы натрия, третьего типа (Cl^{Na}_{III}) вместо характерного гидрокарбонатного класса группы кальция второго типа (C^{Ca}_{II}). Согласно ПДК для сульфатов (Regulamentul, 2013; Bagrin et al., 2019; Беспамятнов, Кротов, 1985), вода реки на протяжении всего периода была пригодна для питьевого водоснабжения и в 86 % случаев пригодна для рыбохозяйственных нужд.

Октябрь 2020 года отличался наименьшими концентрациями сульфатов в днестровской воде от Наславчи до Паланки, диапазон которых находился в пределах 35,9-45,7 мг/дм³.

Необходимо заметить, что до 2000 года наиболее часто встречаемая концентрация сульфатов в воде реки Днестр была 67,7 мг/дм³, а после – 57,6 мг/дм³. Тем не менее, содержание сульфатов, вниз по течению реки, всегда было подвержено заметным колебаниям с явной тенденцией к увеличению в результате изменяющегося соотношения между поверхностным и подземным стоком, окислительно-восстановительных процессов, состояния гидробионтов в водной среде и антропогенного фактора.

Динамика сульфат-ионов в период с 1981 и по 2023 год может быть описана при помощи уравнения экспоненциальной регрессии:

$$y = 103,13e^{-7E-04x}; R^2 = 0,40,$$

где: x – порядковый номер года;

y – содержание SO₄²⁻ в мг/дм³.

Предложенное уравнение показывает, что концентрация сульфатов в водах реки Днестр снижается по экспоненте. Однако, данная модель не подходит для точного прогноза, поскольку объясняет только 40 % изменчивости данных.

Изменения среднегодовой динамики сульфат-ионов в период с 1981 и по 2023 годы представлены на Рисунке 3.2.2.

Максимальные среднегодовые концентрации были зафиксированы в период с 1982 по 1985 годы. Затем, в последующие 37 лет эти значения медленно уменьшаются практически в 2 раза, т.е. наблюдается устойчивая тенденция к снижению среднегодовых концентраций сульфатов. Данная динамика может быть описана при помощи уравнения полинома 3-й степени:

$$y = -0,00x^3 + 0,08x^2 - 3,67x + 116,1; R^2 = 0,74,$$

где: x – порядковый номер года (1981 = 1, 1982 = 2 и т.д.);

y – среднее значение концентрации SO₄²⁻ в мг/дм³.

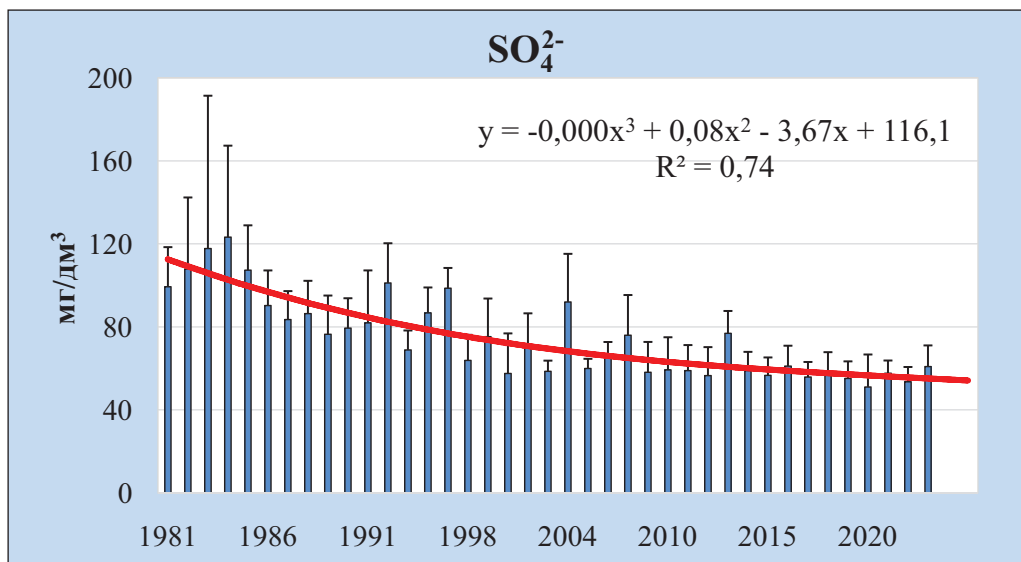


Рис. 3.2.2. Среднегодовая динамика концентраций сульфат-ионов, 1981-2023 гг., мг/дм³

Поскольку значение при x^3 очень мало, то предложенная модель указывает на временное снижение концентрации сульфатов в водах реки Днестр с последующим ростом. Высокое значение коэффициента детерминации (R^2) означает, что модель объясняет 74% изменчивости данных.

Однако, на фоне общего уменьшения концентраций в 1984, 1992, 1997, 2004 и 2013 годах были зафиксированы всплески значений, которые так же из года в год уменьшались – от 123,2 и до 76,9 мг/дм³. В эти годы так же наблюдались большие разбросы концентраций, вследствие чего и стандартные отклонения были большими (Рисунок 3.2.2.). Всплески концентраций сульфат-ионов могут быть связаны с природными аномалиями или антропогенным воздействием.

Средние значения концентраций сульфатов в рассматриваемый период, разбитые на периоды по пять лет, так же как и среднегодовые значения могут быть описаны при помощи уравнения полинома 3-й степени (Рисунок 3.2.3.):

$$y = -0,10x^3 + 2,17x^2 - 19,29x + 123,70; R^2 = 0,93,$$

где: x – порядковый номер пятилетия (1981-1985 = 1, 1986-1990 = 2 и т.д.);

y – среднее значение значения концентрации SO_4^{2-} в мг/дм³.

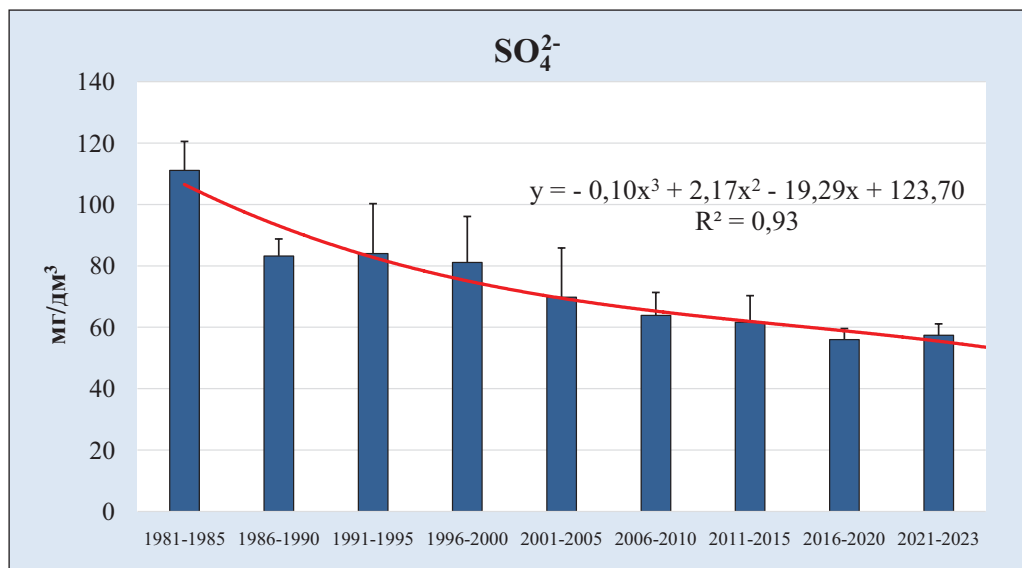


Рис. 3.2.3. Среднепятилетние концентрации сульфат-ионов, мг/дм³

Данная зависимость указывает на сложный нелинейный тренд: из-за отрицательного кубического члена в долгосрочном периоде наблюдается снижение концентрации с временной стабилизацией. Высокий коэффициент детерминации подтверждает, что модель точно описывает 93% изменчивости данных.

Таблица 3.2.1. Среднепятилетние концентрации сульфат-ионов, мг/дм³, где n – количество проб

n	период	SO ₄ ²⁻			
		среднее значение	стандартное отклонение	минимальное значение	максимальное значение
198	1981-1985	111,1	9,4	47,7	349,8
170	1986-1990	83,2	5,5	35,2	136,2
42	1991-1995	84,0	16,2	60,1	153,0
36	1996-2000	81,1	14,9	42,6	117,9
76	2000-2005	69,8	16,0	26,1	120,8
106	2006-2010	63,9	7,4	35,1	121,4
169	2011-2015	61,6	8,7	30,5	99,6
136	2016-2020	55,9	3,6	23,5	88,1
105	2021-2023	57,4	3,7	23,5	87,7

Самый широкий диапазон концентраций сульфат-ионов в реке Днестр и наибольшее среднее значение наблюдались в первый пятилетний период (Таблица 3.2.1.). Стандартное отклонение 9,4 говорит нам о относительно низкой вириативности концентраций в период с 1981 по 1986 год. Около 68% данных находятся в диапазоне $111,1 \pm 9,4$ мг/дм³, т.е. от 101,7 до 120,5, а 95% – от 92,3 до 129,9. Коэффициент вариации 8,5% (9,4/111,1), говорит об однородности данных вокруг среднего значения концентраций. Однако, столь широкий диапазон колебаний содержания сульфатов от 47,7 и до 349,8 мг/дм³ с таким стандартным отклонением говорит о наличии экстремальных выбросов, связанных с разовыми выбросами загрязняющих веществ. Что и наблюдалось осенью 1983 года и может быть связано с аварийным сбросом промышленных стоков в реку Днестр выше Атак.

В последующие три периода – 1991-1995, 1996-2000, 2000-2005 стандартные отклонения были большими, тем не менее, они указывают на умеренный разброс вокруг среднепятилетних значений концентраций.

Классическая сезонная динамика сульфатов в речных водах, без учета антропогенной нагрузки, обычно представляет собой график, где уровень сульфатов колеблется в зависимости от времени года: зимой наблюдаются самые низкие концентрации из-за низкой температуры и замедленного потока воды; весной, происходит увеличение содержания благодаря таянию снега и повышению уровня воды; летом – пик концентраций за счет увеличения испарения и уменьшения стока; осенью, по мере уменьшения количества осадков и температуры наблюдается снижение уровня сульфатов.

Анализ сезонной динамики концентраций сульфат-ионов (Рисунок 3.2.4.) в реке Днестр в период с 2011 и по 2023 показывает, что только в 2017 и 2021 году сезонная динамика приближалась к классической.

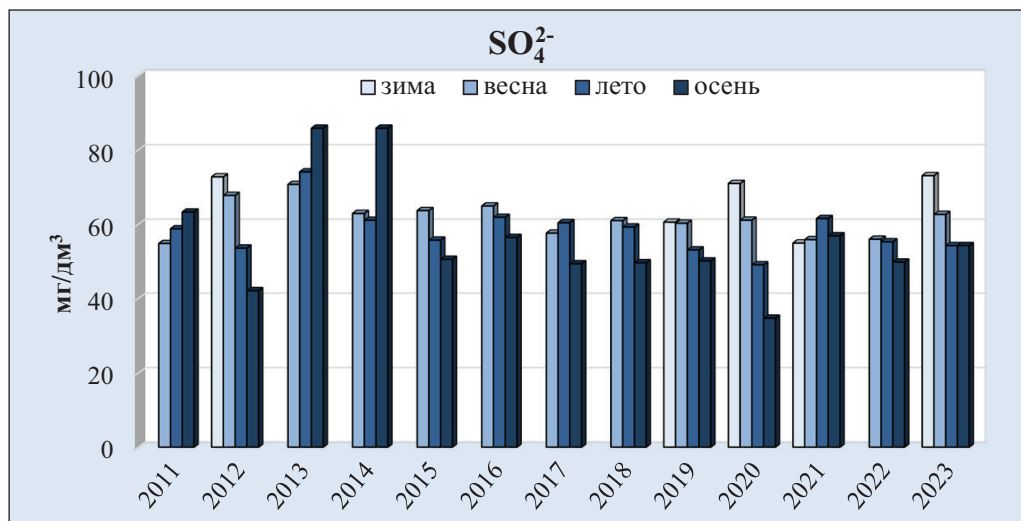


Рис. 3.2.4.Сезонная динамика концентраций сульфат-ионов, 2011-2023 гг., мг/дм³

В 62% представленных случаев наблюдается уменьшение концентраций сульфатов от зимы к осени (Рисунок 3.2.4.), а в 23% случаев обратная тенденция – увеличение концентраций от зимы к осени.

Осенние максимальные значения сульфатов были отмечены в 2011, 2013 и 2014 годах и составляли: $63,3 \pm 13,9$, $85,8 \pm 9,1$ и $85,8 \pm 7,7$ мг/дм³, соответственно. Зимние максимальные значения зафиксированы в 2012, 2020 и 2023 годах соответственно составляли: $72,8 \pm 16,3$, $71,1 \pm 9,3$ и $73,2 \pm 6,1$ мг/дм³.

Были рассчитаны и корреляционные коэффициенты между сульфат-ионами и другими главными ионами (Таблица 3.2.2.). При расчетах использовались данные с 1981 года и по 2023, $n = 1065$.

Таблица 3.2.2. Корреляционные коэффициенты между главными ионами

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$
SO_4^{2-}	0,55	1,00	0,80	0,59	0,86	0,89

Установлена сильная положительная корреляция между сульфат-ионами и магнием и сульфат-ионами и ионами натрия и калия и умеренная положительная корреляция между сульфат-ионами и ионами кальция.

3.3. Хлориды

В речных водах и водах пресных озер содержание хлоридов колеблется от долей миллиграмма до десятков, сотен, а иногда и тысяч миллиграммов на литр (Никаноров и др., 2010). Хлориды являются преобладающим анионом в высокоминерализованных водах. Концентрация хлоридов в поверхностных водах подвержена заметным сезонным колебаниям, коррелирующим с изменением общей минерализации воды (Яровая и др., 2014).

Первичными источниками хлоридов являются геологические процессы выветривания и растворения таких горных хлоридсодержащих минералов (Kaushal et al., 2023; Селезнев и Селезнева, 2021; Wang et al., 2023; Castro et al., 2002; Urusov et al., 2007), как галит (NaCl), сильвин (KCl) и карналлит ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Этот процесс особенно активен в регионах с засушливым климатом, где испарение концентрирует соли в почвах и водоемах. Подземные воды, которые, проходя через солевые пласты или минерализованные слои, обогащаются хлоридами и попадают в поверхностные водоемы через источники или грунтовый сток (Canadian Council of Ministers of the Environment, 2011, Granato et al., 2015).

Другим источником хлорид-ионов являются атмосферные осадки, переносимые соли с поверхности океанов (Eremina et al., 2015; Kakareka et al., 2010).

Так в континентальных регионах возможно небольшое содержание хлоридов из-за глобального переноса солей, в то время как в прибрежных

регионах до 90% хлоридов в поверхностных водах может иметь морское происхождение (Granato et al., 2015).

Вулканическая активность и геотермальные источники так же обогащают подземные воды хлоридами, которые могут поступать в реки и озера через геотермальные выходы.

Хлориды выделяются при разложении растительных и животных остатков, хотя вклад биологических процессов обычно незначителен по сравнению с другими (Vodyanitskii, Makarov, 2017; Matucha et al., 2010).

Основным антропогенным источником хлорид-ионов является дорожное хозяйство (MacLeod et al., 2011; Dailey et al., 2014), использующее противогололедные реагенты (например, NaCl), которые приводят к значительному попаданию Cl⁻ в водоемы с талыми водами (Lax, Peterson, 2008; Long et al., 2015). Например, в США ежегодно применяется около 15 млн тонн дорожной соли (USGS, 2012), что вызывает повышение концентрации хлоридов в реках и озерах (USGS, 2014; Corsi et al., 2015).

Согласно исследованиям (Long et al., 2015; National Agricultural Statistics Service, 2013; Carey et al., 2013) сельское хозяйство США применяет ежегодно около 2,5 млн. тонн солей содержащих хлориды в качестве удобрения (например, KCl) или добавок в корма животных и около 10 млн тонн галита использует в своих технологических процессах промышленность (пищевая и индустриальная), при этом большая часть хлоридов попадает в окружающую среду в виде отходов этих производств (Kelly, Matos, 2013).

В городах до 50% Cl⁻ поступает в водоемы из канализационных систем (USGS, 2014) с коммунальными и бытовыми стоками (Kelly et al., 2010; Steele, Aitkenhead-Peterson, 2011). Стоки являются косвенными источниками, поскольку содержат около 1% хлорида натрия от общего количества использованной поваренной соли в быту, системах умягчения воды и бытовой химии (Shukla, Arya, 2018).

Повышенные концентрации Cl⁻ в поверхностных водах нарушают осмотический баланс у пресноводных организмов – рыб, амфибий, беспозвоночных (Cañedo-Argüelles et al., 2013; Dailey et al., 2014; Holland, et al., 2014; Environment Canada, 2001), снижают видовое разнообразие гидробионтов (Demers, 1992; Richburg et al., 2001), стимулируют коррозию инфраструктуры (Stets et al., 2018) и снижают качество питьевой воды (Guidelines for drinking-water quality, 2022).

Из всех анионов хлориды обладают наибольшей миграционной способностью, что объясняется их хорошей растворимостью, слабо выраженной способностью к сорбции взвешенными веществами и потреблением водными организмами (Evans, Frick, 2001; WHO, 2003). Кроме того, в отличие от сульфатных и карбонатных ионов хлориды не склонны к образованию ассоциированных ионных пар (Lazur et al., 2020).

Повышенные содержания хлоридов ухудшают вкусовые качества воды, делают ее малоприспособленной для питьевого водоснабжения и ограничивают

применение для многих технических и хозяйственных целей, а также для орошения сельскохозяйственных угодий. Наличие в воде хлоридов выше 250 мг/дм^3 придает воде соленый вкус (Guidelines for drinking-water quality, 2022). Концентрации хлоридов и их колебания, в том числе суточные, могут служить одним из критериев загрязненности водоема хозяйственно-бытовыми стоками (Steele, Aitkenhead-Peterson, 2011).

Таким образом, хлорид-ионы в поверхностных водах формируются под комплексным воздействием природных и человеческих факторов, что требует учета при управлении водными ресурсами. Антропогенные источники хлоридов требуют особого контроля, так как могут содержать сопутствующие загрязнители, опасные при концентрациях значительно ниже нормативов качества воды для хлоридов. Согласно данным Агентства по охране окружающей среды США (U.S. EPA, 1988, 1992), предельно допустимые концентрации хлорид-ионов для питьевой воды составляют 250 мг/дм^3 ; при хроническом токсическом воздействии на гидробионтов – 230 мг/дм^3 ; при остром токсическом воздействии – 860 мг/дм^3 .

Природные источники хлорид-ионов в водах реки Днестр и других водных объектах Молдовы включают геологические особенности региона: засоленные почвы и подземные воды центральных районов Молдовы (Romanescu et al., 2018; Timoshenkova et al., 2016; Timoshenkova et al., 2014; Морару, 2008; Cibotaru, 2007), а также поступление морских аэрозолей с Черноморья (Keresztesi et al., 2020). Особую озабоченность вызывает трансграничный перенос загрязняющих веществ, в частности поступление хлоридов с территории Украины, где расположены месторождения калийных солей (данные Serviciul Hidrometeorologic de Stat, 2022).

За последние 20 лет использование минеральных удобрений в сельском хозяйстве сократилось примерно в 10 раз, достигнув уровней 60-х годов XX века, что снизило негативное воздействие на качество воды реки Днестр. Тем не менее, сельскохозяйственная деятельность по-прежнему вносит существенный вклад в засоление водных объектов: интенсивное применение калийных удобрений (KCl) и орошение засоленных почв в северных (Дондушены, Дрокия, Сорока) и центральных (Анений Ной, Яловены, Орхей) районах Республики Молдова способствуют вымыванию хлоридов. При этом доля хлорид-ионов достигает до 40% от их общего содержания в малых реках (HG nr. 814, 2017; Веприкова и др., 2015). Особенно заметно влияние животноводческих комплексов, повышающих уровень Cl^- на 15-25% в притоках Днестра за счет стоков ферм в поверхностные и подземные воды (HG nr. 814, 2017).

Городские сточные воды представляют собой серьезную проблему: ежегодно в гидрографическую сеть бассейна Днестра в среднем попадает 1212,6 тыс. м^3 сточных вод, из которых лишь 13% проходят достаточную очистку (HG nr. 814, 2017). недостаточная очистка коммунальных стоков в Кишиневе приводит к повышению концентрации хлоридов до

120-140 мг/дм³ в реке Бык – основном притоке Днестра (Gladchi, et al., 2013; Dusa, et al., 2010; Voicenco, 2004; Бойченко, 2000). Промышленные предприятия, особенно пищевой промышленности (консервные и винодельческие заводы), также вносят существенный вклад в засоление водных объектов (HG nr. 814, 2017). Зимнее использование противогололедных реагентов на основе NaCl вызывает сезонное увеличение концентрации Cl⁻ на 30-50% (Малышева и др., 2018). Так, например в зимний период 2022-2023 годов в Молдове для борьбы с заносами на дорогах общего пользования было использовано 9,5 тыс. тонн технической соли (<https://logos-pres.md/ru/novosti/avtodorogi-k-zime-gotovy/>), а в 2024-2025 для борьбы с гололедом был создан стратегический запас в 21,9 тыс. тонн (<https://tuk.md/novosti/dorozhnye-sluzhby-moldovy-gotovy-k-zime-kak-oni-spravilis-s-pervym-snegom/>)

Как показывают многолетние исследования, хлориды демонстрируют значительную вариабельность концентраций в различных водных объектах Молдовы. В речных водах их содержание варьирует от 18,5 до 409,4 мг/дм³ (Bagrin, 2024; Zubcov et al., 2014; Zubcov et al., 2024), достигая максимальных значений в малых реках с интенсивной антропогенной нагрузкой. В озёрных экосистемах концентрации Cl⁻ существенно выше (36,0-1744,0 мг/дм³), что значительно превышает уровни, характерные для проточных водоёмов. (Zubcov et al., 2022). Основной причиной такого накопления является испарительная концентрация, интенсивность которой возрастает в условиях засушливого климата. Современные климатические тренды, выражающиеся в повышении температур воздуха и сокращении объёмов атмосферных осадков, способствуют снижению притока пресных вод и интенсификации испарения, что в конечном итоге приводит к усиленному накоплению хлоридов в водной толще замкнутых озёрных систем.

Хлорид-ионы, как показано в ранних исследованиях Бызгу С.Е. (1990), а также подтверждено более поздними работами Bagrin и Zubcov (2023), занимают третье место среди основных анионов, определяющих минерализацию вод реки Днестр и Дубоссарского водохранилища, уступая по вкладу только сульфатам и гидрокарбонатам. Их относительный вклад варьирует от 12% в верхнем течении до 28% в нижнем течении реки (Zubcov et al., 2017), отражая кумулятивный эффект антропогенных воздействий. Последовательные гидрохимические исследования, проводимые с конца XX века и продолжающиеся по настоящее время, позволяют проследить долгосрочные изменения химического состава водоёмов. Особую озабоченность вызывает состояние подземных вод, где зафиксированы экстремальные концентрации до 65539,0 мг/дм³ в районах с естественной засоленностью геологических формаций (Moraru, 2007).

Анализ данных за период с 1981 по 2023 годы выявил значительную межгодовую изменчивость содержания хлорид-ионов в реке Днестр, варьирующую от 36,0 до 685,0 мг/дм³ (Рисунок 3.3.1.), а также чёткую сезонную динамику и выраженный пространственный градиент увеличения

концентраций вниз по течению. Наблюдаемая динамика обусловлена как комплексом природных процессов, так и антропогенным воздействием. Среди природных процессов выделяются испарительная концентрация в условиях дефицита осадков, выщелачивание засоленных геологических формаций, а также трансграничный перенос с территории Украины. К антропогенным источникам относятся сбросы минерализованных сточных вод (до 35 % от общего вклада), дренажные воды с орошаемых земель (20-25%) и применение противогололёдных реагентов, способствующих до 40% зимнего повышения концентраций хлорид-ионов.

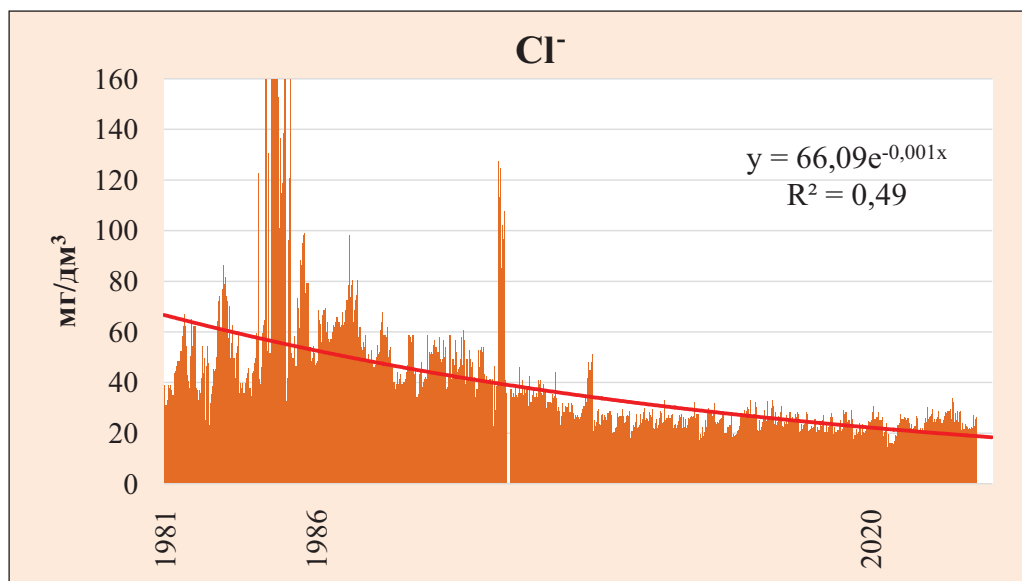


Рис. 3.3.1. Многолетняя динамика концентраций хлорид-ионов, 1981-2023 гг., мг/дм³

В течение периода наблюдений по всему течению реки Днестр зафиксированы два выраженных пика экстремально высоких концентраций хлорид-ионов. Первый пик, достигший рекордного значения 685,0 мг/дм³, наблюдался в октябре – декабре 1983 года. Второй пик с максимальной концентрацией 127,6 мг/дм³ зафиксирован в мае – июле 2000 года. Вероятной причиной указанных превышений является совокупное влияние гидрологической засухи, характерной для этих периодов, а также значительное антропогенное воздействие на водосборную территорию. Согласно исследованиям, в 1983 году в районе Наславча-Вэлчинец наблюдались высокие значения жесткости воды, вероятно, из-за наличия источников минерализованной воды или сброса сточных вод (Zubcov et al., 2010).

Минимальные концентрации хлоридов, равные 14,5 мг/дм³, были зарегистрированы на станции отбора проб в Наславче в августе 2020 года, что

совпало по времени с паводками, обусловленными интенсивными продолжительными осадками. В июне 2020 года на западной Украине произошли сильные наводнения, вызванные проливными дождями, что привело к значительному увеличению уровня воды в реках, включая Днестр (Днестровская Комиссия «Сохраним Днестр вместе»).

Среднее значение содержания хлорид-ионов за весь период исследований составило 42,5 мг/дм³, что свидетельствует об умеренной степени минерализации речных вод. Формирование фона хлоридов в реке в основном определяется природными процессами – выщелачиванием хлоридо-держущих пород, что обеспечивает относительно низкую вариативность концентраций при исключении экстремальных событий.

Сравнительный анализ периодов до и после 2000 года указывает на значительное снижение как среднего значения концентрации хлоридов (с 64,2 до 27,3 мг/дм³), так и их стандартного отклонения (с 66,7 до 11,6 мг/дм³). Это свидетельствует о стабилизации химического состава речных вод в последние десятилетия и снижении амплитуды колебаний концентраций хлоридов, что, вероятно, связано с изменением режима водности, структурой хозяйственного водопользования и экологическим состоянием бассейна. Исследования показывают, что после 2000 года концентрации аммония и нитритов в Днестре значительно снизились по сравнению с 1985-1988 годами, что указывает на общее улучшение качества воды (Kovalyshyna et al., 2021).

Содержание хлорид-ионов в водах реки Днестр по мере продвижения вниз по течению на протяжении всего периода наблюдений характеризовалось как небольшими колебаниями, так и устойчивой тенденцией к увеличению. Подобная динамика, вероятно, обусловлена совокупным воздействием ряда факторов, включая накопление продуктов химического выветривания пород, интенсификацию биохимических процессов в донных и прибрежных зонах, а также возрастающее антропогенное влияние, связанное с хозяйственной деятельностью в пределах водосборного бассейна.

Анализ многолетних данных (1981-2023 гг.) показал, что изменение концентрации хлорид-ионов в водах реки Днестр может быть описано при помощи экспоненциального уравнения вида:

$$y = 66,09e^{-0,001x}; R^2 = 0,49,$$

где: x – порядковый номер года;
 y – содержание Cl⁻ в мг/дм³.

Значение коэффициента детерминации (R^2) говорит о наличии умеренной степени зависимости между временным фактором и концентрацией хлоридов. Это указывает на выраженную тенденцию к снижению содержания Cl⁻ в рассматриваемый период, вероятно, вследствие изменения

структуры водопользования, сокращения объёмов сточных сбросов либо гидрологических условий, ограничивающих поступление солей. Вместе с тем, умеренная сила статистической связи указывает на влияние дополнительных, нерегулярных факторов, включая климатические колебания, экстремальные гидрологические явления (паводки, засухи), а также локальные техногенные нагрузки.

С учётом выявленной тенденции, при сохранении текущих условий можно ожидать постепенного снижения концентрации хлоридов следующие 2-3 года. Однако, учитывая умеренное значение $R^2 = 0,49$, такой прогноз остаётся условным и требует осторожной интерпретации. Его достоверность может быть нарушена в случае резких климатических изменений, увеличения антропогенной нагрузки или трансграничного загрязнения, что подчёркивает необходимость продолжения регулярного мониторинга и комплексного анализа гидрохимических параметров.

Графическое представление изменений среднегодовых концентраций хлорид-ионов в водах реки Днестр за период 1981-2023 гг. приведено на Рисунке 3.3.2.

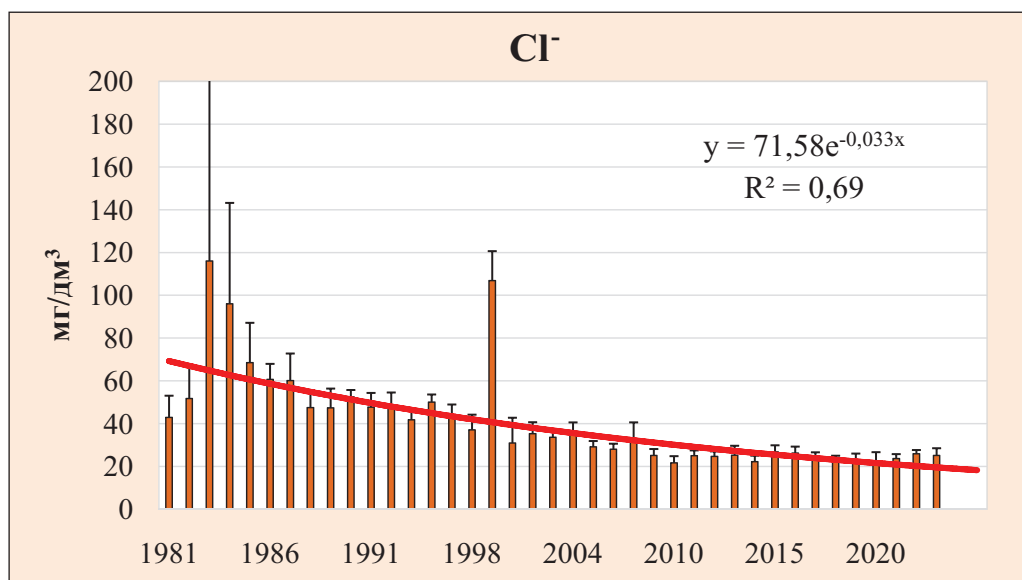


Рис. 3.3.2. Среднегодовая динамика концентраций хлорид-ионов, 1981-2023 гг., мг/дм³

В рассматриваемом периоде среднегодовые значения концентраций Cl^- варьировали в широких пределах – от минимальных 21,7 мг/дм³ (2010 г.) до пиковых 116,0 мг/дм³ (1983 г.). Максимальные значения в отдельные годы отмечались по всему течению реки и сопровождалась высокими стандартными отклонениями, например, в 1983 году (159,8 мг/дм³), что указы-

вают на экстремальные гидрологические условия (гидрологическая засуха) и аварийные сбросы.

На протяжении 1980-х и 1990-х годов наблюдалась выраженная межгодовая изменчивость, сопровождавшаяся значительным разбросом внутригодовых значений (например, в 2001 г. – от 4,6 до 46,0 мг/дм³). Подобные колебания могут быть связаны как с природными факторами (изменчивость стока, испарительные процессы), так и с антропогенными источниками (сбросы сточных вод, дренаж с орошаемых земель, использование противогололёдных реагентов).

Начиная с начала 2000-х годов, прослеживается отчётливая тенденция к снижению среднегодовых концентраций хлоридов. После 2009 года значения стабилизировались в диапазоне 21-27 мг/дм³, при этом наблюдается также снижение стандартных отклонений, что может свидетельствовать о повышении устойчивости гидрохимического режима. Данный факт может быть обусловлен как климатическими изменениями (снижение суммарного стока и увеличение летнего испарения), так и уменьшением интенсивности сельскохозяйственного воздействия.

Таким образом, по результатам анализа можно выделить два этапа: 1981-2000 гг. – период высокой нестабильности и повышенных концентраций Cl⁻, и 2001-2023 гг. – этап относительной стабилизации и снижения содержания хлоридов в водах реки.

На основании анализа среднегодовых данных за период 1981-2023 гг. установлено, что динамика концентрации хлорид-ионов в водах реки Днестр удовлетворительно описывается экспоненциальной моделью:

$$y = 71,58e^{-0,033x}; R^2 = 0,69,$$

где: x – порядковый номер года, начиная с 1981 года;

y – среднегодовая концентрация Cl⁻ в мг/дм³.

Коэффициент детерминации (R^2) указывает на высокую степень точности временной динамики данного показателя. Полученная зависимость демонстрирует отчётливую тенденцию к снижению среднегодовых концентраций хлорид-ионов. На основе указанной модели были выполнены прогнозные расчёты среднегодовых концентраций Cl⁻ на ближайшие пять лет (2024-2028 гг.), при этом x принимало значения от 43 до 47:

- для 2024 ($x = 43$): $71,58 \cdot e^{-0,033 \cdot 43} \approx 18,9$ мг/дм³
- 2025 ($x = 44$): $\approx 18,3$ мг/дм³
- 2026 ($x = 45$): $\approx 17,7$ мг/дм³
- 2027 ($x = 46$): $\approx 17,1$ мг/дм³
- 2028 ($x = 47$): $\approx 16,6$ мг/дм³

Однако, экспериментально установленное среднегодовое значение концентрации хлорид-ионов в 2024 году составило 26,1 мг/дм³, что суще-

ственно превышает прогнозируемое значение ($18,9 \text{ мг/дм}^3$) на 38 %. Данное расхождение может свидетельствовать о наличии дополнительных факторов, не учтённых в модели, таких как усиление засушливости климата, увеличение доли антропогенных сбросов, трансграничное загрязнение или ослабление природоохранного контроля.

Таким образом, прогностическая надёжность полученного уравнения требует регулярной актуализации и адаптации к текущим гидрологическим, климатическим условиям. Продолжение гидрохимического мониторинга и включение дополнительных переменных в анализ (например, данных по осадкам, объёму сточных вод, водообмену и т.п.) являются необходимыми условиями для повышения точности долгосрочных прогнозов.

Средние значения концентраций хлоридов, рассчитанные по пятилетним интервалам за анализируемый период, в отличие от их среднегодовой и многолетней динамики, демонстрируют наилучшее соответствие полиномиальной модели второго порядка, что подтверждается высоким коэффициентом детерминации (Рисунок 3.3.3.):

$$y = 0,68x^2 - 12,86x + 83,72; R^2 = 0,86,$$

где: x – порядковый номер пятилетия (1981-1985 = 1, 1986-1990 = 2 и т.д.);
 y – среднее значение значения концентрации Cl^- в мг/дм^3 .

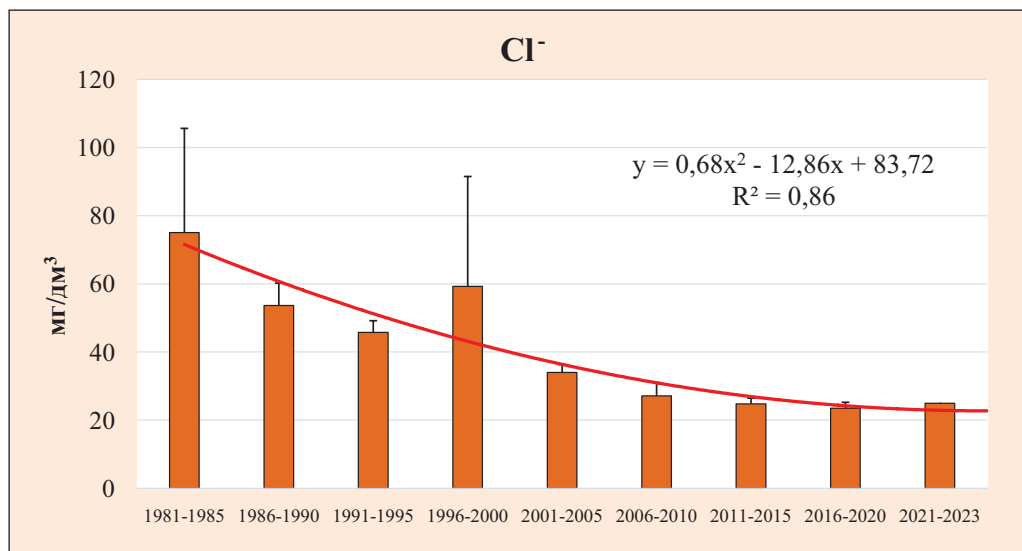


Рис. 3.3.3. Среднепятилетние концентрации хлорид-ионов, мг/дм^3

Усреднение данных по пятилетним интервалам сглаживает краткосрочные колебания концентраций, акцентируя внимание на долгосрочных тенденциях. Примененная модель объясняет 86 % данных, что свиде-

тельствует о стабильном снижении концентраций хлорид-ионов в водах реки Днестр и позволяет прогнозировать время достижения критически низких значений. Однако необходимо учитывать, что даже незначительные изменения в гидрохимическом составе вод могут нарушить выявленный тренд.

Анализ среднепятилетних значений концентраций хлоридов в реке Днестр показывает четкие изменения, влияющие на гидрохимический состав вод и отражают как антропогенные воздействия, так и природные процессы.

Среднегодовые значения концентрации хлоридов значительно уменьшились с 75,0 мг/дм³ в период 1981-1985 годов до 24,9 мг/дм³ в период 2021-2023 годов, т.е. в 3 раза, что указывает на долгосрочную тенденцию к снижению минерализации вод Днестра (Таблица 3.3.1.). Таким образом, данные свидетельствуют о стабильном снижении концентрации хлорид-ионов.

Высокая изменчивость с диапазоном значений от 22,1 до 685,0 мг/дм³ в период 1981-1985 гг. свидетельствует о существенных колебаниях концентрации хлоридов, что может быть связано с такими факторами, как гидрологическая засуха и аварийные сбросы. Снижение изменчивости в более поздние годы (2006 и далее) подтверждает стабилизацию гидрохимического состава вод. Средние значения концентраций хлоридов снижаются, а стандартное отклонение уменьшается, что указывает на уменьшение антропогенных источников загрязнения и стабилизацию экосистемы реки.

Кроме того, минимальные значения концентрации хлоридов остаются относительно стабильными, колеблясь в пределах 14,5-34,3 мг/дм³. Это подтверждает присутствие естественного уровня минерализации, который в значительной степени определяет фоновые значения концентрации хлоридов в реке. Максимальные значения концентраций хлоридов постепенно снижаются, что может быть связано с уменьшением воздействия источников с высокой минерализацией, таких как сбросы сточных вод или использование противогололедных реагентов. Тем не менее, в некоторых периодах все еще наблюдаются пики, например, 127,6 мг/дм³ в 1996-2000 годах, что указывает на наличие краткосрочных факторов, способствующих повышению концентрации хлоридов.

Таким образом, динамика концентраций хлоридов в реке Днестр показывает устойчивое снижение минерализации вод в последние десятилетия, что, вероятно, связано с уменьшением антропогенных воздействий и стабилизацией гидрохимического режима. В то же время, возможные изменения в климате и антропогенные воздействия могут сохранять тенденцию к краткосрочным колебаниям концентрации хлоридов, что требует дальнейших исследований для прогнозирования долгосрочных изменений в составе водоемов.

Таблица 3.3.1. Среднепятилетние концентрации хлорид-ионов, мг/дм³, где *n* – количество проб

n	год	Cl ⁻			
		среднее значение	стандартное отклонение	минимальное значение	максимальное значение
198	1981-1985	75,0	30,6	22,1	685,0
170	1986-1990	53,6	6,5	34,3	98,0
42	1991-1995	45,7	3,4	34,3	60,8
36	1996-2000	59,3	32,2	22,8	127,6
76	2000-2005	34,0	2,3	4,6	127,6
106	2006-2010	27,1	3,9	17,3	51,1
169	2011-2015	24,8	1,7	17,2	32,9
136	2016-2020	23,5	1,7	14,5	32,9
105	2021-2023	24,9	1,2	14,5	33,7

Классическая сезонная динамика хлоридов в поверхностных водах в условиях минимального антропогенного влияния характеризуется максимальными концентрациями зимой и минимальными весной и летом. Зимой повышение концентраций связано с малым объемом стока и замедленным водообменом. Весной и летом концентрации снижаются из-за паводкового разбавления и повышенной гидродинамической активности. Осенью наблюдаются умеренные значения, отражающие переходный характер сезона. Такая сезонная динамика характерна для речных систем, расположенных в условиях умеренно-континентального климатического пояса, к которому относится и бассейн реки Днестр.

На основании анализа сезонной изменчивости концентраций хлоридов (Cl⁻) в поверхностных водах реки Днестр за период с 2011 по 2023 год (Рисунок 3.3.4.) можно выделить устойчивые закономерности, отражающие влияние гидрологических и климатических факторов на ионный состав водотока. Данные, сгруппированные по сезонам и годам, свидетельствуют о наличии выраженных сезонных колебаний содержания хлоридов с тенденцией к наибольшим значениям зимой и весной и пониженным концентрациям летом и осенью. Среднесезонные значения варьировали в диапазоне 16,6-29,0 мг/дм³, демонстрируя значительную межгодовую изменчивость (коэффициент вариации 12-18%).

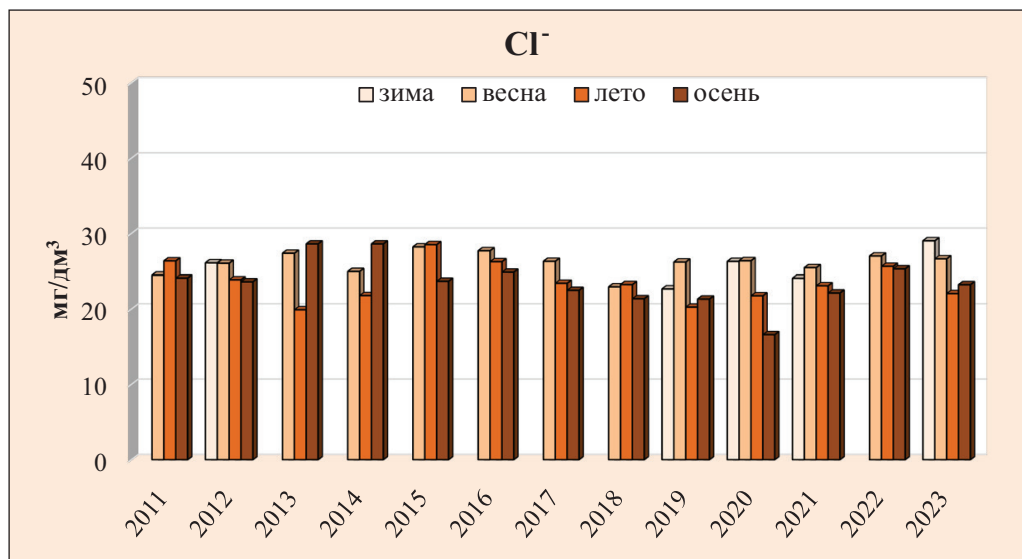


Рис. 3.3.4. Сезонная динамика концентраций хлорид-ионов, 2011-2023 гг., мг/дм³

В среднем, весенний период характеризуется относительно стабильными и умеренно повышенными концентрациями хлоридов, с межгодовой вариацией от 23,0 до 28,2 мг/дм³. Такие значения могут быть обусловлены активным поверхностным стоком и увеличением размыва донных и прибрежных осадков, что способствует поступлению хлоридов в водную систему. Зимние периоды, несмотря на ограниченное количество данных, также демонстрируют относительно высокие значения (до 29,0 мг/дм³ в 2023 году), что может быть связано с преобладанием грунтового питания, концентрацией растворённых веществ и возможным влиянием солей, используемых для противогололёдной обработки.

Летний период отличается большей вариативностью и, как правило, пониженными средними концентрациями хлоридов (от 19,9 до 28,5 мг/дм³), что может быть обусловлено повышенным уровнем испарения, разбавлением за счёт осадков и биогенными процессами. Минимальные значения наблюдались в летние месяцы 2013, 2014 и 2020 годов, что, вероятно, связано с повышенной водностью этих периодов или усиленным разбавлением вследствие паводков.

Осенний сезон также демонстрирует снижение концентраций хлоридов, хотя в отдельные годы (например, 2013 и 2014) наблюдались пиковые значения, достигающие 28,6 мг/дм³, что может быть связано с особенностями стока. В последние годы (2020-2023 гг.) средние осенние значения стабилизировались на уровне 16,6-25,3 мг/дм³, демонстрируя некоторую тенденцию к снижению.

В 46% представленных случаев наблюдается уменьшение концентраций хлоридов от весны к осени (Рисунок 3.3.4.), и только в 31% случаях – минимальные значения наблюдались летом.

Следует отметить 2013 год с резким летним снижением концентраций хлоридов до $19,9 \pm 2,4$ мг/дм³ и последующим осенним пиком – $28,6 \pm 1,5$ мг/дм³. Подобная, но не столь резкая, динамика наблюдалась и в 2014 году: летние минимальные и осенние максимальные значения составляли $21,8 \pm 2,3$ мг/дм³ и $28,6 \pm 1,7$ мг/дм³, соответственно. Нестабильность гидрохимического режима в 2020 году, вызванная как аномальными количествами осадков в летнее-осенний период, так и особенностями водного режима привели к резкому снижению концентраций хлоридов от $21,8 \pm 3,8$ мг/дм³ и до $16,6 \pm 1,3$ мг/дм³.

Для количественной оценки выраженности сезонной динамики концентрации хлоридов в поверхностных водах реки Днестра были рассчитаны амплитуда сезонных колебаний и коэффициент сезонности. Усреднённые значения концентрации хлоридов по сезонам за период 2011-2023 гг. составили: зима – $25,6$ мг/дм³, весна – $26,1$ мг/дм³, лето – $23,6$ мг/дм³ и осень – $23,5$ мг/дм³. Максимальные значения концентраций хлорид-ионов приходятся на весенний и зимний периоды, а минимальные – на летний, что соответствует типичной сезонной динамике для рек умеренно-континентального климатического пояса. Амплитуда сезонных колебаний составила $2,6$ мг/дм³, что соответствует 10,5% от среднегодового значения ($24,7$ мг/дм³). Это указывает на умеренно выраженную сезонную изменчивость, формирующуюся под влиянием природных факторов, таких как сток талых вод, температурный режим и сезонная динамика испарения.

Таким образом, сезонная динамика хлоридов в водах Днестра указывает на наличие четкой цикличности, где весна и зима являются периодами повышенных концентраций, а лето и осень – пониженных. Эти колебания, вероятно, обусловлены сочетанием естественных гидрометеорологических условий и локальных антропогенных факторов.

Если рассматривать годы, в которые определялось содержание хлоридов в течение всех четырех сезонов, то только в 2023 году наблюдалась классическая сезонная динамика.

Корреляционные коэффициенты между хлорид-ионами и другими главными ионами представлены в Таблице 3.3.2. При расчетах использовались данные за период с 1981 по 2023 годы, при этом общее количество наблюдений составило $n = 1065$.

Таблица 3.3.2. Корреляционные коэффициенты между главными ионами

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$
Cl^-	0,28	0,80	1,00	0,37	0,87	0,95

Полученные данные о корреляции между хлорид-ионами и другими ионами указывают на различные степени их взаимосвязи, что отражает как геохимические, так и антропогенные воздействия на водные ресурсы реки.

Корреляции между хлоридами (Cl^-) и гидрокарбонатами (HCO_3^-), хлоридами кальция (Ca^{2+}) указывают на слабую положительную связь между этими ионами. Это может свидетельствовать о том, что их концентрации в воде изменяются с некоторым сходством, но степень их взаимозависимости не является высокой. Возможно, эти ионы поступают в водоемы из различных источников или через различные процессы выщелачивания, что объясняет слабую корреляцию.

Сильная корреляция между хлоридами и магнием (Mg^{2+}), равная 0,87, указывает на значительное взаимное влияние этих ионов. Это может свидетельствовать о геохимическом процессе выщелачивания ионов магния и хлора из карналлита ($\text{KMgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), который влияет на концентрацию, как хлоридов, так и магния в воде. Возможным объяснением может быть так же использование минеральных удобрений или другие антропогенные факторы, такие как сбросы сточных вод, которые влияют на поступление обоих ионов в водоем.

Высокая корреляция между хлоридами и суммой натрия с калия ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) указывает на значительную взаимосвязь этих ионов. Это может быть связано с их совместным поступлением в водоемы, особенно через антропогенные источники, такие как использование соли на дорогах в зимний период или внесение минеральных удобрений в сельском хозяйстве.

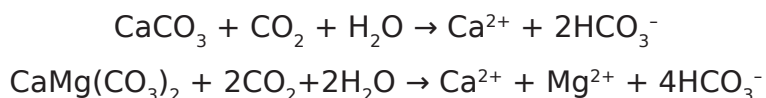
Таким образом, динамика концентраций хлорид-ионов в реке Днестр отражает сложное взаимодействие природных и антропогенных факторов, включая гидрологические условия, хозяйственную деятельность и климатические изменения. Дальнейший мониторинг и анализ этих параметров необходимы для обеспечения устойчивого управления водными ресурсами региона.

3.4. Кальций

Ионы кальция (Ca^{2+}) являются доминирующими катионами в пресных поверхностных водах, уступая лишь гидрокарбонатам. Кальций присутствует в воде в форме свободного иона Ca^{2+} , а также в виде кальция бикарбоната $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, сульфата CaSO_4 и хлорида CaCl_2 . Его поведение определяется pH, щёлочностью, содержанием CO_2 и другими ионами. Международные исследования показывают, что фоновые концентрации Ca^{2+} могут составлять от 10 до 100 мг/дм³ в зависимости от геологического фона, гидрологического режима и климатических условий (Kozisek, 2005; WHO, 2009). Так, согласно Gupta et al. (2021), в пресноводных экосистемах Индии концентрации кальция составляют от 6 до 34 мг/дм³ в зависимости от сезона, при этом ионы

кальция всегда доминируют среди катионов. В карпатских реках Польши значения концентраций колеблются от 31 до 72,5 мг/дм³, повышаясь в периоды низкого водного стока (Szarek-Gwiazda, 2024). Глобальный анализ, охвативший 440 599 проб из 43 184 пресноводных водоёмов в 57 странах, показал медианную концентрацию кальция около 4 мг/дм³. В то же время в 20,7% проб содержание Ca²⁺ не превышало критического порога для выживания многих гидробионтов – 1,5 мг/дм³ (Weyhenmeyer et al., 2019).

Основным природным источником поступления ионов кальция в водную среду являются процессы химического выветривания карбонатных минералов: известняка (CaCO₃), доломита (CaMg(CO₃)₂) и гипса (CaSO₄·2H₂O). Вода, фильтруясь через карбонатные породы в присутствии растворённого CO₂, насыщается кальцием и гидрокарбонатами:



Таким образом, кальций является одним из ключевых катионов углеродного цикла. Реакции атмосферного CO₂ с кальцием из силикатных минералов и последующее осаждение карбонатов в океанах рассматриваются как климаторегулирующий механизм в геологических временных масштабах (Walker et al., 1981; Berner et al., 1983). Однако широкое распространение кальция в породах усложняет количественную оценку вымывания силикатов (Raymo et al., 1988; West et al., 2005).

Растворение кальция регулируется карбонатным равновесием – системой превращений между карбонатом, бикарбонатом и углекислым газом (Müller et al., 2016), чувствительной к колебаниям pH, температуры и парциального давления CO₂, что обуславливает сезонную динамику содержания кальция в воде (Weiss et al., 2016).

Растворённый углекислый газ, образующий угольную кислоту, ионы кальция и гидрокарбонаты формируют щелочную реакцию вод (pH 7-8), особенно в карстовых регионах Европы (Hájek et al., 2021). Исследования показывают сильную корреляцию между Ca²⁺ и HCO₃⁻, указывающую на карбонатное происхождение этих ионов. Европейское картографирование подземных вод подтверждает: в зонах карбонатных пород концентрации кальция достигают десятков мг/дм³, а в регионах с гранитами и кварцитами преобладает мягкая вода с низким содержанием Ca²⁺. В горных родниковых водах Румынии концентрации ионов кальция колеблются в пределах 37-121 мг/дм³, что также подтверждает активное карбонатное выветривание (Moldovan et al., 2019; Hoaghia et al., 2021). Геотермальная активность и карстовые процессы ускоряют растворение карбонатов и накопление кальция.

Кроме выветривания карбонатных минералов, кальций поступает в водные системы через геологические процессы (лавовые потоки, растворение апатитов, геотермальные источники), а также через испарение и

концентрацию солей в засушливых регионах. Эти процессы характерны как для Европы, так и для Восточной Азии.

Связь между концентрацией Ca^{2+} и щёлочностью может служить индикатором стабильности водной системы. Ионы кальция обладают низкой подвижностью по сравнению с хлоридами, поскольку они быстро вступают в равновесие с гидрокарбонатами и могут осаждаться в виде карбоната кальция. Химический состав вод изменчив и отражает влияние как природных, так и антропогенных факторов.

В последние десятилетия в водах Северной Америки, Европы и Азии наблюдается снижение концентраций ионов кальция вследствие уменьшения кислотных осадков после 1980-х годов – неожиданного эффекта экологической политики (Weyhenmeyer et al., 2019; Jeziorski et al., 2008). Причинами стали истощение содержания кальция в почвах, предшествующее закислению, вымывание, связанное с изменением кислотности осадков и почв (Lucas et al., 2013). Так из 296 водоёмов устойчивое снижение содержания ионов кальция зафиксировано в более чем 40% случаев (Weyhenmeyer et al., 2019). Несмотря на улучшение кислотного баланса, возвращение кальция в экосистемы происходит медленно, и его уровень может оставаться критически низким.

Это отрицательно сказывается на гидробионтах: ухудшается прочность экзоскелетов у ракообразных, нарушаются развитие рыб и буферные свойства воды. В Северной Америке и Европе снижение уровня содержания кальция в поверхностных водах изменяет структуру сообществ – например, *Daphniamagna Müller*, 1785 уступают место *Holopedium*, Zaddach, 1855 и другим менее чувствительным видам (Jeziorski et al., 2015; Hessen et al., 1995; Waervagen et al., 2002).

Кальциевый баланс также зависит от антропогенных факторов. Сточные воды промышленных и городских зон могут содержать десятки миллиграмм кальция в литре, особенно в зонах с высоким техногенным давлением (Yang et al., 2023). Так, например, после строительства канализационных систем концентрация кальция в некоторых озёрах Польши, увеличилась на 40-55 мг/дм³ (Grochowska, Augustyniak-Tunowska, 2023). Тогда как в водах реки Есиль в Казахстане уровни достигали 60-468 мг/дм³, что превышает нормы ВОЗ и ЕС (Satayeva et al., 2022).

Сельское хозяйство (известкование, удобрения, орошение) также влияет на содержание кальция в поверхностных водах: с одной стороны, происходит его поступление, с другой – усиливается вымывание и эрозия почв. Добыча известняка ускоряет выветривание и может увеличивать содержание кальция в водоёмах.

Реки, впадающие в Чёрное море (Дунай, Днепр, Днестр, Южный Буг, Дон, Кубань), формируют значительный сток кальция и гидрокарбонатов. Сезонные пики концентраций фиксируются осенью, когда усиливается

вынос солей и органики (Strokal, Kroeze, 2013; Delina et al., 2012). В прибрежных зонах дельты Дуная содержание CaCO_3 в донных отложениях достигает 10-60%, особенно в районе Сулины (румунское побережье), указывая на активную депозицию кальция в морской среде.

Таким образом, на европейской территории и в бассейне Чёрного моря существует динамический баланс между геохимическими источниками ионов кальция (карбонатное выветривание, климат, геотермия) и антропогенными воздействиями (уменьшение кислотности, агропрактики, водохозяйственная деятельность). Это отражается в минерализации и буферных свойствах вод, а также в накоплении CaCO_3 на дне.

Согласно СанПиН 2.1.4.1116-02, допустимые уровни ионов кальция составляют 25-80 мг/дм³ для бутилированной воды и до 180 мг/л для рыбохозяйственных водоёмов. Поэтому управление кальциевым режимом требует комплексного подхода: мониторинга, очистки сточных вод, контроля сельскохозяйственного стока и адаптации водоподготовки к региональным условиям.

Изменения концентраций кальция служат индикатором устойчивости и здоровья водных систем. Контроль этих изменений необходим для экологически обоснованного управления водными ресурсами.

Поверхностные воды Молдовы обогащаются ионами кальция в результате растворения карбонатных пород, повсеместно распространённых в геологическом строении региона. Наибольшее значение имеют мергели и известняки сарматского и меотического ярусов, которые составляют значительную часть осадочного разреза (Покатилов, 2014). Существенный вклад в кальциевый баланс также вносят меловые отложения, содержащие кристаллический кальцит (CaCO_3), и гипсоносные толщи ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), распространённые в предгорных районах (Ciobotaru, 2021; Ciobotaru, 2007). Эти породы обеспечивают поступление ионов кальция в поверхностные и грунтовые воды в результате естественного выветривания и водно-геохимических процессов.

Выщелачивание кальция из типичных для Молдовы чернозёмов, лугово-лесных почв и аллювиальных отложений (Ursu, 2011; Ursu, et al., 2008) существенно обогащает поверхностные воды. При эрозии, охватывающей свыше 40% сельхозугодий, дождевые и талые воды выносят в реки до 25-50 мг/дм³ ионов кальция за счёт растворения почвенных карбонатов (Leah, Cerbari, 2013).

Сельскохозяйственная деятельность остаётся значительным источником поступления ионов кальция в поверхностные воды Молдовы. Использование фосфорных удобрений, содержащих апатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), а также мелиоративные мероприятия по известкованию кислых почв способствуют увеличению подвижных форм кальция, вымываемых дождевыми и талыми водами (Rusu et al., 2024; Xiao et al., 2023). Дополнительный вклад

вносит животноводство: стоки с ферм содержат растворимые соединения кальция, поступающие в водоёмы при отсутствии эффективных систем очистки (HG nr. 814, 2017).

Кальций также поступает в реки с промышленными и коммунальными сточными водами. Наибольшее влияние оказывают предприятия пищевой промышленности (молочные, винодельческие), сбрасывающие сточные воды с высокой минерализацией. Водоёмы вблизи крупных городов, таких как Кишинёв, демонстрируют устойчиво повышенные концентрации растворённых веществ, включая ионы кальция, что связано с недостаточной очисткой сточных вод: в бассейн Днестра ежегодно сбрасывается свыше 1,2 млн м³ сточных вод, из которых лишь около 13% проходят полноценную очистку (HG nr. 814, 2017).

Таким образом, баланс кальция в водных системах Молдовы формируется как взаимодействие природных (геологически обусловленных и сезонных), так и антропогенных факторов. Оценка и контроль концентрации ионов кальция крайне важны с точки зрения водоподготовки, экологии и здоровья населения, особенно в условиях централизованного водоснабжения.

Как показывают многолетние гидрохимические исследования, концентрации ионов кальция в поверхностных водах Молдовы характеризуются высокой пространственной и сезонной вариабельностью. В речных водах содержание Ca²⁺ варьирует в пределах от 20,1 до 569,4 мг/дм³, достигая наибольших значений в малых реках, подверженных интенсивной антропогенной нагрузке (Bagrin, 2024; Zubcov et al., 2014; Zubcov et al., 2024). В пресноводных озёрных экосистемах концентрации кальция колеблются от 18,0 до 116,2 мг/дм³, в зависимости от гидрологического режима, геоморфологии и степени изолированности водоёмов (Zubcov et al., 2022). В подземных водах Молдовы фиксируются значительные и местами экстремально высокие концентрации ионов кальция, особенно в районах с карбонатными и гипсоносными водоносными горизонтами. Согласно Moraru (2007), в глубинных артезианских водах содержание ионов кальция может достигать 11,4 г/дм³, что связано с литологическим составом пород и слабым водообменом. Более умеренные значения (до 90 мг/дм³) зафиксированы в приповерхностных горизонтах Орхейского района (Ciornea et al., 2024). Эти показатели соответствуют общеевропейским тенденциям: в карбонатных аквиферах содержание кальция колеблется от 40 до 200 мг/дм³ (Hájek et al., 2021), подтверждая типичность гидрохимических условий Молдовы для региона Восточной Европы.

Современные климатические тренды, выражающиеся в росте среднегодовых температур и уменьшении объёма атмосферных осадков, способствуют снижению притока пресных вод и увеличению интенсивности испарения. Эти процессы приводят к относительному обеднению вод кальцием и одновременному накоплению натрия, который в ряде закрытых озёрных

систем выходит на первое место среди основных катионов, смещая Ca^{2+} на третью позицию по ионному составу (Zubcov et al., 2024; Bagrin et al., 2024).

Ранние исследования под руководством С. Бызгу (1990) и более современные данные (Bagrin, Zubcov, 2023) показывают, что ионы кальция занимают доминирующее положение среди катионов в речной воде Днестра и в Дубоссарском водохранилище, внося 48,1-74,3% в суммарную концентрацию катионов. Это подтверждает ведущую роль кальция в формировании общей минерализации водных объектов Молдовы.

На основе данных о концентрациях ионов кальция (Ca^{2+}) в водах реки Днестр на территории Молдовы за период с 1981 по 2023 гг., можно сделать несколько важных наблюдений, полезных для понимания и оценки долгосрочных изменений химического состава воды и состояния экосистемы реки (Рисунок 3.4.1).

Концентрации ионов кальция в разные годы заметно отличаются, что говорит о высокой межгодовой изменчивости: значения варьируют от минимальных 20,05 мг/дм³ (2002 г.) до максимальных 112 мг/дм³ (1982 г.), что указывает на влияние как природных, так и антропогенных факторов. Медианное значение по периоду составило 63,9 мг/дм³, при стандартном отклонении 11,1 мг/дм³, что отражает умеренный уровень разброса данных и наличие аномальных значений в отдельных годах.

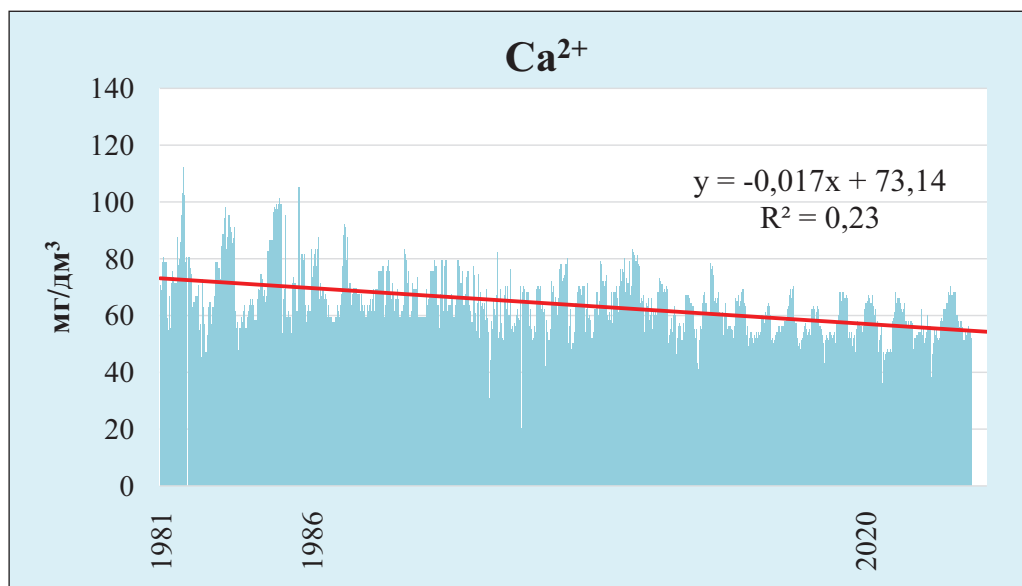


Рис. 3.4.1. Многолетняя динамика концентраций ионов кальция, 1981-2023 гг., мг/дм³

В 1980-х годах наблюдались преимущественно высокие значения кальция, что, возможно, связано с усиленным антропогенным воздействием

вообще и строительством Днестровского водохранилища в частности, а также усиленным выщелачиванием карбонатных пород. Максимум 112 мг/дм³, зафиксированный в 1982 году, может быть результатом как интенсивного поверхностного стока в весенний период, так и локальных загрязнений.

Период 1990-х и начала 2000-х годов характеризовался большей нестабильностью и появлением как высоких, так и резко заниженных значений, таких как 20,05 мг/дм³ в 2002 году. Эти колебания могли быть связаны с трансформацией экономической деятельности, спадом индустриального производства и изменением гидрологического режима. В этот период наблюдается также высокая изменчивость концентраций внутри года, что может свидетельствовать о влиянии точечных источников загрязнения.

После 2010 года значения Ca²⁺ в целом стабилизировались в пределах 50-70 мг/дм³, за исключением отдельных засушливых лет (например, 2020 и 2022 гг.), когда фиксировались одни из самых низких среднегодовых показателей и минимумы до 33,1 мг/дм³. Это подтверждает зависимость между климатическими условиями и химическим составом воды, а также подчёркивает уязвимость ионного баланса в условиях дефицита влаги и высокой температуры воздуха.

Таким образом, временной тренд концентраций кальция в поверхностных водах Днестра отражает сложную и многокомпонентную динамику, определяемую сочетанием геохимического фона, климатических факторов, антропогенной нагрузки и водохозяйственного регулирования.

Динамика концентраций ионов кальция в поверхностных водах Молдовы за период 1981-2023 гг. свидетельствует о наличии слабого отрицательного линейного тренда, описываемого уравнением:

$$y = - 0,017x + 73,14; R^2 = 0,23,$$

где: x – порядковый номер года;
 y – содержание Ca²⁺ в мг/дм³.

Полученное уравнение демонстрирует тенденцию к снижению концентраций кальция примерно на 0,017 мг/дм³ в год. Общее снижение за 43 года составило около 0,73 мг/дм³, что указывает на незначительное уменьшение уровня Ca²⁺. Однако низкое значение коэффициента детерминации $R^2 = 0,23$ свидетельствует о том, что временной фактор объясняет лишь 23% общей вариации, тогда как оставшиеся 77% обусловлены влиянием других переменных: сезонными и климатическими колебаниями, гидрологическим режимом, литологическим составом бассейна, а также уровнем антропогенной нагрузки.

Согласно уравнению, при сохранении текущей тенденции ожидается незначительное снижение концентраций ионов кальция в водах р. Днестр, что подтверждает относительную стабильность гидрохимического режима, несмотря на долговременное антропогенное и климатическое воз-

действие. Однако, для более точного прогноза такая модель не подходит, поскольку необходим учёт сезонных, пространственных и гидрогеохимических факторов.

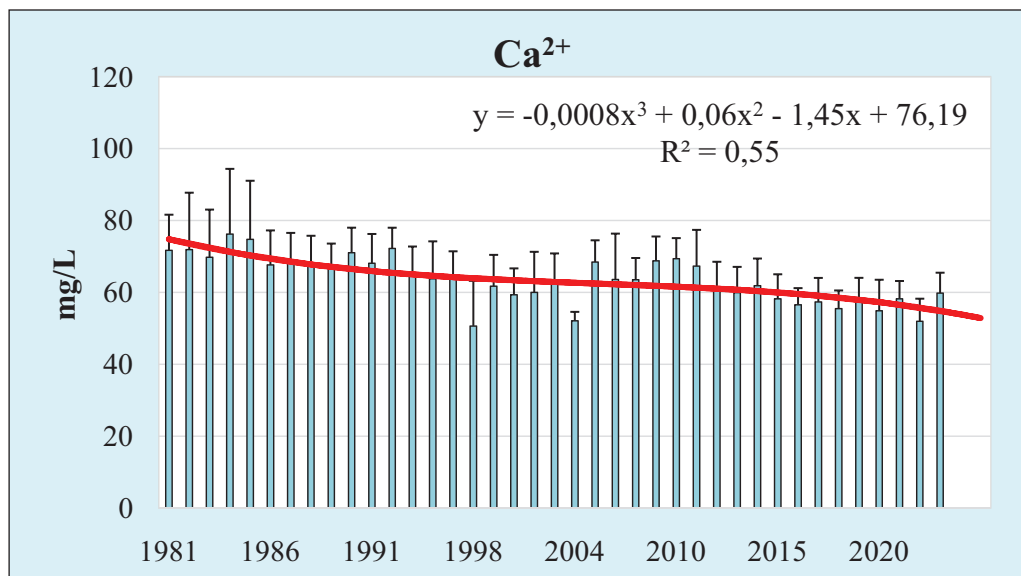


Рис. 3.4.2. Среднегодовая динамика концентраций ионов кальция, 1981-2023 гг., мг/дм³

Анализ среднегодовых концентраций ионов кальция в водах реки Днестр на территории Молдовы за период 1981-2023 гг. демонстрирует как долгосрочные изменения химического состава, так и межгодовую изменчивость, обусловленную климатическими, геологическими и антропогенными факторами (Рисунок 3.4.2.). В начал исследуемого периода наблюдений (1981-1985 гг.) концентрации Ca²⁺ стабильно превышали 70 мг/дм³, достигая максимума в 1984 году (76,3 мг/дм³). Этот период характеризуется относительно высокими значениями при умеренной межгодовой вариабельности, что, вероятно, отражает фоновое геохимическое состояние реки с преобладанием естественного выщелачивания карбонатных пород бассейна реки, в частности сарматских известняков и мергелей при незначительном техногенном воздействии.

С конца 1980-х годов наблюдается постепенное снижение концентраций ионов кальция, особенно выраженное в период с 1990-х и до начала 2000-х годов. В 1998 году зафиксировано минимальное значение – 50,7 мг/дм³, на фоне значительного разброса данных (при стандартном отклонении 12,5), указывающего на нестабильность состава воды. Этот период совпадает с социально-экономическим спадом, резким сокращением сельскохозяйственного производства и нарушением систем водопользова-

ния, что привело к изменению гидрологического режима и уменьшению поступления кальция из почвенного профиля. Кроме того, в эти годы наблюдались более частые паводки способствующие разбавлению ионов в речной воде, что подтверждается отдельными аномально низкими значениями, такими как 20,1 мг/дм³ в 2002 году (при среднем 59,9 мг/дм³).

В период 2000-х годов среднегодовые концентрации изменялись в диапазоне 50-70 мг/дм³, без тенденции к росту или снижению. Однако начиная с 2012 года отчетливо прослеживается снижение содержания кальция, с минимальным значением в этот период в 2022 году (51,9 мг/дм³). Несмотря на это, в 2023 году наблюдается некоторое увеличение содержания ионов кальция до 59,8 мг/дм³, что может быть следствием паводков в верховьях Днестра (Украина), вызванных июльскими ливнями. Такие события усиливают смыв кальцийсодержащих соединений с карбонатных почв, что подтверждено и в других речных (Raymond, Cole, 2003).

Для оценки общей тенденции изменений содержания ионов кальция была рассчитана полиномиальная регрессионная модель третьей степени:

$$y = -0,0008x^3 + 0,06x^2 - 1,45x + 76,19; R^2 = 0,55,$$

где: x – порядковый номер года ($x = 1$ для 1981 г., $x = 43$ для 2023 г.);

y – прогнозируемое среднегодовое содержание Ca^{2+} в мг/дм³.

Модель отражает структуру динамики: начальный рост в 1980-х, плавное снижение в 1990-2000-х и признаки стабилизации после 2015 года. По её результатам рассчитаны прогнозные значения концентраций: 60,4 мг/дм³ для 2024 года и 59,5 мг/дм³ для 2025 года. Однако фактическое среднегодовое значение концентрации ионов кальция в реке Днестр за 2024 год составило 55,6 мг/дм³, что ниже ожидаемого по полиному и указывает на возможную переоценку тенденции стабилизации, зафиксированной в последние годы.

Для сравнения, альтернативная линейная модель (с коэффициентом детерминации ($R^2 = 0,23$)) предсказывает более плавное снижение и даёт близкие к реальности значения: 55,8 мг/дм³ для 2024 года и 55,4 мг/дм³ для 2025 года. Сравнение двух моделей с реальным наблюдением подтверждает, что, несмотря на более высокую формальную точность полинома, линейная аппроксимация в данном случае лучше отражает краткосрочную тенденцию и может быть полезна для оценки ближайших изменений.

Изменчивость содержания кальция в воде Днестра находится в тесной связи с погодными и гидрологическими условиями. Засушливые годы, такие как 2007, 2012 и особенно 2022, сопровождались усилением испарения, уменьшением объёма речного стока и повышением доли подземного питания, что приводило к росту минерализации и, соответственно, к временным увеличениям концентрации Ca^{2+} . В противоположность этому, мно-

говодные и паводковые годы (например, 1999, 2010, 2013) способствовали разбавлению и снижению концентраций ионов кальция. Кроме того, сезонные особенности растворения карбонатных пород, особенно в летний период, вносят дополнительную внутригодовую изменчивость, а геологические особенности бассейна поддерживают фоновые концентрации кальция даже при ослаблении поверхностного выноса.

Таким образом, за последние четыре десятилетия наблюдается устойчивая тенденция к снижению среднегодового содержания ионов кальция в водах Днестра на территории Молдовы, с замедлением спада после 2020 года. Тем не менее, данные за 2024 год подтверждают, что неблагоприятные гидрометеорологические условия продолжают оказывать значительное влияние на состав воды. Комплексное понимание гидрохимических процессов, включая влияние климата, геологии и антропогенных факторов, остаётся ключевым для оценки состояния водных ресурсов региона и прогнозирования их дальнейшей динамики.

Продолжая анализ многолетней динамики содержания ионов кальция в водах реки Днестр на территории Молдовы, рассмотрим обобщённые данные по средним значениям, сгруппированным в пятилетние периоды (Таблица 3.4.1., Рисунок 3.4.3.). Такой подход позволяет сгладить краткосрочные колебания и выявить устойчивые тренды, сопоставляя их с гидрологическими условиями и климатическими аномалиями в регионе.

Таблица 3.4.1. Среднепятилетние концентрации ионов кальция, мг/дм³, где n – количество проб

Ca ²⁺					
n	год	среднее значение	стандартное отклонение	минимальное значение	максимальное значение
198	1981-1985	72,9	2,6	45,1	112,0
170	1986-1990	68,3	1,7	55,5	92,2
42	1991-1995	68,4	3,7	55,5	79,4
36	1996-2000	60,2	6,5	30,7	82,2
76	2000-2005	58,5	4,5	20,1	82,2
106	2006-2010	66,7	2,9	44,1	80,2
169	2011-2015	61,6	3,5	41,1	83,2
136	2016-2020	56,4	1,3	36,1	70,1
105	2021-2023	56,7	4,1	33,1	70,1

В период 1981-1985 гг. наблюдается максимальное среднее значение концентрации Ca^{2+} – 72,9 мг/дм³ (при стандартном отклонении 2,6), что отражает стабильное поступление кальция в речную воду, обусловленное преимущественно природными факторами: высоким уровнем минерализации, активным выветриванием карбонатных пород и отсутствием существенных изменений водного баланса. В последующий пятилетний период (1986-1990) среднее значение снизилось до 68,3 мг/дм³, что может быть связано с ростом водности в отдельные годы и, как следствие, с разбавлением химического состава речной воды.

В начале 1990-х годов (1991-1995) уровень содержания Ca^{2+} остаётся практически неизменным (68,4 мг/дм³), несмотря на сокращение количества наблюдений ($n = 42$), что может отражать остаточный эффект стабильных геохимических процессов. Однако, с 1996 года, начинается чётко выраженное снижение: в 1996-2000 гг. среднее значение составляет 60,2 мг/дм³, а в 2001-2005 гг. – уже 58,5 мг/дм³. Эти изменения совпадают с периодом социально-экономических преобразований и деградации водохозяйственной инфраструктуры, сопровождавшихся чередованием паводков и засух, усиливавших как эрозионные, так и разбавляющие процессы.

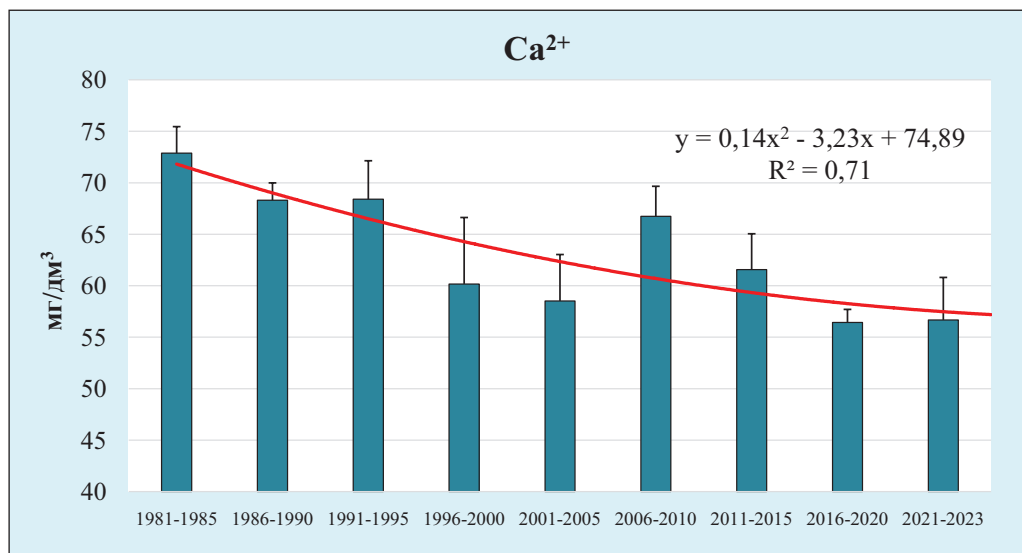


Рис. 3.4.3. Среднепятилетние концентрации ионов кальция, мг/дм³

Период 2006-2010 гг. выделяется временным повышением концентрации кальция до 66,7 мг/дм³, что можно интерпретировать как результат климатических аномалий, в частности засушливых лет 2007 и 2009 гг., когда уменьшение водности и усиленное испарение способствовали концентрации растворённых веществ. С 2011 года вновь наблюдается снижение:

61,6 мг/дм³ в 2011-2015 гг. и 56,4-56,7 мг/дм³ в 2016-2023 гг. Эти значения являются самыми низкими за весь период наблюдений и наблюдаются на фоне засух (2019 и 2022 гг.) и эпизодических паводков (в частности, в 2023 году). При этом кратковременное увеличение стока могло сопровождаться выносом кальцийсодержащих соединений со склонов, подверженных эрозии, но не компенсировало общий дефицит поступлений ионов кальция из подземных источников и карбонатных горизонтов.

Для количественной интерпретации выявленных закономерностей была рассчитана полиномиальная модель второй степени (Рисунок 3.4.3.):

$$y = 0,14x^2 - 3,23x + 74,89; R^2 = 0,71,$$

где: x – порядковый номер пятилетнего периода (например, $x=1$ соответствует 1981 – 1985);

y – средняя концентрация Ca^{2+} в мг/дм³.

Положительный коэффициент при x^2 указывает на U-образную форму кривой и объясняет устойчивое снижение концентраций в 1996 – 2005 гг., и их стабилизацию в последние годы. Коэффициент детерминации $R^2 = 0,71$ говорит о надежности модели при интерпретации долговременной динамики.

Сравнение с ранее построенными моделями, где значения концентраций были сгруппированы по годам (где линейная регрессия имела $R^2 = 0,23$, а полиномиальная третьей степени $R^2 = 0,55$) подтверждает, что группировка данных по пятилеткам позволяет более чётко выделить изменения и исключить влияние кратковременных изменений. При этом снижение значений в последние пять лет до уровня ниже 57 мг/дм³ подтверждает постепенное снижение фоновых концентраций ионов кальция в реке Днестр, обусловленное комплексом климатических, геохимических и антропогенных факторов.

Таким образом, пятилетняя группировка данных подтверждает ранее выявленные тенденции и придаёт им количественную обоснованность, подчёркивая влияние экстремальных погодных условий (засухи, паводки), нарушения гидрологического режима и возможного истощения легкорастворимых форм кальция в верхнем и среднем течении реки.

Анализ многолетней сезонной динамики концентраций ионов кальция в водах реки Днестр за период 2011-2023 гг. демонстрирует значительные колебания содержания кальция (Рисунок 3.4.4.), отражающие геохимические и гидрологические особенности бассейна, а также влияние гидрометеорологических аномалий, таких как засушливые годы (2012, 2015, 2020, 2022) и периоды высокой водности (например, весна 2013 и 2023 гг.).

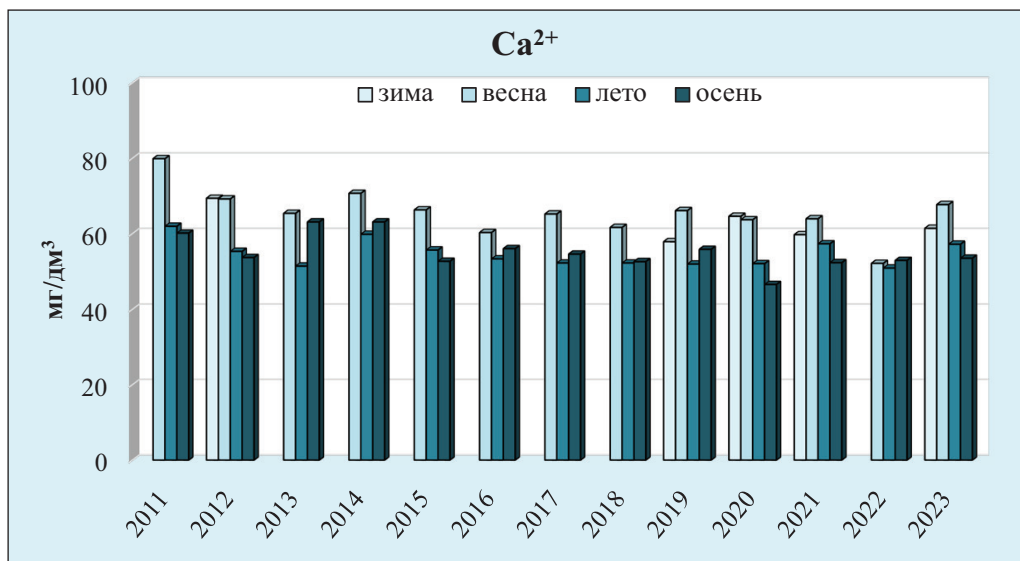


Рис. 3.4.4. Сезонная динамика концентраций ионов кальция, 2011-2023 гг., мг/дм³

В весенний период значения Ca^{2+} были наибольшими в течение всего наблюдаемого периода, достигая в отдельные годы максимума 83,2 мг/дм³ (весна 2011 г.), что обусловлено активным поверхностным стоком, выщелачиванием карбонатных пород и поступлением растворённых солей с тальми водами (Romero-Mujalli et al., 2019). Средние весенние значения варьировали от минимальных 52,1 мг/дм³ (2022 г.) до 79,9 мг/дм³ (2011 г.), а стандартное отклонение в засушливом 2022 году составило 8,5 мг/дм³, что указывает на высокую нестабильность поступления кальция в это время.

Летом наблюдается отчётливое снижение средних концентраций, особенно в засушливые годы, например: 50,9 мг/дм³ в 2022 г. и 51,4 мг/дм³ в 2013 г. При этом минимальные значения достигали 36,1 мг/дм³ (лето 2020 г.) – это самый низкий показатель за весь период. Такая тенденция объясняется уменьшением водности, усилением биогенного потребления и концентрацией вод в результате испарения (Zwolsman, vanBokhoven, 2007; Isaac et al., 2024). Высокие значения стандартного отклонения летом (до 7,6 мг/дм³ в 2022 г. и 7,0 мг/дм³ в 2020 г.) свидетельствуют о сильной неоднородности значений, вероятно, связанной с различиями в источниках поступления ионов и интенсивностью водообмена.

Осенью содержание кальция оставалось относительно стабильным, хотя и ниже весенних уровней. Средние значения колебались в пределах 46,6-63,1 мг/дм³, а минимальные – до 44,1 мг/дм³. Наименьшие осенние значения наблюдались в 2020 г. (46,6 мг/дм³) и 2021 г. (52,3 мг/дм³), что является результатом засушливых лет. Сравнительно низкие стандартные отклоне-

ния в этот период (в пределах 1,3-2,5 мг/дм³) указывают на более стабильный режим поступления ионов кальция в речную воду после окончания вегетационного периода и стабилизации климатических условий.

Представленные зимние данные также подтверждают умеренные концентрации Ca²⁺. Например, зимой 2012 г. и 2020 г. средние значения достигали 69,4 и 64,6 мг/дм³ соответственно, с относительно низкими стандартными отклонениями (1,6-2,6 мг/дм³). Это может быть связано с низкой скоростью течения воды в реке и отсутствием интенсивных биогеохимических процессов (Zubcov et al., 2010; Jurminskaia, et al., 2021).

Климатические экстремумы (2012, 2015, 2020, 2022 гг.) оказали выраженное влияние на ионный состав. Засухи сопровождались снижением средних и минимальных концентраций Ca²⁺, повышением стандартного отклонения в летний период и увеличением внутрисезонной изменчивости. Такие изменения указывают на изменение механизмов формирования минерального состава воды и уязвимость водных экосистем к климатическим изменениям (Anuarul, 2022; Graham et al., 2023).

В то же время годы с благоприятным гидрологическим режимом (2011, 2013, 2023) демонстрировали не только более высокие значения концентраций ионов кальция, но и меньшую изменчивость в пределах одного сезона, что подтверждает зависимость химического состава от гидрометеорологических условий. Например, весной 2023 г. среднее содержание кальция составило 67,7 мг/дм³ при стандартном отклонении 1,3 мг/дм³, что свидетельствует о стабильных условиях формирования химического состава воды.

На фоне этих колебаний особый интерес представляет сопоставление с классической сезонной моделью, характерной для рек умеренного пояса. Согласно Meybeck (2003a) и Gaillardet et al. (2003), типичная динамика ионов кальция включает весенний максимум, летнее снижение за счёт разбавления и потребления, а также осеннюю стабилизацию или слабое падение. В реке Днестр эта модель чётко прослеживалась в 2011, 2013, 2014, 2021 и 2023 годах, когда весенние значения превышали 63,9 мг/дм³ (максимум – 79,9 мг/дм³), летом наблюдалось снижение до 52-57 мг/дм³, а осенью – концентрации были в пределах 52-55 мг/дм³. Минимальные стандартные отклонения (менее 3 мг/дм³) в эти годы подтверждают устойчивость геохимических процессов и стабильность водного режима. Особенно показателен 2021 год, в котором концентрация ионов кальция в весенний, летний и осенний сезоны составила соответственно 63,9; 57,3 и 52,3 мг/дм³ при незначительном внутрисезонном разбросе концентраций – это подчёркивает соответствие классической схеме даже в условиях климатических изменений и регулирования реки плотинами.

В то же время, в отдельные годы наблюдаются отклонения от этой модели. Так, в 2019 году весеннее значение составляло 66,1 мг/дм³, летнее – 51,9,

но осенью концентрация возросла до 55,8 мг/дм³, что может быть связано с паводками, сбросами или колебаниями уровня воды. В 2020 году динамика ионов кальция отличалась от классической: при высоком среднем весеннем значении (63,7 мг/дм³) летом наблюдалось резкое снижение до минимального за весь летний период уровня – 36,1 мг/дм³, тогда как средняя осенняя концентрация составила всего 46,6 мг/дм³. Высокое стандартное отклонение в летний период (7,0 мг/дм³) указывает на непостоянный характер поступления кальция, вероятно, связанный с последствиями засухи, уменьшением речного стока за счет антропогенного влияния.

Снижение содержания кальция в такие годы сопровождается снижением скорости потока и, как следствие, уменьшением самоочищающей способности, что способствует накоплению органических веществ и изменению ионного состава через биогеохимические процессы (Raymond, Hamilton, 2018).

Коэффициенты корреляции между ионами кальция и другими основными ионами были рассчитаны по данным за 1981-2023 годы на основе 1065 наблюдений и представлены в Таблице 3.4.2.

Таблица 3.4.2. Корреляционные коэффициенты между главными ионами

	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺
Ca ²⁺	0,78	0,59	0,37	1,00	0,42	0,39

Рассчитанные коэффициенты корреляции позволяют выявить устойчивые взаимосвязи между кальцием и другими компонентами ионного состава вод Днестра. Наибольшая положительная корреляция наблюдается между ионами кальция (Ca²⁺) и гидрокарбонатами (HCO₃⁻), с коэффициентом 0,78. Этот результат подтверждает общее происхождение указанных ионов – преимущественно в результате выветривания карбонатных пород (например, известняков и доломитов), широко распространённых в геологическом разрезе бассейна.

Высокая связь ионами кальция с сульфатами (SO₄²⁻), при коэффициенте 0,59, может быть обусловлена совместным поступлением из природных сульфатсодержащих минералов (гипса), также распространённых в бассейне Днестра, и влиянием сельскохозяйственных стоков, в том числе удобрений. Умеренные корреляции ионов кальция с хлорид-ионами (Cl⁻ – 0,37), магнием (Mg²⁺ – 0,42), а также суммарным содержанием натрия и калия (Na⁺ + K⁺ – 0,39) указывают на более сложный характер их поступления, включающий как природные, так и антропогенные источники.

Таким образом, высокая степень связи Ca²⁺ с HCO₃⁻ подчёркивает ключевую роль процессов карбонатного выщелачивания в формировании основного ионного состава поверхностных вод реки Днестр.

3.5. Магний

Ионы магния (Mg^{2+}) является одними из ключевых катионов природных вод, определяющими их минерализацию и буферную емкость. Благодаря высокой миграционной способности, особенностям растворения магнийсодержащих минералов, а также активному участию в процессах карбонатного равновесия, ионы магния служат важным индикатором, как природного генезиса вод, так и степени антропогенного влияния. Изменения концентраций ионов Mg^{2+} отражает взаимодействие литогенных (выветривание пород) и техногенных (сельскохозяйственные стоки, регулирование стока) факторов, что позволяет использовать данный показатель для оценки состояния водных экосистем.

Основными природными источниками ионов магния в речных системах являются процессы химического выветривания силикатных (например, пироксены, оливины) и карбонатных (доломиты $CaMg(CO_3)_2$ и магнезиты) минералов (Gaillardet et al., 1999; Drever, 1997). Значительными источниками являются доломиты, обладающие сравнительно высокой растворимостью в слабокислой среде, характерной для большинства речных вод (Mo et al., 2023; Gaillardet et al., 2003; Sherman, Barak, 2000).

Гипсоносные слои, встречающиеся в осадочных разрезах бассейнов рек, могут служить дополнительным источником поступления ионов магния в результате выщелачивании глинисто-гипсовых пород, особенно в условиях повышенной влажности (Meubeck, 2004).

Еще одним природным источником магния в поверхностных водах могут быть подземные воды, фильтрующиеся через карбонатные и магнезиальные геологические горизонты. Такие воды, формирующиеся в зонах, обогащённых доломитом и магнезитом, зачастую характеризуются повышенной минерализацией сконцентрациямикатионов магния на уровне 30-60 мг/дм³, что обусловлено высокой растворимостью соответствующих минералов в условиях природного pH (Edmunds, Smedley, 2000).

В регионах с интенсивным земледелием сельскохозяйственные стоки являются одним из основных антропогенных источников поступления ионов магния в поверхностные воды. Применение магнийсодержащих удобрений, таких как сульфат магния ($MgSO_4$), доломитовая мука ($CaMg(CO_3)_2$) и калимагнезия ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$), а также использование оросительных вод, богатых растворёнными солями, способствует увеличению концентраций ионов Mg^{2+} в реках (Meubeck, 2004; Hounslow, 1995).

Сброс коммунальных и промышленных сточных вод, особенно от предприятий пищевой, мясоперерабатывающей и кондитерской отраслей, так же способствует поступлению ионов магния в поверхностные воды. Эти сточные воды содержат широкий спектр растворённых ионов, включая Mg^{2+} , что повышает общую минерализацию речной воды (Kesari et al., 2021; Sur et al., 2022).

Гидротехнические сооружения также являются важными антропогенными источниками поступления ионов магния в поверхностные воды. Регулируемые сбросы из водохранилищ изменяют гидрохимический режим воды – при сокращённом стоке накапливается более минерализованная вода, а в периоды интенсивного сброса происходит разбавление и изменение температурного профиля водного потока (Kovalyshyna et al., 2021; Soja, Wiejaczka, 2013; Szarek-Gwiazda, 2024).

Атмосферные осадки приносят незначительное количество ионов Mg^{2+} в поверхностные воды – как правило, их концентрации не превышают 1 мг/дм^3 (Gaillardet et al., 2003). Вместе с тем, биогеохимические процессы, включая минерализацию органического вещества, адсорбцию и ионообмен в донных отложениях, могут способствовать снижению содержания магния в воде, особенно в условиях высокой биологической активности и аэрации (Edmunds, Smedley, 2000; vonBreyman et al., 1990).

Содержание ионов магния (Mg^{2+}) в природных водах варьирует в широких пределах и, как указывалось выше, определяется как природными, так и антропогенными факторами. По данным глобального исследования речной гидрохимии, выполненного Gaillardet и соавт. (2003), вклад Mg^{2+} в общее солесодержание воды составляет от 10 до 30% в зависимости от литологии и климата.

Существенные различия в содержании ионов магния наблюдаются между речными системами, дренирующими силикатные и карбонатные породы, а также между зонами с различным уровнем атмосферных осадков и испарения (White, Blum, 1995). Это подтверждается данными по рекам Европы, где концентрации ионов магния варьируют в пределах $2\text{-}5 \text{ мг/дм}^3$ в районах с гранитными и песчаными породами (например, в Скандинавии) и от 15 до 30 мг/дм^3 в бассейнах, дренирующих карбонатные и вулканические отложения, таких как Дунай, Рейн и По (ICPDR, 2021; ЕЕА, 2012; <https://www.icp-waters.no/>).

В пресных поверхностных водах рек Европы средние концентрации магния обычно колеблется от 1 до 50 мг/дм^3 , достигая более высоких значений в подземных водах и реках, дренирующих карбонатные и магнезиальные породы (Нем, 1985; Drever, 1997). Наибольшие содержания фиксируются в аридных регионах и в бассейнах, формирующихся на карбонатных и базальтовых породах (Меубек, 1987). В подземных водах концентрации Mg^{2+} могут достигать $50\text{-}150 \text{ мг/дм}^3$, особенно в районах с преобладанием доломитовых горизонтов, что связано с их высокой растворимостью и активным участием в процессах выветривания (Appelo, Postma, 2005).

В крупных трансграничных бассейнах Центральной и Восточной Европы, включая Дунайский и Днестровский, выявлены устойчивые сезонные и межгодовые колебания содержания магния, связанные как с природными циклами, так и с техногенными воздействиями (ICPDR, 2021; Zubcov et al., 2010; <https://www.icp-waters.no/>).

В бассейне реки Днестр геохимическая миграция ионов магния, в основном, обусловлена литологическими особенностями и климатическими условиями. В условиях Республики Молдова, магний в речных водах, в частности в бассейне Днестра, в основном поступает в результате растворения доломитов сарматского яруса, широко распространённых в осадочных толщах региона (Покатилов и др. 2014). Водосбор так же включает участки, сложенные карбонатными и глинистыми отложениями, что способствует поступлению ионов магния в поверхностные воды (Морару, 2008; Timoshenkova et al., 2014).

Концентрации Mg^{2+} в реках Молдовы, включая Днестр, варьируют от 4,8 до 103,7 мг/дм³, в зависимости от сезона, географического положения участка, а также антропогенной нагрузки (Zubcov et al., 2014; Bagrin, Zubcov, 2023; Zubcov et al., 2024). Как показали исследования, проведённые в 2011-2023 гг., уровень магния в Днестре остаётся стабильно высоким по сравнению со многими другими крупными реками Европы (Bagrin, Zubcov, 2023; <https://www.icp-waters.no/>).

Техногенные источники магния включают выбросы промышленных предприятий, использование удобрений и сбросы сточных вод, особенно в урбанизированных участках бассейна. В частности, в районе Кишинёва и Бельц, наблюдается устойчивый рост содержания ионов магния в поверхностных водах, связанный с воздействием неочищенных стоков и инфильтрацией из бытовых и промышленных зон (Gladchi et al., 2013; Duca et al., 2010).

Так же значительное влияние на концентрации магния в водах реки Днестр оказывают климатические аномалии и попуски из водохранилищ. Засушливые периоды (например, 2012, 2015, 2020, 2022 гг.) сопровождались увеличением ионной концентрации за счёт эффекта испарения и снижения влажности, тогда как паводковые годы (весна 2013 и 2023 гг.) приводили к разбавлению и снижению содержания Mg^{2+} в воде. Эти особенности согласуются с аналогичными наблюдениями для других трансграничных рек Восточной Европы (Corobov, et al., 2021; Zubcov, 2007; UNDP, 2022).

Концентрации ионов магния в водных экосистемах оказывают значительное влияние на гидробионтов, регулируя их физиологические процессы. При концентрациях более 50 мг/дм³ у водных организмов наблюдается развитие осмотического стресса, связанного с нарушением ионной регуляции (Wurts, Durborow, 1992; Boyd, 2017; EIFAC, 1987). Особенно сильно осмотический стресс проявляется в мягких водах, где дисбаланс между ионами кальция и магния может ингибировать рост фитопланктона и макрофитов (Jeziorski et al., 2015; Demars, Edwards, 2008). При концентрациях ионов магния более 100 мг/дм³ уже отмечается токсическое воздействие на ихтиофауну, выражающееся в угнетении ферментативной активности и нарушении осморегуляции (Boyd, 2020). Концентрации ионов магния ниже 5 мг/дм³ приводит к снижению метаболической активности у рыб, вследствие недостаточности Mg-зависимых энзимов (NRC, 2011), а у ракообразных – к

нарушениям процессов биоминерализации, что негативно сказывается на формировании экзоскелета (Alstad et al., 1999).

Ионы магния в водных экосистемах так же оказывают влияние и на органолептические свойства воды. При диапазоне концентраций 30-50 мг/дм³ вода приобретает характерный горьковатый привкус (WHO, 2017), а в сочетании с сульфат-ионами усиливается восприятие жесткости, проявляя металлический оттенок (Dietrich et al., 2019; Khiari et al., 1999). Данные эффекты существенно влияют на оценку качества воды для питьевого и хозяйственного использования.

Нормативы содержания магния регламентируются международными и национальными стандартами. Согласно рекомендациям ВОЗ (WHO, 2017), предельно допустимая концентрация (ПДК) ионов магния в питьевой воде не должна превышать 30-50 мг/дм³. В странах ЕС нормативы содержания магния для рыбохозяйственных водоемов варьируют в зависимости от типа экосистемы: в пресных водах оптимальный диапазон составляет 5-50 мг/дм³ (Directive, 2006/44/EC), тогда как в морских экосистемах фоновая концентрация может достигать 1300 мг/дм³ без ущерба для гидробионтов.

Таким образом, магний является индикатором как природных, так и антропогенных процессов, отражающих динамику водного режима, геохимическую специфику бассейна и воздействия на гидробионтов.

На основе представленных данных о концентрациях ионов магния (Mg²⁺) в водах реки Днестр на территории Молдовы за период с 1981 по 2023 год можно проследить характерную пространственно-временную изменчивость, обусловленную взаимодействием климатических, геологических и антропогенных факторов. Общая картина многолетней динамики указывает как на отдельные резкие экстремумы, так и на продолжительные периоды относительной стабильности, что делает магний ценным индикатором изменений в экосистеме (Рисунок 3.5.1.).

Многолетние наблюдения показывают, что значения концентраций ионов магния варьировали от минимальных 4,8 мг/дм³ (в 2006 году) до очень высоких 103,7 мг/дм³ (в сентябре 1983 года), при среднем значении около 16,1 мг/дм³. Такие колебания чаще всего объясняются как естественными причинами (весенние паводки, засухи, водный режим реки), так и техногенными авариями. Например, пик 1983 года связан с прорывом хвостохранилища на комбинате калийных удобрений, когда в Днестр попало более 1,3 млн. тонн загрязнённых вод (<http://vo.od.ua/rubrics/ehkoklub/18521.php>).

В начале 1980-х годов повышенные и переменчивые значения магния обусловлены естественным гидрологическим режимом Днестра до ввода в эксплуатацию Днестровской ГЭС. После 1984 года, с началом регулирования стока, концентрации стали изменяться в более узком диапазоне от 10 до 40 мг/дм³, несмотря на наличие отдельных выбросов, как в 1989 г., когда значения достигали 48,2 мг/дм³.

Снижение промышленной активности в начале 1990-х годов сопровождалось уменьшением фоновых концентраций ионов магния. Однако отдельные пики, например, в 1991 году – 65,0 мг/дм³, по всей вероятности связаны с весенними паводками. В целом, в середине 1990-х годов начинается тенденция к снижению среднегодовых концентраций: они варьируют в пределах 12-25 мг/дм³ (Рисунок 3.5.1).

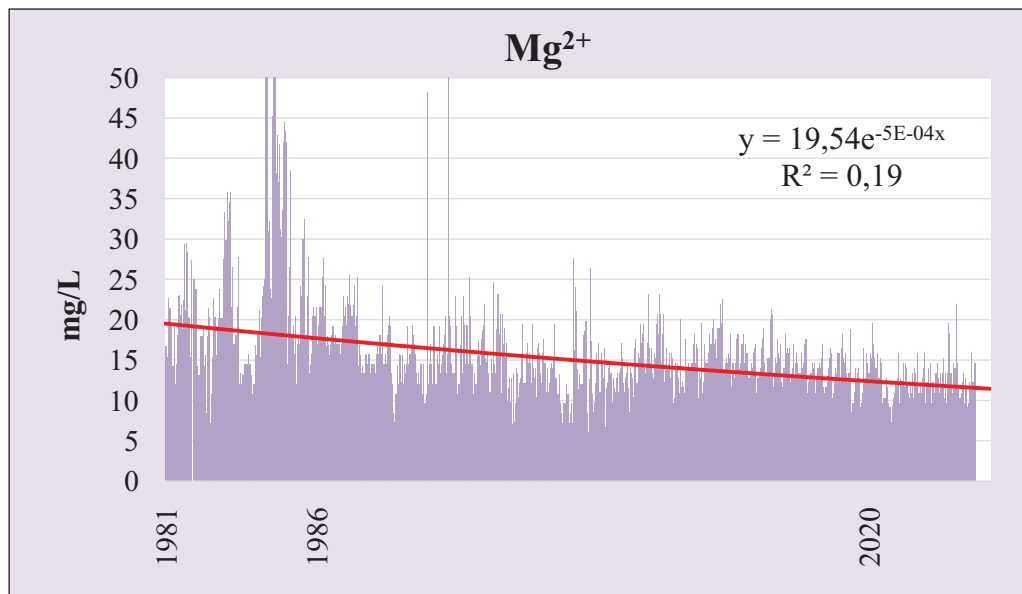


Рис. 3.5.1. Многолетняя динамика концентраций ионов магния, 1981 - 2023 гг., мг/дм³

Особый интерес представляет период 2001-2010 гг., с засушливыми 2007, 2009 годами, сопровождавшийся ростом концентраций Mg^{2+} . Это связано с уменьшением стока, испарением и увеличением минерализации вод. Климатические аномалии этих лет подтверждаются исследованиями Khilchevskiy et al. (2024) и Zubcov et al. (2010), в которых отмечено, что в летние периоды содержание магния в воде оставалось высоким даже при малом объёме стока. В этот же период (с 2009 года) началась эксплуатация Днестровского гидроузла (современное название – Днестровский каскад ГЭС и ГАЭС), что изменило режим реки и повлияло на сезонную структуру стока.

В течение следующего десятилетия (2011-2020 гг.) концентрации магния в реке оставались в тех же пределах, что и в период с 2001 по 2010 годы. Экстремальные концентрации в это десятилетии не наблюдались, а колебания происходили в основном в ответ на локальные паводки или незначительные изменения стока. Влияние водохранилищ стало особенно

заметным в сезонной динамике: летом концентрации, как правило, снижаются, а в осенне-зимний период – возрастают (Kovalyshyna et al., 2021).

Период 2021-2023 гг. характеризуется так же отсутствием широкого диапазона концентраций ионов магния. Значения концентраций не превышали значений в диапазоне 10-25 мг/дм³ (Рисунок 3.5.1.). Это подтверждает устойчивость современного гидрохимического режима Днестра, формирующегося в условиях регулируемого стока.

Таким образом, межгодовая динамика ионов магния в Днестре демонстрирует высокую чувствительность к климатическим и антропогенным факторам. Экстремумы приходятся на периоды весенних паводков и засух (1983, 1991, 2007, 2009), в то время как длительные фазы стабильности (1995-2006, 2011-2023) обусловлены снижением стока (Jelearov, 2022; Zubcov et al., 2010).

Построенная на основе многолетних данных модель экспоненциальной зависимости для концентраций ионов магния в водах реки Днестр за период 1981-2023 гг. имеет вид:

$$y = 19,53e^{-5E-0x}; R^2 = 0,19,$$

где: x – порядковый номер года;

y – содержание Mg^{2+} в мг/дм³.

Значение коэффициента детерминации (R^2) указывает на слабую степень объяснения изменчивости концентраций магния за счет временного тренда. Тем не менее, модель позволяет выделить общую тенденцию к снижению значений в 1990-х годах и стабилизации в последующие десятилетия. Низкое значение R^2 может быть связано с сильным влиянием антропогенных факторов и экстремальных погодных явлений, не учтённых в модели.

Среднегодовые значения концентраций ионов магния в реке Днестр за период 1981-2023 гг. отражают как изменчивость между годами, так и в пределах одного года. В одни годы концентрации были стабильными, в другие – наблюдались резкие скачки. Это видно по колебаниям средних значений, а также по разбросу между минимальными и максимальными показателями и величине стандартного отклонения (Рисунок. 3.5.2.).

Среднегодовые концентрации Mg^{2+} варьировали в широком диапазоне: от минимальных значений 4,8 мг/дм³ (2006 г.) до максимальных – 103,7 мг/дм³ (1983 г.), при этом медианные значения по ряду лет находятся в пределах 12-16 мг/дм³. Особенно высоким разбросом значений характеризуются годы с техногенными или гидрологическими нарушениями: например, в 1983 году стандартное отклонение составило 22,6 мг/дм³ при среднем значении 27,2 мг/дм³, что свидетельствует о наличии экстремальных концентраций, резко превышающих фоновые уровни. Подобный разброс наблюдался также в 1991 году – 11,4 мг/дм³, при среднем значении

концентрации магния $17,7 \text{ мг/дм}^3$, указывая на отдельные случаи, способные существенно изменить ионный состав вод.

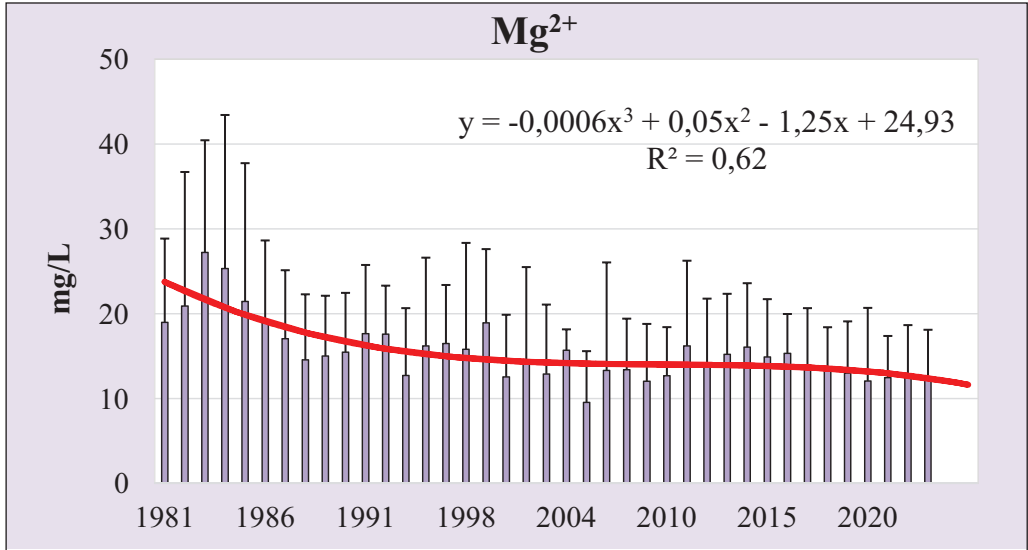


Рис. 3.5.2. Среднегодовая динамика концентраций ионов магния, 1981-2023 гг., мг/дм^3

В отличие от ранее указанных периодов, начиная с 2011 года наблюдается последовательное снижение средних значений и уровня внутригодовой изменчивости. Например, в 2021-2023 гг. стандартное отклонение не превышает $2,8 \text{ мг/дм}^3$, а среднегодовые значения находятся в узком диапазоне $12,4\text{-}12,5 \text{ мг/дм}^3$, что указывает на стабилизацию ионного состава. Подобное соответствие значений наблюдается и в другие периоды: например, в 2015-2018 гг., когда стандартное отклонение оставалось в пределах $1,6\text{-}2,5 \text{ мг/дм}^3$. Это может свидетельствовать о состоянии динамического равновесия, сформированного под влиянием длительно действующих стабилизирующих факторов.

Сравнение минимальных и максимальных значений по годам дополнительно подчёркивает высокую чувствительность концентраций ионов магния к внешним воздействиям. Так, в годы с узким интервалом между экстремальными значениями (например, в 1996, 2015, 2022 гг.) можно говорить о гидрохимической однородности воды в реке. Тогда как в годы с резкими колебаниями значений (1983, 1991, 2007) указывают на нарушения равновесия, связанные с засухами или антропогенным влиянием (Jelearov, 2022; Kovalyshyna et al., 2021; Zubcov et al., 2010).

Анализируя многолетние изменения содержания ионов магния в водах реки Днестр за период 1981-2023 гг., была построена полиномиальная модель третьей степени, описывающая среднегодовые концентрации:

$$y = -0,0006x^3 + 0,05x^2 - 1,25x + 24,93; R^2 = 0,62,$$

где: x – порядковый номер года (1981 = 1, 1982 = 2 и т.д.);

y – среднее значение концентрации Mg^{2+} в мг/дм³.

Коэффициент детерминации составил $R^2 = 0,622$, позволяет использовать уравнение для анализа тенденций и краткосрочного прогнозирования. Модель отражает как период роста и высоких значений ионов магния в 1980-х годах, так и последующее снижение и стабилизацию концентраций с начала 2000-х годов.

Таблица 3.5.1. Среднепятилетние концентрации ионов магния, мг/дм³, где n – количество проб

n	год	Mg ²⁺			
		среднее значение	стандартное отклонение	минимальное значение	максимальное значение
198	1981-1985	22,8	3,4	7,2	103,7
170	1986-1990	16,2	1,8	7,3	48,2
42	1991-1995	15,9	2,8	10,8	65,0
36	1996-2000	16,9	1,4	10,9	24,7
76	2000-2005	13,8	1,4	4,9	23,1
106	2006-2010	12,2	1,6	4,8	27,6
169	2011-2015	15,2	1,0	9,7	23,1
136	2016-2020	13,5	1,2	6,7	21,3
105	2021-2023	12,4	0,1	6,7	21,9

Согласно расчетам, прогнозируемое значение средней концентрации ионов магния в 2024 году составляет 12,5 мг/дм³, что практически совпадает с реально полученным значением – 12,6 мг/дм³. Небольшая разница (0,1 мг/дм³) подтверждает адекватность построенной модели в описании современного состояния гидрохимического режима.

Таким образом, полиномиальное приближение позволяет не только отразить общую структуру колебаний магния за последние четыре десятилетия, но и может объяснить межгодовые изменения и построение краткосрочных прогнозов при стабильных гидрологических условиях.

Средние пятилетние значения концентрации Mg^{2+} в поверхностных водах реки Днестр за период 1981-2023 гг. позволяет проследить характерные этапы изменения химического состава воды под воздействием природных и антропогенных факторов (Таблица 3.5.1.; Рисунок 3.5.3.).

В интервал наблюдений (1981-1985 гг.) средняя концентрация ионов магния достигала 22,8 мг/дм³, при этом фиксировались экстремальные значения, включая максимум 103,7 мг/дм³, обусловленный аварийным сбросом в 1983 году. Поэтому этот период отличается наиболее высокой среднеквадратичной изменчивостью (3,4), что указывает на особые гидрохимические условия.

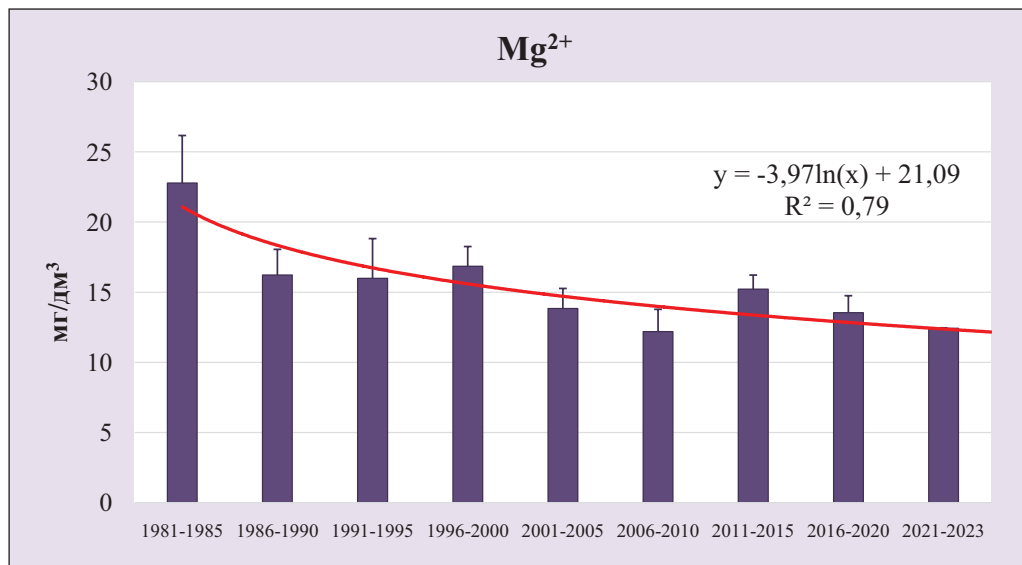


Рис. 3.5.3. Среднепятилетние концентрации ионов магния, мг/дм³

В следующие пятилетия наблюдается заметное снижение средних значений: в 1986-1990 гг. – до 16,2 мг/дм³, а в 1991-1995 гг. – до 15,9 мг/дм³, несмотря на отдельные пиковые значения (до 65,0 мг/дм³ в 1991 г.), обусловленные специфическими природными условиями. Стандартное отклонение в эти годы также снижается, что указывает на стабилизацию гидрохимического режима.

В период 1996-2000 гг. наблюдается незначительное повышение средних концентраций, при относительно низкой дисперсии, что, вероятно, связано с началом изменений режима речного стока.

С начала 2000-х годов начинается устойчивое снижение средних значений: в 2000-2005 гг. – до 13,8 мг/дм³, а в 2006-2010 гг. – до 12,2 мг/дм³. Этот период охватывает годы сильных засух и начала эксплуатации каскада гидротехнических сооружений, что повлияло на характер сезонного распределения ионного состава.

Следующий рост концентраций фиксируется в 2011-2015 гг., когда среднее значение магния повышается до 15,2 мг/дм³, что, вероятно, связано как с климатическими особенностями отдельных лет.

Следующие пятилетия (2016-2020 и 2021-2023 гг.) характеризуются относительно низкими значениями – 13,5 и 12,4 мг/дм³, соответственно. При этом отмечается минимальное стандартное отклонение в 2021-2023 гг. (Таблица 3.5.1.).

Обобщение данных по пятилетним интервалам позволяет отразить долгосрочные тренды изменения концентраций ионов магния в водах реки Днестр и выявить основные периоды трансформации химического режима.

Построенная логарифмическая модель (Рисунок 3.5.4.; Таблица 3.5.1.) для пятилетних средних концентраций Mg²⁺ в воде реки имеет следующий вид:

$$y = -3,97 \cdot \ln(x) + 21,09; R^2 = 0,79$$

где: x – порядковый номер пятилетия (1981-1985 = 1, 1986-1990 = 2 и т.д.);
 y – среднее значение значения концентрации Mg²⁺ в мг/дм³.

Коэффициент $R^2 = 0,79$ указывает на высокую степень соответствия модели эмпирическим данным. Она отражает убывающий тренд: в начальный период концентрации ионов магния были существенно выше, но с каждым последующим пятилетием темп снижения замедляется, что типично для логарифмических функций. Это подтверждает постепенную стабилизацию режима ионов в реке.

На основе построенной модели спрогнозированное среднее значение концентрации Mg²⁺ в реке Днестр в период 2026-2030 гг. составит примерно 11,96 мг/дм³. Это значение находится в пределах, характерных для последних лет, и подтверждает тенденцию к стабилизации концентрации ионов.

Ионы магния входят в состав гидрокарбонатно-кальциево-магниевого типа вод, типичных для умеренно-континентальных климатических зон, к числу которых относится и бассейн реки Днестр. В условиях Молдовы сезонная динамика Mg²⁺ формируется под влиянием как естественных климато-гидрологических факторов, так и антропогенных воздействий, в том числе регулирования стока каскадом украинских гидротехнических сооружений, влияющих на гидродинамический режим нижнего течения реки.

Анализ среднесезонных концентраций магния в 2011-2023 гг. позволяет выделить устойчивую динамику: пиковые величины приходятся на холодный сезон (14,6-14,7 мг/дм³), тогда как летний минимум составляет – 13,2 мг/дм³ при осеннем промежуточном значении 13,7 мг/дм³ (Рисунок 3.5.4.).

Зимние и весенние максимумы, вероятно, обусловлены снижением водообмена и разбавления, а также усилением вклада подземного питания. Весной, несмотря на сезонное паводковое разбавление, может происходить поступление магния с тальми водами, вымывающими ионный состав из почв и донных отложений. Особенно высокие значения наблюдались весной 2014 года (до 18,5 мг/дм³), что может быть связано с усиленной эрозией при высокой водности.

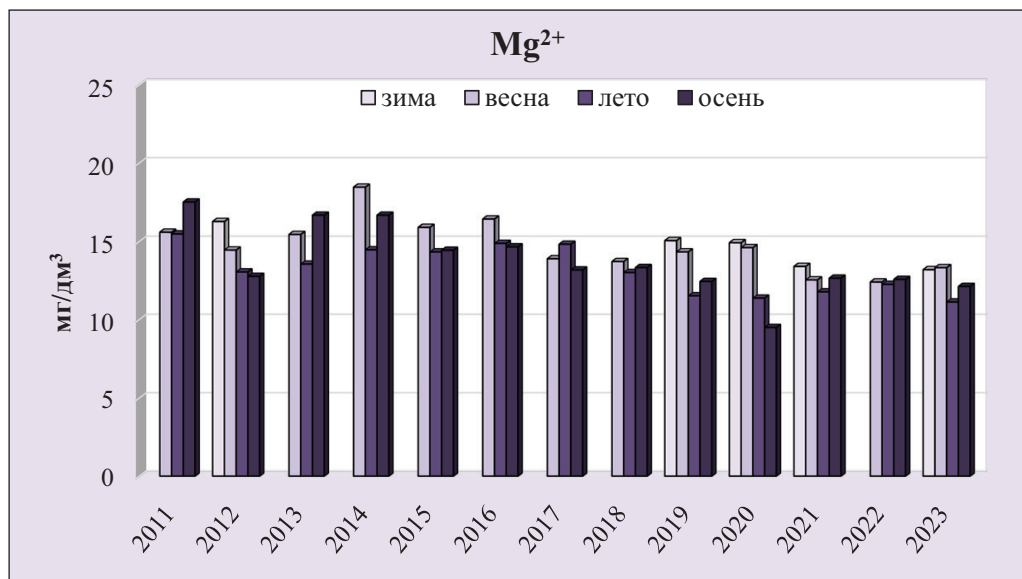


Рис. 3.5.4. Сезонная динамика концентраций ионов магния, 2011-2023 гг., мг/дм³

Летний период характеризуется устойчивым снижением концентраций магния. Минимальные значения (11,1-11,5 мг/дм³) зафиксированы в летние сезоны 2019-2023 гг. Это снижение может быть связано с повышенной биогенной продукцией и разбавлением вод за счёт атмосферных осадков, а также с интенсификацией процессов сорбции и осаждения на фоне высокой температуры воды.

Осенние значения демонстрируют промежуточный характер: они выше летних, но ниже весенне-зимних. Такая динамика может быть связана с постепенным снижением температуры и уменьшением испарения, что способствует частичной концентрации растворённых ионов.

Важно отметить, что сезонные колебания концентрации ионов магния имеют амплитуду около 1,5 мг/дм³, что составляет 10-11% от среднегодового значения, что указывает на умеренную сезонную изменчивость.

Климатические аномалии оказали заметное влияние на динамику ионов магния. В засушливые годы (2012, 2015, 2020 и 2022 гг.) наблюдалось выраженное летнее снижение концентрации магния до минимальных уровней (до 9,5 мг/дм³ осенью 2020 г.), наряду с увеличением стандартного отклонения и внутрисезонной вариабельности. Это согласуется с исследованиями, согласно которым в условиях засухи концентрации ионов, таких как Mg²⁺, могут возрастать в летний сезон в результате повышения минерализации при низком стоке и высокой температуре (Zubcov et al., 2010; Puczek, Jekatierynczuk-Rudczyk, 2020).

Периоды высокой водности, особенно весной 2013 и 2023 гг., характеризовались ослаблением летнего минимума и умеренным осенним подъёмом.

емом концентраций ионов. Это логично в условиях разбавления паводковыми водами и активного стока, смывающего растворённые минералы.

Сегодня ключевым регулирующим фактором гидрохимического режима реки Днестр выступает антропогенное воздействие гидроузлов. Искусственное регулирование речного стока через каскад ГЭС изменяет естественный водообмен и задерживает сток, что может приводить к снижению концентраций главных ионов, включая ионы магния, на участках ниже плотин, особенно в засушливые периоды при сокращении притока талых и паводковых вод (Soja, Wiejaczka, 2013).

Наиболее четко классическая сезонная динамика концентраций Mg^{2+} с зимне-весенними максимумами и летними минимумами, прослеживалась в 2013, 2017 и 2023 годах. В эти периоды весенние концентрации превышали летние показатели при постепенной стабилизации значений осенью, при низкой вариабельности данных (стандартное отклонение 1,5-2,0 мг/дм³) и умеренном диапазоне колебания.

Таким образом, сезонная динамика Mg^{2+} в водах Днестра демонстрирует типичный для региона умеренный профиль с зимне-весенними максимумами и летними минимумами. Такие сезонные колебания концентраций ионов магния отражают как естественные гидрологические и климатические процессы (Wu et al. 2021), так и влияние локальных антропогенных факторов.

Анализ многолетних данных (1981-2023 гг., n = 1065) по содержанию ионов магния (Mg^{2+}) и других главных ионов в поверхностных водах реки Днестр позволил выявить устойчивые статистически значимые взаимосвязи между ними. Коэффициенты корреляции представлены в Таблице 3.5.2. Наиболее тесные связи были установлены между ионами магния и сульфат-ионами (SO_4^{2-}), хлорид-ионами (Cl^-), а также суммарным содержанием щелочных катионов ($Na^+ + K^+$). Эти зависимости позволяют более точно понять геохимические процессы, происходящие в водосборном бассейне, и оценить вклад природных и антропогенных факторов в формирование ионного состава воды.

Таблица 3.5.2. Корреляционные коэффициенты между главными ионами

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$
Mg^{2+}	0,53	0,86	0,87	0,42	1,00	0,88

Высокая степень корреляции между Mg^{2+} и SO_4^{2-} ($r = 0,86$), а также Mg^{2+} и Cl^- ($r = 0,87$) объясняется их совместным выщелачиванием из доломитов и гипсоносных осадочных пород, характерных для бассейна реки Днестр. (Saeed et al., 2024). Дополнительный вклад могут вносить сельскохозяйственные стоки, особенно в нижнем и среднем течении реки.

Корреляция между ионами магния и суммарными щелочными катионами ($r = 0,88$) также указывает на общее поступление этих катионов в результате процессов выветривания силикатных пород, а также возможное техногенное происхождение (Chyzykov, Mathews, 2024; Szarek-Gwiazda, 2024; Zubcov et al., 2010).

Умеренная связь между ионами Mg^{2+} и HCO_3^- ($r = 0,53$) указывает на то, что магний в водах Днестра лишь частично вовлечён в карбонатное равновесие. Это типично для вод, протекающих через чередующиеся карбонатные и силикатные горизонты, где выщелачивание карбонатных пород не является доминирующим источником магния (Rman et al., 2022).

Наименее выраженная корреляция между ионами Mg^{2+} и Ca^{2+} ($r = 0,42$) обусловлена различиями в их геохимических свойствах: неодинаковой растворимостью кальцита и доломита, разной скоростью их выветривания, а также специфическим участием магния в ионообменных процессах (Boyd et al., 2014; Koskamp et al., 2021). Дополнительным фактором выступает дифференцированное влияние гидротехнических сооружений на транспорт этих ионов (Soja, Wiejaczka, 2013).

3.6. Натрий и калий

Натрий (Na^+) и калий (K^+) – щелочные катионы, оказывающие влияние на электролитный баланс и общую минерализацию водных систем. В пресных поверхностных водах концентрация натрия обычно варьирует от долей миллиграмма до нескольких сотен миллиграммов в литре и зависит от литологии бассейна, климатических условий и антропогенной нагрузки (Никаноров и др. 2010; Kaushal et al., 2018). Калий, в естественных речных системах обычно присутствует в концентрациях от долей миллиграмма до десятков mg/dm^3 (Нем, 1985; Gaillardet et al., 2003). В подземных водах содержание ионов натрия и калия могут быть значительно выше, особенно в районах с залежами солей или интенсивным выветриванием пород, богатых этими элементами.

Геохимическое поведение Na^+ и K^+ в речных системах существенно различается. Натрий является более консервативным элементом, медленно удаляется из водной массы и в меньшей степени вовлечён в биологический круговорот (Meubeck, 2003). Калий, напротив, более реакционноспособен, быстро поглощается фитопланктоном, макрофитами и микроорганизмами, а также сорбируется на минеральных частицах и органическом веществе (Wang, Huang, 2001).

Основными природными источниками Na^+ и K^+ являются процессы выветривания силикатных и карбонатных минералов, включая полевые шпаты (альбит $Na[AlSi_3O_8]$, ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$), слюды (мусковит $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, биотит $K(MgFe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$), а также растворение эвапоритов и га-

логенных отложений, таких как галит NaCl и сильвин KCl. Выветривание силикатов и карбонатов даёт сравнительно большие концентрации ионов натрия и калия в речной сток при длительной химической трансформации пород (Gaillardet et al., 2003; White, 2003).

Подземные воды, протекая через геологические горизонты, переносят растворенные ионы натрия и калия в поверхностные водоёмы (Appelo, Postma, 2005). Значительный вклад этого процесса наблюдается в районах контакта подземных вод с калиевыми и натриевыми солями (включая покровы салинитов, пластовые гипсовые и сульфатно-хлоридные отложения), становясь преобладающим источником.

Атмосферные осадки в прибрежных районах под влиянием морских аэрозолей переносят небольшие, но измеримые количества Na^+ и K^+ (Jickells et al. 2005). Согласно исследованиям, проведенным в Черноморском регионе, содержание ионов натрия в атмосферных осадках может достигать 5-15 мг/дм³, а калия – 0,5-2,0 мг/дм³ (Kubilay et al., 1995; Alagha, Tuncel, 2003; Lucasiu et al., 2004; Balçılar et al., 2014).

Биологические процессы, такие как разложение органики, гумусные обмены также являются природным источником локального поступления ионов калия и в меньшей степени ионов натрия (Barber, 1995; Römheld, Kirkby, 2010). В частности, исследования в пойменных почвах Днестра показали, что биогенный вынос K^+ может составлять до 1,5-3,2 кг/га в год (Boincean, Dent, 2019).

Основным антропогенным источником ионов натрия и калия в поверхностных водах являются дорожные реагенты (MacLeonard et al., 2011; Dailey et al., 2014). Широкое применение NaCl в качестве противогололёдного реагента на улицах и дорогах приводит к значительным сезонным поступлениям Na^+ в речные системы в периоды таяния снега (Corsi et al., 2015; Kaushal et al., 2018; Long et al., 2015). Это создает «сезонный импульс» солёности, особенно в районах с интенсивной дорожной сетью (USGS, 2014; Corsi et al., 2015).

Согласно исследованиям (Long et al., 2015; National Agricultural Statistics Service, 2013; Carey et al., 2013; FAO, UNEP, 2021) сельскохозяйственная деятельность является значимым антропогенным источником поступления ионов натрия и калия в водные экосистемы. Ежегодное применение калийных удобрений (преимущественно KCl) и кормовых добавок США, а так же использование галита (NaCl) в промышленных процессах (Kelly, Matos, 2013) приводит к интенсивной миграции этих ионов в водные объекты за счет поверхностного стока и инфильтрации. Особенно интенсивно этот процесс происходит в районах интенсивного земледелия, где систематическое внесение удобрений и орошение засоленных почв (Long et al., 2015) создают устойчивый сток растворимых солей натрия и калия в поверхностные и подземные воды.

Городские и промышленные сбросы (пищевой, мясной, консервной промышленности, перерабатывающих предприятий) так же являются антропогенными источниками поступления растворимых солей, в составе которых присутствуют ионы натрия и калия, в поверхностные воды. Доля этих ионов в сточных водах зависит от состава технологических растворов, реагентов для очистки и бытовых источников. Исследования показывают, что в городах около половины объема сточных вод попадает в водные экосистемы через канализационные системы (USGS, 2014), включая коммунальные и бытовые стоки (Kelly et al., 2010; Steele, Aitkenhead-Peterson, 2011). Эти стоки являются косвенными источниками, поскольку содержат около 1% хлорида натрия от общего количества использованной поваренной соли в быту, системах умягчения воды и бытовой химии (Shukla, Arya, 2018), что делает их незначительным источником загрязнения по сравнению с промышленными сбросами.

Стоки с животноводческих ферм так же способствуют увеличению концентрации ионов калия на 15-25% в водных объектах по сравнению с фоновыми значениями, что подтверждается мониторингом малых рек в сельскохозяйственных регионах (HG nr. 814, 2017).

Антропогенное регулирование речного стока за счет водохранилищ и контролируемых сбросов изменяет продолжительность и интенсивность гидродинамических процессов (Zubcov, 2007; Graf, 2006), а так же и путь транспорта главных ионов, в том числе и ионов натрия и калия, влияя на сезонную динамику и соотношение этих ионов в водах реки.

В бассейне Днестра на территории Молдовы вклад ионов натрия и калия, как и других главных ионов в минерализацию определяется сочетанием литологии бассейна (наличие карбонатных, глинистых и солосодержащих отложений), климатических условий (умеренно-континентальный режим, сезоны дождей, таяния снега и летнее испарение) и антропогенной нагрузки (сельское хозяйство, городской сток). Геологические пласты с повышенным содержанием солей и карбонатных горных пород в пределах водосбора обеспечивают фоновые концентрации ионов Na^+ и K^+ в реку через грунтовое питание и подземные источники (Romanescu et al., 2018; Покатиллов и др., 2014).

Антропогенный вклад особенно заметен вблизи урбанизированных участков (Кишинёв, Бельцы), где коммунальные сточные воды и промышленные сбросы повышают концентрации натрия. Интенсивное использование К-удобрений (KCl) на отдельных сельскохозяйственных участках способствует локальным увеличениям содержания калия в поверхностных стоках; трансграничные воздействия (поступление солей с верхнего течения на территории Украины) также отражаются в химическом составе нижнего течения Днестра.

Сезонные колебания ионов натрия и калия в речных водах тесно связаны с гидрологическим режимом: весенние паводки и паводковые воды

меняют ионный состав, тогда как летняя низкая водность и высокая испаряемость способствуют увеличению концентраций. Климатические экстремумы (засухи, интенсивные осадки) и периоды высокой водности приводят к заметным отклонениям от «классической» сезонной картины, усиливая пики или минимумы концентраций ионов. Регулируемые попуски из верхних водохранилищ оказывают краткосрочный эффект – сбросы воды разбавляют ионы в нижнем течении, а длительные периоды маловодья усиливают накопление солей.

Содержание натрия и калия в водах реки Днестр так же как и других главных ионов, формируется под влиянием как природных, так и антропогенных факторов.

Основным природным источником поступления натрия и калия являются процессы химического выветривания силикатных и карбонатных минералов в бассейне реки (Romanescu et al., 2018; Покатилов и др., 2014). Атмосферные осадки оказывают незначительное влияние.

В сельскохозяйственных районах Молдовы поступление калия в водотоки усиливается за счёт применения калийных удобрений, тогда как натрий часто поступает с дренажными водами ирригационных систем, особенно при вторичном засолении почв (FAO, 1997).

Содержание Na^+ и K^+ в водах Днестра варьирует в зависимости от сезона, гидрологического режима и характера стока. Зимние периоды часто характеризуются повышенной концентрацией ионов натрия, что связано с слабым водообменом и активным поступлением ионов из подземных источников. Летние паводки, напротив, приводят к разбавлению концентраций (Moldovan et al., 2019). Для калия сезонная динамика выражена слабее, поскольку он активно усваивается гидробионтами и участвует в обменных процессах в донных отложениях (Siwek et al., 2017).

Мониторинговые исследования, проведённые в бассейнах европейских рек, включая Днестр, показывают, что концентрация натрия в среднем варьирует от 3 до 15 мг/дм³, а калия – от 1 до 5 мг/дм³ (Gaillardet et al., 2014; Grasso et al., 1992). В верховьях Днестра наблюдаются относительно низкие значения из-за слабого развития антропогенной деятельности, тогда как в среднем течении и на участке, проходящем через Молдову, фиксируются повышенные концентрации, что связано с хозяйственным освоением поймы и сбросом сточных вод (Moldovan et al., 2019).

Суммарные концентрации ионов натрия и калия в водных объектах Молдовы, демонстрируют выраженную пространственно-временную изменчивость, обусловленную комплексом природных и антропогенных факторов. В речных водах, согласно данным мониторинга (Bagrin, 2024; Zubcov et al., 2014; Zubcov et al., 2024) содержание этих ионов варьирует в диапазоне 0,5-852,5 мг/дм³, достигая максимальных значений в малых реках с интенсивной антропогенной нагрузкой. В озёрных экосистемах на-

блюдается существенно более высокий уровень накопления – от 21,5 до 1903,0 мг/дм³ (Zubcov et al., 2022), что связано с процессами испарительной концентрации, особенно выраженными в условиях засушливого климата.

Как установлено в работах Бызгу С.Е. (1990) и подтверждено современными исследованиями Vagrin и Zubcov (2023), ионы натрия и калия занимают третье место среди основных катионов, определяющих минерализацию вод реки Днестр и Дубоссарского водохранилища. Их относительный вклад возрастает от верхнего к нижнему течению реки (Zubcov et al., 2017), что отражает кумулятивный характер антропогенного воздействия.

Ионы натрия и калия – жизненно важные ионы для физиологии водных организмов. Однако существенное отклонение их концентраций от естественного диапазона нарушает осмотический гомеостаз, ионный баланс, провоцирует стресс у гидробионтов, снижает рост и выживаемость на ранних стадиях развития (Camargo, Alonso, 2006; Hwang et al., 2011; Ceylan et al., 2015). Высокие концентрации ионов натрия (более 200 мг/дм³) приводят к осмотическому стрессу у пресноводных организмов, поскольку механизмы осморегуляции не справляются с нагрузкой, в результате клетки повреждаются и организм погибает (Cañedo-Argüelles et al., 2013; Kaushal et al., 2022). Концентрации калия выше 50 мг/дм³ оказывают токсический эффект на беспозвоночных, о чем свидетельствуют данные о летальности при воздействии KCl (LC50 ≈ 196 мг/дм³ для дафний за 48 часов), особенно при повышенной электропроводности и присутствии хлорид- и сульфат-ионов (Christine et al., 2022). При содержании ионов натрия менее 20 мг/дм³ нарушается продуктивность пресноводных экосистем: недостаток этого иона ограничивает ключевые процессы у первичных продуцентов и зоопланктона, что сказывается на всей пищевой цепи (Debalakshmi, 2019; Masud, Kaur, 2015). Концентрации калия менее 5 мг/дм³ приводят к нарушению физиологических процессов у рыб (Lall, Kaushik, 2021).

Повышенные концентрации ионов натрия и калия снижают пригодность воды для технического использования и орошения, поскольку избыток Na⁺ нарушает структуру почв, а так же могут влиять на качество питьевой воды. Сенсорные исследования подтверждают, что избыток этих катионов снижает ощущение свежести и «мягкости» вкуса (Devesa, Dietrich, 2018). Для гидробионтов пороговые концентрации Na⁺ и K⁺ определяются преимущественно по величине электропроводности и суммарной солёности, при этом допустимые значения зависят от вида и экологических условий.

Ионы натрия в питьевой воде начинают придавать солоноватый привкус при концентрациях свыше 30-60 мг/дм³, а при превышении 200 мг/дм³ вкус становится отчётливо солёным (WHO, 2017). Для питьевой воды рекомендованное содержание Na⁺, в ряде стран, включая США и Канаду, не превышает 20 мг/дм³ (Health Canada, 2019; CCME, 2021).

Для поверхностных водах ЕС ориентировочные нормативы составляют 100-200 мг/дм³, а для рыбохозяйственных водоемов – не более 120 мг/дм³ (WHO, 2017; Directive, 2006).

При концентрациях калия свыше 100-200 мг/дм³ питьевая вода приобретает солоновато-горький привкус; порог вкусового восприятия для KCl составляет 188 мг/дм³, а для K₂SO₄ 300 мг/дм³ (Burlingame et al., 2007). WHO (2017) рекомендует поддерживать содержание калия в питьевой воде ниже 12 мг/дм³.

В поверхностных водах фоновые концентрации ионов калия значительно ниже, чем концентрации ионов натрия. Согласно молдавским и российским нормативам для поверхностных и рыбохозяйственных вод, предельная концентрация ионов калия установлена на уровне 50 мг/дм³ (HG nr. 890, 2013; Приказ РФ No 552, 2016).

Данные мониторинга концентраций суммы ионов натрия и калия в водах реки Днестр на территории Республики Молдова за период 1981-2023 гг. (Рисунок 3.6.1.) демонстрируют значительную пространственно-временную изменчивость, обусловленную не только природными факторами, но антропогенным воздействием, которое проявляется особенно ярко в периоды сельскохозяйственной и хозяйственно-промышленной нагрузки на реку.

Фоновые концентрации, изменяющиеся диапазоне 20-40 мг/дм³ при среднем значении 33,6 мг/дм³, подвергались значительным отклонениям в периоды экстремальных событий. Наиболее выраженная аномалия наблюдается в 1983 году, когда в сентябре-октябре зафиксированы экстремальные концентрации ионов Na⁺ и K⁺ достигшие значений 427,5 мг/дм³, что на порядок превышает фоновый уровень. Этот период совпадает с крупной техногенной катастрофой – аварией на Стебниковском калийном комбинате (Западная Украина, Львовская область), где в русло Днестра попало около 1,3 млн. тонн насыщенных растворами хлоридов натрия и калия отходов производства. Ионы натрия и калия являются основными компонентами калийных удобрений, производившихся на комбинате. Их выброс в реку вызвал мгновенный скачок концентраций этих ионов. При этом аномально высокие значения сохранялись в последующие месяцы, достигая значений 279,5-346 мг/дм³ в ноябре-декабре 1983 и оставались в 1984 году на уровне 150,8 мг/дм³ (Рисунок 3.6.1.). Что указывает на процессы вторичного загрязнения, связанные с вымыванием ионов из донных отложений и прибрежных почв, насыщенных высокоминерализованными стоками.

Параллельно с техногенными факторами существенное влияние на ионный состав вод Днестра оказывали климатические явления, в особенности засухи и наводнения. В периоды сильных гидрологических засух наблюдалось заметное увеличение концентраций Na⁺ и K⁺, например, 1982 году максимальные значения достигли 99,8 мг/дм³, в 2000 – 144,0 мг/дм³. Физико-химической причиной этого явления служит уменьшение водности реки, которое приводит к увеличению минерализации воды при со-

хранении антропогенной нагрузки. Этот эффект усиливался под влиянием промышленных стоков с предприятий и с сельскохозяйственных угодий, где интенсивно применялись калийные удобрения, расположенных в бассейне реки Днестр.

Периоды повышенного стока, связанные с паводками и наводнениями характеризовались резким снижением концентраций суммы ионов натрия и калия вследствие эффекта разбавления и выноса растворенных веществ на фоне промывки русла. Так, например, в 1983 году, после аварии, декабрьские значения снизились до 38,3 мг/дм³ а в 2010-2012 годах достигли минимумов 0,5-9,75 мг/дм³ (Рисунок 3.6.1.).

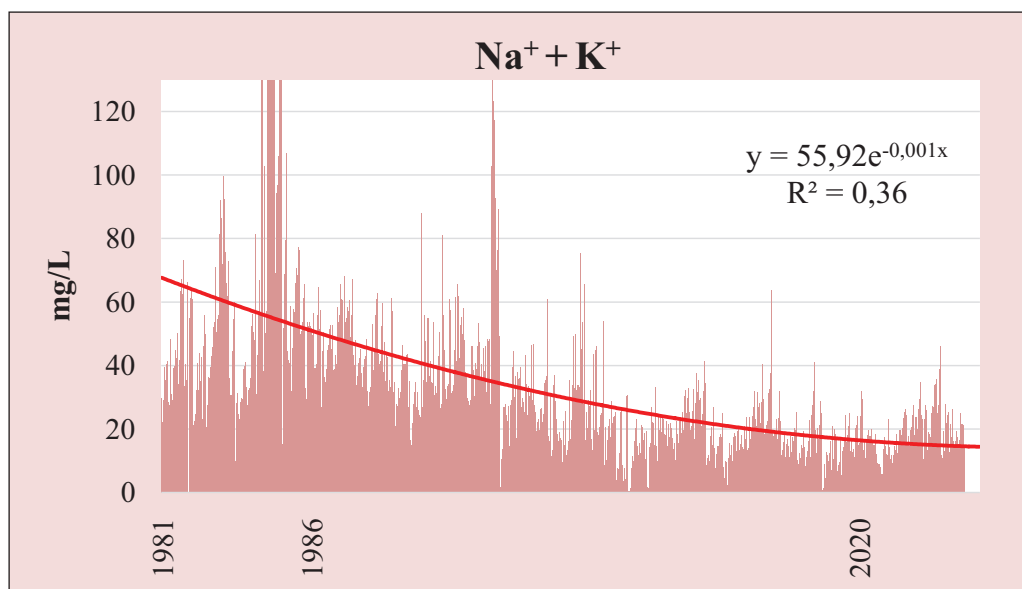


Рис. 3.6.1. Многолетняя динамика суммы ионов натрия и калия, 1981-2023 гг., мг/дм³.

Долгосрочная динамика демонстрирует тенденцию к снижению средних концентраций суммы ионов Na^+ и K^+ после 2010 года (до 15-20 мг/дм³), что коррелирует с закрытием многих производств в бассейне Днестра и усилением трансграничного контроля за промышленными стоками. Минимальные зарегистрированные значения (0,5 мг/дм³ в 2011 году) соответствуют фазам экстремально высокого стока после наводнений. Однако наблюдаемое учащение и интенсификация засух в регионе Восточной Европы, создает предпосылки для потенциального роста концентраций ионов в будущем даже при сниженной антропогенной нагрузке, за счет уменьшения водности реки.

Таким образом, анализ многолетних данных по содержанию ионов натрия и калия в водах Днестра выявляет их высокую чувствительность

к экстремальным событиям различной природы. Пиковые значения концентраций (более 100 мг/дм³) служат индикаторами либо техногенных катастроф (1983 г.), либо сочетанного воздействия интенсивных засух и фонового антропогенного загрязнения (1982, 2000 гг.). Значительное снижение концентраций (менее 10 мг/дм³) указывает на периоды сильных паводков, способствующих интенсивному разбавлению и выносу солей.

В течение всего периода наблюдений концентрации ионов натрия и калия в водах реки Днестр по мере продвижения вниз по течению демонстрировали устойчивую тенденцию к росту. Подобная динамика, вероятно, обусловлена действием на всём протяжении реки процессов выветривания пород, биохимической трансформации веществ в донных и прибрежных зонах, а также антропогенных воздействий, совокупное влияние которых приводит к накопительному увеличению концентраций ионов.

Изменение концентрации суммы ионов натрия и калия в водах реки Днестр в период с 1981 по 2023 годы может быть описано при помощи экспоненциального уравнения вида:

$$y = 55,92e^{-0,001x}; R^2 = 0,36,$$

где: x – порядковый номер года;

y – содержание суммы Na^+ и K^+ в мг/дм³.

Небольшое отрицательное значение показателя степени указывает на медленное снижение концентраций во времени, а низкий коэффициент детерминации ($R^2 = 0,36$) – на значительное влияние гидрологического режима, экстремальных гидрометеорологических событий (засухи, паводки), а также эпизодических выбросов промышленных и сельскохозяйственных стоков. Таким образом, долговременный тренд отражает лишь часть общей картины, в которой доминируют кратковременные, но значительные колебания, определяющие фактическое состояние гидрохимического режима.

Прогноз, рассчитанный на основе полученной модели, указывает на сохранение концентраций суммы Na^+ и K^+ в диапазоне около 53-54 мг/дм³ в 2024-2025 годах, что соответствует средним многолетним значениям. Тем не менее, следует учитывать, что реальные значения могут существенно отклоняться от прогнозных из-за воздействия природных и антропогенных факторов.

Среднегодовые концентрации суммы ионов натрия и калия в реке Днестр на территории Молдовы за период 1981-2023 гг. характеризовались высокой изменчивостью (Рисунок 3.6.2.). Средние значения по годам изменялись от 12,1 мг/дм³ (2011 г.) до 98,4 мг/дм³ (2000 г.), при этом стандартное отклонение варьировало от 3,8 до 98,9 мг/дм³, указывая на высокую изменчивость концентраций. Минимальные значения 0,5-1,0 мг/дм³ наблюда-

лись в 2011 и 2014 годах, а максимальные достигали $427,5 \text{ мг/дм}^3$ в 1983 году, отражая аварийные ситуации и влияние экстремальных гидрологических условий.

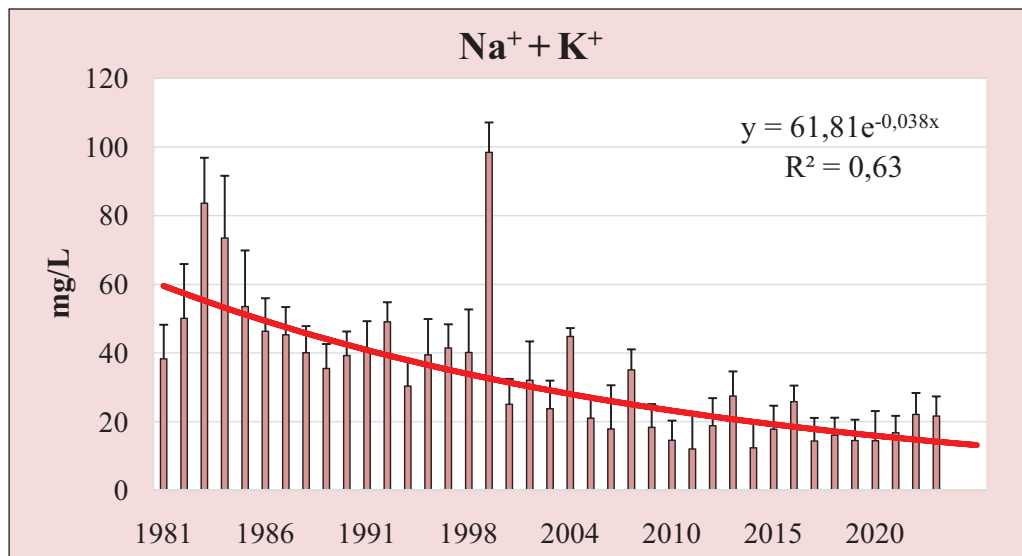


Рис. 3.6.2. Среднегодовая динамика суммы ионов натрия и калия, 1981-2023 гг., мг/дм^3

Период с 1981 по 1984 годы характеризуется наиболее высокими концентрациями. Максимальная среднегодовая концентрация за все время наблюдений зафиксирована в 1983 году и составила $83,6 \pm 98,9 \text{ мг/дм}^3$, при максимальном значении $427,5 \text{ мг/дм}^3$. Что, как было ранее сказано, является следствием техногенной катастрофы в сентябре 1983 года. Выброс высокоминерализованных отходов производства калийных удобрений вызвал не только экстремальный пик концентраций, но и их пролонгированное влияние. Так, в 1984 году среднегодовая концентрация суммы натрия и калия и ее отклонение составила $73,5 \pm 37,9 \text{ мг/дм}^3$. Год 1982 также характеризовался аномальными концентрациями – $50,1 \pm 20,2 \text{ мг/дм}^3$ (Рисунок 3.6.2.), обусловленными сочетанием промышленных сбросов в бассейне реки и засухи, усилившей концентрирование ионов за счет снижения водности.

После 1995 года гидрохимический режим реки постепенно нормализуется, а минимальные концентрации $30,4 \pm 4,1 \text{ мг/дм}^3$ указывают на относительную стабильность гидрологического режима и снижение антропогенной нагрузки. Среднегодовые концентрации с 1985 по 1999 годы снизились до диапазона $30,4\text{-}53,6 \text{ мг/дм}^3$, приближаясь к фоновым значениям для рек региона. Это снижение совпадает с периодом консервации части промышленных предприятий и сокращением объема загрязняющих сбросов. Ло-

кальные повышения (например, 41,2 мг/дм³ в 1991 г.) носили кратковременный характер и были связаны преимущественно с гидрологическими и климатическими особенностями данного года.

Гидрологическая засуха 2000 года привела к резкому скачку среднегодовой концентрации суммы ионов Na⁺ и K⁺ до 98,4±24,8 мг/дм³ при максимальном значении 144,0 мг/дм³, в условиях дефицита осадков. Затем, с 2001 и по 2007 год наблюдается устойчивая тенденция к снижению показателей до 17,9±6,7 мг/дм³. Эта динамика объясняется сочетанием двух ключевых факторов: серией многоводных лет (особенно 2006-2007 гг.), обеспечивших эффективное разбавление, и усилением трансграничного экологического контроля, включая выполнение обязательств в рамках международных конвенций по охране водных ресурсов.

Период с 2011 года и по 2023 характеризуется стабилизацией среднегодовых концентраций на более низком уровне – 12,1-27,5 мг/дм³ по сравнению с началом наблюдений. Снижение фоновых значений на 40-60% относительно 1980-х гг. является следствием системных природоохранных мер и внедрения более строгих нормативов для сбросов. Климатический фактор оказывает заметное влияние: в годы повышенной водности, такие как 2014 и 2020, концентрации ионов натрия и калия снижались до 12,4±5,9 мг/дм³ и 14,5±6,1 мг/дм³ соответственно. Тогда как в засушливые как, например в 2016 фиксировался ее рост – 25,9±9,7 мг/дм³ (Рисунок 3.6.2.). При этом диапазон колебаний концентраций ионов в этот период был существенно меньше, чем в предыдущие десятилетия, что свидетельствует о снижении антропогенной нагрузки.

Многолетняя динамика концентраций Na⁺ и K⁺ в Днестре отражает снижение техногенной нагрузки: от экстремальных значений, вызванных авариями и неконтролируемыми сбросами в условиях засух, к более стабильным уровням последнего десятилетия. Вместе с тем, показатели остаются чувствительными к климатическим экстремумам и режиму попусков из водохранилища, что при прогнозируемом росте частоты засух требует совершенствования мер водопользования и усиления трансграничного мониторинга.

Обобщение среднегодовых данных за период 1981-2023 гг. выявило, что характер изменения концентрации ионов Na⁺ и K⁺ в водах реки Днестр соответствует экспоненциальному типу зависимости:

$$y = 61,81e^{-0,038x}; R^2 = 0,63,$$

где: x – порядковый номер года, начиная с 1981 года;

y – среднегодовая концентрация суммы Na⁺ и K⁺ в мг/дм³.

Полученное экспоненциальное уравнение, основанное на среднегодовых данных, демонстрирует устойчивое снижение концентрации

суммы ионов натрия и калия в Днестре с 1981 года. Его высокая точность ($R^2 = 0,63$) подтверждает, что нагрузка на реку сокращается примерно на 3,8% ежегодно.

Согласно расчетам по экспоненциальной модели к 2024 году ожидаемая среднегодовая концентрация суммы ионов Na^+ и K^+ должна составить $25,8 \text{ мг/дм}^3$, а в 2025 году – $24,0 \text{ мг/дм}^3$, что соответствует продолжению позитивной динамики снижения содержания этих ионов в водах Днестра.

Экспериментально установленное среднегодовое значение концентрации ионов Na^+ и K^+ в 2024 году составило $22,8 \text{ мг/дм}^3$, что близко к прогнозу экспоненциальной модели и подтверждает её более высокую надёжность для долгосрочного стратегического планирования. Модель, основанная на сглаженных данных, тем самым может рассматриваться как приоритетный инструмент для оценки устойчивости гидрохимического режима.

Анализ динамики концентраций суммы ионов натрия и калия в водах Днестра (1981-2023 гг.) на основе пятилетних периодов позволяет увидеть долгосрочные изменения в реке (Рисунок 3.6.3.; Таблица 3.6.1.).

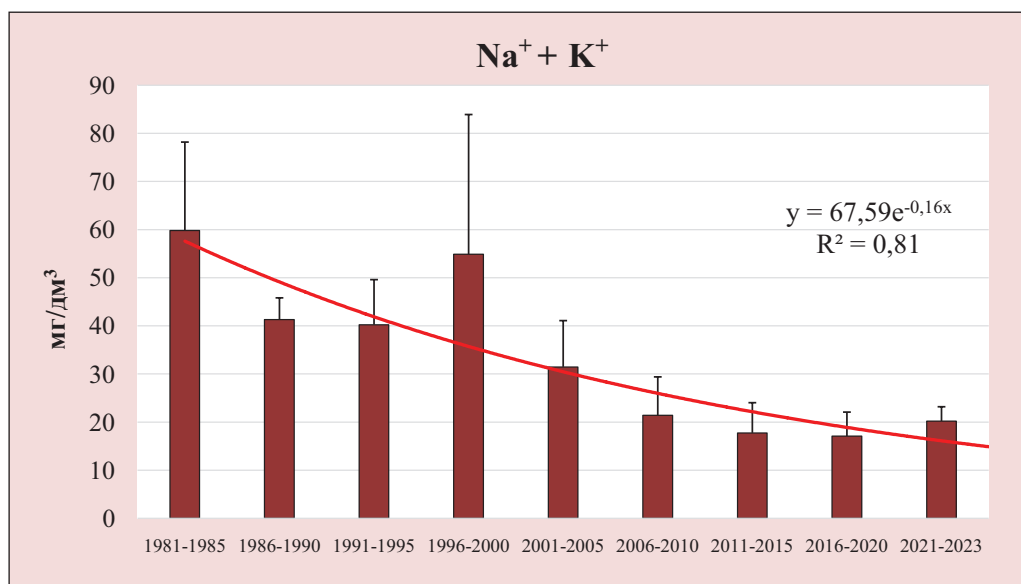


Рис. 3.6.3. Среднепятилетние концентрации суммы ионов натрия и калия, мг/дм³

Период 1981-1985 гг. характеризуется высокими концентрациями ионов Na^+ и K^+ , достигающими в среднем $59,8 \pm 18,4 \text{ мг/дм}^3$, с максимальным разбросом значений от $9,8$ до $427,5 \text{ мг/дм}^3$. Что обусловлено следствием интенсивной антропогенной нагрузки и последствиями техногенной аварии. Последующие интервалы 1986-1990 гг. и 1991-1995 гг. демонстрируют снижение среднепятилетних концентраций до $41,3 \pm 4,5 \text{ мг/дм}^3$ и до $40,2 \pm 9,4 \text{ мг/дм}^3$, соответственно, что отражает сокращение промышлен-

ной активности после распада СССР. Сохранение локальных пиков до 88,0 мг/дм³ свидетельствует о периодическом влиянии остаточных загрязняющих веществ в речной системе.

Таблица 3.6.1. Среднепятилетние концентрации суммы ионов натрия и калия, мг/дм³, где *n* – количество проб

n	год	Na ⁺ + K ⁺			
		среднее значение	стандартное отклонение	минимальное значение	максимальное значение
198	1981-1985	59,8	18,4	9,8	427,5
170	1986-1990	41,3	4,5	14,8	88,0
42	1991-1995	40,2	9,4	26,3	81,0
36	1996-2000	54,9	29,0	26,7	144,0
76	2000-2005	31,5	9,6	1,8	144,0
106	2006-2010	21,4	7,9	2,0	75,5
169	2011-2015	17,7	6,3	0,5	41,3
136	2016-2020	17,1	4,9	0,8	63,8
105	2021-2023	20,2	2,9	4,0	46,0

Период 1996-2000 гг. характеризуется ростом концентраций суммы ионов натрия и калия до 54,9±29,0 мг/дм³, что обусловлено экстремальным гидрологическим и климатическим условиям, значительно снизившими разбавляющую способность реки. Высокая изменчивость концентраций ионов от 26,7 и до 144,0 мг/дм³, подчеркивает уязвимость реки к климатическим экстремумам, когда засуха 2000 года вызвала скачек концентраций, сопоставимый по амплитуде с техногенным воздействием 1980-х.

Последующее устойчивое снижение значений в 2001-2005 гг. до 31,5±9,6 мг/дм³ и в 2006-2010 гг. до 21,4±7,9 мг/дм³ совпадает с реализацией трансграничных природоохранных инициатив в бассейне Днестра (Рисунок 3.6.3.; Таблица 3.6.1.). Следующие этапы 2011-2015 гг. и 2016-2020 характеризуются стабилизацией концентраций Na⁺ и K⁺ на минимальных уровнях – 17,7±6.3 мг/дм³ и 17,1±4,9 мг/дм³ соответственно. Незначительное увеличение до 20,2±2,9 мг/дм³ в 2021-2023 гг. может быть связано с усилением климатической изменчивости, включая повторяющиеся засушливые периоды и несвоевременные попуски Днестровского водохранилища.

Прогрессирующее сужение диапазонов концентраций суммы ионов натрия и калия отражают переход к стабилизации гидрохимического ре-

жима реки, что подтверждается контрастом между диапазонами значений в период 2006-2010 и 2021-2023 гг. (Таблица 3.6.1.). Сокращение амплитуды максимальных значений на 39% говорит о снижении интенсивности загрязняющих воздействий, тогда как повышение нижней границы с 2,0 до 4,0 мг/дм³ указывает на уменьшение разбавления вод реки паводковыми водами в следствии изменения в распределении осадков.

Зафиксированное уменьшение стандартных отклонений с 29,0 (1996-2000 гг.) до 2,9 (2021-2023 гг.) отражает уменьшение экстремальных колебаний. Общая динамика демонстрирует поэтапное снижение антропогенного влияния и формирование нового режима минерализации, где качество вод преимущественно определяется климатическими факторами при существенно меньшем влиянии техногенных источников.

Экспоненциальная модель пятилетних средних концентраций суммы ионов натрия и калия:

$$y = 67,59e^{-0,16x}; R^2 = 0,81,$$

где: x – порядковый номер пятилетия (1981-1985 = 1, 1986-1990 = 2 и т.д.);
 y – среднее значение значение концентрации $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ в мг/дм³

демонстрирует статистически значимое превосходство над альтернативными аппроксимациями: коэффициент детерминации на 28,6% выше, чем у модели рассчитанной по среднегодовым данным ($R^2 = 0,63$), и в 2,25 раза превышает показатель модели, построенной на основе всех данных ($R^2 = 0,36$), что подтверждает ее адекватность для описания долгосрочных тенденций (Рисунок 3.6.3.; Рисунок 3.6.2.; Рисунок 3.6.1.). Усреднение данных по пятилетним интервалам сглаживает краткосрочные колебания концентраций, выявляя устойчивую долгосрочную тенденцию к снижению. Объяснение 81% изменчивости данных подтверждает стабильность тренда снижения концентраций ионов в водах реки Днестр и позволяет прогнозировать достижение минимальных значений. Однако необходимо учитывать, что даже незначительные изменения в гидрохимическом составе вод могут нарушить выявленный тренд.

Анализ сезонных концентраций суммы ионов натрия и калия в реке Днестр (2011-2023 гг.) выявляет значительные отклонения от классической гидрохимической динамики (Рисунок 3.6.4.), где максимальные концентрации ожидаются в меженные периоды (лето-осень), а минимальные – во время паводков (весна).

Наблюдаемые показатели демонстрируют явное изменение этой схемы под влиянием учащающихся климатических аномалий. Засушливое лето 2016 года характеризовалось ростом концентраций до 63,8 мг/дм³ при среднесезонном значении 29,8±13,8 мг/дм³, что в 1,8 раза превышает типичные средние летние значения для многоводного 2017 года – 16,9±5,1 мг/дм³.

Напротив, многоводная осень 2018 года дала экстремальный минимум $0,8 \text{ мг/дм}^3$ при средней концентрации $8,5 \pm 4,8 \text{ мг/дм}^3$, отражающий интенсивное разбавление паводковыми водами. Сравнение аналогичных сезонов в разные годы подчеркивает нарастающую амплитуду колебаний: летние концентрации варьировали от $13,5 \text{ мг/дм}^3$ (2011 г.) до $63,8 \text{ мг/дм}^3$ (2016 г.), тогда как осенние значения колебались между $0,8 \text{ мг/дм}^3$ (2018 г.) и $41,3 \text{ мг/дм}^3$ (2013 г.). Схожие механизмы сезонной изменчивости описаны в обзорах, посвященных влиянию засухи на качество водных экосистем: снижение притока и повышение испарения в сухие сезоны способствуют аккумуляции растворённых солей и повышению разброса концентраций (Peña-Guerrero et al., 2020; Berger et al., 2018).

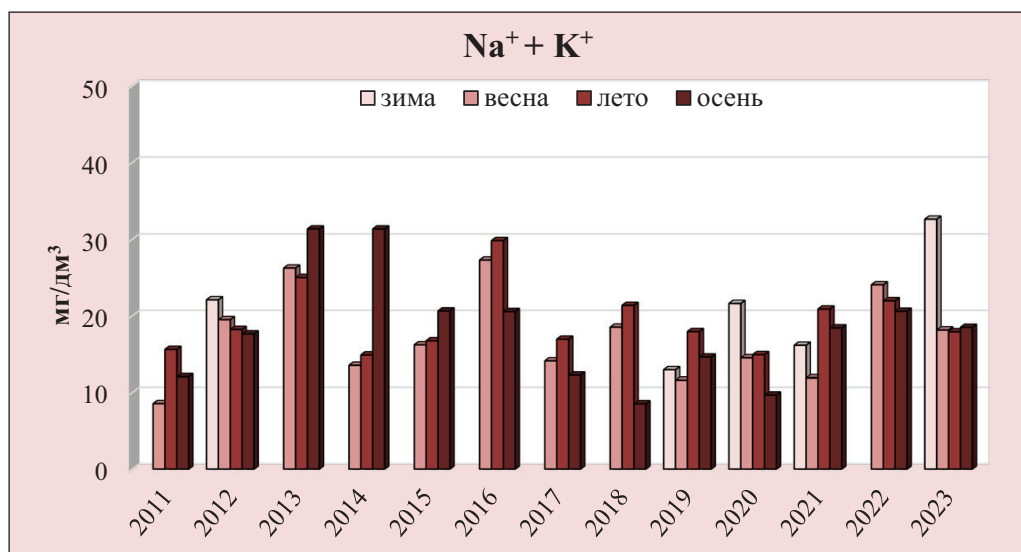


Рис. 3.6.4. Сезонная динамика суммы ионов натрия и калия, 2011-2023 гг., мг/дм³

Техногенные воздействия и режим гидротехнического регулирования создают дополнительные аномалии, нарушающие сезонные закономерности. Так, аварии и промышленные сбросы дают кратковременные, но резкие пики, тогда как режим попусков из водохранилищ может как ослаблять, так и усиливать сезонные эффекты в зависимости от качества сбрасываемой воды и объёма попуска. Зимой 2023 года зафиксирован нехарактерный пик $46,0 \text{ мг/дм}^3$ при среднесезонной концентрации суммы ионов натрия и калия $32,6 \pm 9,2 \text{ мг/дм}^3$, что резко контрастирует с типичными зимними показателями в 2019 году – $12,9 \pm 6,7 \text{ мг/дм}^3$ (Рисунок 3.6.4.). Этот выброс, может быть связан с аварийными ситуациями на промышленных объектах верхнем течении Днестра, включая возможные сбросы насыщенных минеральных растворов и разгерметизации инфраструктуры. Однако данные о конкретных инцидентах требуют подтверждения через офици-

альные отчеты и публикации контролирующих органов. Так же максимальные концентрации могут быть следствием сочетания пониженного притока, особенностей режима попусков и накопленных антропогенных нагрузок в межсезонье (UNDP, OSCE, UNECE, 2019; Kovalyshyna et al., 2021). Тем не менее, зимние концентрации 2023 года, превышающие фоновые значения в 3,5 раза, указывают на их техногенное происхождение. Нарушения природного цикла наблюдались так же весной 2022 года, когда концентрации достигли 34,8 мг/дм³ при стандартном отклонении 6,2, что существенно выше фоновых весенних значений (2020 г.: 14,5±2,6 мг/дм³).

Сравнительный анализ выявляет тенденцию к сдвигу сезонных максимумов. Традиционно ожидаемые осенние пики (2013 г.: 31,3±5,9 мг/дм³) постепенно замещаются весенними аномалиями (2022 г.: 24,0±6,2 мг/дм³; 2023 г.: 27,8 мг/дм³), что совпадает с изменением режима осадков – сокращением весенних паводков и ранним наступлением засушливых периодов. Одновременно отмечается повышение минимальных концентраций: если в 2011 году весенние минимумы достигали 0,5 мг/дм³, то к 2021 году нижняя граница выросла до 4,0 мг/дм³, свидетельствуя об уменьшении скорости течения реки.

Стандартные отклонения, служащие индикатором стабильности системы, демонстрируют четкую зависимость от климатических условий. В засушливый 2016 год летние показатели изменчивости достигали 13,8, что в 3 раза превышает значения в многоводный 2015 год. Эта закономерность подтверждает усиление нестабильности ионного состава вод в условиях климатической изменчивости. Прогностические модели указывают на сохранение данных тенденций: к 2030 году следует ожидать учащения экстремальных отклонений с периодичностью 3-5 лет, дальнейшего сдвига сезонных максимумов на весенний период и сокращения амплитуды колебаний за счет роста минимальных значений.

Корреляционные коэффициенты между суммой ионов натрия и калия и другими главными ионами представлены в Таблице 3.6.2. При расчетах использовались данные за период с 1981 по 2023 годы, при этом общее количество наблюдений составило $n = 1065$.

Таблица 3.6.2. Корреляционные коэффициенты между главными ионами

	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺
Na ⁺ + K ⁺	0,42	0,89	0,95	0,39	0,88	1,00

Высокий коэффициент корреляции между суммой ионов натрия с калия хлоридами (Cl⁻) указывает на их общность происхождения и миграционных механизмов. Такая связь ($r = 0,95$) характерна для систем с доминированием антропогенных источников. В бассейне Днестра это подтверждает

ключевую роль исторических аварий (авария на Стебниковском комбинате, 1983 г.) и солевых нагрузок от ирригации.

Сильная положительная связь ионов $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ с сульфатами (SO_4^{2-}), равная 0,89, с одной стороны, объясняется выветриванием сульфатных минералов (гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрид CaSO_4) в карбонатных породах бассейна Днестра, а с другой – указывает на вклад промышленных источников, поскольку $r > 0,85$.

Корреляция между ионами натрия и калия и ионами магния (Mg^{2+}), равная 0,88, объясняется растворением доломитов ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Однако не следует исключать техногенный компонент: магний является сопутствующим компонентом при переработке калийных удобрений, что приводит к их совместному поступлению в водные объекты.

Корреляционные коэффициенты между ионами натрия и калия ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) и гидрокарбонат-ионами (HCO_3^-), между ионами натрия и калия и ионами кальция (Ca^{2+}) указывают на слабую положительную связь между ними и подчеркивают автономность карбонатной системы. Низкие коэффициенты корреляции указывают, что источники и миграционные пути этих ионов принципиально отличны: HCO_3^- образуется преимущественно за счет процессов дыхания гидробионтов и атмосферного CO_2 ; Ca^{2+} поступает в основном при выветривании известняков, не связанных с соленосными формациями.

Высокая корреляция между ионами натрия и калия, хлоридами, сульфатами и магнием ($r > 0,85$) указывает на их общее техногенное происхождение. При этом соотношение $\text{Cl}^-/(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) > 1$, которое наблюдалось после аварии на Стебниковском комбинате, говорит о засолении вод в конце 1983 года. Слабая связь бикарбонатов и кальция ($r < 0,45$) подтверждает сохранение природных геохимических процессов. Разделение ионов на две группы доказывает, что загрязнение формирует устойчивые антропогенные связи, а карбонатный цикл остаётся чувствительным к естественным факторам. Такой подход необходим для разработки эффективного мониторинга, отдельно оценивающего влияние человека и природные изменения в реке Днестр.

ЖЕСТКОСТЬ И МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОД РЕКИ ДНЕСТР

4.1. Жесткость

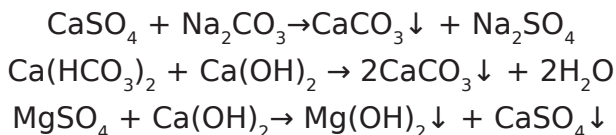
В природных водах, жёсткость воды представляет собой суммарное содержание ионов кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}), реже – стронция (Sr^{2+}) и бария (Ba^{2+}), выражаемая в ммоль/дм³ или мг·экв/дм³ или в пересчёте на эквивалентные массы CaCO_3 (Sawyer et al., 2003; WHO, 2017). Жесткость является важным гидрохимическим параметром, влияющую на питьевую пригодность воды, работу технических систем и состояние экосистем.

В естественных условиях ионы кальция, магния и других щелочно-земельных металлов, обуславливающих жесткость, поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами и других процессов растворения и химического выветривания горных пород (Walker et al., 1981; Raymo et al., 1988; Moldovan et al., 2019; Grochowska, Augustyniak-Tunowska, 2023; Gaillardet et al., 1999; Drever, 1997). Источником этих ионов являются также микробиологические процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях (Ursu, 2011; Ursu, et al., 2008), а также сточные воды различных предприятий (Yang et al., 2023; Kesari et al., 2021; Sur et al., 2022).

В гидрохимии различают несколько видов жёсткости (Guidance, 2021; Никаноров, 2001):

постоянную (некарбонатную) и временную (карбонатную). Некарбонатная (постоянная) жёсткость определяется сульфатами, хлоридами и нитратами кальция и магния (CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 и др.).

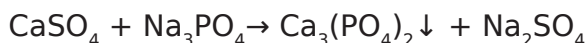
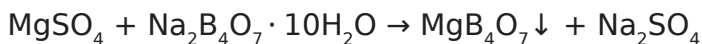
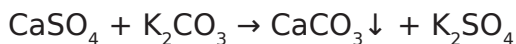
Постоянная жесткость может быть снижена методами умягчения, например, при обработки воды гашеной известью или содой. Она не устраняется кипячением, поскольку не сопровождается выпадением осадка и не уменьшается при испарении (Sawyer et al., 2003):



Временная жёсткость обусловлена присутствием гидрокарбонатов кальция и магния ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) и может быть устранена при кипячении, что связано с термической диссоциацией и выпадением осадка CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



Для того чтобы устранить ионы кальция и магния можно использовать буру, поташ, фосфат натрия и другие химические соединения:



Показатель pH воды при временной жесткости не должен превышать значение 8,3.

Сумму постоянной (некарбонатной) и временной (карбонатной) жесткости называют общей жесткостью воды и вычисляется по формуле:

$$\text{Ж} = \text{Ж}_к + \text{Ж}_{\text{нк}}$$

где: Ж – общая жёсткость, ммоль/дм³ или мг·экв/дм³;

Ж_{нк} – некарбонатная жёсткость, ммоль/дм³ или мг·экв/дм³;

Ж_к – карбонатная жёсткость, ммоль/дм³ или мг·экв/дм³.

В международной практике также используется пересчёт жёсткости в градусы: один немецкий градус жёсткости (°dH) соответствует содержанию 10 мг CaO на 1 дм³ воды, а один французский градус (°fH) равен 10 мг CaCO₃/дм³.

Общая жесткость колеблется от единиц до десятков, иногда сотен мг·экв/дм³, причем карбонатная жесткость составляет до 70-80 % от общей жесткости, однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50-60 %. Жесткость воды колеблется в широких пределах.

В Директиве 98/83/ЕСо качестве питьевой воды конкретных нормативов по жёсткости воды не установлено, но косвенное регулирование осуществляется через параметры кальция и магния. Тем не менее, многие государства ЕС устанавливают такие требования самостоятельно через национальное законодательство или технические рекомендации (Kozisek, 2020). Например, в Ирландии существуют условные диапазоны классификации жесткости воды для оценки ее качества (Таблица 4.1.1.)

Показатель жесткости воды не постоянен. Жесткость меняется со временем, после весенних приливов и отливов и т. д., так как вода, смывая минеральные вещества, меняет свой состав, так же меняется количество катионов кальция и магния (McNeill, Edwards, 2001; Reimann et al., 2010). Поэтому в разных источниках значение жесткости воды не может быть одинаковым. Жесткость поверхностных вод подвержена заметным сезонным колебаниям, достигая обычно наибольшего значения в конце зимы и наименьшего в период весеннего половодья (Hori et al., 2021).

Жёсткость воды имеет важное экологическое и санитарное значение. С одной стороны, кальций и магний являются биогенными элементами и необходимы для поддержания водных экосистем и здоровья человека (WHO, 2017; Kozisek, 2020; St-Louis, 2020), с другой – избыточная жёсткость ухудшает органолептические свойства воды (Sood et al., 2024), снижает эффективность моющих средств (Cameron, 2011; McNeill, Edwards, 2001) и вызывает образование накипи в промышленных и бытовых системах (USGS, 2018). В гигиенической практике установлены нормативы, регламентирующие содержание ионов кальция и магния в питьевой воде. Согласно рекомендациям WHO (2017), оптимальная общая жёсткость для питьевых вод составляет от 1,5 до 7,0 ммоль/дм³. В ЕС, согласно Директиве 98/83/ЕС, воду с жёсткостью ниже 1,5 ммоль/дм³ «агрессивной» из-за риска коррозии труб, а выше 3,5 ммоль/дм³ – «проблемной» для бытовой техники

Таблица 4.1.1. Классификация воды по жёсткости

Жесткость воды, моль/дм ³	Алекин, 1970	Никаноров, 2001	Петин, и др. 2006	Ирландия Meath County Council	США USGS, 2018	HG нр. 890, 2013	
0 - 0,5	очень мягкая (0 - 1,5)	очень мягкая (0 - 1,5)	мягкая (0 - 4,0)	мягкая (0 - 0,5)	мягкая (0 - 0,6)	очень хорошая (0 - 4,0)	
0,5 - 1,0				умеренно мягкая (0,5 - 1,0)	умеренно жесткая (0,6 - 1,2)		
1,0 - 1,5				слабо жесткая (1,0 - 1,5)	жесткая (1,2 - 1,8)		
0 - 1,5				умеренно жесткая (1,5 - 2,5)			
1,5 - 1,6	мягкая (1,5 - 3)	мягкая (1,5 - 3)	средней жесткости (4 - 8)	жесткая (2,5 - 3,5)	жесткая (>1,8)	хорошая (4 - 6)	
1,6 - 2,4							
2,4 - 3,0							
3,0 - 3,6	умеренно жесткая (3 - 6)	средняя (3 - 6)	жесткая (8 - 12)	очень жесткая (>3,5)	жесткая (>1,8)	умеренно загрязненная (6 - 9)	
3,6 - 4,0							
4,0 - 6,0							
6,0 - 8,0	жесткая (6 - 9)	жесткая (6 - 10)	очень жесткая (>12)			загрязненная (9 - 15)	
8,0 - 9,0							
9,0 - 12,0	очень жесткая >9,0	очень жесткая >10				очень загрязненная (>15)	
12,0 - 15,0							
>15							

менные колебания гидрохимического режима реки, связанные как с природными, так и антропогенными факторами. Среднее значение жесткости за весь период составило $4,5 \text{ ммоль/дм}^3$ при минимальном значении – $1,6 \text{ ммоль/дм}^3$ и максимальном – $12,3 \text{ ммоль/дм}^3$. Что говорит о значительной вариабельности, превышающей фоновые колебания, характерные для рек региона (Zubcov et al., 2014; Bagrin, 2024). Аномальный пик жёсткости, зарегистрированный осенью 1983 года ($12,25 \text{ ммоль/дм}^3$), является прямым следствием катастрофического загрязнения, связанного с аварией на комбинате калийных удобрений. Сброс высококонцентрированных рассолов, насыщенных ионами калия, магния и хлора, привёл к резкому скачку, как жесткости, так и минерализации, что однозначно идентифицируется в данных мониторинга как экстремальное техногенное воздействие.

С начала 1980-х годов в динамике жесткости воды в реке Днестр наблюдаются относительно умеренные значения, находящиеся в диапазоне $4,0\text{--}6,0 \text{ ммоль/дм}^3$. Всплески значений в середине 1980-х и начале 1990-х годов, связаны как с природными условиями, так и хозяйственной деятельностью в бассейне реки Днестр. Интенсивное сельскохозяйственное использование земель в бассейне, водозабор для орошения, сбросы сточных вод и строительство гидротехнических сооружений оказали дополнительное воздействие на ионный состав воды (OSCE/UNECE, 2005; Zubcov et al., 2007; Ivanov, 2012) в этот период.

С середины 1990-х и до конца 2000-х годов, наблюдается стабилизация значений жесткости, и даже некоторое снижение этого показателя, что вызвано экономическим спадом и сокращением антропогенной нагрузки. С 2000-х гг. отмечается снижение жесткости воды до $3,50\text{--}4,50 \text{ ммоль/дм}^3$ (Zubcov et al., 2009), и относительная стабилизация с небольшими колебаниями в пределах $3,30\text{--}4,70 \text{ ммоль/дм}^3$ в 2020-2023 годах.

Анализ данных выявляет выраженную связь между экстремальными гидрометеорологическими событиями и изменениями жесткости. Так, периоды засух (например, 2002, 2012, 2018, 2020 гг.) сопровождалась снижением концентрации ионов кальция и магния, что отражалось на уменьшении жесткости воды до минимальных значений ($1,60\text{--}3,50 \text{ ммоль/дм}^3$). Напротив, периоды сильных паводков (1983, 1984, 1991) характеризовались кратковременным повышением жесткости, вероятно, из-за вымывания из почвы растворимых минералов и увеличения доли поверхностных стоков с высоким содержанием ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (Zubcov et al., 2024; Bagrin et al., 2024).

Таким образом, динамика жёсткости вод Днестра формируется под влиянием как природных, так и антропогенных факторов. Кроме климатических аномалий (засух и паводков) важнейшая роль принадлежит гидростроительству. Создание и эксплуатация водохранилищ повлияли на естественный режим стока, что в свою очередь привело к изменению сезонных колебаний главных ионов и формированию тенденции к постепенному снижению жёсткости на фоне сокращения водности реки.

Сравнение динамики жёсткости поверхностных вод Днестра с изменениями концентраций ионов кальция и магния показывает их взаимосвязь и согласованность. Для кальция за период исследования был установлен слабый отрицательный тренд: $y = -0,017x + 73,14$, что соответствует общему снижению концентрации примерно на 0,73 ммоль/дм³ за 43 года (Рисунок 3.4.1.). Концентрации магния демонстрировали аналогичное поведение, с близкими по величине изменениями. Экспоненциальная зависимость: $y = 19,53e^{-0,005x}$ подтверждает слабую тенденцию к снижению Mg²⁺ (Рисунок 3.5.1.).

Жёсткость воды, являясь интегральным показателем, аккумулирует эти изменения и выявленный тренд:

$$y = -0,001x + 5,41; R^2 = 0,26,$$

где: x – порядковый номер года;

y – прогнозируемая жесткость, ммоль/дм³.

указывает на суммарное уменьшение показателя примерно на 0,04 ммоль/дм³ за исследуемый период. Низкие коэффициенты детерминации (0,19-0,26) для всех моделей свидетельствуют, что долгосрочные изменения по кальцию, магнию и жёсткости не имеют выраженной линейной закономерности и формируются под воздействием комплекса факторов. Основными среди них выступают гидрологический режим Днестра, литологический состав водосборной площади, вариации стока в годы засух и паводков, а также гидротехническое регулирование в верховьях.

Таким образом, несмотря на снижение концентраций Ca²⁺, Mg²⁺ и общей жёсткости, гидрохимический режим реки Днестр в долгосрочной перспективе остаётся относительно стабильным. При прогнозировании изменений важно учитывать не только временные изменения, но и пространственно-климатические характеристики бассейна.

Анализ среднегодовых значений жёсткости воды реки Днестр за период с 1981 по 2023 год свидетельствует о значительных колебаниях жёсткости, отражающих как сезонные изменения, так и последствия экстремальных гидрологических явлений, а также влияние техногенных сбросов (Рисунок 4.1.2.). Вариабельность показателей, выраженная стандартным отклонением, колебалась от 0,27 до 2,24 ммоль/дм³, что указывает на значительные внутригодовые и межгодовые изменения.

В начальный период исследований, 1981-1985 годов, среднегодовая жёсткость воды колебалась в пределах 5,14-5,89 ммоль/дм³, при этом минимальные значения отмечены в 1981 году и составляли 3,33 ммоль/дм³ и максимальные – в 1983 году достигали значений 12,25 ммоль/дм³, отражая высокую изменчивость. Пик максимальных значений в 1983 году совпал с техногенным сбросом в реку Днестр, что привело к повышению концентрации растворённых солей.

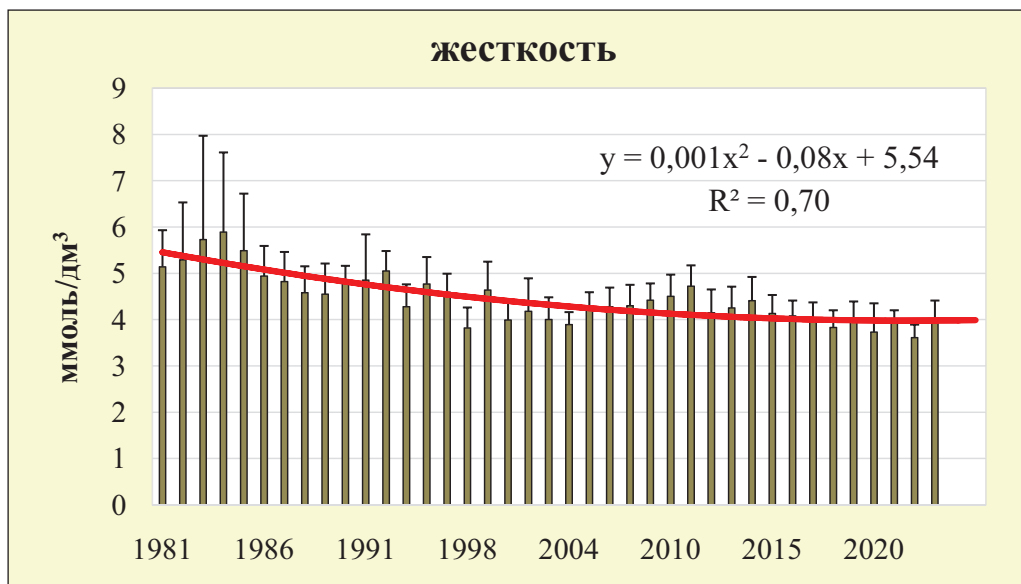


Рис. 4.1.2. Среднегодовая динамика жесткости, 1981-2023 гг., ммоль/дм³

С середины 1980-х годов наблюдается постепенное снижение среднегодовой жёсткости до значениях 3,82-4,00 ммоль/дм³ в конце 1990-х – начале 2000-х годов, при минимуме 1,60 ммоль/дм³ в 2002 году и максимуме 5,80 ммоль/дм³ в 2000 (Рисунок 4.1.2.). Этот период совпадает с активным регулированием стока реки при эксплуатации Новоднестровского и Дубоссарского водохранилищ, что способствовало снижению сезонных амплитуд стока и изменению естественного гидрологического режима. Кроме того, снижение нагрузки на реку в результате сокращения промышленных стоков и сельскохозяйственного использования воды могло способствовать относительной стабилизации жёсткости.

В последующие два десятилетия (2000-2023 годы) среднегодовая жёсткость воды колебалась в пределах 3,61-4,50 ммоль/дм³, демонстрируя умеренную стабилизацию гидрохимического режима. Минимальные значения достигали 2,80 ммоль/дм³ в 2022 году, а максимальные – 5,15 ммоль/дм³ в 2023. Единичные экстремальные значения, такие как 5,50 ммоль/дм³ в 2011, указывают на необходимость мониторинга и комплексной оценки влияния засух, паводков и хозяйственной деятельности на качество воды.

Для оценки общей тенденции изменений жесткости воды в реке Днестр была рассчитана полиномиальная модель второй степени:

$$y = -0,001x^2 - 0,08x + 5,54; R^2 = 0,70$$

где: x – порядковый номер года ($x = 1$ для 1981 г., $x = 43$ для 2023 г.);

y – прогнозируемая среднегодовая жесткость, ммоль/дм³.

Модель отражает общую структуру динамики: умеренный рост в 1980-х годах, последующее плавное снижение в 1990-2000-х и признаки стабилизации после 2015 года. Прогнозное значение жёсткости на 2024 год по модели составляло около 4,41 ммоль/дм³, что близко к фактическому среднегодовому значению 3,82 ммоль/дм³, полученному экспериментально.

Сравнение с динамикой ионов кальция показывает аналогичную закономерность: обе переменные демонстрируют снижение концентраций после пиковых значений 1980-х, с постепенной стабилизацией в последние годы. Однако, как и в случае с кальцием, реальные данные за 2024 год по жёсткости немного ниже прогнозного значения полиномиальной модели, что указывает на переоценивание стабилизационной тенденции при использовании полинома.

На основании среднепятилетних данных (Таблица 4.1.2.; Рисунок 4.1.3.) можно проследить долгосрочные тенденции изменений жёсткости воды реки Днестр за более чем четыре десятилетия. Значения объединенные по пятилетним интервалам, указывают на устойчивое снижение жёсткости с 5,51 ммоль/дм³ в 1981-1985 гг. до 3,84 ммоль/дм³ в 2021-2023 гг.

Таблица 4.1.2. Среднепятилетние значения жесткости, ммоль/дм³, где n – количество проб

n	год	жесткость			
		среднее значение	стандартное отклонение	минимальное значение	максимальное значение
198	1981-1985	5,51	0,31	2,94	12,25
170	1986-1990	4,74	0,17	3,66	6,93
42	1991-1995	4,73	0,40	3,76	8,42
36	1996-2000	4,46	0,43	3,08	5,80
76	2000-2005	4,02	0,12	1,60	5,80
106	2006-2010	4,34	0,12	3,50	5,30
169	2011-2015	4,33	0,24	2,95	5,50
136	2016-2020	3,92	0,14	2,70	4,95
105	2021-2023	3,84	0,20	2,80	5,15

Период с 1981 по 1985 гг. характеризовался высокой изменчивостью значений жесткости воды, при этом минимальное значение составляло 2,94 ммоль/дм³, а максимальное достигало 12,25 ммоль/дм³ (Таблица 4.1.2.; Рисунок 4.1.3.). Такие колебания отражают как естественные гидрометеоро-

рологические изменения, так и последствия техногенных сбросов и экстремальных событий, включая паводки и засухи. В 1986 – 1990 гг. фиксируется снижение среднего уровня жёсткости до 4,74 ммоль/дм³ при уменьшении стандартного отклонения до 0,17 ммоль/дм³, что говорит о стабилизации гидрохимического режима и уменьшении интервала краткосрочных колебаний (минимум 3,66, максимум 6,93 ммоль/дм³). Следующие два пятилетних периода: 1991-1995 и 1996-2000 гг. характеризуются умеренной изменчивостью данных – 0,40 и 0,43 ммоль/дм³ соответственно, при средних значениях 4,73 и 4,46 ммоль/дм³ и диапазоне изменений от 3,08 до 8,42 ммоль/дм³.

С начала 2000-х годов средние значения жёсткости продолжают снижаться: в 2000-2005 гг. составляют 4,02 ммоль/дм³, при диапазоне 1,60-5,80 ммоль/дм³; в 2006-2010 гг. – 4,34 ммоль/дм³, при диапазоне 3,50-5,30 ммоль/дм³, что частично связано с регулированием стока через гидростроительство и снижением антропогенной нагрузки. Периоды 2011-2015 гг. демонстрируют среднее значение 4,33 ммоль/дм³ при стандартном отклонении 0,24 и пределах 2,95-5,50 ммоль/дм³, тогда как в 2016-2020 гг. наблюдается снижение до 3,92 ммоль/дм³, а 2021-2023 гг. 3,84 ммоль/дм³, при соответствующих диапазонах 2,70-4,95 и 2,80-5,15 ммоль/дм³.

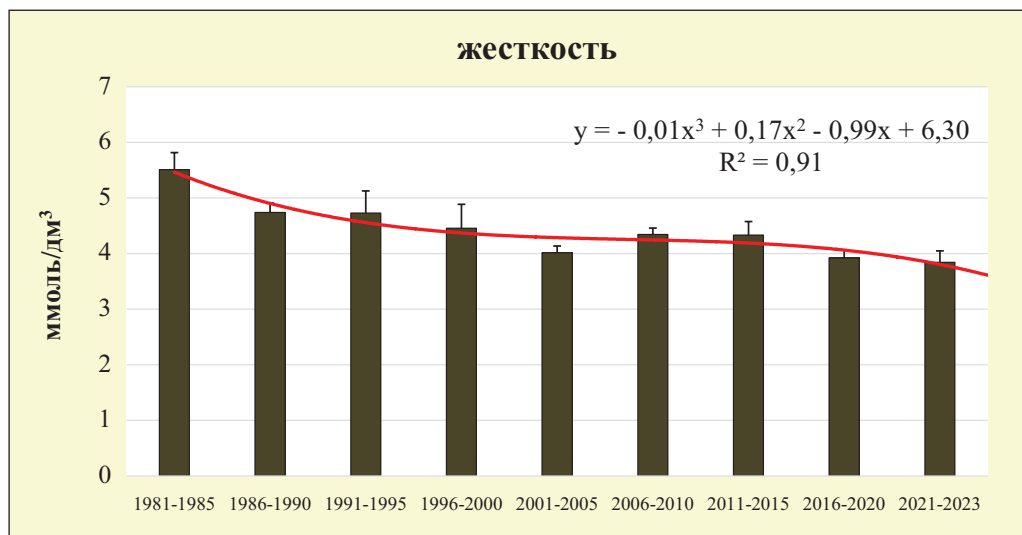


Рис. 4.1.3. Среднепятилетние значения жёсткости, ммоль/дм³

Полученные данные отражают климатические изменения, связанные с уменьшением водности и постепенным уменьшением жёсткости воды Днестра при одновременной стабилизации среднегодовых значений и уменьшении внутривариационной изменчивости. При этом экстремальные значения свидетельствуют о влиянии засух, паводков и техногенных сбросов.

Для количественной интерпретации выявленных закономерностей была рассчитана полиномиальная модель третьей степени (Рисунок 4.1.3.):

$$y = -0,01x^3 + 0,17x^2 - 0,99x + 6,3; R^2 = 0,91$$

где: x – порядковый номер пятилетнего периода (например, $x=1$ соответствует 1981-1985);

y – прогнозируемая среднегодовая жесткость, ммоль/дм³.

Полученная модель на основе пятилетней группировки данных отражает более высокую степень соответствия экспериментально полученным значениям по сравнению с моделью, рассчитанной на основании среднегодовых данных (Рисунок 4.1.2.). Коэффициент детерминации ($R^2=0,70$) последней модели указывает лишь на удовлетворительное приближение и частичное отражение общей тенденции, тогда как пятилетняя сглаженная модель позволяет лучше выделить долговременные изменения и минимизировать влияние кратковременных колебаний, вызванных гидрометеорологическими факторами, что подтверждается значением $R^2 = 0,91$.

Так же следует отметить, что характер кривой по пятилетней модели указывает на снижение жёсткости в период с 1990 по 2000-ые годы и последующую стабилизацию значений в последние годы. Сравнение прогнозируемого рассчитанного по пятилетней модели значения для 2024 года (3,95 ммоль/дм³), с экспериментально полученным средним значением за тот же год (3,82 ммоль/дм³), показывает их высокую близость. Тогда как расчёт жесткости по модели на основе среднегодовых значений их завышает (4,41 ммоль/дм³), что указывает на её меньшую точность.

В сезонной динамике жёсткости в водах р. Днестра, в период с 2011 по 2023 год наблюдается следующая тенденция: наибольшие средние значения отмечены весной, в период паводков, а минимальные – летом и осенью (Таблица 4.1.2.; Рисунок 4.1.4.). Например, весной 2011 года жёсткость достигла значения 5,27 ммоль/дм³, тогда как летом и осенью она снижалась и оставалась практически неизменной, составив 4,45 и 4,43 ммоль/дм³ соответственно. Подобная картина наблюдалась и в 2012, 2015, 2017, 2021 и 2023 годах, когда средние весенние значения находились в диапазоне 4,22-4,65 ммоль/дм³, а интервал летних и осенних снижался до 3,65-3,95 ммоль/дм³. Так, в 2017 году весной величина жесткости составляла 4,40 ммоль/дм³, летом – 3,82 ммоль/дм³, а осенью – 3,80 ммоль/дм³.

Среднесезонные различия в засушливые 2012 и 2015 года были не столь выраженными: весной жёсткость воды в реке не превышала 4,62-4,65 ммоль/дм³, а летом и осенью оставалась в пределах 3,73-3,95 ммоль/дм³. В эти годы диапазон сезонных колебаний составлял всего лишь 0,12-0,24 ммоль/дм³, что значительно ниже, чем при классической картине. В то время как, в паводковые 2013 и 2017 годы разница между весенними и осенними значениями была 0,30-0,85 ммоль/дм³. На-

пример, весной 2013 года значения жесткости достигали 4,55 ммоль/дм³, а к осени они снизились до 4,53 ммоль/дм³ (Рисунок 4.1.4.).



Рис. 4.1.4. Сезонная динамика жесткости, 2011-2023 гг., ммоль/дм³

Следует отметить 2020 год, когда из-за длительной засухи весенние значения – 4,38 ммоль/дм³ оказались не выше летних – 3,53 ммоль/дм³, а осенью жёсткость даже еще снизилась до 3,11 ммоль/дм³. Такая картина сезонной динамики объясняется сокращением стока и отсутствия паводков. Годы 2016 и 2019 демонстрируют влияние гидротехнического регулирования: сглаженные весенние максимумы 4,36-4,48 ммоль/дм³ и относительно стабильные летние и осенние значения в пределах 3,54-4,00 ммоль/дм³.

Таким образом, в сезонной динамике жёсткости воды в р.Днестре общая картина сохраняется: весенние максимумы сменяются летне-осенними минимумами, однако степень выраженности экстремальных значений заметно варьирует. В паводковые годы амплитуда превышает 1,0 ммоль/дм³, тогда как в засушливые периоды или при активном регулировании стока она снижается до 0,2-0,5 ммоль/дм³.

Сопоставление сезонной динамики жёсткости с изменениями концентраций ионов кальция и магния подтверждает их тесную взаимосвязь: наибольшие значения жёсткости отмечались весной, что согласуется с максимальными концентрациями Ca²⁺ и Mg²⁺ (Рисунок 3.4.4; Рисунок 3.5.4), указывая на главную роль этих катионов в формировании как жесткости, так и гидрохимического фона реки. В засушливые годы (2012, 2015, 2020) наблюдалось одновременное снижение содержания ионов Ca²⁺ и Mg²⁺, и как результат жёсткости в воде реки, в результате уменьшением стока и

сокращения поступления подземных вод. Паводковые 2013 и 2017 годы характеризовались ростом жёсткости, как результат увеличения концентраций ионов кальция и магния, что подчёркивает зависимость гидрохимического режима реки от гидрологических условий.

Не следует так же забывать и о влиянии гидротехнических сооружений: регулирование стока Днестровской ГЭС и Дубоссарского водохранилища способствовало снижению весенних пиков в отдельные годы, а аварийные сбросы и паводковые разливы усиливали кратковременные максимумы жёсткости.

Таким образом, полученные результаты подтверждают, что изменения концентрации ионов кальция и магния и как результат, жёсткость воды, демонстрируют чёткую сезонную динамику с весенним максимумом и минимумами летом и осенью, с вариациями, зависящими от периодов засух, паводков и режима работы водохранилищ.

В речных водах соотношение ионов кальция и магния ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$) является важным индикатором геохимических процессов в бассейне и отражает баланс поступления этих ионов из природных и антропогенных источников. Ионы кальция, в результате растворения карбонатных пород, преобладают среди катионов в большинстве рек Европы. Ионы магния чаще поступают при растворении доломитов и в результате процессов выветривания силикатов (Gaillardet et al., 1999; Meybeck, 2003).

Согласно данным гидрохимических наблюдений в водах реки Днестру в период с 1981 по 2023 года наблюдается устойчивое доминирование ионов кальция над ионами магния. Доля кальция от общей суммы катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} варьировала от 60,7% в 1983 году до 81,2% в 2006. При этом доля магния составляла от 18,8% до 39,3%. Среднее соотношение $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ за весь период составляло $2,66 \pm 0,87$, что соответствует значениям, характерным для рек с развитой карбонатной основой водосбора (Bernier, Bernier, 2012). Диапазон значений соотношения составлял 0,44-9,75, при этом минимальное соотношение Ca^{2+} и Mg^{2+} зафиксировано в октябре 1983 года, а максимальное – в апреле 2009. Следует отметить, что экстремальные значения на протяжении всего периода исследований отмечались редко, так, например высокие значения были зарегистрированы в мае как 2005 года, так и 2008, и соответственно составляли 6,67 и 7,00. В июле 2009 и 2010 годов в Суклее $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ было одинаковым и достигало 8,5.

Хотелось бы отметить, что при увеличении значений жесткости наблюдается уменьшение соотношения ионов кальция и магния: например, в октябре и ноябре 1983 года значения жесткости в результате техногенной катастрофы достигли значений 12,25 и 11,37 ммоль/дм³, при этом соотношение соответственно составляло 0,44 и 0,57. Эти результаты подтверждают поступление ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из антропогенных источников.

В среднегодовой динамике соотношения Ca^{2+} и Mg^{2+} можно выделить несколько этапов. 1980-е годы характеризовались значениями от 1,5 до 2,8,

при этом минимальное значение соотношения приходится на 1983 год, при доле кальция 60,7% и магния 39,3%, что указывает на более значимый антропогенный вклад магния (Рисунок 4.1.5.). Затем в 1990-е годы наблюдается стабилизацию соотношения $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ на уровне 2,1-3,1, с преобладанием кальция в 70-75% от суммы катионов. В период с 2000 по 2009 год максимальные значениями соотношения ионов кальция и магния были отмечены в 2006 году и достигли 4,3, что отражает резкое усиление кальциевой доминанты. Что может быть связано с увеличением минерализации воды (как результат увеличения концентраций главных ионов) вызванной гидрологическими засухами этого периода. Последующие десять лет характеризуются диапазоном соотношения 2,3-2,9, что близко к средним многолетним значениям. При этом магний составляет около 25-30% от общей суммы катионов, что свидетельствует о более сбалансированном вкладе природных источников этого катиона.

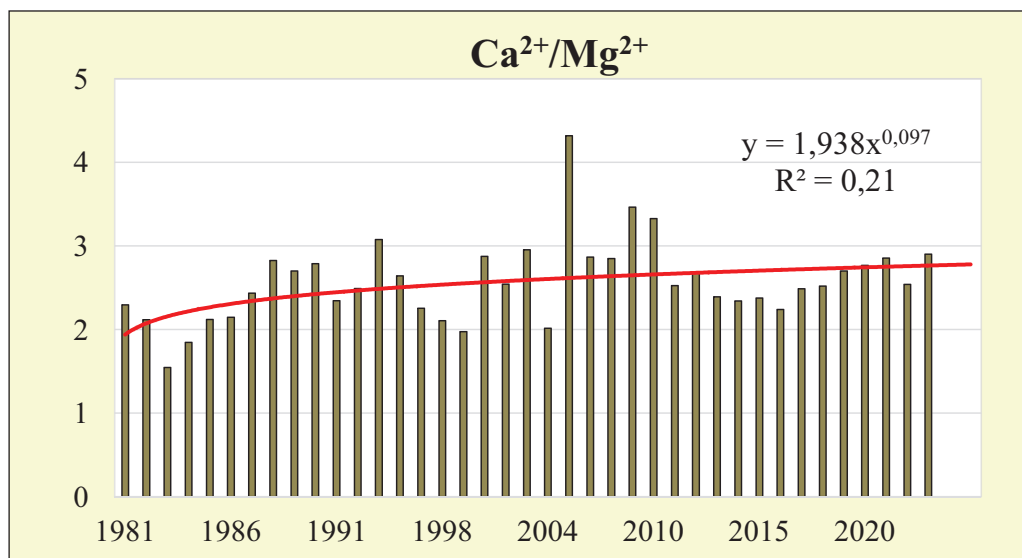


Рис. 4.1.5. Среднегодовые изменения соотношения ионов кальция и магния, 1981-2023 гг.

Таким образом, Днестр по своим показателям соотношения ионов кальция и магния близок с другими реками Европы, такими как Дунай, где это соотношение находится в диапазоне 2,0-3,5, и существенно отличается от рек, формирующихся на магниевых или силикатных породах, например, в Скандинавии, где доля магния значительно выше (ICPDR, 2021; Gaillardet et al., 2014; Pokrovsky et al., 2011).

Таким образом соотношения ионов кальция и магния в водах р. Днестр отражает литологические особенности бассейна, климатические колебания, и антропогенное влияние меняющие степень выщелачивания карбо-

натных и доломитовых пород. Низкие значения Периоды низких значений соотношения $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ связаны с увеличением доли магния в составе воды, что чаще наблюдается в годы с высокой водностью или в периоды техногенных катастроф. Засушливые годы, напротив, приводят к усилению кальциевой доминанты и росту соотношения выше 3,0.

4.2. Минерализация

Минерализация – это интегральный показатель химического состава природных вод, представляющий собой суммарное содержание растворенных неорганических и органических веществ, выражаемое для пресных вод в единицах массы на объем – мг/дм³ или г/дм³ (часто – мг/л, mg/L, г/л), для соленых – в промилле ‰ (1/1000 или 1/10 ‰). За рубежом минерализацию называют TDS (Total Dissolved Solids – общим количеством растворенных частиц).

Основу минерализации составляют следующие ионы: катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) и анионы (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-), а также микроэлементы (Fe, Mn, Cd) и растворенные органические вещества. Соотношение этих ионов и характер их связи с минерализацией позволяют судить о генезисе вод, процессах взаимодействия между водой и горными породами, испарения и антропогенном влиянии. В большинстве рек обычно среди анионов наблюдается преобладание гидрокарбонат-ионов: $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$, среди катионов – ионов кальция: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$. Эти соотношения справедливы для вод рек с низкой минерализацией. При возрастании минерализации соотношения могут нарушаться в результате чего наблюдается относительный рост концентраций сульфат- и хлорид-ионов среди анионов и ионов магния по отношению к ионам кальция.

Формирование минерализации речных вод зависит от комплексного взаимодействия природных и антропогенных факторов. К основным природным факторам формирования относятся выветривание горных пород (например, известняков, доломитов, гипсов), растворение солей из почв, поступление подземных вод и атмосферные осадки. Вымывание солей происходит в следующей последовательности: сначала растворяются легкорастворимые хлориды (NaCl , MgCl_2), затем сульфаты (Na_2SO_4 , MgSO_4) и, наконец, карбонаты (CaCO_3 , MgCO_3). Климатические условия так же играют важную роль в формировании показателей минерализации: в северных регионах с высоким стоком и влажным климатом минерализация низкая из-за активного вымывания солей, а в южных засушливых районах в водоемах и почвах происходит накопление солей (Алекина, 1970). Антропогенные источники включают сельскохозяйственные стоки (удобрения, пестициды), промышленные сбросы, коммунальные сточные воды и применение дорожных реагентов (NaCl).

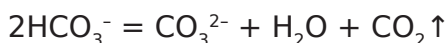
Общую минерализацию или сумму ионов ($\Sigma_{\text{ионов}}$) можно рассчитать по результатам химического анализа отдельных компонентов – суммируются концентрации всех обнаруженных компонентов в мг/дм³ или г/дм³:

$$\Sigma_{\text{ионов}} = \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + (\text{Na}^+ + \text{K}^+)$$

Также минерализацию воды можно определить путем выпаривания одного литра воды и получая сухой остаток ($M_{\text{сух. ост.}}$):

$$\Sigma_{\text{ионов}} = M_{\text{сух. ост.}} + \frac{1}{2} \cdot \text{HCO}_3^-$$

При этом следует учитывать, что при выпаривании воды бикарбонат-ионы (HCO_3^-) разрушаются и улетучиваются по реакции:



Химическое разнообразие состава и типов природных вод побуждало исследователей систематизировать и классифицировать их (Широкова, 2013). Таким образом, можно выделить две основные группы классификаций речных вод: одну, основанную на общем содержании растворенных солей, и другую – на особенностях их ионного состава.

По степени минерализации воды рек принято делить на следующие группы (Таблица 4.2.1.):

Таблица 4.2.1. Классификации речных вод по степени минерализации

Минерализация, г/дм ³	Категория вод
до 0,2	малой минерализации
0,2 – 0,5	средней
0,5 – 1,0	повышенной
1,0 – 3,0	сильной минерализации

При отсутствии антропогенной нагрузки, большинство рек земного шара имеет малую и среднюю минерализацию воды, в то время как реки с высокой минерализацией встречается редко.

Классификации, основанные на особенностях ионного состава природных вод, используются в зависимости от целей исследования. Для поверхностных вод чаще применяют системы Алекина О.А. и Щукарева С.А., для подземных и нефтегазовых вод – классификации Сулина В.А. и Толстихина Н.И., для минеральных вод – систему Александрова В.А., а для комплексно-геохимического анализа – подход Перельмана А.И.

Классификация Алекина О.А. (1970) основана деления вод на классы по преобладающему аниону (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) и на группы внутри класса по преобладанию одного из катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$). Таким образом,

пресные воды рек и озёр делятся на три класса: гидрокарбонатные (С), характерные для зон с влажным климатом и карбонатными породами; сульфатные (S), с промежуточной минерализацией, типичные для засушливых регионов и хлоридные (Cl), высокоминерализованные воды морей и солончаков, встречаются в полупустынных и пустынных районах. Каждый класс подразделяется на типы по соотношению ионов:

- I. $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$;
- II. $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$;
- III. $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ или $\text{Cl}^- < \text{Na}^+ + \text{K}^+$;
- IV. $\text{HCO}_3^- = 0$.

В этой классификации выделяются двадцать семь основных видов вод. Эта система наиболее применима для классификации поверхностных вод.

Классификация Щукарева С.А. (1934) основана на комбинациях катионов (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) и анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-), присутствующих в воде в количестве более 25 % от общего эквивалентного состава. Она предусматривает 49 классов вод, каждому из которых присвоен уникальный номер. По общей минерализации каждый класс разделен на группы: А – до 1,5 г/дм³, В – от 1,5 до 10 г/дм³, С – 10-40 г/дм³, Д – 40 г/дм³ и более (Таблица 4.2.2).

Таблица 4.2.2. Классификация вод Щукарева С.А.

Ионы, составляющие более 25 % - экв.	HCO_3^-	$\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^- + \text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^-$	SO_4^{2-}	Cl^-
Ca^{2+}	1	8	15	22	29	36	43
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	2	9	16	23	30	37	44
Mg^{2+}	3	10	17	24	31	38	45
$\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$	4	11	18	25	32	39	46
$\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	5	12	19	26	33	40	47
$\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+}$	6	13	20	27	34	41	48
Na^+	7	14	21	28	35	42	49

Так, хлоридно-натриевые воды относятся к одному классу, а карбонатно-сульфатно-магниевые – к другому. Эта система полезна для детального описания химического состава вод при гидрогеологических исследованиях.

Классификация Сулина В.А. (1948) широко используется в нефтегазовой гидрогеологии. В данной классификации выделяют четыре типа вод, основанные на соотношениях между основными катионами и анионами:

rNa^+/rCl^- , $(rNa^+ - rCl^-)/rSO_4^{2-}$, $(rCl^- - rNa^+)/rMg^{2+}$. К сульфатно-натриевому типу относятся воды, в которых разность между натрием и хлором не превышает количество эквивалентов сульфат-иона; к гидрокарбонатно-натриевому – воды, где указанная разность превышает количество эквивалентов сульфат-иона; к хлормagneиловому – воды, в которых разность между хлором и натрием не превышает количество эквивалентов магния; а к хлоркальциевому – воды, для которых данная разность превышает количество эквивалентов магния. Первые два типа характеризуются континентальной обстановкой формирования вод, вторые два – характеризуются глубинным и морским происхождением вод (<https://studfile.net/preview/11079914/>).

Классификация Толстихина Н.И. (1971) акцентирует внимание на генетическом происхождении подземных вод (Таблица 4.2.3.). Она делит воды на три типа: инфильтрационные (формируются за счёт атмосферных осадков), седиментационные (связаны с древними морскими бассейнами) и магматогенные (образуются при вулканической деятельности). Эта система широко используется при изучении формирования подземных вод в различных геологических условиях. Так же Толстихин Н.И. и М.С. Гуревич предлагают более дробное разделение четырех групп подземных вод (пресных, солоноватых, солёных и рассолов), исходя из потребностей и различного их использования. Слабосоленые воды могут применяться для орошения, нецентрализованного водоснабжения; солёные – для оценки минеральных (лечебных) вод. Выделение подгрупп рассолов обусловлено правильной оценкой промышленных термальных, подземных вод и вод нефтяных месторождений.

Таблица 4.2.3. Классификации минеральных вод Толстихина Н.И.

Минерализация, г/дм ³	Категория вод
до 0,2	ультрапресные
0,2 - 0,5	пресные
0,5 - 1,0	воды с относительно повышенной минерализацией
1,0 - 3,0	солоноватые
3,0 - 10, 0	солёные
10,0 - 35,0	воды повышенной солёности
Более 35	рассолы

Классификация Александрова В.А. (1932) разработана специально для питьевых минеральных вод, основана на современной теории ионной диссоциации лечебных минеральных вод, Эта система учитывает не толь-

ко химический состав, но и лечебные свойства вод, что делает её незаменимой в бальнеологии. Она делит воды на шесть классов. Первые три класса (гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные) выделяются по преобладанию одного из следующих ионов: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- и их содержание превышает 25 экв.%, а другие анионы содержатся в количестве меньше 25 экв.% при сумме анионов и катионов 100%. Четвертый класс – воды более сложного состава, содержащие два более аниона, например: гидрокарбонатно-хлоридные, гидрокарбонатно-сульфатные, хлоридно-сульфатные, гидрокарбонатно-хлоридно-сульфатные. Пятый класс включает воды одного из предыдущих классов при содержании малых количеств биологически активных микроэлементов: железа, алюминия, фтора и др. Шестой класс объединяет воды, содержащие в повышенных количествах газы (CO_2 и H_2S) и радиоактивные вещества. Внутри каждого класса выделяют подклассы по преобладающему катиону (Павлова, и др., 2018).

Классификация Перельмана А.И. представляет собой комплексную геохимическую систему с акцентом на 6 таксонах, учитывающую температуру вод, окислительно-восстановительные условия, щелочно-кислотные свойства, общую минерализацию, наличие органических веществ и основные ионы. Воды группируются в таксоны: группы, типы, классы, семейства, роды и виды. Этот подход позволяет проводить всесторонний анализ происхождения и миграции химических элементов в природных водах (Перельман, 1982; Павлова и др., 2018).

Каждая из этих классификаций имеет свою область применения и продолжает использоваться в современных исследованиях, демонстрируя их научную ценность и практическую значимость.

Существует так же множество и других классификаций природных вод, которые включают деление по катионному составу и по назначению. Данные классификации отражают геохимические условия формирования вод и требования к их качеству для отраслей промышленности.

Классификация по катионам учитывает доминирование кальция, магния или натрия в ионном балансе, а критерием служит соотношение ионов, превышающее 50% от суммы катионов. Кальциевые воды распространены в районах с такими карбонатными породами как известняки и доломиты; магниевые воды характерны для зон, где распространены ультраосновные породы, натриевые воды характерны для засушливых регионов с засоленными почвами и на глубинных подземных горизонтах. (Шварцев, 1996; HG nr. 1466, 2016).

Классификации по назначению определяет связь свойств вод с их практическим применением. Для питьевых вод основными параметрами являются минерализация и отсутствие токсичных элементов в соответствии с санитарными нормами (WHO, 2017; HG nr. 1466, 2016). Хозяйственно-бытовые воды классифицируются по величине жесткости для предотвращения

образования накипи. Промышленные воды подразделяются на подтипы в зависимости от отраслевых потребностей: для энергетики (в зависимости от минерализации), для химической промышленности (важен специфический ионный состав, например, хлоридно-натриевые воды для производства соды), для орошения (в зависимости от минерализации и коэффициента адсорбции натрия).

Классификации в экологическом контексте учитывают влияние вод на биоценозы. Широко используемая классификация выделяет олиготрофные воды, бедные биогенными элементами и с минерализацией менее 200 мг/дм³, эвтрофные – с высоким содержанием питательных веществ при минерализации более 500 мг/дм³ и полигалинные – характерные для эстуариев с минерализацией 5-18 г/дм³. Эти категории помогают оценить риски для водных экосистем, например, эвтрофикации при превышении концентраций азота и фосфора (Wetzel, 2001).

В Европе минерализация речных вод изменяется в зависимости от климатических и геологических условий. Для рек Северной и Западной Европы, таких как Рейн и Дунай, характерна низкая минерализация в пределах 200-500 мг/дм³, обусловленная влажным климатом и преобладанием кристаллических пород. В водах рек Южной Европы – Испании и Италии, из-за засушливого климата и интенсивного сельского хозяйства значения минерализации достигают 500-1000 мг/дм³. Реки Восточной Европы – Украины, и Молдовы, подверженные антропогенной нагрузке и протекающие через черноземные почвы характеризуются средним диапазоном параметра – 300-800 мг/дм³. (Соколов, 1952; Смирнов, 2019; Flaková et al., 2014; Shumygai et al., 2021; Scriciu et al., 2023).

В водах р. Днестр минерализация возрастает вдоль течения: от 300 мг/дм³ в верхнем течении (Украина) до 450 мг/дм³ в нижнем течении (Молдова). Химический тип воды – гидрокарбонатно-кальциевый (Bagrin, 2024; Zubcov et al., 2014; Ghid metodologic, 2019). Для малых рек Молдовы, подверженных большой антропогенной нагрузке, характерна повышенная и высокая минерализация, достигающая значений 4000 мг/дм³ (Zubcov et al., 2024; Voicenco, 2004).

Сезонная динамика минерализации в поверхностных водах обусловлена гидрологическими и климатическими факторами. Паводки и дожди в весенний период приводят к разбавлению вод и снижению минерализации на 20-30%. Летом в условиях испарения и уменьшения стока концентрация солей возрастает, достигая максимума в засушливых регионах. Зимой минерализация стабилизируется из-за замедления биохимических процессов. Например, в реках Европейской части России амплитуда сезонных колебаний составляет 100-300 мг/дм³ (Krickov et al., 2023).

Совокупность растворённых в воде химических веществ влияет на её физические и химические свойства. Предельные величины минерализа-

ции регламентируются для различных типов водопользования. Для питьевой воды WHO (2017) рекомендует пределы до 1000 мг/дм³, а для рыбохозяйственных водоемов оптимальный диапазон составляет 200-500 мг/дм³.

Общая концентрация солей свыше 1000 мг/дм³ может вызывать угнетение жизненных функций гидробионтов и изменение структуры сообществ и биоразнообразия, что связано с осмотическим стрессом и токсическим действием отдельных ионов (Weber-Scannell, Duffy, 2007; Derry et al., 2003). Большое количество исследований подтверждают, что токсичность минерализации определяется не только ее повышенным уровнем, но и конкретным ионным составом. Так, Bierhuizen и Prepas (1985) показали, что увеличение концентраций главных ионов сопровождается снижением первичной продукции. Hallock и Hallock (1993) установили, что при увеличении минерализации с 270 до 1170 мг/дм³ приводит к деградации болотных экосистем, в результате чего практически исчезают такие виды растений, как роголистник погруженный (*Ceratophyllum demersum L.*) и рогоз узколистый (*Typha sp.*). По данным Derry et al., (2003), рост минерализации приводит к снижению биоразнообразия, так как изменения ионного состава воды могут привести к исчезновению одних видов и одновременно создавать условия для доминирования других. Как например, в водоёмах, где среди анионов преобладают хлорид-ионы, доминируют коловратки (*Brachionus plicatilis*, Müller, 1786) и веслоногие рачки рода *Cletocamptus*, Richard, 1897, тогда как в сульфатно-карбонатных водах основное место занимают каланоидные веслоногие *Leptodiptomus sicilis*, Forbes S.A., 1882 и *Diptomus nevadensis*, Light, 1938.

Mount et al., (1997) показали, что токсичность в водах в первую очередь проявляют ионы магния, калия и гидрокарбонат-ионы, в то время как катионы кальция и натрия практически не оказывают токсического действия. Также некоторые комбинации ионов могут изменять уровень токсичности для таких представителей зоопланктона, как *Ceriodaphnia dubia*, Richard, 1894 и *Daphnia magna*, Müller, 1785. Специфическая роль отдельных ионов подтверждается рядом исследований: так например, ионы кальция способны ингибировать выклевание икры лососевых (Stekoll et al., 2003; Weber-Scannell, Duffy, 2007); ионы калия усиливают токсичность меди, тогда как хлорид-ионы снижают её (Erickson et al., 1996). Таким образом, минерализация вод является индикатором природных и антропогенных процессов в бассейне, а экологические последствия ее повышения зависят не только от величины параметра, но и от соотношения ионов. Это подчёркивает необходимость учета их специфических эффектов при экологической оценке качества воды, а также при управлении водными ресурсами и мониторинга источников загрязнения.

Исследование многолетних изменений минерализации вод реки Днестр на территории Молдовы в период с 1981 по 2023 год говорит о важности как природных, так и антропогенных факторов в формировании ионного состава

ва речных вод. Диапазон изменения значений минерализации от 168,7 до 1808,0 мг/дм³ при среднем значении 419,3 мг/дм³ свидетельствует о значительной пространственно-временной изменчивости ионного состава вод (Рисунок 4.2.1.). Пик минерализации, зафиксированный осенью 1983 года (1808,0 мг/дм³), является следствием аварийного сброса высококонцентрированных рассолов насыщенных ионами калия, магния и хлора, в результате аварии на Стебниковском комбинате калийных удобрений (Бызгу, 1990).

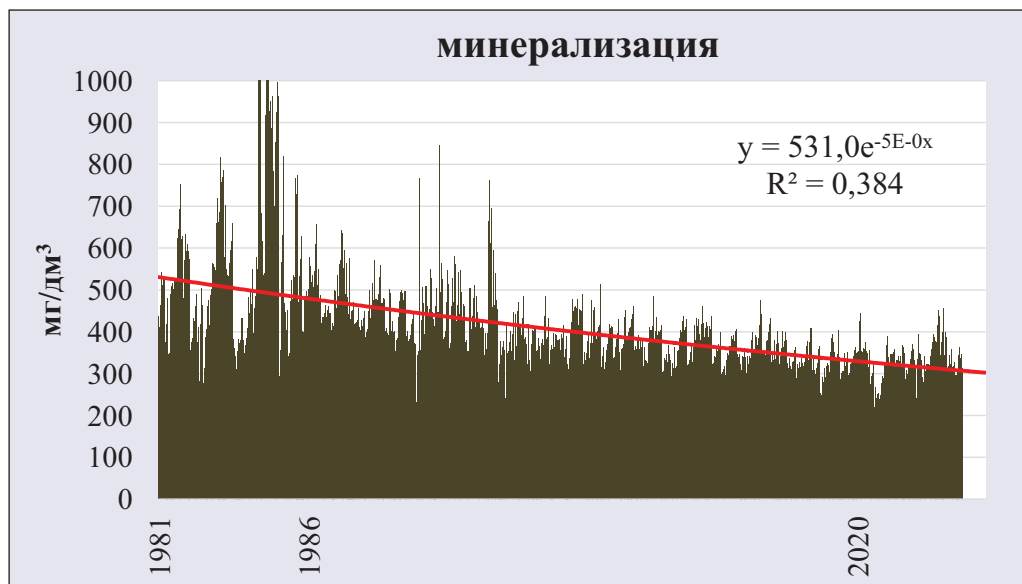


Рис. 4.2.1. Многолетняя динамика минерализации, 1981-2023 гг., мг/дм³

Так же помимо экстремальных событий, в многолетней динамике минерализации вод Днестра прослеживаются тенденции, связанные с изменением, как климатических условий, так и хозяйственной деятельности. Период до начала 1990-х годов характеризовался повышенными средними значениями минерализации в диапазоне 450-550 мг/дм³ и совпал с сочетанием интенсивного сельскохозяйственного и промышленного развития в бассейне реки (OSCE/UNECE, 2015) с засухами 1982 и 1983 годов. Затем середины 1990-х и до конца 2000-х годов наблюдается постепенное снижение минерализации до 350-400 мг/дм³, что тесно связано с сокращением антропогенной нагрузки в этот период (Рисунок 4.2.1.).

С 2010-х годов наблюдается усиление влияния климатического фактора - все чаще происходят экстремальные гидрологические события. Засухи (2012, 2015, 2020 гг.) приводят к повышению минерализации до 500 мг/дм³ за счет сокращения речного стока и усиления процессов испарения, в то время как многоводные периоды и паводки (2008, 2010, 2021 гг.) снижали минерализацию до 300 мг/дм³ вследствие разбавляющего эффекта.

На современный гидрохимический режим Днестра существенное влияние оказывает зарегулированность стока каскадом водохранилищ. Регулярные попуски воды из водохранилищ существенно изменяют естественный гидрологический режим реки, модулируя сезонные колебания минерализации (Kovalyshyna, et al., 2021; Zubcov, 2007). Особенно заметно это проявляется в меженные периоды, когда доля воды, поступающей из водохранилищ, может достигать 70-80 % от общего стока реки.

На основе данных за период 1981-2023 гг. был рассчитан экспоненциальный тренд динамики минерализации вод реки Днестр, описываемый уравнением:

$$y = 531,0e^{-5E-0,4x}; R^2 = 0,38,$$

где: x – порядковый номер года;

y – прогнозируемая минерализация в мг/дм³.

Коэффициент детерминации (R^2) указывает на то, что лишь 38 % изменчивости показателя объясняется временным трендом. Это подчеркивает значительное влияние таких факторов, как климатическая изменчивость и антропогенная деятельность. Данный прогноз следует рассматривать как ориентировочный, поскольку экспоненциальный тренд не учитывает случайные колебания и экстремальные события, которые играют ключевую роль в формировании ионного состава речных вод. Для повышения точности прогнозирования необходимы более сложные модели, интегрирующие климатические, гидрологические и антропогенные данные. Так, для 2024 года прогнозируемое значение минерализации составляет 518,9 мг/дм³. Однако из-за низкой объясняющей способности модели и значительной зависимости минерализации от гидрометеорологических условий (например, засух или паводков) и антропогенных факторов (режим работы водохранилищ, сельскохозяйственная нагрузка), фактическое значение существенно отклоняется от расчетного и составляет 348,1 мг/дм³.

Среднегодовая динамика минерализации вод реки Днестр в период с 1981 и по 2023 года указывает на тенденцию постепенного снижения значений, обусловленную комплексным влиянием природных и антропогенных факторов. Анализ данных, сгруппированных по годам, выявляет характерные внутригодовые и межгодовые особенности каждого периода, что отражается в значениях стандартного отклонения, колебавшегося в диапазоне 21,8-368,9 мг/дм³.

Диапазон среднегодовых колебаний простирается от минимального значения 314,7 мг/дм³ в 2020 году до максимального 618,6 мг/дм³, зафиксированного в 1983 году вследствие загрязнения после аварии на комбинате калийных удобрений (Рисунок 4.2.2.). Этот пик, сопровождавшийся стандартным отклонением 368,9 мг/дм³, подтверждает способность точечных техногенных событий кардинально нарушать ионный состав реч-

ных вод: вода реки Днестр из гидрокарбонатного класса группы кальция второго типа перешла в хлоридный класс группы натрия третьего типа. В 1984 году среднегодовое значение минерализации все еще было близко к максимальному и составляло 609,7 мг/дм³, в то время как стандартное отклонение уменьшилось в 1,7 раза. Таким образом, экосистеме Днестра был нанесен ощутимый урон, а для ее восстановления потребовалось много времени. Следует отметить, что 2000 год также характеризовался высокими среднегодовыми значениями, однако диапазон минерализации был значительно меньше 458,4-760,8 мг/дм³ (Рисунок 4.2.2.).

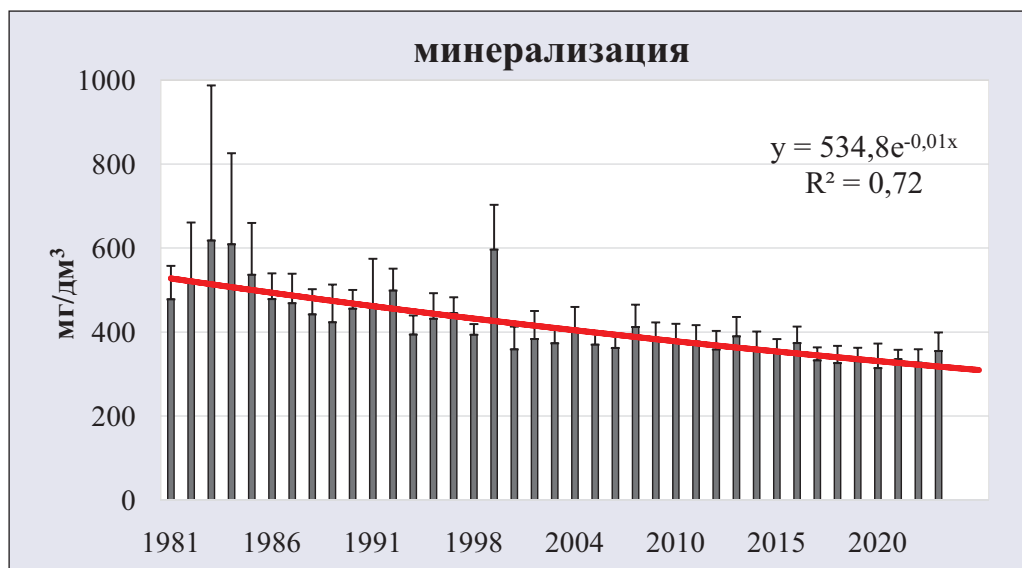


Рис. 4.2.2. Среднегодовая динамика минерализации, 1981-2023 гг., мг/дм³

Период 1980-х годов характеризовался наиболее высокими среднегодовыми значениями минерализации (423,9-618,6 мг/дм³) с экстремальными колебаниями от 232,2 до 1808,0 мг/дм³ при стандартном отклонении до 368,9 мг/дм³. Столь значительная вариабельность обусловлена сочетанием антропогенного (техногенных аварий) и природного (засух 1982 и 1983 годов) факторов.

В следующие десять лет отмечается устойчивое снижение показателей до 394,1-499,4 мг/дм³ с диапазоном колебаний 342,8-846,0 мг/дм³, что соответствует сокращению антропогенной нагрузки в постсоветский период. Данный этап отличался постепенной стабилизацией гидрохимического режима при сохранении эпизодических пиковых значений.

Начиная с 2001 и по 2009 год, диапазон колебаний значений минерализации стабилизировался на более низком уровне, в результате чего среднегодовые значения вписались в интервал 359,3-412,7 мг/дм³.

Период после 2010 года отличается стабилизацией на уровне 314,7-390,3 мг/дм³ с существенным сокращением амплитуды колебаний от 219,7 до 485,2 мг/дм³ и уменьшением стандартного отклонения 21,8-57,6 мг/дм³ (Рисунок 4.2.2.).

Однако эта тенденция модулируется работой каскадов водохранилищ, регулирующих сток. Так же сохраняется повышенная чувствительность значений минерализации к климатическим аномалиям, что подтверждается рекордно низким значением 219,7 мг/дм³ в 2020 году, обусловленным сильным паводком. Эта тенденция соответствует глобальным закономерностям возрастания частоты и интенсивности гидрологических явлений.

Изменение среднегодовых значений минерализации вод реки Днестр в период с 1981 и по 2023 можно описать при помощи экспоненциальной регрессионной модели:

$$y = 534,8e^{-0,01x}; R^2 = 0,72$$

где: x – порядковый номер года ($x = 1$ для 1981 г., $x = 43$ для 2023 г.);

y – прогнозируемая среднегодовая минерализация в мг/дм³.

Данная модель отражает общую структуру динамики и объясняет временным трендом 72 % изменчивости показателя, показывая существенное улучшение точности прогнозирования по сравнению с ранее использованной моделью: $y = 531,0e^{-5E-0,4x}; R^2 = 0,38$, (Рисунок 4.2.1.). Прогнозируемое среднегодовое значение минерализации на 2024 год, согласно расчетам по экспоненциальной регрессионной модели, составляет 347,5 мг/дм³, отличаясь на 1,5 % от фактического среднегодового значения, полученного экспериментально.

Выявленная тенденция к снижению минерализации соответствует общим закономерностям изменения гидрохимического режима рек в условиях изменения климата, количества осадков и изменения режима водохранилищ. Высокий коэффициент детерминации ($R^2 = 0,72$) подтверждает статистическую значимость модели и ее применимость для среднесрочного прогнозирования.

Анализ пятилетних интервалов изменения минерализации вод р.Днестр так же отражает устойчивую многолетнюю тенденцию к снижению показателей на фоне уменьшения амплитуды колебаний (Рисунок 4.2.3; Таблица 4.2.4.). Период 1981-1985 годов характеризуется исключительно высокими средним значением 553,4 мг/дм³ с максимальной вариабельностью 59,6 мг/дм³ и экстремальным разбросом показателей от 264,5 до 1808,0 мг/дм³, что обусловлено сочетанием интенсивной хозяйственной деятельности и катастрофическими событиями, включая засуху и аварию на Стебниковском комбинате в 1983 году.

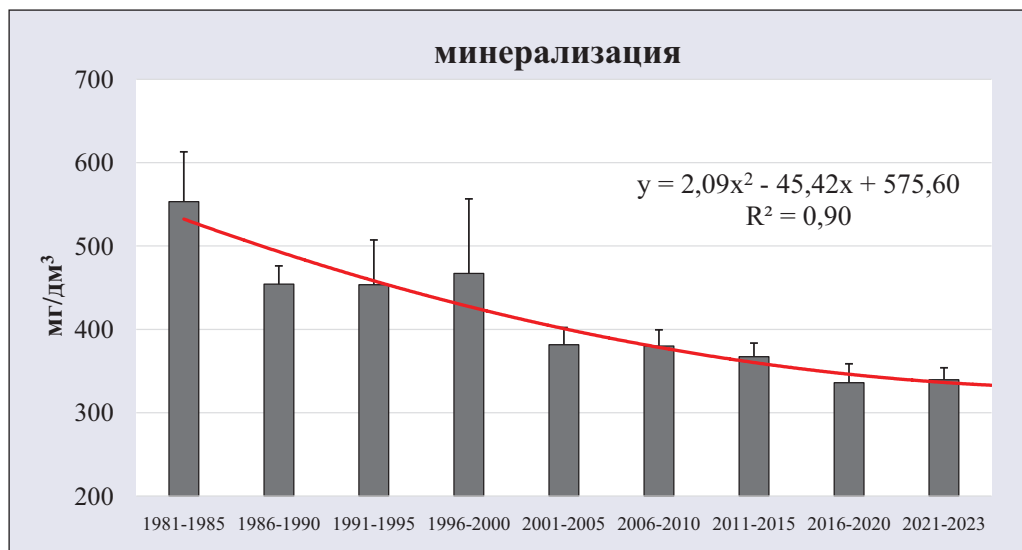


Рис. 4.2.3. Среднепятилетние значения минерализации, мг/дм³

В последующее десятилетие наблюдается значительное снижение средних значений до 453,6-454,3 мг/дм³ при сохранении стандартного отклонения в диапазоне 21,9-53,7 мг/дм³, что отражает период с сохраняющимся влиянием точечных источников загрязнения. Начиная с 2000-2005 годов и по 2010 год устанавливается новый режим с стабилизацией среднепятилетних значений на уровне 380,1-381,5 мг/дм³ и существенным сокращением амплитуды колебаний 19,3-20,8 мг/дм³.

Следующие три пятилетних периода, начиная с 2011 и по 2023 года, характеризуются дальнейшим снижением минерализации до 336,0-367,3 мг/дм³ при минимальном за весь период наблюдений стандартном отклонении 14,3-22,6 мг/дм³. Особенно показателен интервал 2021-2023 годов со средним значением 339,6 мг/дм³ и диапазоном колебаний от 219,7 до 456,8 мг/дм³, что свидетельствует о формировании нового гидрохимического режима реки с доминированием климатических факторов над антропогенными (Таблица 4.2.4.; Рисунок 4.2.3.).

Выявленная динамика отражает последовательное снижение антропогенной нагрузки на водосборный бассейн и возрастающее влияние климатических процессов, выражающихся в учащении экстремальных гидрологических явлений. Уменьшение стандартного отклонения с 59,6 до 14,3 мг/дм³ за весь период наблюдений указывает на стабилизацию гидрохимического режима реки, несмотря на возрастающую частоту климатических аномалий.

Таблица 4.2.4. Среднепятилетние значения минерализации, мг/дм³,
где *n* – количество проб

n	год	минерализация			
		среднее значение	стандартное отклонение	минимальное значение	максимальное значение
198	1981-1985	553,4	59,6	264,5	1808,0
170	1986-1990	454,3	21,9	232,2	766,4
42	1991-1995	453,6	53,7	353,3	846,0
36	1996-2000	467,3	89,3	342,8	760,8
76	2000-2005	381,5	20,8	168,7	760,8
106	2006-2010	380,1	19,3	308,7	513,9
169	2011-2015	367,3	16,3	258,5	485,2
136	2016-2020	336,0	22,6	219,7	474,5
105	2021-2023	339,6	14,3	219,7	456,8

Полиномиальная модель второй степени (Рисунок 4.2.3.):

$$y = 2,09x^2 - 45,42x + 575,60; R^2=0,90,$$

где: *x* – порядковый номер пятилетнего периода (например, *x*=1 соответствует 1981-1985);

y – прогнозируемая среднегодовая минерализация в мг/дм³

принципиально отличается от ранее рассмотренных экспоненциальных моделей и демонстрирует более высокую точность. Она позволяет выявить нелинейный характер изменений минерализации вод реки Днестр и отражает многолетнюю динамику, включая период роста минерализации в 1980-е годы с последующим устойчивым снижением. Полиномиальная модель объясняет 90 % изменчивости данных ($R^2 = 0,90$ против 0,72 и 0,38 у экспоненциальных моделей), описывая как антропогенное воздействие 1980-1990-х годов, так и последующее влияние климатических факторов. Это позволяет использовать данную модель для среднесрочного прогнозирования и оценки эффективности природоохранных мероприятий в бассейне р. Днестр.

Анализ сезонных изменений минерализации вод реки Днестр за период с 2011 по 2023 год указывает на сезонную цикличность, характерную для рек умеренного пояса: при снеготаянии и паводках минерализация заметно падает; в межень – растёт за счёт увеличения доли подземного питания и испарения (Нем, 1985; Kaushal et al., 2018), но с отклонениями

в отдельные годы, обусловленными экстремальными гидрологическими событиями и антропогенным воздействием.

Средняя минерализация за этот период составила 352,3 мг/дм³. Анализ среднесезонных значений выявил, что в холодный период года показатели были максимальны и близки (зимой – 376,9 мг/дм³ и весной – 377,5 мг/дм³), в теплый сезон они также оставались близкими между собой, но значительно ниже (летом – 334,3 мг/дм³ и осенью – 335,6 мг/дм³).

Максимальные значения минерализации, на протяжении всего периода наблюдений, регистрируются в основном в весенний период и в среднем 333,5-413,9 мг/дм³. Летом и осенью показатели снижаются до 311,9-372,0 мг/дм³ и 293,3-352,3 мг/дм³ соответственно (Рисунок 4.2.4.). Однако в отдельные годы эта закономерность нарушается. Например, в 2013 и 2014 годах летние значения были минимальны и составляли 340,7 и 347,9 мг/дм³, соответственно, в то время как осенний показатель достиг максимального значения 420,2 мг/дм³, что может быть связано с засушливыми условиями и усилением испарения. В межгодовом разрезе виден нисходящий тренд от более высоких межсезонных значений минерализации в 2011-2014 годах к минимумам в 2018-2020 период и частичному восстановлению к 2023 году, что подчёркивает доминирование гидрологических факторов (управление пусками, расход и паводки) антропогенного осолонения над фоновой тенденцией.

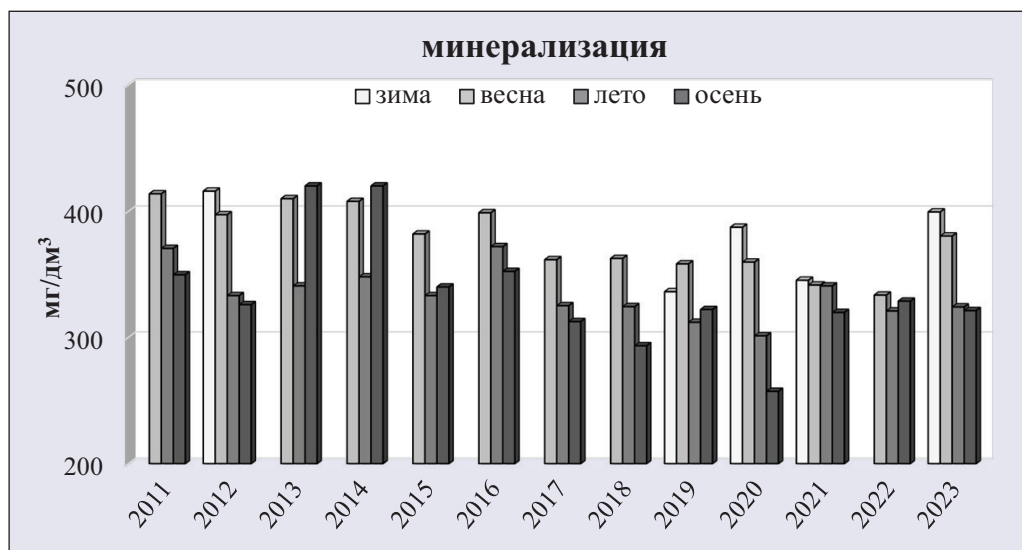


Рис. 4.2.4. Сезонная динамика минерализации, 2011-2023 гг., мг/дм³

Наименьший уровень минерализации был отмечен осенью 2020 года и составил 257,4 мг/дм³, тогда как наибольшие значения наблюдались в осенние периоды 2013 и 2014 годов и достигали 420,2 мг/дм³. Стоит так же отметить, что в случаях, когда определялись зимние значения минерали-

зации, их показатели были выше, чем в остальные сезоны при большей внутрисезонной изменчивости (Рисунок 4.2.4.).

Полученные данные также указывают на возрастающую частоту и значительные отклонения от среднесезонных значений, что отражает климатические изменения и влияние регулируемых сбросов из каскада водохранилищ. Что особенно заметно, например, в 2020 году стандартное отклонение летних показателей достигает $42,0 \text{ мг/дм}^3$, а в 2022 году весенняя минерализация варьирует от 241,2 до $394,6 \text{ мг/дм}^3$ при стандартном отклонении $46,0 \text{ мг/дм}^3$.

Сезонная динамика минерализации реки Днестр в период 2011-2023 годов демонстрирует возрастающее влияние климатических аномалий и антропогенных факторов. Учащение экстремальных гидрологических событий (паводков, засух) приводит к значительным отклонениям от классической модели, что требует адаптации подходов к мониторингу и управлению водными ресурсами.

Соотношение основных ионов и характер их связи с минерализацией раскрывают информацию о генезисе вод, процессах водно-горного взаимодействия, испарения и возможном антропогенном влиянии. На основе многолетнего гидрохимического мониторинга для оценки вклада каждого из основных ионов в формирование минерализации были построены графики зависимости и линейные модели (Рисунок 4.2.5.), где (R^2) демонстрирует различную тесноту связи, наклон (коэффициент при x) указывает на разную роль ионов в солевом составе.

Очень высокая связь с минерализацией наблюдается у сульфат-ионов и сумма ионов натрия и калия ($R^2 = 0,88$). Наклон линии регрессии для сульфатов (0,21) и суммы ионов натрия и калия (0,22) подтверждает, что именно они вносят основной и наиболее предсказуемый вклад в рост минерализации. Такая сильная корреляция часто характерна для процессов испарения и кристаллизации (например, гипса) в засушливых условиях, а также может указывать на антропогенное загрязнение.

Сильная связь с минерализацией при самом крутом наклоне (0,29) наблюдается у высокоподвижных хлорид-ионов ($R^2 = 0,79$), концентрации которых резко возрастают на поздних стадиях испарения или при влиянии техногенных источников.

Ионы кальция, магния и гидрокарбонат-ионы обладают относительно слабой связью с минерализацией ($R^2 = 0,42-0,44$). Наклон линий тренда для кальция и магния невероятно низок (0,05) и совпадает, что требует дополнительной проверки расчетов. Гидрокарбонаты, являясь продуктом растворения карбонатных пород, обычно достигают предела насыщения, и их рост с увеличением минерализации замедляется, что объясняет невысокий R^2 . Ограничивающим фактором для ионов кальция и магния является образование малорастворимых карбонатов кальция и магния (Рисунок 4.2.5.).

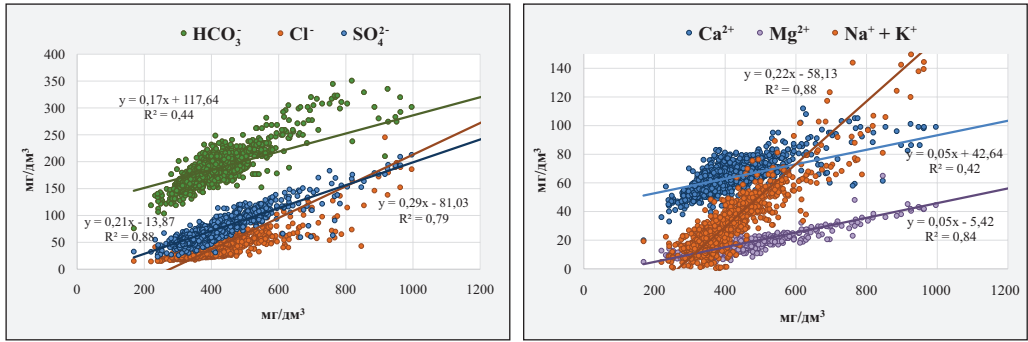
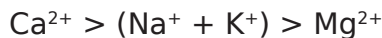


Рис. 4.2.5. Зависимость минерализации от главных ионов, 1981-2023 гг., мг/дм³

Согласно результатам многолетнего анализа было установлено, что основной вклад в минерализацию, около 45 %, вносит гидрокарбонат-ион (HCO₃⁻). Такое соотношение является типичным для вод, формирующихся в районах с распространением карбонатных пород (известняки, доломиты), где протекают процессы растворения кальцита и доломита. Что однозначно указывает на гидрокарбонатный класс вод по классификации О.А. Алекина (1970).

Несмотря на то, что по массе вклад сульфат-ионов (SO₄²⁻, 18 %) и хлорид-ионов (Cl⁻, 10 %) меньше, чем у гидрокарбонат-ионов (HCO₃⁻), именно они, как показал анализ, являются основными факторами, определяющими изменения роста минерализации. Их высокие коэффициенты детерминации означают, что колебания минерализации от пробы к пробе в основном обусловлены именно этими ионами. Это может быть связано с поступлением сульфатов за счет растворения гипса, поступления со сточными водами и удобрениями.

Среди катионов преобладает кальций (Ca²⁺, 15,2 %), что согласуется с гидрокарбонатным классом и формирует кальциевую группу данного типа вод. Затем следует сумма ионов натрия и калия (Na⁺ + K⁺, 8 %). Относительно низкий вклад ионов магния (Mg²⁺, 3,8 %) может указывать на меньшее распространение доломитовых пород по сравнению с известняками. Таким образом, наблюдаемое соотношение:



в водах реки Днестр характерно для зоны активного водообмена и хороших условий дренажа.

Согласно классификации О.А. Алекина (1970), природные воды, где соблюдается соотношение:



относятся к водам гидрокарбонатного класса кальциевой группы, и типичны для реки Днестр.

ВЛИЯНИЕ ПРИТОКОВ (РЕУТ, БЫК И БОТНА) НА ИОННЫЙ СОСТАВ ВОД РЕКИ ДНЕСТР

Река Днестр – одна из важнейших трансграничных рек Восточной Европы, обеспечивающая питьевое и хозяйственное водоснабжение населения Молдовы и Украины. Гидрохимический состав вод Днестра формируется под воздействием различных факторов, включая антропогенную нагрузку, поступающую через притоки. Особое внимание заслуживают три правых притока – реки Реут, Бык и Ботна, которые характеризуются высоким уровнем антропогенной нагрузки, и могут существенно изменять химический состав Днестра.

В бассейнах рек Реут, Бык и Ботна сосредоточены крупные промышленные и сельскохозяйственные центры Молдовы, что обуславливает значительное антропогенное воздействие на гидрохимический состав их вод. Общей чертой этих рек являются повышенные минерализация и жесткость воды, а так же сходные источники загрязнения, преимущественно антропогенного происхождения. В то же время, каждая из рек имеет свои специфические особенности (Таблица 2.2.; Таблица 5.1.).

Таблица 5.1. Сравнительный анализ влияния притоков Реут, Бык и Ботна на минерализацию и жесткость в водах Днестра в районе их слияния

Точки отбора проб	минерализация, мг/дм ³	жесткость, ммоль/дм ³	Основной тип воды
р. Днестр, выше р. Реут	333,0	3,53	C ^{Ca} _{II}
р. Реут, устье	1327,4	10,60	S ^{Na} _{II} ; S ^{Mg} _{II}
р. Днестр, ниже р. Реут	369,8	3,85	C ^{Ca} _{II}
р. Днестр, выше р. Бык	333,4	3,56	C ^{Ca} _{II}
р. Бык, устье	996,1	7,93	C ^{Na} _{II} ; C ^{Mg} _{II}
р. Днестр, ниже р. Бык	352,1	3,78	C ^{Ca} _{II}
р. Днестр, выше р. Ботна	357,4	3,85	C ^{Ca} _{II}
р. Ботна, устье	2459,4	14,70	S ^{Na} _{II}
р. Днестр, ниже р. Ботна	376,1	3,90	C ^{Ca} _{II}

Река Реут, крупнейший правый приток Днестра, протекает через густонаселённые районы, включая города Бельцы, Оргеев и Флорешты, а также сельскохозяйственные угодья. Это делает её одним из самых загрязнённых притоков в регионе с высоким содержанием минеральных компонентов (Таблица 5.1.) Река Бык, протекающая через территорию столицы – города Кишинёва, подвергается интенсивному антропогенному воздействию, что проявляется в повышенных концентрациях минеральных веществ и значительном уровне органического загрязнения. Это связано с поступлением в реку как очищенных, так и неочищенных сточных вод, включая промышленные стоки, а также с влиянием коммунальных и сельскохозяйственных источников загрязнения. Кроме того, на качество воды в реке Бык оказывает влияние Гидигичское водохранилище, в прибрежной зоне которого расположена столичная зона отдыха. Река Ботна, протекающая через юго-восточную часть Молдовы, также отличаются высокой минерализацией (Таблица 5.1.), что связано как с природными условиями бассейна, так и с деятельностью человека (сельское хозяйство, сточные воды). Однако её влияние на Днестр ограничено вследствие наличия несанкционированных водоудерживающих сооружений, регулирующих её сток и приводящих к периодическим перерывам в её течении.

Для определения и оценки вклада притоков Реут, Бык и Ботна в динамику содержания главных ионов в водах реки Днестр были проведены гидрохимические исследования. В рамках этих исследований были отобраны и проанализированы пробы воды из реки Днестр выше и ниже по течению от зон слияния с указанными притоками (на расстоянии до 500 м). Дополнительно были взяты пробы непосредственно из рек Реут, Бык и Ботна (Рисунок 2.1.; Таблица 2.2.). Ежемесячные гидрохимические исследования проводились в течении 2024-2025 года.

В предыдущие годы в истоках рек Реут, Бык и Ботна гидрокарбонатные ионы преобладали над сульфатами и хлоридами, в связи с чем, согласно классификации Алеокина О.А. (1970), воды относились к гидрокарбонатному классу, группы кальция, II типа (CS^{Ca}_{II}). Ниже по течению рек соотношение ионов изменялось, происходил переход к гидрокарбонатно-сульфатному классу, а затем и к сульфатному.

В районе Бельц воды реки Реут уже могли классифицироваться как гидрокарбонатно-сульфатные, группы натрия, II типа (CS^{Na}_{II}), а на участке между г. Оргеев и с. Устье – как сульфатные, группы натрия, II типа (S^{Na}_{II}). Следует отметить, что к 2018-2019 годам основной источник реки фактически отсутствовал и воды Реута на всём протяжении реки относились к сульфатному классу, группы натрия, II типа (S^{Na}_{II}). И только в периоды дождей класс воды реки временно переходил в гидрокарбонатно-сульфатный с сохранением натриевой группы, II типа (Ghid methodologic, 2019).

Тенденции, зафиксированные в 2018-2019 годах, сохраняются и в настоящее время, что свидетельствует о стабилизации изменённого гидрохимического режима реки Реут на протяжении всего её течения.

В начале 2000-х годов, согласно данным Бойченко (2001) и Voicenco (2004), соотношение ионов в водах реки Бык изменялось по мере продвижения вниз по течению следующим образом: от гидрокарбонатного класса, кальциевой группы, II типа (Ca_{II}^{Ca}) в истоке реки – к гидрокарбонатно-хлоридному классу, магниевой группы, III типа (Ca_{III}^{Mg}) в районе г. Калараш, далее – к сульфатно-хлоридному классу, магниевой группы, II типа (Ca_{II}^{Mg}), и на участке от г. Кишинёва до села Гура Быкулуй – к хлоридному классу, магниевой группы, II типа (Ca_{II}^{Mg}). На протяжении последних нескольких лет воды реки Бык уже на участке до первого крупного населённого пункта, города Калараш, переходят от гидрокарбонатного класса, кальциевой группы, II типа (Ca_{II}^{Ca}) к натриевой группе того же типа (Ca_{II}^{Na}) и сохраняют данный ионный состав вплоть до впадения в реку Днестр.

Гидрохимическая характеристика реки Ботна демонстрирует значительные изменения по течению, особенно в районах, где расположены каскады плотин и водохранилищ (например, у сёл Ульму, Костешты и Резень). В этих участках воды классифицируются как гидрокарбонатно-хлоридные, магниевой группы, III тип, с повышенным содержанием сульфат- и хлорид-ионов, а также ионов натрия и калия (Gladchietal., 2013). На участке от Каушан и до впадения в реку Днестр, воды Ботны переходят к сульфатному классу вод, натриевой группы, II типа (Ca_{II}^{Na}) что свидетельствует о значительном антропогенном воздействии и необходимости постоянного мониторинга её качества.

Результаты наших исследований показали, что в устьевой зоне реки Реут, в связи с преобладанием сульфат-ионов (SO_4^{2-}) в составе анионов, воды относились к сульфатному классу по классификации Алекина О.А. (1970). Воды реки Бык, характеризовались преобладанием карбонат- и гидрокарбонат-ионов ($CO_3^{2-} + HCO_3^{2-}$), что позволяет отнести их к гидрокарбонатному классу, тогда как река Ботна, аналогично Реуту, классифицируется как сульфатная (Рисунок 5.1.; Таблица 5.1.). В катионном составе всех трёх рек преобладали ионы натрия, однако в отдельных случаях было зафиксировано преобладание магния в марте в водах Реута и октябре в водах Быка.

Согласно полученным данным, доля сульфат-ионов в водах Реута составляла от 42,6 до 48,2%, в Ботне – от 43,8 до 50,3%. В реке Бык доля гидрокарбонатных и карбонатных ионов среди анионов достигала 47,5%. Доля натрия среди катионов достигала 62% в реке Ботна и около 45% – в Реуте и Быке.

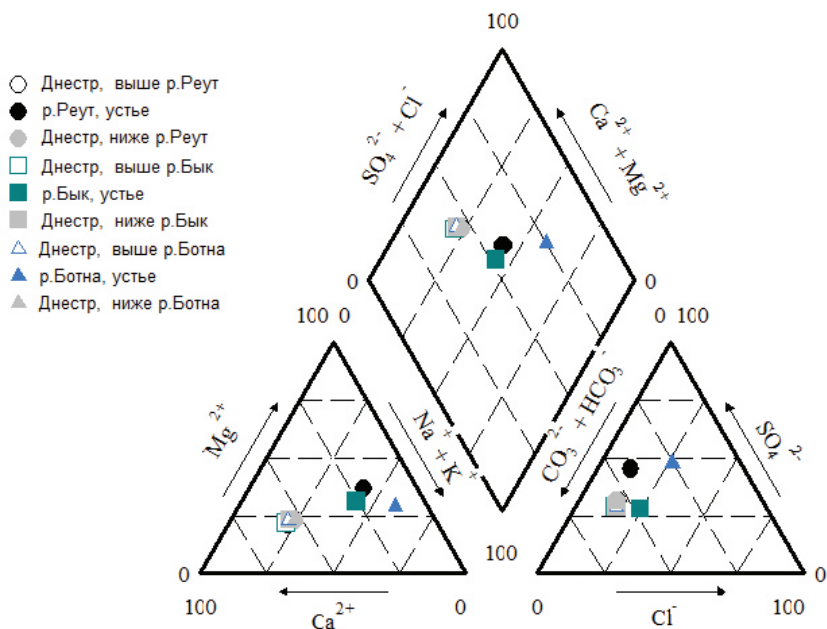


Рис. 5.1. Диаграмма Пайпера для состава вод Днестра выше и ниже по течению от зон слияния с притоками и самих притоков Реут, Бык и Ботна

Следует отметить, что в течение 2024 года воды Днестра, относящиеся к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе, II типа (C_{II}^{Ca}), после слияния с притоками Реут, Бык и Ботна сохраняли свою принадлежность как к классу, так и к группе и типу воды. В водах рек Реут, Бык и Ботна содержание гидрокарбонатных и карбонатных ионов в 2024 году варьировало в пределах от 335,6 до 564,4 мг/дм³ (Рисунок 5.2.).

Основными факторами, определяющими динамику концентраций этих ионов, как в указанных реках, так и в поверхностных водах Молдовы в целом, являются литологический состав и характеристики горных пород в пределах гидрографической сети, а также гидрологические особенности самих рек. На основании многолетних наблюдений лаборатории Гидробиологии и Экотоксикологии Института зоологии за гидрохимическим режимом рек Реут и Бык, установлена устойчивая обратная корреляционная зависимость между величиной водного стока и концентрацией гидрокарбонатных и карбонатных ионов ($r > 0,75$), что свидетельствовало о размыве карбонатных пород в условиях естественного гидрологического режима. Однако в последние годы данная зависимость не наблюдалась как в притоках, так и реке Днестр (Ghid methodologic, 2019; Voicenco, 2004). Это обусловлено интенсивным зарегулированием стока и деятельностью гидротехнических сооружений, включая ГЭС, которые изменяют сезонную и суточную динамику расходов воды, сокращают амплитуду колебаний

стока и нарушают естественные процессы самоочищения. В результате химический состав воды в указанных реках стал в большей степени определяться техногенными факторами, чем природными.

Согласно результатам гидрохимических исследований, проведенных в 2024 году, влияние притоков Реут, Бык и Ботна на концентрацию карбонат- и гидрокарбонат-ионов в водах реки Днестр оказалось умеренным (Рисунок 5.2.). Наибольшее увеличение содержания данных ионов было зафиксировано при впадении Реута – на 16,8 мг/дм³, в то время как вклад Быка составил 8,4 мг/дм³, а Ботны – 6,1 мг/дм³. Несмотря на это, максимальные средние концентрации гидрокарбонатных и карбонатных ионов были отмечены именно в реке Ботна, тогда как минимальные – в Быке. Эти различия обусловлены варьирующимся объемом стока, гидрологическими условиями и степенью антропогенной нагрузки в бассейнах соответствующих рек (Министерство окружающей среды Республики Молдова, 2024).

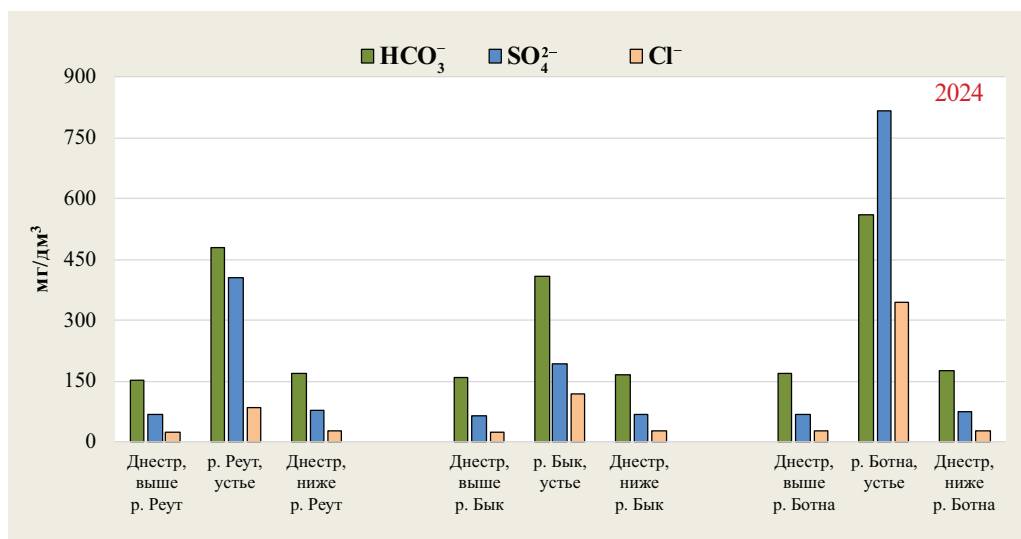


Рис. 5.2. Динамика среднегодовых концентраций анионов в водах р. Днестр выше и ниже по течению от зон слияния с притоками и притоках Реут, Бык и Ботна

Концентрация сульфатов в водах реки Реут варьировали в диапазоне 383,1-447,3 мг/дм³, водах реки Бык – 130,5-263,8 мг/дм³ и в водах Ботны – 669,9-964,1 мг/дм³. Таким образом, максимальные средние концентрации сульфатов в 2024 году были установлены в р.Ботна (Рисунок 5.2.). К основным факторам, определяющим уровень сульфатов в водах этих рек, относятся переменное соотношение между поверхностным и подземным стоком, процессы окисления и восстановления, состояние гидробионтов в водных объектах, а также антропогенное воздействие. Анализ многолетней динамики концентрации сульфатов в реках Реут и Бык показал, что

нижнем течении рек зависимость концентраций сульфатов от речного стока выражена слабее, чем в верхнем. В связи с этим коэффициент корреляции между содержанием сульфатов и расходом воды до 2019 года составлял около – 0,6 для реки Бык и около – 0,7 для реки Реут, что свидетельствует о выраженной обратной зависимости (Ghid metodologic, 2019; Voicenco, 2004). Сегодня коэффициент корреляции между содержанием сульфатов и расходом воды значительно меньше.

Согласно обобщённым гидрохимическим данным за последние годы, наибольшие средние концентрации как гидрокарбонат-, так и сульфат-ионов были зафиксированы в реке Ботна, тогда как минимальные значения этих ионов отмечались в водах реки Бык. В устьевых участках наибольшее увеличение концентраций сульфатов наблюдалось при впадении реки Реут в Днестр – на 8,5 мг/дм³. Вклад реки Ботна составил 6,0 мг/дм³, а Бык оказал наименьшее влияние, увеличив концентрации ионов всего на 3,8 мг/дм³ (Рисунок 5.2.). Полученные данные подчёркивают необходимость комплексного подхода при оценке вклада притоков в формирование ионного состава вод реки Днестр. При этом следует учитывать такие факторы, как объём стока, особенности гидрологического режима и степень антропогенного воздействия.

Максимальные среднегодовые концентрации хлорид-ионов были зафиксированы в водах устьевой зоны реки Ботна и достигали 343,1 мг/дм³, тогда как минимальные значения наблюдались в реке Реут – 83,9 мг/дм³ (Рисунок 5.2.). Следует отметить, что среднегодовые концентрации хлоридов в водах Реута остаются стабильными на протяжении последних десятилетий и сопоставимы с уровнями, зафиксированными в период 1971-1982 и 2001-2019 годов, не превышая 108 мг/дм³ (Ghid metodologic, 2019; Voicenco, 2004). Аналогичная тенденция прослеживается и в бассейне реки Бык, где концентрации хлоридов в среднем также соответствуют значениям, наблюдаемым в 1976-1983 и 2001-2023 годах (Voicenco, 2004; Бойченко, 2001). Хлорид-анионы, как правило, доминируют в условиях высокой минерализации вод и демонстрируют выраженные сезонные колебания, особенно в нижнем течении притоков Реут, Бык и Ботна. Их содержание коррелирует с концентрацией катионов натрия и калия ($r > 0,85-0,93$), что подтверждает влияние как природных, так и антропогенных факторов. Наибольший прирост концентрации хлоридов в устьевых участках был зафиксирован при впадении реки Реут в Днестр и составил 2,0 мг/дм³.

В водах реки Днестр под влиянием притока Реут в 2024 году доля гидрокарбонатных ионов в анионном составе оставалась стабильной и составляла 54,4%. Концентрация сульфат-ионов незначительно увеличилась – с 31,1% до 31,4%, тогда как доля хлоридов снизилась с 14,5% до 14,2%. После впадения реки Бык в Днестр также зафиксированы умеренные изменения: содержание сульфат-ионов осталось неизменным на уровне 28,8%,

в то время как доля гидрокарбонатов снизилась с 56,3% до 55,1%, а хлоридов – напротив, увеличилась с 14,9% до 15,2%. Аналогичная тенденция наблюдалась при впадении реки Ботна: концентрация гидрокарбонатных ионов снизилась с 56,0% до 55,1%, содержание сульфатов возросло с 28,9% до 29,8%, а доля хлоридов незначительно уменьшилась – с 15,2% до 15,1%. В то же время первоначальное соотношение между основными анионами (HCO_3^- : SO_4^{2-} : Cl^-) в водах реки Днестра, равное 3:1:1, сохранялось после слияния с рекой Бык, и изменялось на 3:2:1 после впадения Реута и Ботны. Эти изменения отражают влияние притоков на ионный состав Днестра и обусловлены как различиями в химическом составе вод, так и гидрологическими особенностями водосборов.

В 2024 году в водах рек Реут, Бык и Ботна были зафиксированы значительные вариации в концентрациях катионов кальция (Ca^{2+}), магния (Mg^{2+}) и суммы ионов натрия и калия ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), что отражает как природные геохимические особенности бассейнов, так и уровень антропогенной нагрузки.

Основными геохимическими источниками ионов кальция как в реке Днестр, так и в его притоках – Реуте, Быке и Ботна являются процессы выветривания и растворения карбонатных и сульфатных минералов, в первую очередь известняка, доломита и гипса, преобладающих в литологической структуре соответствующих водосборов. Дополнительный вклад вносят микробиологические процессы разложения органического вещества и поступления сточных вод, в том числе от сельскохозяйственной и промышленной деятельности.

Согласно многолетним гидрохимическим наблюдениям (1971-2021 гг.), концентрации кальция в водах рек Реут и Бык варьировали в пределах от 22 до 142 мг/дм³, при этом наиболее высокие значения, как правило, регистрировались в верховьях рек (Ghid methodologic, 2019; Voicenco, 2004). В 2024 году концентрации кальция в притоках Днестра находились в диапазоне от 31,6 до 108,2 мг/дм³, с максимальными значениями, зафиксированными в реке Ботна, и минимальными – в реке Бык.

Установлены устойчивые положительные корреляции между концентрацией кальция и содержанием гидрокарбонатных ионов ($r > 0,75$), что указывает на тесную связь между этими компонентами при формировании ионного состава притоков. Концентрация кальция в поверхностных водах подвержена сезонным колебаниям, обусловленным изменениями водообмена в течение года и характерными для умеренного климатического пояса.

Река Реут оказывает наиболее заметное влияние на ионный состав Днестра среди исследуемых притоков: после её впадения концентрация кальция в Днестре возрастает с 51,6 до 54,1 мг/дм³. Влияние реки Бык выражено менее значительно – увеличение содержания Ca^{2+} составляет лишь

1,5 мг/дм³ (с 51,6 до 53,1 мг/дм³). Наименьшее изменение фиксируется при впадении реки Ботна, где прирост концентрации кальция не превышает 1,0 мг/дм³, что указывает на ограниченный вклад этого притока в обогащение Днестра кальцием (Рисунок 5.3.).

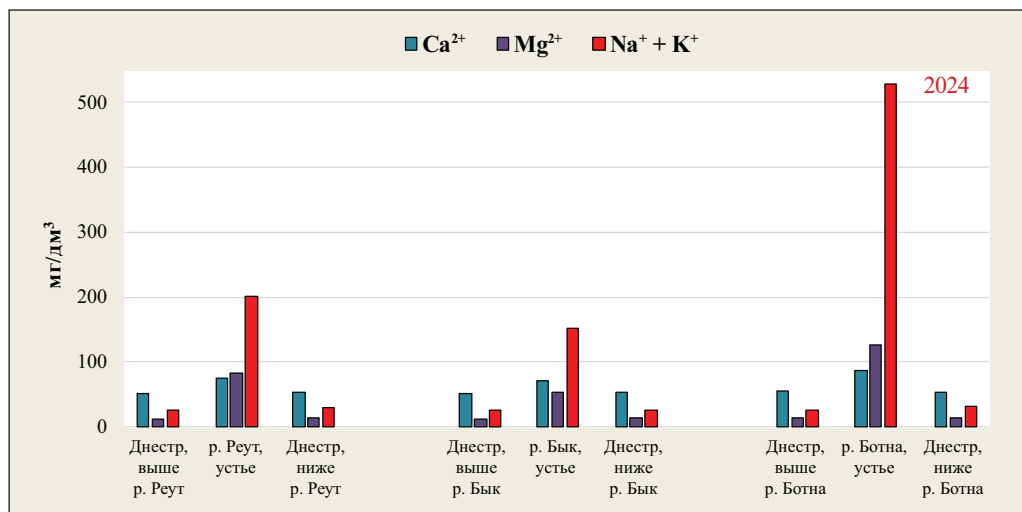


Рис. 5.3. Динамика среднегодовых концентраций катионов в водах р. Днестр выше и ниже по течению от зон слияния с притоками и притоках Реут, Бык и Ботна

Магний, как и кальций, поступает в поверхностные воды в результате химического выветривания и растворения доломитов, мергелей и других магниесодержащих минералов. Дополнительными источниками магния являются сточные воды промышленных производств.

Содержание магния в водах рек Реут и Бык характеризуется значительными колебаниями. В период 1971-2001 гг. его концентрации варьировали в диапазоне 29-108 мг/дм³, а в 2018-2019 гг. – от 17,2 до 121,6 мг/дм³. Наиболее высокие значения, как правило, фиксировались в период весеннего половодья, а минимальные – во время летне-осенних паводков. Концентрации магния демонстрировали отчетливую пространственную направленность, увеличиваясь в низовьях рек по мере продвижения вниз по течению. Так, до 2001 года, в реке Бык магний становился доминирующим катионом, уже начиная от района Кэлараш и до устья, в связи с чем воды этой реки относились к магниевой группе (Voicenco, 2004; Бойченко, 2001).

В 2024 году в трех исследуемых притоках Днестра концентрации ионов магния варьировали в пределах 31,6-108,2 мг/дм³. Магний, как доминирующий катион был зафиксирован в устье реки только в октябре этого года. В этот же период зафиксированы устойчивые положительные корреляции

между концентрацией магния и содержанием сульфат-ионов, достигающие $r > 0,86$.

Максимальные средние концентрации, как магния, так и кальция были определены в реке Ботна, в то время как минимальные значения наблюдались в реке Бык (Рисунок 4.3). При анализе устьевых участков установлено, что наибольший вклад в увеличение содержания магния в Днестре вносит река Реут – прирост составляет $2,4 \text{ мг/дм}^3$ (с $11,6$ до $14,0 \text{ мг/дм}^3$). Влияние реки Бык выражено слабее (увеличение на $1,6 \text{ мг/дм}^3$), а наименьшее изменение наблюдается после впадения реки Ботна – $1,2 \text{ мг/дм}^3$ (с $13,4$ до $14,6 \text{ мг/дм}^3$).

Более чем в 90% исследованных проб из рек Реут, Бык и Ботна концентрации магния превышали предельно допустимый уровень, установленный в нормативе ПДК для питьевой воды, равный 40 мг/дм^3 .

Ионы натрия и калия представляют собой одни из основных компонентов химического состава природных, которые также определяют их тип. Основными источниками их поступления в поверхностные воды являются, прежде всего, выветривание вулканических и осадочных пород, а также с растворение природных легкорастворимых солей – хлоридов, сульфатов и карбонатов. Кроме того, значительное количество соединений натрия и калия попадает в водные объекты в результате антропогенной деятельности, включая сброс бытовых и промышленных сточных вод, а также поверхностный сток с урбанизированных и сельскохозяйственных территорий.

В период с 1971 по 2019 гг. концентрации ионов натрия и калия в водах рек Реут и Бык варьировали в диапазоне от 21 до 400 мг/дм^3 (Voicenco, 2004; Бойченко, 2001; Ghidmetodologic, 2019), увеличиваясь вниз по течению. В реке Реут повышение концентраций этих катионов отмечалось, уже начиная с города Бельцы и сохранялось до впадения в Днестр; в реке Бык – от района Калараш; в реке Ботна – начиная с села Костешты.

Согласно данным за 2024 год, в реках Реут и Бык максимальные концентрации ионов натрия и калия не превышали $221,3 \text{ мг/дм}^3$, тогда как в реке Ботна их уровень был вдвое выше – до $556,0 \text{ мг/дм}^3$. В целом, в 2024 году сохранялась прежняя закономерность: увеличение концентраций вниз по течению, а также доминирование натрия и калия начиная от Бельц, Калараша и Костешт.

Динамика содержания ионов натрия и калия в реках Реут и Бык тесно коррелирует с динамикой хлоридов, при этом коэффициент корреляции составлял $0,75-0,84$ в период 1971-2001 гг. и $0,84-0,93$ в 2024 году (Рисунок 5.2.; Рисунок 5.3.).

В 2024 году максимальные средние концентрации натрия и калия были зафиксированы в реке Ботна, а минимальные – в реке Бык (Рисунок 5.3.). При анализе устьевых участков установлено, что наибольший вклад в об-

щее увеличение содержания этих ионов в реке Днестр вносит река Ботна – прирост составил 5,1 мг/дм³ (от 26,7 до 31,8 мг/дм³). Влияние реки Реут оказалось менее значительным (увеличение на 4,6 мг/дм³), тогда как наименьшее изменение зафиксировано после впадения реки Бык – 1,4 мг/дм³ (от 25,4 до 26,7 мг/дм³).

Согласно Постановлению № 890 от 12.11.2013 «О требованиях к качеству поверхностных вод», содержание натрия и калия в реках Реут и Бык превышало предельно допустимые значения для вод пятого класса качества более чем в два раза, а в реке Ботна – более чем в 5,7 раза.

В 2024 году под влиянием притока реки Реут в водах Днестра доля ионов кальция в катионном составе снизилась на 3,2%. Одновременно наблюдалось незначительное увеличение содержания магния – с 20,8% до 22,6%, а также рост суммарной доли ионов натрия и калия – с 22,9% до 24,2%. После впадения реки Бык в Днестр также отмечены умеренные изменения: концентрация кальция уменьшилась на 1,6%, доля магния возросла с 21,6% до 23,2%, а содержание натрия и калия осталось стабильным – на уровне 22,0%. Сходная динамика зафиксирована и при впадении реки Ботна: доля кальция снизилась с 56,0% до 52,2%, магний увеличился с 22,4% до 23,2%, а суммарная концентрация ионов натрия и калия возросла с 21,7% до 24,6%.

Соотношение между основными катионами (Ca^{2+} : Mg^{2+} : $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) в водах Днестра до и после впадения притоков остаётся относительно стабильным и приближается к пропорции 3:1:1, что типично для рек, протекающих по карбонатно-силикатным геологическим формациям (Gaillardet et al., 1999). Незначительные изменения в соотношении могут быть связаны с техногенной минерализацией вод, прежде всего за счёт ионов натрия и калия, поступающих в результате применения удобрений и урбанизированного стока (Meуbeck, 2003).

Исследуемые притоки также изменяют прозрачность речных вод. Так, содержание взвешенных минеральных веществ ниже слияния с Реутом увеличивается в 18 раз, а ниже по течению Быка – в 10 раз.

Таким образом, воды рек Реут, Бык и Ботна по большинству гидрохимических показателей, согласно Постановлению № 890 от 12.11.2013 «О требованиях к качеству поверхностных вод», относятся к IV-V классу качества (загрязненному и очень загрязненному), и оказывают на Днестр разное по степени влияние. Наибольшие изменения зафиксированы при впадении реки Реут, а наибольшие абсолютные значения концентраций главных ионов – в бассейне Ботны.

ИОННЫЙ СТОК ПРИТОКОВ (РЕУТ, БЫК И БОТНА) И РЕКИ ДНЕСТР

Гидрохимический состав и минерализация речных вод являются одними из основных показателей экологического состояния бассейнов. В химическом составе вод реки Днестр, как ранее было указано, преобладают главные ионы: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} и $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Их концентрации формируют гидрохимический класс и группу воды (в частности, гидрокарбонатный класс группы кальция – C^{Ca}), отражают геологические и гидрологические процессы, а также свидетельствуют о влиянии антропогенных факторов на водную экосистему. В бассейне реки Днестр, протекающей через Украину и Молдову и обладающей длиной более 1 360 км, сток растворённых веществ используется в качестве индикатора устойчивости водных ресурсов влияющий на состояние гидробионтов, водоснабжение городов и ирригационные системы (Afanasyev, 2021; Transboundary diagnostic study for the Dniester River Basin, 2005).

Правые притоки реки Днестр, включая Реут, Бык и Ботну, вносят существенный вклад в формирование химического состава ее вод. Приток Реут, обладающий значительным речным стоком и подверженный влиянию промышленно-урбанизированных территорий, является источником техногенного загрязнения хлоридами, сульфатами, а также ионами натрия и калия. Река Бык, протекающая через территорию Кишинёва, также подвержена значительному антропогенному воздействию, обусловленному сбросом бытовых и промышленных сточных вод, что приводит к повышению концентраций как главных ионов, так и биогенных элементов, таких как азот и фосфор, в её водах. Приток Ботна, будучи шестым по длине в Молдове и характеризующийся средним расходом воды порядка 1,07 м³/с, отличается особенно высокой минерализацией. Формирование такого состояния вод связано как интенсивным антропогенным воздействием, включающим сбросы с сельскохозяйственных и промышленных территорий, так и геохимическими особенностями речного бассейна, обусловленными наличием минерализованных пород и природных солей.

Анализ гидрохимических данных показывает, что гидрохимический состав притоков тесно связан с процессами выветривания карбонатных и силикатных пород. Гидрохимические исследования указывают на доминирование в бассейне Днестра вод гидрокарбонатного класса группы кальция (C^{Ca}), однако в условиях усиленного антропогенного воздействия возрастает роль сульфат- и хлорид-ионов, что меняет соотношение ионов и усиливает минерализацию вод. Моделирование воздействия антропогенных нагрузок также подтверждает, что притоки Днестра, особенно пра-

восторонние, играют ключевую роль в формировании химико-экологического фона реки (Nikolayeva et al., 2018)

Нормативные и программные документы, такие как План управления бассейном реки Днестр (2025-2030), подчёркивают необходимость контроля минерализации и стоком растворённых веществ, указывая, что почти 40% водозаборов приходится на коммунальный и промышленные секторы, что способствует поступлению более 150 млн. м³ сточных вод ежегодно (Bilous et al., 2024; Dniester River Basin Management Plan 2025-2030, 2024). Это подчёркивает актуальность количественной оценки вкладов конкретных притоков в солевой баланс Днестра с целью формирования научно обоснованной политики управления и защиты водных ресурсов.

Таким образом, исследование годового стока главных ионов через притоки Днестра (Реут, Бык и Ботну) позволяет более детально оценить особенности геохимических процессов и масштаб антропогенного влияния в бассейне. Учитывая, что Днестр является одним из крупных источников пресных вод, впадающих в Чёрное море, анализ поступления растворённых веществ из его притоков важен для понимания формирования общего химического баланса реки и оценки потенциальной нагрузки на прибрежные морские экосистемы. Совмещение данных гидрохимического состава с информацией о водных расходах позволяет обоснованно подходить к вопросам охраны водных ресурсов и управления качеством воды, как в пределах самого бассейна, так и в его нижнем течении.

Для оценки годового стока растворённых веществ в бассейне Днестра использован расчёт суммарного ионного стока по замыкающему створу, то есть по нижнему участку реки, ограничивающему исследуемый водосборный бассейн. На основании измеренных концентраций растворённых компонентов и среднегодового стоку, был произведён расчет годового стока основных ионов (HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ + K⁺ и минерализации), поступающих в реку Днестр с притоками Реут, Бык и Ботна. Также оценен ионный сток самого Днестра на территории Молдовы.

Для расчётов использован прямой интегральный метод (Aulenbach, Hooper, 2006; Nikonov et al., 2010), и, учитывая использование среднегодовых значений концентраций и годовых объёмов водного стока, определение годового стока растворённых веществ выполнялось по упрощённой расчётной формуле:

$$G = (C*Q*10^6)/1000$$

где:

G – годовогой сток иона, т/год;

C – среднегодовая концентрация иона, мг/дм³;

Q – среднегодовой объём стока, млн.м³/год;

10⁶ – перевод миллилитров в кубические метры (мл → м³);

1000 – перевод кг в тонны.

Данная методика расчёта годового стока растворённых веществ широко используется для речных систем различных регионов (Решетняк, 2021; Cooper et al., 2008; Holmes et al., 2012) и соответствует рекомендациям по гидрохимическому мониторингу в трансграничных бассейнах (UNEP, 2022). Результаты расчета позволяют не только установить соотношения ионов, определить вклад каждого из притоков в минерализацию Днестра, но и проследить возможные тренды, связанные с антропогенным влиянием и геохимией бассейна.

Расчёты, представленные в работе, основаны на данных о среднемесячном и среднегодовом водном стоке, представленных в ежегодных отчетах Serviciul Hidrometeorologic de Stat (Anuarul Hidrologic, 2022), а также на результатах представленных в работе Corobov et al., 2021.

Величины ионного стока рек изменяются в очень широких пределах и зависят от величины стока, размера реки, интенсивности эрозии пород и почв водосборного бассейна, интенсивности выветривания, степени засоления территории и антропогенного влияния.

Согласно Таблице 2.1, река Реут обеспечивает среднегодовой сток около 189 млн.м³, река Бык – примерно 184 млн.м³, а Ботна – около 33,6 млн.м³. Среднегодовые концентрации главных ионов в водах притоков Днестра за 2024 год, полученные в ходе исследований, характеризуются следующими значениями:

Таблица 6.1. Средние концентрации главных ионов и общей минерализации в водах реки Днестра и его притоков, мг/дм³

	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Сумма ионов
Реут	480,5	403,7	83,9	75,2	83,3	200,9	1327,4
Бык	407,3	191,8	119,7	71,1	53,4	152,9	996,1
Ботна	558,3	817,0	343,1	87,2	125,9	528,0	2459,4

Совокупный вклад притоков в формирование солевого баланса Днестра характеризуется следующим распределением годового стока растворённых веществ. Наибольшие массы поступающих веществ составляют ионы гидрокарбонатов (HCO₃⁻), общий годовой сток которых достигает 184,5 тыс.т/год, а также сульфатов (SO₄²⁻) – 139,1 тыс.т/год. Существенную долю в общем солевом балансе составляют также хлориды (Cl⁻) – 49,4 тыс.т/год, кальций (Ca²⁺) – 30,2 тыс.т/год и магний (Mg²⁺) – 29,7 тыс.т/год. Общий годовой сток суммы натрия и калия (Na⁺ + K⁺) составляет 83,7 тыс.т/год. Суммарная масса растворённых веществ, формирующая общую минерализацию, составляет порядка 516,7 тыс.т/год. Эти данные отражают интегральный вклад речных притоков в общий ионный баланс Днестра и демонстрируют преобладание карбонатных и сульфатных форм в структуре минерализации (Таблица 6.2).

Таблица 6.2. Расчёт годового стока главных ионов и минерализации, тыс. т/год

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Сумма ионов
Реут	90,8	76,3	15,9	14,2	15,7	37,9	250,8
Бык	74,9	35,3	22,0	13,1	9,8	28,1	183,3
Ботна	18,8	27,5	11,5	2,9	4,2	17,7	82,6

Результаты расчетов показывают, что из общего годового стока минеральных веществ в размере 516,7 тыс. т/год наибольший вклад приходится на реку Реут – 250,8 тыс. т/год (48,5%). Вклад реки Бык составляет 183,3 тыс. т/год (35,5%), тогда как на долю Ботны приходится 82,6 тыс. т/год (16,0%). Таким образом, реки Реут и Бык, обладая значительными объемами стока при относительно умеренной минерализации, оказывают существенное влияние на формирование солевого режима Днестра. В то же время река Ботна, несмотря на сравнительно низкий водный сток, вносит заметный вклад в общий солевой баланс за счет высокой минерализацией ее вод (2459,4 мг/дм³), что, вероятно, обусловлено сочетанием природных геохимических особенностей и выраженного антропогенного воздействия в пределах бассейна. Это делает бассейн Ботны важным объектом для проведения регулярного экологического мониторинга.

Учитывая значительный вклад перечисленных притоков в химический состав Днестра, особенно в его среднем и нижнем течении, результаты данных расчетов должны учитываться при планировании мероприятий по охране и рациональному использованию водных ресурсов региона, а также при оценке рисков для питьевого водоснабжения и ирригационного потенциала.

Согласно данным Бызгу С. Е. (1990), среднемноголетний ионный сток реки Днестр у г. Бендеры до строительства Дубоссарского водохранилища (1951-1954 гг.) составлял в среднем 2541,4 тыс. т/год. Весной (март – май) река несла примерно 49% годового объема воды и при этом выносила в среднем 44% общего годового ионного стока. В то же время зимой, летом и осенью, несмотря на примерно равные объемы водного стока, каждый из этих сезонов обеспечивал лишь по 18-19% от годового ионного стока. Распределение годового стока отдельных ионов в среднем было следующим: гидрокарбонатный ион составлял 50,5%, сульфатный – 16,0, хлоридный – 7,5, ион кальция – 16,7, магния – 4,0, а сумма натрия и калия – 5,3% от общего годового объема.

В период регулирования реки строительством гидроузлов (1981-1987 гг.) объем годового стока вырос до 4789,7 тыс. т. Зимне-весенний период, при годовом расходе 55%, обеспечивал наибольший вклад в ионный сток, достигая около 60% годового стока. При этом доли ионов изменились следующим образом: гидрокарбонаты составляли 41,0%, сульфаты – 21,0, хлориды – 11,0, ионы кальция – 13,0, магния – 4,0, сумма ионов натрия и калия

– 10,0%. Авария на Стебниковском комбинате калийных удобрений привела к дополнительному увеличению годового ионного стока на 290 тыс.т. Это показало, что регулирование стока водохранилищами само по себе резко меняет гидрохимическую динамику реки и усиливает воздействие выбросов.

На основе данных о среднесезонном расходе воды в реке Днестр у г. Бендеры за 1991-2015 гг. (Согобов et al., 2021) был произведен расчет и оценка сезонных и общего за этот период ионного стоков. В расчётах так же использованы результаты определения концентраций главных ионов Лаборатории гидробиологии и экотоксикологии Института зоологии, полученные на гидрохимическом пунктах у с.Сукля и с. Варница (Таблица 6.3.). Близость этих станции к гидрологическому посту в г.Бендеры позволяет рассматривать их данные как относящиеся к одному гидрологическому срезу. Это обеспечило сопоставимость и корректность интегральной оценки ионного выноса на рассматриваемом участке реки.

Таблица 6.3. Средний расход воды (у г. Бендеры) и средне сезонные значения концентраций ионов и их суммы в р. Днестр

	Средний расход воды	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl ⁻	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Сумма ионов
	м ³ /с	мг/дм ³						
1991-2015 гг. (у с. Сукля)								
зима	233,5	220,7	92,0	33,7	71,1	18,6	35,0	471,4
весна	360,4	216,3	83,5	43,2	70,3	17,1	40,1	470,6
лето	305,6	184,7	86,3	42,3	60,3	16,2	41,8	431,7
осень	235,1	196,4	84,0	35,5	61,7	17,8	35,7	431,0
2016-2022 гг. (у с. Варница)								
зима	184,0	202,9	69,6	27,9	63,6	15,5	27,7	407,2
весна	285,5	190,3	67,3	27,5	63,7	15,1	21,9	385,8
лето	208,2	167,8	62,2	25,6	52,2	14,2	24,8	346,8
осень	180,2	170,4	57,8	23,6	53,2	14,4	20,5	339,9

Результаты расчётов за период 1991-2015 гг. демонстрируют существенное увеличение годового ионного стока по сравнению с периодом предшествующим строительству Дубоссарского водохранилища (1951-1954 гг.) и пострегуляционным (1981-1987 гг.) периодом интенсивного гидротехнического воздействия. За 25-летний интервал средний годовой вынос растворённых солей составил 16186,0 тыс.т/год, что в 6,4 раза выше уровня 1950-х годов и более чем в 3 раза превышает значения, характерные для фазы начального антропогенного регулирования. Подобная динамика связана как с ростом общего водного стока в указанный период, так и с повы-

пленным уровнем минерализации вод вследствие как естественных, так и антропогенных источников (Таблица 6.4.).

Анализ сезонной структуры стока показывает, что наибольший вклад обеспечивала весна – 5352,0 тыс.т/год, или 33,1% от общего годового ионного стока. Это ниже весеннего вклада в 44%, зафиксированного до строительства Дубоссарского водохранилища, и также уступает значениям периода 1980-х годов (около 60%), однако сохраняет роль весеннего максимума. Летний и зимний периоды формировали 4163,1 (25,7%) и 3472,0 тыс.т (21,5%) соответственно, тогда как на осень пришлось 3198,9 тыс.т или 19,7%. По сравнению с ранними фазами регулирования, наблюдается некоторое выравнивание сезонных различий, что может быть следствием стабилизации режима водоотдачи из водохранилищ, а также климатических изменений, затронувших режим осадков и стока (Corobov et al., 2021; Puczko, K., Jekatierynczuk-Rudczyk, 2020).

Таблица 6.4. Сезонный сток главных ионов и их суммы
в р. Днестр, в тыс.т/год

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Сумма ионов
1991-2015 гг. (у с. Суклея)							
зима	1626,6	678,0	248,4	524,0	137,1	257,9	3472,0
весна	2460,5	949,8	491,4	799,7	194,5	456,1	5352,0
лето	1781,6	832,4	408,0	581,6	156,3	403,2	4163,1
осень	1457,4	623,3	263,4	457,8	132,1	264,9	3198,9
всего	7326,1	3083,5	1411,2	2363,1	620,0	1382,1	16186,0
2016-2022 гг. (у с. Варница)							
зима	1177,4	403,9	161,9	369,0	89,9	160,7	2362,8
весна	1713,4	605,9	247,6	573,5	136,0	197,2	3473,6
лето	1101,7	408,4	168,1	342,7	93,2	162,8	2276,9
осень	968,3	328,5	134,1	302,3	81,8	116,5	1931,5
всего	4960,8	1746,7	711,7	1587,6	400,9	637,2	10044,8

В ионной структуре стока сохраняется доминирование гидрокарбонатного иона, который составляет 45,3% общего ионного стока. Это ниже показателей 1950-х годов (50,5%), но выше показателей 1980-х (41%), что свидетельствует о сохранении карбонатного профиля реки. Существенное значение имеют также сульфаты – 19,1%, и кальций – 14,6%, что отражает литологические особенности водосбора. Хлорид-ионы и ионы натрия и калия составляют совместно около 17,3%, их рост может быть обусловлен поступлением ионов из точечных и диффузных источников, в том числе

городского и сельскохозяйственного происхождения (UNDP, OSCE, UNECE, 2019; Zubcov et al., 2020; Zubcov, 2007).

Общий ионный сток в 1991-2015 гг. демонстрирует устойчиво высокий уровень, несмотря на уменьшение промышленной нагрузки в постсоветский период. Это подтверждает влияние накопленных загрязнений, а также внутреннюю способность речной системы к длительному переносу и перераспределению растворённых веществ. Таким образом, указанный период отражает переходный этап между индустриальным воздействием 1980-х годов и современной фазой, в которой на первый план выходят факторы климатической изменчивости, изменения землепользования и трансграничного водопользования.

Несмотря на различную продолжительность анализируемых временных отрезков (1951-1954 гг. – 4 года; 1981-1987 гг. – 7 лет; 1991-2015 гг. – 25 лет; 2016 – 2022 гг. – 7 лет), в расчётах используются усреднённые сезонные и годовые значения, что позволяет корректно сравнивать структуру ионного стока между этими периодами. Это особенно важно, поскольку сами по себе суммарные значения могли бы быть искажены кратковременными климатическими или техногенными аномалиями. Усреднение данных сглаживает влияние таких факторов и отражает устойчивые характеристики химического режима реки.

Так, если в период до построения водохранилища (1951-1954 гг.) среднегодовой ионный сток составлял около 2541,4 тыс.т/год (Бызгу, 1990), а в годы активного гидротехнического регулирования (1981-1987 гг.) он вырос до 4789,7 тыс.т/год, то за период 1991-2015 гг. среднее значение достигло 16186 тыс.т/год. Для 2016-2022 гг. ионный сток составил 10044,8 тыс.т/год, что также указывает на высокую степень минерализации воды в нижнем течении реки.

Подобное сравнение указывает на качественные изменения в структуре ионного стока. Например, если в 1950-х годах доля гидрокарбонатного иона составляла 50,5 %, то в 1991-2015 гг. – 45,3 %, а в 2016-2022 гг. – 49,4 %, что свидетельствует об относительной устойчивости его доминирования. В то же время концентрации хлоридов и суммы натрия и калия в последние годы выросли, что может отражать влияние антропогенных и диффузных источников, включая сбросы сточных вод и сельскохозяйственные стоки.

Таким образом, несмотря на разную продолжительность исследуемых временных отрезков, использование среднегодовых и среднесезонных данных позволяет достоверно проследить динамику химической нагрузки в бассейне нижнего Днестра. Это делает возможным как ретроспективный анализ, так и прогноз будущих изменений, особенно в условиях усиливающегося климатического давления и антропогенной трансформации ландшафта.

Так же были рассчитаны сезонные стоки главных ионов речной воды в период 2016-2022 гг. Расчёты основаны на средних сезонных значениях расхода воды для г.Бендеры и лабораторных данных по концентрациям

ионов для с. Варница, охватывающих основные периоды гидрологического года (Таблица 6.3.).

Общий ионный сток за этот период составил 10044,8 тыс.т/год, что превышает значения, характерные как для периода до строительства Дубосарского водохранилища (1951-1954 гг.), так и для периода регулирования реки гидроузлами (1991-2015 гг.).

Среди всех компонентов наибольший вклад в формирование ионного стока традиционно обеспечивали гидрокарбонаты, составляя около 49,4% от общего объема выноса. За ними следовали ионы кальция (15,8%) и сульфаты (17,4%). Сравнительно высокая доля хлоридов и суммы ионов натрия и калия (в сумме свыше 13%) может указывать на поступление солей техногенного происхождения, что соответствует тенденциям, отмеченным в более ранние периоды. Несмотря на уменьшение промышленной нагрузки после 1990-х, сохраняются признаки устойчивого ионного фона, указывающего на наличие диффузных источников загрязнения, а также на возможные изменения в геохимических условиях водосбора.

Сезонная структура ионного стока остаётся неравномерной. Наибольшая его доля приходится на весну – более 34,5%, что обусловлено сочетанием максимальных расходов воды и активного смыва с территории водосбора. Зимний и летний периоды обеспечили по 23,5 и 22,7% годового ионного стока, соответственно, тогда как на осень пришлось лишь около 19,2%. Такое распределение подтверждает общую тенденцию к сохранению весеннего пика ионного выноса, характерного также для предыдущих десятилетий. Вместе с тем наблюдается относительное выравнивание сезонной динамики, что отличается от более выраженных колебаний, характерных для начального этапа гидрологического регулирования в 1980-х годах.

По сравнению с историческими значениями, увеличение ионного стока в последние годы может быть связано не только с ростом водного стока, но и с дополнительным поступлением растворённых веществ как природного, так и антропогенного происхождения. Накопительный эффект продолжительного влияния водохозяйственной деятельности, а также изменение структуры землепользования и климата, в частности увеличение количества экстремальных паводков и засушливых периодов, способствуют изменению химической нагрузки на речную систему (Corobov et al., 2021; Puczek, Jekatierynczuk-Rudczyk, 2020).

Таким образом, текущие данные свидетельствуют о высокой минерализованности речных вод и устойчивой ионной нагрузке на нижнем участке Днестра. Несмотря на определённое снижение прямых источников загрязнения по сравнению с 1980-1990-ми годами, общий уровень химического выноса остаётся высоким, а его сезонная структура демонстрирует влияние, как гидрологического режима, так и внутренних процессов саморегуляции речной системы.

Для оценки временной изменчивости ионного стока реки Днестр с территории Молдовы был выполнен расчёт годового выноса главных ионов отдельно для каждого года в период 2015-2022 гг. Расчёты основаны на данных о среднегодовом водном стоке, представленных в Anuarul Hidrologic (2022), а также на результатах гидрохимического анализа проб воды, отобранных в районе села Паланка (Таблица 6.7.).

Полученные результаты указывают на то, что химическая нагрузка на реку остаётся значительной, несмотря на наблюдаемую в последние десятилетия стабилизацию гидрологического режима. На основании официальных данных гидрометеослужбы Молдовы (Anuarul Hidrologic, 2022), среднегодовой водный сток реки с территории страны колебался в пределах от 5,67 до 7,70 км³.

Суммарный годовой ионный сток в этот период составлял от 2170,7 до 2772,8 тыс.т/год (Таблица 6.8), а среднее значение – около 2380,4 тыс.т/год, что соответствует уровню 1950-х гг., но заметно ниже пикового значения 1980-х (4789,7 тыс.т/год). Это может быть обусловлено как снижением общего объёма водного стока, так и сокращением объёмов промышленных сбросов, начавшимся после 1990-х годов (Corobov et al., 2021; UNECE, 2011).

Таблица 6.7. Среднегодовой водный сток реки Днестр с территории Молдовы, и среднегодовые концентрации ионов у с. Паланка

год	Средний сток	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Сумма ионов
	км ³							
2015	6,20	180,0	62,0	28,6	58,1	15,2	22,5	366,4
2016	5,67	203,4	71,9	30,0	54,8	17,0	38,5	415,6
2017	6,37	164,2	65,3	26,9	58,1	15,6	15,8	345,9
2018	7,47	168,8	70,9	25,9	54,8	15,4	24,3	360,1
2019	7,70	148,5	60,2	24,8	53,4	14,2	13,8	314,9
2020	7,53	160,2	49,0	22,6	53,1	12,5	15,1	312,5
2021	7,25	166,8	61,7	24,9	56,1	13,8	20,2	343,5
2022	6,06	173,9	61,7	28,3	52,1	15,2	27,0	358,2

В ионном составе, как и ранее, доминируют гидрокарбонат-ионы, составляющие 44-49% общей массы растворённых веществ, что подтверждает устойчивый гидрокарбонатный класс вод Днестра. При этом значительные доли принадлежат также ионам кальция (12-17%) и сульфатам (15-19%), которые играют важную роль в формировании общей гидрохимической характеристики реки. Сравнение с более ранними периодами показывает, что при снижении доли гидрокарбонатных ионов по сравне-

нию с 1950-ми гг. (50,5 %) и 1980-ми (41,0 %), относительно стабильным остаётся вклад сульфатов и кальция. При этом сумма ионов натрия и калия в отдельные годы достигает 7-10 % от общей массы, что, по-видимому, связано с локальными антропогенными источниками (Khilchevskiyi, Kapusta, Bytsyra, 2023; Bobeica et al., 2009).

Таблица 6.8. Среднегодовой сток главных ионов и их суммы реки Днестр с территории Молдовы

год	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	Сумма ионов
2015	1116,0	384,4	177,3	360,2	94,2	139,5	2271,7
2016	1153,3	407,7	170,1	310,7	96,4	218,3	2356,5
2017	1046,0	416,0	171,4	370,1	99,4	100,6	2203,4
2018	1143,5	545,9	199,4	422,0	118,6	187,1	2772,8
2019	1143,5	463,5	191,0	411,2	109,3	106,3	2424,7
2020	1206,3	369,0	170,2	39,89	94,1	113,7	2353,1
2021	1209,3	447,3	180,5	406,7	100,1	146,5	2490,4
2022	1053,8	373,9	171,5	315,7	92,1	163,6	2170,7

Период 2015-2022 гг. характеризуется общей тенденцией к стабилизации ионного стока, при этом его абсолютные значения свидетельствуют о сохраняющейся минерализации, обусловленной геохимическими особенностями бассейна, а также продолжающимся техногенным воздействием, включая влияние гидроэлектростанций на реке Днестр и нерегулярные водосбросы, которые нарушают естественный гидрологический режим и способствуют изменению концентраций растворённых веществ (Zubsov et al., 2009; ПРООН, ОБСЕ, ЕЭК ООН, 2019). Временная изменчивость ионного стока, несмотря на определённые климатические и гидрологические колебания, остаётся в пределах, характерных для трансформированных речных систем Восточной Европы (Danilovich et al., 2023).

Таким образом, сравнительный анализ трёх периодов: до регулирования стока (1951-1954), периода после зарегулирования реки Днестр (1981-1987) и современного пострегуляционного этапа (2015-2022) показывает, что, несмотря на снижение антропогенного влияния, изменения, вызванные регулированием реки сохраняются в виде сезонной перераспределённости ионного стока и устойчивого уровня минерализации. Это требует постоянного мониторинга и адаптации стратегий водопользования и охраны водных ресурсов в условиях продолжающегося климатического и антропогенного воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование, основанное на данных многолетнего гидрохимического мониторинга (1981-2023 гг.), позволило дать количественную оценку вклада главных ионов в формирование минерализации вод реки Днестр и её основных притоков (Реут, Бык, Ботна) и выявить ключевые факторы, определяющие их динамику.

Установлено, что современный гидрохимический режим бассейна Днестра является результатом взаимодействия природных геохимических процессов и антропогенного воздействия. Главная роль в формировании ионного состава и минерализации, как и в большинстве рек мира, принадлежит гидрокарбонат-ионам и ионам кальция, что обусловлено выщелачиванием карбонатных пород бассейна. Однако на фоне этой природной основы прослеживается антропогенное влияние: повышенные концентрации хлоридов, сульфатов и ионов натрия в районах крупных населенных пунктов и на участках реки, принимающих дренажные и сточные воды.

Основным результатом исследования является установление пространственно-временных закономерностей: показана сезонная динамика минерализации, характерная для рек умеренно-континентального климата, выявлены долгосрочные тренды и изменения ионных соотношений.

Была осуществлена количественная оценка вклада притоков: проведен расчет ионных стоков притоков (Реут, Бык, Ботна), показано, что каждый приток формирует свой гидрохимический профиль, в зависимости от геологии ее водосбора и характера антропогенной нагрузки на его территории.

Полученные результаты подтверждают концепцию современного речного бассейна, и особенно в близи населенных пунктов, как о динамической гидрохимической системе, где происходит изменение и формирование новых путей миграции элементов, а так же активизируются биохимические процессы.

Дальнейшие исследования могут помочь при комплексном моделировании для прогнозирования изменений ионного стока при различных сценариях климатических изменений и антропогенной нагрузки. Важным аспектом является мониторинг малых рек, которые чутко реагируют на изменение землепользования и выступают индикаторами локального воздействия.

В заключение следует подчеркнуть, что управление водными ресурсами бассейна Днестра, как и любой другой трансграничной речной системы, требует учета всего комплекса природных и антропогенных факторов, формирующих ее гидрохимический режим. Результаты данного исследования создают научную основу для разработки эффективных природоохранных мер, направленных на сохранение экологического здоровья реки Днестр и обеспечение устойчивого водопользования в регионе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Abbaszadeh, M., Nasiri, M. & Riazi, M. Experimental investigation of the impact of rock dissolution on carbonate rock properties in the presence of carbonated water. *Environ Earth Sci.* Vol. 75, 2016, 791. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5624-3>
- Afanasyev, S., Lietytska, O., Manturova, O., Kipnis, L., Konovets, I., Krot, Yu, Iaroshkevych, A., Linnik, P., Morozova, A., Дубняк, С., Жежеря, В., Danko, K., Mudra, K., Huliaieva, O., Denisov, M., Goncharova, M., Guleikova, L., Koba, M., Pohorielova, M., Tymoshenko, N. (2021). *Transboundary Dniester River basin: ecological state, reference conditions, management.* Kyiv: 2021, 384 pp. ISBN: ISBN 978-617-7627-61-5 https://www.researchgate.net/publication/359237352_Transboundary_Dniester_River_basin_ecological_state_reference_conditions_management_S_Afanasyev_O_Manturova_Eds_Kyiv_2021_-_384_pp
- Alagha, O., Tuncel, G. (2003). Evaluation of air quality over the Black Sea: Major ionic composition of rainwater. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 3(5-6), 89-98. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1026049027446>
- Alstad, N., Skardal, L., and Hessen, D. (1999). The effect of calcium concentration on the calcification of *Daphnia magna*. *Limnology and Oceanography*. 44 (8), 2011-2017. <http://www.jstor.org/stable/2670474>
- Andreev, N., Zubcov, E., Ene, A., Trombitsky, I., Kovalishina, S., Matygin, A. (2021). Assessing the impact of hydropower constructions on functioning of Dniester and Prut rivers ecosystems within the Hydroeconex project. 18-22. <https://doi.org/10.53937/icz10.2021.02>
- Andreev, N., Zubcov, E., Ungureanu, L., Bilețchi, L., Ene, A., Trombitsky, I., Kovalishina, S., Matygin, A. (2019). HYDROECONEX - A transboundary cooperation project for assessing the impact of hydropower on river ecosystem functioning. B: Hydropower impact on river ecosystem functioning: Proceedings of the International Conference, Tiraspol, Moldova, October 8-9, 2019 c. 101 - 106.
- Anuarul 2022, Caracteristica Hidrologică. Chișinău, 2022. [<https://www.meteo.md/images/uploads/Hydro/anuar%20final%202022.pdf>]
- Appelo, C.A.J., Postma, D. (2005). *Geochemistry, Groundwater and Pollution.* CRC Press. ISBN 13: 978-0-415-36421-8. https://api.pageplace.de/preview/DT0400.9781439833544_A38165393/preview-9781439833544_A38165393.pdf
- Aqrawi, A.A.M., Keramati, M., Ehrenberg, S.N., Pickard, N., Moallemi, A., Svana, T., Drake, G., Dickson, J.A.D., Oxtoby, N.H. (2006). The origin of dolomite in the Asmari Formation (oligocene-lower miocene), Dezful embayment, SW Iran. *J Petrol Geol.* Vol. 29(4), pp.381-402. <https://doi.org/10.1111/j.1747-5457.2006.00381.x>
- Aulenbach, B.T., Hooper, R. P. (2006). The composite method: an improved method for stream-water solute load estimation. Vol. 20(14), pp.3029-304 DOI: 10.1002/hyp.6147 https://www.researchgate.net/publication/227682236_The_Composite_Method_An_Improved_Method_for_Stream-water_Solute_Load_Estimation
- Bacal, P. (2014). Evaluarea și gestionarea apelor reziduale în bazinul Nistrului. In: *Mediul și dezvoltarea durabilă: conferință științifică națională cu participare internațională*, 22-24 mai 2014, Chișinău. Chișinău: Tipografia UȘT, 2014, Ediția 2, pp. 209-215. ISBN 978-9975-76-157-4 https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/p-209-215_1.pdf
- Bagrin, N. (2024). Ionii principali și mineralizarea în apele râului Prut. In: *Simpozionul național „Starea ecosistemelor acvatice transfrontaliere ale Republicii Moldova”*, ediția I-a, 14 noiembrie 2024, Chișinău, Republica Moldova, pp. 59-64. ISBN 978-9975-151-97-9 3 <https://doi.org/10.53937/sea2024.04>

- Bagrin, N., Borodin, N., Jurminskaia, O. (2019). Starea hidrochimică a unor heleșteie din raionul Nisporeni. Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele vieții, nr. 3(339), pp. 90-97. ISSN 1857-064X. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/12_Zoologia%20-%20Bagrin%20Nina%2C%20Borodin%20Natalia.pdf
- Bagrin, N., Zubcov, E. (2023). Ionii principali în apele fluviului Nistru. In: Starea ecosistemelor acvatice în contextul impactului antropic și al schimbărilor climatice. Materialele Simpozionului, Chișinău, Republica Moldova, 13 noiembrie 2023, pp. 27-32. ISBN 978-9975-62-623-1. <https://doi.org/10.53937/sea2023.03>
- Bagrin, N., Zubcov, N., Biletschi, L., Ciorba, P., Miron, L-D. (2024). Water quality of some fish ponds from the Republic of Moldova and Romania. Environmental Engineering and Management Journal, Vol. 23, No. 1, pp. 41-49, ISSN 1582-9596 <http://doi.org/10.30638/eemj.2024.004>
- Balcılar, İ., Zararsız, A., Kalaycı, Y., Doğan, G., Tuncel, G. (2014). Chemical composition of Eastern Black Sea aerosol – preliminary results. Science of the Total Environment, 488, 422-428. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.023>
- Banerjee, Payal; Prasad, Bably. (2020). Determination of concentration of total sodium and potassium in surface and ground water using a flame photometer. Applied Water Science, 10(5), 113. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01188-1>
- Barber, S. (1995). Soil nutrient bioavailability: a mechanistic approach, 2nd edn. Wiley, New York. <https://www.google.com/search?hl=ru&tbo=p&tbm=bks&q=isbn:0471587473>
- Barnes, R. T., and P. A. Raymond. (2009). The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds, Chem. Geol., Vol. 266 (3-4), pp. 318- 327. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.06.018
- Bejan, I., Bacal, P., Boboc, N., Angheluța, V., Țițu, P., Stratan, L., Iurciuc, B. (2020) Planul de gestionare a bazinului hidrografic al râului Botna, Ciclu I 2021-2027. <https://mem.md/wp-content/uploads/2020/01/Plan-Management-Botna-14.12.2020.pdf>
- Bejenaru, G., Dilan, V. (2022). Assessment of the water resources of small rivers in the Republic of Moldova. Case study – Răut River. In: Present Environment and Sustainable Development, 2022, vol. 16, nr. 2, pp. 15-24. ISSN 1843-5971. <https://doi.org/10.47743/pesd2022162002>
- Berger, E., Frör, O., Schäfer, R.B. (2018). Salinity impacts on river ecosystem processes: a critical mini-review. Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences, 374(1764), 20180010. <https://doi.org/10.1098/rstb.2018.0010>
- Berner, E., Berner, R. (2012). Global Environment: Water, Air, and Geochemical Cycles – Second Edition (2nd ed.). Princeton University Press. <https://doi.org/10.2307/j.ctv30pnvj>
- Berner, R. A. Lasaga, A. G. and Garrels, R. M. (1983). The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. Amer. J. Sci. Vol. 283, pp.641-683. <https://doi.org/10.2475/ajs.283.7.641>
- Bernhardt, E., Lutz, D., King, R. Fay, J., Carter, C., Helton, A., Campagna, D., John, A. (2012). How many mountains can we mine? Assessing the regional degradation of central Appalachian Rivers by surface coal mining. Environmental Science & Technology. Vol. 46 (15), pp.8115-8122. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es301144q>
- Bierhuizen J., Prepas, E. (1985). Relationship between nutrients, dominant ions and phytoplankton standing crop in prairie saline lakes. Can. J. Fish. Aquat. Sci., 42: 1588-1594. <http://dx.doi.org/10.1139/f85-199>
- Bilous, Y., Verbova, A., Sozontova, N., Bulgak, A. (2024). Report on strategic environmental assessment of the Dnister River Basin Management Plan (2025-2030), Kiev, 2024, 181p. https://mediu.gov.md/sites/default/files/Documente%20atasate%20Advance%20Pagines/Report_on_SEA_of_the_Dnister_River_compressed.pdf

- Birke, M. et al. (2010). *Geochemistry of european bottled water*. Borntraeger Science Publishers, Stuttgart. ISBN: 978-3-443-01067-6. www.borntraeger-cramer.com/9783443010676
- Blume, H.-P., Brümmer, G.W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Schad, P., Stahr, K., Wilke, B.-M. Scheffer/Schachschabel (2016). *Soil Science*. Springer Verlag: Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-30942-7>
- Bobeica, V; Columbina, Lilia; Brega, V; Buburuz, D. (2009). Environmental technological, hydrological and climate risks, in the basin of Nistru River and possible mitigation strategies. *Aerul și Apa. Componente ale Mediului; Cluj-Napoca*, pp. 147-156. <https://www.proquest.com/scholarly-journals/environmental-technological-hydrological-climate/doc-view/1335063935/se-2>
- Boicenco N. (2001). The assessment of the water quality of the Reut River. In: *Scientific Annals of the University "A.I.Cuza" from Iași, Romania, 2001*, p. 85-90.
- Boicenco, N. (2004). Impactul râului Bâc asupra stării ecologice a fluviului Nistru în zona de confluență. In: *Rezumate: Conferința Tinerilor Cercetători din Moldova, 11 noiembrie 2004, Chișinău*, p. 28. ISBN 9975-9525-3-4.
- Boincean, B., Dent, D. (2019). *Soil Fertility, Fertilization and Nutrient Cycling*. Chapter 7, pp.151-188. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-22533-9_7
- Boyd, C. (2017). General Relationship Between Water Quality and Aquaculture Performance in Ponds. 10.1016/B978-0-12-804564-0.00006-5. DOI:10.1016/B978-0-12-804564-0.00006-5
- Boyd, C. E. (2020). *Water Quality: An Introduction*. Springer. Third edition. ISBN978-3-030-23334-1. DOI:10.1007/978-3-030-23335-8
- Boyd, V., Yoon, H., Zhang, C., Oostrom, M., Hess, N., Fouke, B., Valocchi, A.J., Werth, C.J. (2014). Influence of Mg²⁺ on CaCO₃ precipitation during subsurface reactive transport in a homogeneous silicon-etched pore network. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135, 321-335. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.018>
- Bulat, Dm., Bulat, Dn., Zubcov, E., Usatii, M., Miron, Ad., Bilețchi, L., Șaptefrați, N. (2014). Peștii - indicatori ai stării ecosistemelor acvatice din Republica Moldova. In: *Sustainable use and protection of animal world diversity: International Symposium dedicated to 75th anniversary of Professor Andrei Munteanu, 30-31 octombrie 2014, Chisinau, Republica Moldova, 2014*, pp. 192-194. ISBN 978-9975-62-379-7.
- Burduja, D. (2022). Particularitățile regionale ale monitoringului resurselor de apă în Republica Moldova. In: *Buletinul Academiei de Științe a Moldovei. Științele vieții, 2022, nr. 3(347)*, pp. 125-133. ISSN 1857-064X. DOI: <https://doi.org/10.52388/1857-064X.2022.3.15>
- Burgin, A., Hamilton, S. (2008). NO₃-driven SO₄²⁻ production in fresh water ecosystems: Implications for N and S cycling. *Ecosystems*. Vol. 11 (6), pp. 908-922. <https://doi.org/10.1007/s10021-008-9169-5>
- Burlingame, G., Dietrich, A., Whelton, A. (2007). Understanding the basics of tap water taste. *American Water Works Association*, 99, 100-112. <http://dx.doi.org/10.1002/j.1551-8833.2007.tb07930.x>
- Camargo, J., Alonso, A. (2006). Ecological and Toxicological Effects of Inorganic Nitrogen Pollution in Aquatic Ecosystems: A Global Assessment. *Environment international*. 32. 831-49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.002>
- Cameron, B. (2011). Detergent Considerations for Consumers: Laundering in Hard Water - How Much Extra Detergent Is Required? 49. https://www.researchgate.net/publication/266343859_Detergent_Considerations_for_Consumers_Laundering_in_Hard_Water-How_Much_Extra_Detergent_Is_Required

- Canadian Council of Ministers of the Environment. (2011). Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life – Chloride. Canadian Environmental Quality Guidelines. <https://ccme.ca/en/res/wqmanualen.pdf>
- Cañedo-Argüelles, M., Kefford, B.J., Piscart, C., Prat, N., Schäfer, R.B., Schulz, C.-J. (2013). Salinisation of rivers: an urgent ecological issue. *Environ. Pollut.*, 173, pp. 157-167 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.011>
- Cañedo-Argüelles, M.; Kefford, B., Piscart, C., Prat, N., Schäfer, R., Schulz, C.-J. (2013). Salinisation of rivers: An urgent ecological issue. *Environmental Pollution*. 173, 157-167, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.011>
- Caraco, N.F., Cole, J.J. & Likens, G.E. (1993). Sulfate control of phosphorus availability in lakes. *Hydrobiologia*, Vol.253, pp.275-280. <https://doi.org/10.1007/BF00050748>
- Carey, R.O., Hochmuth, G.J., Martinez, C.J., Boyer, T.H., Dukes, M.D., Toor, G.S., and Cisar, J.L. (2013). Evaluating nutrient impacts in urban watersheds – Challenges and research opportunities: *Environmental Pollution*, v. 173, p. 138-149.
- Castro, John & Colpas, Fredy & Taron Dunoyer, Arnulfo. (2022). Chemical and Morphologic Characterization of Sylvite (KCl) Mineral from Different Deposits Used in the Production of Fertilizers. *Agronomy*. 13(1), 52. <https://doi.org/10.3390/agronomy13010052>
- Cazantseva, O., Corobov, R., Trombitsky, Ilya, Syrodoev, G., Zubcov, E. (2021). Economic assessment of the habitat services and biodiversity losses under the Dniester hydropower complex impacts. 2021, p. 35-41. <http://dx.doi.org/10.53937/icz10.2021.05>
- CCME (2021). Canadian Water Quality Guidelines for Protection of Aquatic Life. <https://ccme.ca/en/resources/water-aquatic-life>
- Centrul Național de Mediu. (2020). Evaluarea resurselor de apă din bazinul râului Răut și cartarea izvoarelor din raionul Donușeni.
- Ceylan, M., Sondermann, M., Sures, B., Hering, D. (2015). Effects of salinity gradients on benthic invertebrate and diatom communities in a German lowland river. *Ecological Indicators*. 57. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.04.038>
- Christine, L., Densmore, L., Iwanowicz, A., Henderson, V., Blazer, B., Grimmett, R., Lakyn, S. (2018). An evaluation of the toxicity of potassium chloride, active compound in the molluscicide potash, on salmonid fish and their forage base. Open-File Report 2018-1080. 46p. Prepared in cooperation with the U.S. Fish and Wildlife Service. <https://doi.org/10.3133/ofr20181080>
- Christl Iso (2018). Magnesium binding by terrestrial humic acids. *Environmental Chemistry*. 15, 317-324. <https://doi.org/10.1071/EN18084>
- Chyzykhov, D., Mathews, B. (2024). Measurements of Water-Soluble Ions in Particulate Matter 2.5 in Polish Rural Areas: Identifying Possible Sources. *Water Air Soil Pollut* 235, 467 <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07265-4>
- Ciobotaru, V. (2007). Specificul rocilor miocene din regiunea centrală a bazinului r. Nistru (segmentul Rezina-Camenca). *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2007, nr. 1, pp. 181-187. ISSN 1814-3237. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/8686
- Ciobotaru, V. (2018). Sugestii generale asupra geologiei Interfluviului Nistru-Prut. In: *Buletin Științific. Revista de Etnografie, Științele Naturii și Muzeologie (Serie Nouă)*, 2018, nr. 28(41), pp. 56-68. ISSN 1857-0054. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/85429
- Ciobotaru, V. (2021). Generalizări privind geologia soclului cristalin din regiunea centrală a bazinului râului Nistru. *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM*, 2021, nr. 1, pp. 18-26. ISSN 1857-0046. DOI: <https://doi.org/10.54326/1857-0046.21.1.02>
- Ciornea, V., Eftodi, S., Cojocar, C., Zubcov, E. (2024). Assessing the chemical composition of natural water using analytical chemistry techniques. A case study in the Orhei district,

Republic of Moldova. Chemistry Journal of Moldova. Vol.19, no.2, pp.101-112 <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2024.1237>

- Cooper, L. W., McClelland, J. W., Holmes, R. M., Raymond, P. A., Gibson, J. J., Guay, C. K., Peterson, B. J. (2008). Flow-weighted values of runoff tracers ($\delta^{18}\text{O}$, DOC, Ba, alkalinity) from the six largest Arctic rivers, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L18606, doi:[10.1029/2008GL035007](https://doi.org/10.1029/2008GL035007).
- Corobov, R., Trombitsky, I., Matygin, A. et al. (2021). Hydropower impact on the Dniester River streamflow. *Environ Earth Sci.* 80: 153. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09431-x>
- Corsi, S.R., De Cicco, L.A, Lutz, M.A., Hirsch, R.M. (2015). Riverchloride trends in snow-affected urban watersheds: increasing concentrations outpace urban growth rate and are common among all seasons. *Sci. Total Environ.*, 508, pp. 488-497, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.012>
- Creed, I.F., Lane, C.R., Serran, J.N., Alexander, L.C., Basu, N.B., Calhoun, A.J.K., Christensen, J.R., Cohen, M.J., Craft, C., D'Amico, E., Dekeyser, E., Fowler, L., Golden, H.E., Jawitz, J.W., Kalla, P., Kirkman, L.K., Lang, M., Leibowitz, S.G., Lewis, D.B. and Smith, L. (2017). Enhancing protection for vulnerable waters. *Nature Geoscience*. Vol.10, pp. 809-815. <https://doi.org/10.1038/ngeo3041>
- Creeper, N. L., Shand, P., Hicks, W. and Fitzpatrick, R. W. (2015). Pore water geochemistry of inland acid sulfate soils with sulfurichorizons following post drought reflooding with freshwater. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 44, pp.989-1000. <https://browzine.com/libraries/228/journals/36254/issues/7745277>
- Culighin, E. (2020). Organochlorine pesticides residues in soil of Soroca district, Republic of Moldova. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2020, nr. 1(15), pp. 41-50. ISSN 1857-1727. <https://doi.org/10.19261/cjm.2020.672>
- Dailey KR, Welch KA, Lyons WB. (2014). Evaluating the influence of road salt on water quality of Ohio rivers over time. *Appl Geochem* 47: 25-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.05.006>
- Danilovich, I. S., Loginov, V. F., & Groisman, P. Y. (2023). Changes of Hydrological Extremes in the Center of Eastern Europe and Their Plausible Causes. *Water*, 15(16), 2992. <https://doi.org/10.3390/w15162992>
- Debalakshmi, D. (2019). A Study on Water Quality for Management of Pond Fish Culture *International Journal of Basic and Applied Biology*, 6 (3), pp. 235-245. p-ISSN: 2394-5820, e-ISSN: 2349-5839. <http://www.krishisanskriti.org/Publication.html>
- Del Don, C., Hanselmann, K.W., Peduzzi, R., Bachofen, R. (2001). The meromictic alpine Lake Cadagno: Orographic and biogeochemical description. *Aquatic Sciences*. Vol. 63, pp. 7090. <http://dx.doi.org/10.1007/PL00001345>
- Delina, Aija., Babre, Alise., Popovs, Konrāds., Sennikovs, Juris., Grinberga, Baiba. (2012). Effects of karst processes on surface water and groundwater hydrology at Skaistkalne Vicinity, Latvia. *Hydrology Research*. 43. 445. <http://dx.doi.org/10.2166/nh.2012.123>
- Demars, B., Edwards, A. (2008). Tissue Nutrient Concentrations in Aquatic Macrophytes: Comparison across Biophysical Zones, Surface Water Habitats and Plant Life Forms. *Chemistry and Ecology*. 24 (6), 413-422. <https://doi.org/10.1080/02757540802534533>
- Demers, C. L. (1992). Effects of road deicing salt on aquatic invertebrates in four Adirondack streams, p. 245-251. In: *Chemical Deicers and the Environment*. F. D'Itri (ed.). Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Derry, A., Prepas, E., Hebert, P. (2003). A comparison of zooplankton communities in saline lakewater with variable anion composition. *Hydrobiologia*, 505: 199-215. <http://dx.doi.org/10.1023/B:HYDR.0000007414.12566.19>

- Devesa, R., Dietrich, A. (2018). Guidance for optimizing drinking water taste by adjusting mineralization as measured by total dissolved solids (TDS). *Desalination*. 439. 147-154. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2018.04.017>
- Dietrich, A., Burlingame, G. (2015). Critical review and rethinking of USEPA secondary standards for maintaining organoleptic quality of drinking water. *Environ Sci Technol.*, 49(2), 708-720. DOI: [10.1021/es504403t](https://doi.org/10.1021/es504403t)
- Directive 2006/44/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life. <https://faolex.fao.org/docs/pdf/eur66122.pdf>
- Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1998/83/oj/eng>
- Dniester River Basin Management Plan 2025-2030. (2024). Cabinet of Ministers of Ukraine No. 1078 dated 01.11.2024. https://davr.gov.ua/fls18/2-RBMP_Dnister_February_2025_ENG.pdf
- Dniester River Basin Management Plan 2025-2030. APPROVED by the order of the Cabinet of Ministers of Ukraine No. 1078 dated 01.11.2024. https://davr.gov.ua/fls18/2-RBMP_Dnister_February_2025_ENG.pdf
- Drever, J.I. (1997). *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. 3rd Edition, Prentice Hall, New Jersey <https://gw-project.org/download/the-geochemistry-of-natural-waters-surface-and-groundwater-environments/>
- Duca, Gh., Gladchi, V., Goreaceva, N., Bunduchi, E., Borodaev, R., Lis, A., Cazacu (Anghel), L., Șurîghina, O., Romanciuc, L. (2010). Impactul afluenților din dreapta asupra calității apelor fluviului Nistru în perioada de primăvară a anului 2009. In: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, nr. 1(31), pp. 146-154. ISSN 1814-3237.
- Duka, Gh., Bogdevich, O., Cadochnikov, O., Porubin, D. (2012). The pollution spectrum of old pesticides storages in Moldova. In: *Chemistry Journal of Moldova*, 2012, nr. 1(7), pp. 124-128. ISSN 1857-1727. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/12241
- Edmunds W.M., Smedley P.L. (2000). Residence time indicators in groundwaters: The East Midlands Triassic Sandstone Aquifer. *Applied Geochemistry*, 15, 737-752. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00079-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00079-7)
- Edmunds, W., Smedley, P.L. (1996). *Groundwater geochemistry and health: An overview*. Geological Society, London, Special Publications. 113. 91-105. <http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP.1996.113.01.08>
- EEA (2012). *European waters - assessment of status and pressures*. Report no 8. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/european-waters-assessment-2012>
- EIFAC - European Inland Fisheries Advisory Commission (1987). *Water quality criteria for European freshwater fish*. EIFAC Technical Paper No. 37, Rev 1. <https://www.fao.org/4/s8880e/s8880e.pdf>
- Eimers, M.C., Dillon, P.J., Schiff, S.L., Jeffries, D.S. (2003). The effects of drying and re-wetting and increased temperature on sulphate release from upland and wetland material. *Soil Biology & Biochemistry*. Vol.35 (12), pp.1663-1673. <http://doi.org/10.1016/j.soilbio.2003.08.013>
- Environment Canada, Canada. (2001). (Report No.: 0-662-31018-7. Available from: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/contaminants/psl2-lsp2/road_salt_sels_voirie/road_salt_sels_voirie-eng.pdf
- Eremina, I. D.; Aloyan, A. E.; Arutyunyan, V. O.; Larin, I. K.; Chubarova, N. E.; Yermakov, A. N. (2015). Acidity and mineral composition of precipitation in Moscow: Influence of deicing salts. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, 51(6), 624-632. <https://doi.org/10.1134/S0001433815050047>

- Erickson, R., Benoit, D., Mattson, V., Nelson Jr. H., Leonard, E. (1996). The effects of water chemistry on the toxicity of copper to fathead minnows. *J. Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 181-193 <https://doi.org/10.1002/etc.5620150217>
- EU4Environment. (2022). The Environmental Compliance Assurance System in the Republic of Moldova: Current Situation and Recommendations. <https://www.eu4environment.org/app/uploads/2022/03/Environmental-compliance-assurance-system-in-the-Republic-of-Moldova.pdf>
- EUWI+ (2016). Planul de gestionare al bazinului hidrografic Dunăre, Prut și marea Neagră, Republica Moldova, pentru ciclul al doilea de planificare (2022-2027). ENI/2016/372-403. https://www.euwipluseast.eu/images/2020/11/PDF/Full-RBMP-DPBS_RO.pdf
- Evans, M. and C. Frick. (2001). The effects of road salts on aquatic ecosystems. NWRI Contribution Series No. 02:308, National Water Research Institute and University of Saskatchewan, Saskatoon, SK, Canada. https://scec.ca/pdf/the_effects_road_salts.pdf
- FAO (2015). Country Profile – Republic of Moldova. AQUASTAT. <https://openknowledge.fao.org/items/51fe0822-8b05-47b4-ab99-6de381727cdf>
- FAO, UNEP. (2021). Global Assessment of Soil Pollution: Report. Rome. <https://doi.org/10.4060/cb4894en>
- FAO. (1997). Irrigation in the countries of the former Soviet Union in figures: Republic of Moldova. Water Report No. 15. <https://www.fao.org/4/W6240E/w6240e15.htm>
- Fláková, R., Seman, M., Drahovská, H. et al. (2014). The Water quality of the Danube River and gravel pits in the Bratislava area (Slovakia). *Int Aquat Res* 6, 203-210. <https://doi.org/10.1007/s40071-014-0079-1>
- Fort, D. J., Mathis, M. B., Walker, R., Tuominen, L. K., Hansel, M., Hall, S., Richards R., Grattan, S. R., Anderson. K. (2014). Toxicity of sulfate and chloride to early life stage softwater (Zizania palustris). *Environmental Toxicology and Chemistry*. Vol. 33, pp.2802-2809. <https://doi.org/10.1002/etc.2744>
- Freeman, C., Ostle, N. and Kang. H. (2001). A nenzymic 'latch' on a global carbon store – A shortage of oxygen locks up carbon in peatlands by restraining a single enzyme. *Nature*. Vol. 409, 2001, pp. 149-150. Freeman, Chris; Ostle, Nick; Kang, Hojeong. *Nature*, 409(6817), 149-149. <https://doi.org/10.1038/35051650>
- Gaillardet J., Viers J., Dupré B. (2014). Trace Elements in River Waters. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Vol.7, 2014, 195-235. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00507-6>
- Gaillardet, J., Dupré, B., Louvat, P., & Allègre, C. J. (1999). Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159(1-4), 3-30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00031-5)
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, Bernard. (2003). Trace Elements in River Waters. *Treatise on Geochemistry*. Vol.5, 2003, Pages 225-272. ISBN: 9780080983004 <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3>.
- GEF, UNDP, OSCE, UNECE (2019). Management plan of the transboundary Dniester River Basin. Part 1: General characteristics and assessment of conditions (Draft). https://dniester-commission.com/wp-content/uploads/2019/07/Dniester_TDA_July2019.pdf
- German Environment Agency, 2019. <https://www.umweltbundesamt.de/daten/luft/luftschadstoff-emissionen-in-deutschland/schwefeldioxid-emissionen#entwicklung-seit-1990>. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4444.pdf>
- Geurts, J.J.M., Sarneel, J.M., Willers, B.J.C., Roelofs, J.G.M., Verhoeven, J.T.A. and L.P.M. Lamers. (2009). Interacting effects of sulphate pollution, sulphide toxicity and eutrophication on vegetation development in fens: A mesocosm experiment. *Environmental Pollution*. Vol. 157 (7), pp. 2072- 2081. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.02.024>

- Ghiberto, P.J., Libardi, P.L. and Trivelin, P.C.O. (2015). Nutrient leaching in an Ultisol cultivated with sugarcane. *Agricultural Water Management*. Vol. 148, pp.141-149. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2014.09.027>
- Ghid metodologic (2019). *Prevenirea poluării și gestionarea durabilă a resurselor acvatice în bazinul r. Răut*. Chișinău, 2019, 79 p., ISBN 978-9975-108-73-7.
- Gladchi, V., Bunduchi, E., Blonschi, V., Romanciuc, L. *Hydrochemistry of Polluted Surface Water: Case Study of Moldova*. Handbook of Research on Water Sciences and Society. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch022
- Gladchi, V., Duca, Gh., Goreaceva, N., Bunduchi, E., Lis, A. (2013). Chemical composition from the Dniester River tributaries. *Chemistry Journal of Moldova*, nr. 1(8), pp. 23-32. ISSN 1857-1727. DOI: [dx.doi.org/10.19261/cjm.2013.08\(1\).03](https://doi.org/10.19261/cjm.2013.08(1).03). https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/26089
- Graf, W. (2006). Downstream Hydrologic and Geomorphic Effects of Large Dams on American Rivers. *Geomorphology*. 79 (3-4), 336-360. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.06.022>
- Graham, D., Bierkens, M., van Vliet, M. (2023). Impacts of droughts and heatwaves on river water quality worldwide. *Journal of Hydrology*. 629, 130590. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.130590>
- Granato, G.E., DeSimone, L.A., Barbaro, J.R., and Jeznach, L.C., 2015, Methods for evaluating potential sources of chloride in surface waters and groundwaters of the conterminous United States: U.S. Geological Survey Open-File Report 2015-1080, 89 p., <https://doi.org/10.3133/ofr20151080>. ISSN: 2331-1258 (online)
- Grasso, D., Strevett, K., Pesari, H. (1992). Impact of Sodium and Potassium on Environmental Systems. *Journal of Environmental Systems*, 22. 297-323. <http://dx.doi.org/10.2190/RR-ND-6Y9Q-JN16-06ND>
- Green, B. Fertilizers in aquaculture. (2015). *Feed and Feeding Practices in Aquaculture*. pp. 27-52. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100506-4.00002-7>
- Grochowska, J. K., Augustyniak-Tunowska, R. (2023). The Influence of Various Restoration Techniques on the Content of Selected Ions in Water of an Urban Lake. *Sustainability*, 15(16), 12617. <https://doi.org/10.3390/su151612617>
- Guidance on the Monitoring of Water Quality and Assessment of the Ecological Status of Aquatic Ecosystems. (2021). Editors: Bilețchi Lucia, Zubcov Elena. Chișinău: S. n., (Î. S. F.E.-P. „Tipografia Centrală”), 92 p. ISBN 978-9975-157-05-6.
- Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. (2022). ISBN 978-92-4-004506-4 (electronic version) ISBN 978-92-4-004507-1 (print version) <https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064>
- Gupta, D., Ranjan, R., Parthasarathy, P., Ansari, A. (2021). Spatial and seasonal variability in the water chemistry of Kabar Tal wetland (Ramsar site), Bihar, India: multivariate statistical techniques and GIS approach. *Water Sci Technol*. 83(9):2100-2117. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.115>
- Hájek, M. et al. (2021). European map of groundwater pH and calcium, *Earth Syst. Sci. Data*, 13, 1089-1105, <https://doi.org/10.5194/essd-13-1089-2021>
- Hájek, M., et al., (2021). A European map of groundwater pH and calcium, *Earth Syst. Sci. Data*, 13, 1089-1105, <https://doi.org/10.5194/essd-13-1089-2021>
- Hallock, R., Hallock, L. (1993). Detailed Study of Irrigation Drainage in and near Wildlife Management Areas, West-Central Nevada, 1987-90. Part B. Effect on Biota in Stillwater and Fernley Wildlife Management Areas and other Nearby Wetlands. US Geological Survey, Water Resources Investigations Report 92-4024B.

- Hartzell, J.L., and Jordan, T.E. (2012). Shifts in the relative availability of phosphorus and nitrogen along estuarine salinity gradients. *Biogeochemistry*. Vol. 107, pp. 489-500. <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9548-9>
- Health Canada. (2019). Guidelines for Canadian Drinking Water Quality – Technical Documents– Sodium. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-sodium.html>
- Hem, J.D. (1985). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper No. 2254, 3rd Edition, University of Virginia, Charlottesville, 263 p. <https://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf>
- Hessen, D., Faafeng, B., Andersen, T. (1995). Replacement of herbivore zooplankton species along gradients of ecosystem productivity and fish predation pressure. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 52, 733-742, <https://doi.org/10.1139/f95-073>
- Hinckley, E.L.S., Crawford, J.T., Fakhraei, H. et al. (2020). A shift in sulfur-cycle manipulation from atmospheric emissions to agricultural additions. *Nat. Geosci.* Vol.13, pp. 597-604. <https://doi.org/10.1038/s41561-020-0620-3>
- Hoaghia, et al., (2021). Water Quality and Hydrogeochemical Characteristics of Some Karst Water Sources in Apuseni Mountains, Romania. *Water*, 13(6), 857. <https://doi.org/10.3390/w13060857>
- Holland, A.J., Gordon A.K., W.J. Muller. (2010). Osmoregulation in freshwater invertebrates in response to exposure to salt pollution. Report to the Water Research Commission. Unilever Centre for Environmental Water Quality, Institute for Water Research, Rhodes University, Grahamstown, South Africa. December 2010. 60 pp.
- Holmes R.M., McClelland J.W., et al. (2012). Seasonal and Annual Fluxes of Nutrients and Organic Matter from Large Rivers to the Arctic Ocean and Surrounding Seas. *Estuaries and Coasts*, 35(2): 369-382. <https://doi.org/10.1007/s12237-011-9386-6>
- Hori, M., Shozugawa, K., Sugimori, K., Watanabe, Y. (2021). A survey of monitoring tap water hardness in Japan and its distribution patterns. *Scientific Reports*. 11. <https://www.nature.com/articles/s41598-021-92949-8>
- Hotărârea Guvernului nr. 814 din 17 octombrie 2017 cu privire la aprobarea Planului de gestionare districtului bazinului hidrografic Nistru. *Monitorul Oficial* nr. 371-382 din 27.10.2017, art. 942. https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=102659&lang=ro
- Hotărârea Guvernului nr. 890 din 12 noiembrie 2013. Regulamentul cu privire la cerințele de calitate a mediului pentru apele de suprafață, https://www.legis.md/cautare/getResults?doc_id=48703&lang=ro
- Hounslow, A. (1995). *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. CRC Press, 416 p. ISBN: 0-87371-676-0 https://api.pageplace.de/preview/DT0400.9781351404907_A35039641/preview-9781351404907_A35039641.pdf
- Hwang, P., Lee, T., Lin, L. (2011). Ion regulation in fish gills: Recent progress in the cellular and molecular mechanisms. *American journal of physiology. Regulatory, integrative and comparative physiology*. 301. R28-47. <http://dx.doi.org/10.1152/ajpregu.00047.2011>
- ICPDR (2021). Danube River Basin District Management Plan. https://www.icpdr.org/sites/default/files/nodes/documents/ic231_drbmp_update_2021_draft_v10.pdf
- ICPDR. (2019). Dniester River Basin Management Plan. International Commission for the Protection of the Danube River. https://www.icpdr.org/sites/default/files/nodes/documents/drbmp_2021_final_hires.pdf
- IHPA (2012). Working Document Management of Obsolete Pesticides Republic of Moldova. <https://www.iropa.info/docs/library/other/improving/Moldova-WD-ENG.pdf>

- Isaac, R., Siddiqui, S., Higgins, P., Paul, A., Lawrence, N., Lall, A., Khatoon, A., Singh, A., Majeed, P., Massey, S., Prasad, A. (2024). Assessment of seasonal impacts on water quality in Yamuna river using water quality index approaches. *Waste Management Bulletin*, 2, 145-153. [10.http://dx.doi.org/10.1016/j.wmb.2024.07.006](http://dx.doi.org/10.1016/j.wmb.2024.07.006)
- Isac, A. (2024). Caracterizarea condițiilor geografice ale bazinului râului Botna în raport cu schimbările globale. In: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2024, nr. 1(171), pp. 159-163. ISSN 1814-3237. DOI: [https://doi.org/10.59295/sum1\(171\)2024_19](https://doi.org/10.59295/sum1(171)2024_19)
- ISO 9280:1990 Calitatea apei. Determinarea sulfatilor. Metodă gravimetrică cu clorid de bariu
- ISO 9963-1:1994 Calitatea apei. Determinarea conținutului ionului hidrocarbonat(HCO_3^-), ionului carbonat (CO_3^{2-}), alcalinității
- Ivanov, V. (2012). Influence of climate changes on water resources in Moldova. *Chemistry Journal of Moldova*, nr. 1(7), pp. 119-121. ISSN 1857-1727. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/12228
- Jekayinfa, S. M., Oladunjoye, M. A., & Doro, K. O. (2023). A review of the occurrence, distribution, and impact of bitumen seeps on soil and groundwater in parts of southwestern Nigeria. *Environmental monitoring and assessment*, 195(2), 351.<https://doi.org/10.1007/s10661-023-10960-0>
- Jeleapov, A. (2022). Assessment of the impact off the Dniester Hydropower Complex on hydrological state of the Dniester Rive. In: *Central European Journal of Geography and Sustainable Development (CEJGSD)*, 4 (2), pp. 24-49. ISSN 2668-4322.<https://doi.org/10.47246/CEJGSD.2022.4.2.2>
- Jeziorski, A. et al. (2008). The widespread threat of calcium decline in fresh waters. *Science*. 322(5906):1374-7 <https://doi.org/10.1126/science.1164949>
- Jeziorski, A. et al. (2015). The jellification of north temperate lakes. *Proc Biol Sci*. 2015 282(1798):20142449. <https://doi.org/10.1098/rspb.2014.2449>
- JICA (2017). Data Collection Survey on Agriculture Sector in Moldova. Final Report.<https://openjicareport.jica.go.jp/pdf/1000041538.pdf>
- Jickells, T., An, Z., Andersen, K., Baker, A., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J., Boyd, P., Duce, R., Hunter, K., Kawahata, H., Kubilay, N., Laroche, J., Liss, P., Mahowald, N., Prospero, J., Ridgwell, A., Tegen, I., Torres, R. (2005). Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science (New York, N.Y.)*. 308. 67-71. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1105959>
- Jurminskaja, O., Bagrin, N., Zubcov, E. (2021). Study of acid-neutralizing capacity of the Dniester River under winter low-water conditions. In: *Sustainable use and protection of animal world in the context of climate change: dedicated to the 75th anniversary from the creation of the first research subdivisions and 60th from the foundation of the Institute of Zoology*, Ed. 10, 16-17 septembrie 2021, Chișinău. pp. 80-86. ISBN 978-9975-157-82-7.<https://doi.org/10.53937/icz10.2021.12>
- Jurminskaja, O., Bagrin, N., Zubcov, E. (2023). Impactul factorilor climatici și antropici asupra stării ecologice a râurilor Nistru și Prut din Republica Moldova în perioada actuală (2020-2023). In: *Starea ecosistemelor acvatice în contextul impactului antropic și al schimbărilor climatice*, 13 noiembrie 2023, Chișinău, pp. 4-21. ISBN 978-9975-62-623-1.https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/4-21_1.pdf
- Kakareka, S. V. Bel'kovich, O. E. and Chuduk, V. N. (2010). Study of the chemical composition of atmospheric precipitation and snow cover on urbanized areas (the case of Minsk). *Vestn. Beloruss. Gos. Univ., Ser. 2, No. 1*, 90-95.
- Karthikeyan, Brindha & Schneider, Michael. (2019). Impact of Urbanization on Groundwater Quality. In book: *GIS and Geostatistical Techniques for Groundwater Science* (pp.179-196) <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-815413-7.00013-4>

- Kaushal, S., Likens, G., Mayer, P., Shatkay, R., Shelton, S., Grant, S., Utz, R., Yaculak, A., Maas, C., Reimer, J., Bhide, S., Malin, J., Rippey, M. (2023). The anthropogenic salt cycle. *Nature Reviews Earth & Environment*. Vol. 4 (11), pp.770-784.<https://doi.org/10.1038/s43017-023-00485-y>
- Kaushal, S., Mayer, P., Likens, G., et al. (2022). Five state factors control progressive stages of freshwater salinization syndrome. *Limnology and Oceanography Letters*.<https://doi.org/10.1002/lol2.10248>
- Kaushal, Sujay S.; Likens, Gene E.; Pace, Michael L.; Utz, Ryan M.; Haq, Shahan; Gorman, Julia; Grese, Melissa . (2018). Freshwater salinization syndrome on a continental scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115 (4), E574-E583. <https://doi.org/10.1073/pnas.1711234115>
- Kelly, T.D., Matos, G.R. (2013). Historical statistics for mineral and material commodities in the United States (2013 version): U.S. Geological Survey Data Series 140, accessed July 3, 2014, at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/>.
- Kelly, W.R., Panno, S.V., Hackley, K.C., Hwang, Hue-Hwa, Martinsek, A.T., Markus, Momcilo. (2010). Using chloride and other ions to trace sewage and road salt in the Illinois Waterway: *Applied Geochemistry*, v. 25, p. 661– 673.
- Keresztesi, Á., Nita, IA., Birsan, MV. et al. (2020). The risk of cross-border pollution and the influence of regional climate on the rainwater chemistry in the Southern Carpathians, Romania. *Environ Sci Pollut Res* 27, 9382–9402.<https://doi.org/10.1007/s11356-019-07478-9>
- Kerr, J. G. (2017). Multiple Land Use Activities Drive Riverine Salinization in a Large, Semi-Arid River Basin in Western Canada. *Limnology and Oceanography*, 62(4), 1331-1345. <https://doi.org/10.1002/lno.10498>
- Kesari, K., Soni, R., Jamal, Q., Tripathi, P., Lal, J., Jha, N., Siddiqui, M., Kumar, P., Tripathi, V., Ruokolainen, J. (2021). Wastewater Treatment and Reuse: a Review of its Applications and Health Implications. *Water, Air, & Soil Pollution*. 232, 238.<https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-021-05154-8>
- Khiari, D., Bruchet, A., Gittelmann, T., Matia, L., Barrett, S., Suffet, M., Hund, R. (1999). Distribution-generated taste-and-odor phenomena. *Water Science and Technology*. 40. 129-133. DOI:10.1016/S0273-1223(99)00548-X
- Khilchevskiy, V., Kapusta, T., Sherstyuk, N., Zabokrytska, M. (2024). Hydrochemical characteristics of left-bank tributaries of the Dniester within Ternopil Oblast. *Journal of Geology, Geography and Geoecology*, 33(1), 88-99 <https://doi.org/10.15421/112410>
- Khilchevskiy, V.K., Kapusta, T.Ya., Bytsyra, L.O. (2023). Characterization of the chemical composition of water and the hydrochemical regime of left-bank tributaries of the Dniester within Ternopil region. *Hidrolohiiia, hidrokhimiiiaihidroekolohiiia*[Hydrology, Hydrochemistry and Hydroecology], 3(69), 30-50 (in Ukrainian, abstr. in English).<https://doi.org/10.17721/2306-5680.2023.3.3>
- Kleeberg, A., Köhler, A. and M. Hupfer. (2012). How effectively does a single or continuous iron supply affect the phosphorus budget of aerated lakes? *Journal of Soils and Sediments*, Vol.12 (10), 2012, pp.1593-1603. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0590-1>
- Koch, M.S., Mendelssohn, I.A. and McKee, K.L. (1990). Mechanism for the hydrogen sulfide - induced growth limitation in wetland macrophytes. *Limnology and Oceanography*. Vol. 35 (2), pp. 399-408. <https://doi.org/10.4319/lo.1990.35.2.0399>
- Koskamp, J., Hernandez, S., Leeuw, N., Wolthers, M. (2021). First Steps towards Understanding the Non-Linear Impact of Mg on Calcite Solubility: A Molecular Dynamics Study. *Minerals*. 11. <http://dx.doi.org/10.3390/min11040407>
- Kovalyshyna, S., Chuzhekova, T., Grandova, M., Onishchenko, E., Zubcov, E., Ukrainskyy, V., Goncharov, O., Munjiu, O., Nabokin, M., Ene, A. (2021). Ecological Conditions of the Lower

- Dniester and Some Indicators for Assessment of the Hydropower Impact. Appl. Sci. 11, 9900. <https://doi.org/10.3390/app11219900>
- Kozisek, F. (2020). Regulations for calcium, magnesium or hardness in drinking water in the European Union member states. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 112, 104589. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2020.104589>
- Kozisek, Frantisek. (2004). Health Risk from Drinking Demineralized Water. Rolling Revision of the WHO Guidelines for Drinking Water Quality. https://www.researchgate.net/publication/252043662_Health_Risk_from_Drinking_Demineralized_Water
- Krickov, I., Lim, A., Shevchenko, V., Starodymova, D., Dara, O., Kolesnichenko, Y., Zinchenko, D., Vorobyev, S., Pokrovsky, O. (2023). Seasonal Variations of Mineralogical and Chemical Composition of Particulate Matter in a Large Boreal River and Its Tributaries. *Water*, 15(4), 633. <https://doi.org/10.3390/w15040633>
- Kubilay, N., Yemencioğlu, S., Saydam, C. (1995). Airborne material collections and their chemical composition over the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*. 30. 475-483. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X\(95\)00238-1](http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X(95)00238-1)
- Kummu, M., & Varis, O. (2007). Sediment-related impacts due to upstream reservoir trapping, the Lower Mekong River. *Geomorphology*, 85(3-4), 275-293. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.03.024>
- Lall, S., Kaushik, S. (2021). Nutrition and Metabolism of Minerals in Fish. *Animals*, 11(9), 2711. <http://dx.doi.org/10.20944/preprints202108.0088.v1>
- Lamers, L.P., Vile, M.A., Grootjans, A.P., Acreman, M.C., R.vanDiggelen, Evans, M.G., Richardson, C.J., Rochefort, L., Kooijman, A. M., Roelofs, J. G. M. and Smolders, A. J. (2015). Ecological restoration of rich fens in Europe and North America: from trial and error to an evidence-based approach. *Biological Reviews*. Vol. 90 (1), pp.182-203. <https://doi.org/10.1111/brv.12102>
- Lamers, L.P.M., Govers, L.L., Janssen, I.C.J.M. Geurts, J.J.M., Van derWelle, M.E.W., Van Katwijk, M.M., Van der Heide, T., Roelofs, J.G.M. and Smolders, A.J.P. (2013). Sulfide as a soil phytotoxin - a review. *Frontiers in Plant Science* Vol. 4, pp.78-90. <https://doi.org/10.3389/fpls.2013.00268>
- Lamers, L.P.M., Tomassen, H.B.M. and Roelofs, J.G.M. (1998). Sulfate - induced entrophication and phytotoxicity in fresh water wetlands. *Environmental Science & Technology*. Vol. 32, pp.199-205. <https://ftp.science.ru.nl/ecologie/Lamers/pdfs/Lamers%20et%20al-EST.pdf>
- Lax, S., Peterson, E.(2008). Characterization of chloride transport in the unsaturated zone near salted road. *Environmental Earth Sciences*. Vol. 58(5), pp.1041-1049. DOI:10.1007/s00254-008-1584-6 https://www.researchgate.net/publication/225108460_Characterization_of_chloride_transport_in_the_unsaturated_zone_near_salted_road
- Lazur, A., VanDerwerker, T., Koepenick, K. (2020). Review of Implications of Road Salt Use on Groundwater Quality - Corrosivity and Mobilization of Heavy Metals and Radionuclides. *Water Air Soil Pollut.* 231(9), <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04843-0>
- Leah, T., Cerbari, V. (2013). Degradation of ordinary chernozem in the south of Moldova and phytotechnical measures to remedy of their fertility. *Scientific Papers. Series A. Agronomy*, Vol. LVI, pp. 56-6, ISSN 2285-5785 <https://agronomyjournal.usamv.ro/pdf/vol.LVI/Art11.pdf>
- Licheng, Wang, Lijian Shen, Chenglin Liu, Nuchit Siritongkham. (2023). Formation of marine syl-vite on the Khorat Plateau, Southeast Asia: Evidence from B isotopes, trace elements, and petrography. *Sedimentary Geology*, Vol. 444, 106315. <https://doi.org/10.1016/j.sed-geo.2022.106315>
- Linnik, P., Morozova, A., Osipenko, V. (2020). Hydrochemical Investigations of the Rivers and Water Bodies of the Dniester River Basin in Retrospective and under Modern Conditions. *Hydrobiological Journal*. 56 (2), 73-93. <http://dx.doi.org/10.1615/Hydrobj.v56.i2.70>

- Livingstone D. (1963). Chemical composition of rivers and Lakes: Data of geochemistry. US Geol. Surv. Prof. Pap. Vol. 440G., p. G1-G64. <https://doi.org/10.3133/pp440G>
- Ljung, K., Maley, F., Cook, A., Weinstein, P. (2009). Acid sulfate soil sand human health – A Millennium Ecosystem Assessment. Environment International. Vol. 35 (8), pp. 1234-1242. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.07.002>
- Lo Russo, Stefano, Glenda, Taddia. (2009). Groundwater in the Urban Environment: Management Needs and Planning Strategies. American Journal of Environmental Sciences, 5 (4): 494-500. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2009.493.499>
- Long David T., Voice Thomas C., Chen Ao, Xing Fangli, Li Shu-Guang. (2015). Temporal and spatial patterns of Cl⁻ and Na⁺ concentrations and Cl/Na ratios in salted urban watershed. Elementa: Science of the Anthropocene, Vol. 3: 000049, DOI: [10.12952/journal.elementa.000049](https://doi.org/10.12952/journal.elementa.000049)
- Lucaciu, A., Timofte, L., Culicov, O., Frontasyeva, M., Oprea, C., Cucu-Man, S., Mocanu, R., Steinnes, E. (2004). Atmospheric Deposition of Trace Elements in Romania Studied by the Moss Biomonitoring Technique. J. Atmos. Chem. 49: 533-548. [10.1007/s10874-004-1264-1](https://doi.org/10.1007/s10874-004-1264-1) <http://dx.doi.org/10.1007/s10874-004-1264-1>
- Lucas, R.W., Sponseller, R.A. Laudon, H. (2013). Controls Over Base Cation Concentrations in Stream and River Waters: A Long-Term Analysis on the Role of Deposition and Climate. Ecosystems 16, 707-721 <https://doi.org/10.1007/s10021-013-9641-8>
- Lupascu, T., Petuhov, O., Mitina, T., Bondarenco, N., Grigoras, D., Lupașcu, L. (2023). Groundwater quality in the Republic of Moldova and technologies for their potabilization. In: The Environment and the Industry: SIMI 2023, Ed. 26, 28-29 septembrie 2023, București. București, România: National Research and Development Institute for Industrial Ecology ECOIND, 2023, Ediția 26, pp. 80-81. <https://doi.org/10.21698/simi.2023.ab29>
- MacLeod A, Sibert R, Snyder C, Koretsky CM. (2011). Eutrophication and salinization of urban and rural kettle lakes in Kalamazoo and Barry Counties, Michigan, USA. Appl Geochem 26: S214-S217 DOI: [10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000889](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000889)
- Masud, S., Kaur, S. (2015). Effect of Fertilization and Organic Manure on Water Quality Dynamics a Proximate Composition of Cyprinus carpio. Journal of Fisheries & Livestock Production, 3(2), 1000133. <http://dx.doi.org/10.4172/2332-2608.1000133>
- Matucha, M., Clarke, N., Lachmanova, Z., Forczek, S. T., Fukasova, K. and Gryndler, M. (2010). Biogeochemical cycles of chlorine in the coniferous forest ecosystem: practical implications. Plant Soil Environ. 8, pp. 357-367
- McNeill, L., Edwards, M. (2001). Iron pipe corrosion in distribution systems. American Water Works Association. 93. 88-100. <http://dx.doi.org/10.1002/j.1551-8833.2001.tb09246.x>
- Meath County Council. <https://www.meath.ie>; <https://www.meath.ie/council/council-services/drinking-water-and-waste-water/drinking-water/drinking-water-quality/frequently-asked-questions-regarding-drinking-water-quality>
- Megonigal, J. P., Hines, M. and Visscher, P. (2004). Anaerobic metabolism: linkages to trace gases and aerobic processes in W.H. Schlesinger, editor. Biogeochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, U.K. https://repository.si.edu/bitstream/handle/10088/15579/Megonigal_Hines_Visscher_2004.pdf?s
- Melian, R., Myrlian, N., Gouriev, A. et al. (1999). Groundwater quality and rural drinking-water supplies in the Republic of Moldova. Hydrogeology Journal 7, 188-196 <https://doi.org/10.1007/s100400050191>
- Methodological guide for monitoring the hydropower impact on transboundary river ecosystems (2021). BSB165-HydroEcoNex, Joint Operational Program Black Sea Basin, Institute of Zoology, Center of Research of Hydrobiocenoses and Ecotoxicology; editors: Elena Zubcov, Lucia Biletschi, 2021, 80 p. ISBN 978-9975-47-198-5. https://ibn.idsi.md/ro/book_view/71

- Meybeck M, Ragu A. (1996). River discharge to the oceans: an assessment of suspended solids, major ions, and nutrients, UNEP/WHO, Environment of Information and Assessment Div., UNEP, Nairobi, 245 pp. https://www.researchgate.net/profile/Michel-Meybeck/publication/284662858_Presenting_the_GEMS-GLORI_a_compendium_of_world_river_discharge_to_the_oceans/links/612b45742b40ec7d8bcd8a8/Presenting-the-GEMS-GLORI-a-compendium-of-world-river-discharge-to-the-oceans.pdf
- Meybeck M. (2003). Global occurrence of major elements in rivers. In Treatise on Geochemistry. Vol. 5, JI Drever (ed). Elsevier: Amsterdam; 207-224. https://www.researchgate.net/publication/241246325_Global_Occurrence_of_Major_Elements_in_Rivers
- Meybeck, M. (1987). Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads, Am. J. Sci., Vol. 287, pp. 401-428. <https://doi.org/10.2475/ajs.287.5.401>
- Meybeck, M. (1993). Riverine transport of atmospheric carbon: sources, global typology and budget, Water, Air Soil. Vol. 70, pp.443-463. <https://doi.org/10.1007/BF01105015>
- Meybeck, M. (2003a). Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences, 358(1440), 1935-1955. <https://doi:10.1098/rstb.2003.1379>
- Meybeck, M. (2004). The global change of continental aquatic systems: dominant impacts of human activities. Water Sci Technol., 49(7), 73-83. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2004.0420>
- Mihăilescu C., Sochircă V., Ciobotaru V., Prepeșița A. (2006). Considerații privind evaluarea resurselor de substanțe minerale utile ale Republicii Moldova // Analele științifice ale USM, Seria „Științe chimico-biologice”. Ed. CEP USM, Chișinău, p. 377-383. ISSN 1811-2617
- Mo, C., Xin, S., Huang, F., Cao, J., Xiao, J. (2023). Characteristics of Dissolution Changes in Carbonate Rocks and Their Influencing Factors in the Maocun Basin, Guilin, China. Water. 15. 3285. <http://dx.doi.org/10.3390/w15183285>
- Moldovan, A. et al. (2019). Health Risk Assessment in Southern Carpathians Small Rural Communities Using Karst Springs as a Drinking Water Source. International journal of environmental research and public health, 19(1), 234. <https://doi.org/10.3390/ijerph19010234>
- Moraru, C. (2007). Apele subterane industriale ale Republicii Moldova (1). In: Intellectus, nr. 1, pp. 63-68. ISSN 1810-7079. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/12504
- Moraru, C., Budeșteanu, S., Jousma, G. (2005). Typical shallow groundwater geochemistry in the Republic of Moldova (pilot study). In: Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM, 2005, nr. 1, pp. 59-73. ISSN 1857-0046. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/10151
- Mosley, L.M., Fitzpatrick, R.W., Palmer, D., Leyden, E. and Shand, P. (2014). Changes in acidity and metal geochemistry in soils, groundwater, drain and river water in the Lower Murray River after a severe drought. Science of the Total Environment. Vol. 485-486, pp.281-291. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.063>
- Mount, D. R., Gulley, D. D., Hockett, J. R., Garrison, T. D. and J. M. Evans. (1997). Statistical models to predict the toxicity of major ions to Ceriodaphniadubia, Daphnia magna and Pimephalespromelas (fathead minnows). Environmental Toxicology and Chemistry. Vol. 16 (10), pp.2009- 2019. <https://doi.org/10.1002/etc.5620161005>
- Mount, D., Gulley, D., J.R. Hockett, T.D. Garrison and J.M. Evans, 1997. Statistical models to predict the toxicity of major ions to Ceriodaphniadubia, Daphnia magna and Pimephalespromelas (Fathead Minnows). Environ. Toxicol. Chem., 16(10), 2009-2019. [https://doi.org/10.1897/1551-5028\(1997\)016<2009:SMTPTT>2.3.CO;2https://inis.iaea.org/records/gw3hf-e9870](https://doi.org/10.1897/1551-5028(1997)016<2009:SMTPTT>2.3.CO;2https://inis.iaea.org/records/gw3hf-e9870)
- Müller, B., Meyer, J.S., Gächter, R. (2016), Alkalinity regulation in calcium carbonate-buffered lakes. Limnol. Oceanogr., 61: 341-352. <https://doi.org/10.1002/lno.10213>

- Munteanu, A., Rusu, A., & Staver, C. (2016). Chemical Composition from the Dniester River Tributaries. *Academia.edu*. https://www.academia.edu/31093441/CHEMICAL_COMPOSITION_FROM_THE_DNIESTER_RIVER_TRIBUTARIES
- Muyzer, G., Stams, A.J.M. (2008). The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, 6(6), 441-454. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1892>
- National Agricultural Statistics Service, (2013). Agricultural Chemical Use Program Quick Stats database: U.S. Department of Agriculture, National Agricultural Statistics Service, accessed July 12, 2014, at http://www.nass.usda.gov/Surveys/Guide_to_NASS_Surveys/Chemical_Use/.
- National Bureau of Statistics of Moldova. (2023). Statistical Yearbook. <https://statistica.gov.md>
- Neubauer, S.C. (2013). Ecosystem Responses of a Tidal Freshwater Marsh Experiencing Salt water Intrusion and Altered Hydrology. *Estuaries and Coasts*. Vol. 36, pp. 491-507. <https://doi.org/10.1007/s12237-01109455-x>
- Nikanorov, A., Bryzgalo, V., Kosmenko, L., Reshetnyak, O. (2010). The role of chemical river runoff in the anthropogenic transformation of the state of the aquatic environment in the Enisei mouth area. *Water Resources*. Vol. 37, pp. 471-480. <http://dx.doi.org/10.1134/S0097807810040068>
- Nikolayeva, L., Nabyvanets, Serenco, L. (2018). Summary of the baseline studies for ENVSEC project "Reducing vulnerability to extreme floods and climate change in the Dniester river basin" (Dniester III floods & climate).
- Nordmyr, L., Aström, M. and Peltola, P. (2008). Metal pollution of estuarine sediments caused by leaching of acid sulphate soils. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Vol. 76 (1), pp. 141-152. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.07.002>
- NRC - National Research Council. (2011). Nutrient Requirements of Fish and Shrimp. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/13039>. <https://ceeb.luenterprises.com/wp-content/uploads/2022/08/Nutrient-Requirements-of-Fish-and-Shrimp.pdf>
- OSCE (2005). Dniester Basin: Transboundary Diagnostic Analysis. Organization for Security and Co-operation in Europe. <https://www.osce.org/files/f/documents/4/8/104057.pdf>
- OSCE/UNECE (2005). Transboundary diagnostic study for the Dniester River Basin. Project: Transboundary Co-operation and Sustainable Management of the Dniester River, 95p. <https://www.osce.org/files/f/documents/4/8/104057.pdf>
- OSCE/UNECE (2015). Strategic Framework for Adaption to Climate Change in the Dniester River Basin. 2015. <https://unece.org/info/publications/pub/21673> <https://www.osce.org/files/f/documents/9/b/260306.pdf>
- Ostrofeț, Gh., Ciobanu, E., Groza, L., Costic, N., Eremciuc, T. (2011). Studiul compoziției chimice a apei din fântânile de mină din zonele rurale ale Republicii Moldova. In: *Analele Științifice ale USMF „N. Testemițanu”*, nr. 2(12), pp. 102-107. ISSN 1857-1719. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/16000
- Palmer, M.A., Bernhardt, E.S., Schlesinger, W.H., Eshleman, K.N., Fofoula-Georgiou, E., Hendryx, M.S., Lemly, A.D., Likens, G.E., Louks, O.L., Power, M.E., White, P.S., Wilcock, P. R. (2010). Mountaintop mining consequences. *Science*. Vol. 327 (5962), pp. 148-149. <http://doi.org/10.1126/science.1180543>
- Pan, Y., Ye, L., Ni, B.-J., Yuan, Z. (2012) Effect of H₂S on N₂O reduction and accumulation during denitrification by methanol utilizing denitrifiers. *Environmental Science & Technology*. Vol. 46 (15), pp. 4832- 4840. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.06.003>
- Peña-Guerrero, M.-D., Nauditt, A., Muñoz-Robles, C., Ribbe, L. Meza, F. (2020). Drought impacts on water quality and potential implications for agricultural production in the Maipo River Basin, Central Chile. *Hydrological Sciences Journal*. 65. 1-17. <https://doi.org/10.1080/02626667.2020.1711911>

- Pester M, Knorr K-H, Friedrich MW, Wagner M and Loy A (2012) Sulfate-reducing microorganisms in wetlands – fameless actors in carbon cycling and climate change. *Front. Microbio*, 3:72. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00072>
- Planul de gestionare a districtului bazinului hidrografic Nistru din 27.10.2017 <https://faolex.fao.org/docs/pdf/mol221277.pdf>
- Pokrovsky, O., Shirokova, L., Kirpotin, S., Audry, S., Viers, J., Dupré, B. (2011). Effect of permafrost thawing on organic carbon and trace element colloidal speciation in the thermokarst lakes of western Siberia. *Biogeosciences*, 8, 565-583, <https://doi.org/10.5194/bg-8-565-2011>
- Prevenire a poluării și gestionarea durabilă a resurselor acvatice în bazinul r. Răut. Ghid metodologic. (2019). Chișinău, 79 p., ISBN 978-9975-108-73-7.
- Puczko, K., Jekatierynczuk-Rudczyk, E. (2020). Extreme Hydro-Meteorological Events Influence to Water Quality of Small Rivers in Urban Area: A Case Study in Northeast Poland. *Sci Rep* 10, 10255 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67190-4>
- Raymo M. E., Ruddiman W. F. and Froelich P. N. (1988) Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology* 16, 649-653.
- Raymond PA, Hartmann J, Lauerwald R et al. (2013). Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*. Vol. 503, pp.355-359. <https://doi.org/10.1038/nature12760>
- Raymond, P., Cole, J. (2003). Increase in the export of alkalinity from North America's largest river. *Science* 301: 88-91. <https://doi.org/10.1126/science.1083788>
- Raymond, P., Hamilton, S. (2018). Anthropogenic influences of riverine fluxes of dissolved inorganic carbon to the oceans. *Limnology and Oceanography Letters* 3:143-155. <http://dx.doi.org/10.1002/lol2.10069>
- Richburg, J.A., Patterson, W.A., Lowenstein, F. (2001). Effects of road salt and *Phragmites australis* invasion on the vegetation of a western Massachusetts calcareous lake basin fen. *Wetlands* 21, 247-255. DOI: [10.1672/0277-5212\(2001\)021\[0247:EORSAP\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1672/0277-5212(2001)021[0247:EORSAP]2.0.CO;2)
- Rman, N., Szócs, T., Palcsu, L. et al. (2022). Chemical and isotopic composition of CO₂-rich magnesium-sodium-bicarbonate-sulphate-type mineral waters from volcanoclastic aquifer in Rogaška Slatina, Slovenia. *Environ Geochem Health* 44, 2187-2214. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01062-2>
- Rodriguez-Blanco, J.D., Shaw, S. and Benning, L.G. (2011) The Kinetics and Mechanisms of Amorphous Calcium Carbonate (ACC) Crystallization to Calcite, via Vaterite. *Nanoscale*, 3, 265-271. <https://doi.org/10.1039/C0NR00589D>
- Romanescu, Gh., Carboni, D., Alin, M.-P., Stoleriu, C., Efras, V. (2018). Streams and salt-water sources: ethnomangement, current management and salt scape in the Moldavian area (catchments of Siret and Prut, România). *Acta Geobalkanica* 4-2, 85-103. DOI: <https://doi.org/10.18509/AGB.2018.10>
- Romero-Mujalli, G., Hartmann, J., Börker, J., Gaillardet, J., Calmels, D. (2019). Ecosystem controlled soil-rock p CO₂ and carbonate weathering – Constraints by temperature and soil water content. *Chemical Geology*, 527, 118634 <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.030>
- Römheld, V., Kirkby, E. (2010). Research on potassium in agriculture: Needs and prospects. *Plant and Soil*. 335. 155-180. [10.1007/s11104-010-0520-1](https://doi.org/10.1007/s11104-010-0520-1). <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-010-0520-1>
- Rozloga, Z., Parașciuc, V. (2014). Caracteristica hidrografică a bazinului râului Botna. In: *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM*, N1, 2014, c. 162-166. CZU: 556.114; 556.53 https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/32236
- Rusu, M., Mihai, M., Tritean, N., Mihai, V., Moldovan, L., Ceclan, A., Russu, F., Toader, C. (2024). Protection and Modeling in the Use of S, Ca, and Mg Alternatives for Long-Term Sustainable Fertilization Systems. *Agronomy*, 14(3), 515. <https://doi.org/10.3390/agronomy14030515>

- Saeed, O., Székács, A., Jordán, G. et al. (2024). Assessing surface water quality in Hungary's Danube basin using geochemical modeling, multivariate analysis, irrigation indices, and Monte Carlo simulation. *Sci Rep* 14, 18639 <https://doi.org/10.1038/s41598-024-69312-8>
- Sandu, M., Moşanu, E., Tăriţă, A., Lozan, R. (2022). Indicii de calitate a apelor de suprafaţă şi subterane din situl Emerald „Pădurea Hânceşti” şi zona limitrofă. In: *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii*, nr. 3(347), pp. 134-144. ISSN 1857-064X. DOI: <https://doi.org/10.52388/1857-064X.2022.3.16>
- Satayeva, A., et al. (2022). Мониторинг экологического состояния поверхностных вод города Нур-Султан (река Есиль). *Вестник НЯЦПК*, 3(91), 64–68. <https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-3-64-68>
- Sawyer, C., McCarty, P., Parkin, G. (2003) *Chemistry for Environmental Engineering and Science*. 5th Edition, McGraw-Hill, New York. <https://ru.scribd.com/document/719035109/Chemistry-for-environmental-engineering-and-science-sawyer-and-mccarty>
- Scriciu, A. et al. (2023). Reducing Water Related Risks in the Lower Danube Through Nature Based Solution Design: A Stakeholder Participatory Process. In: López-Gunn, E., van der Keur, P., Van Cauwenbergh, N., Le Coent, P., Giordano, R. (eds) *Greening Water Risks. Water Security in a New World*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-25308-9_10
- Sherman, L., Barak, P. (2000). Solubility and Dissolution Kinetics of Dolomite in Ca-Mg-HCO₃/CO Solutions at 25°C and 0.1 MPa Carbon Dioxide. *Soil Science Society of America Journal - SSSAJ*. 64 (6), 1956-1968. <http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2000.6461959x>
- Shiklomanov, A., Rodda, J. C. (2003). *World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century*. Cambridge University Press. ISBN 0 521 82085 5 hardback, ISBN 0 521 61722 7 paperback. <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000112671>
- Shoda, M. E., Sprague, L. A., Murphy, J. C., Riskin, M. L. (2019). Water-quality trends in U.S. rivers, 2002 to 2012: Relations to levels of concern. *Science of the Total Environment*. Vol. 650, 2019, pp. 2314 – 2324. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.377>
- Shukla, M., & Arya, S. (2018). DETERMINATION OF CHLORIDE ION (Cl⁻) CONCENTRATION IN GANGA RIVER WATER BY MOHR METHOD AT KANPUR, INDIA. *Green Chemistry & Technology Letters*, 4(1), 06–08. <https://doi.org/10.18510/gctl.2018.412>
- Shumygai, I., Mudrak, O., Konishchuk, V., Mudrak, H., Khrystetska, M. (2021). Ecological monitoring of water bodies in Central Polissya (Ukraine). *Ukrainian Journal of Ecology*, 11 (2), 434-440. <https://www.ujecology.com/articles/ecological-monitoring-of-water-bodies-in-central-polissya-ukraine-76212.html>
- Siwek, J., Żelazny, M., Siwek, J. et al. (2017). Effect of Land Use, Seasonality, and Hydrometeorological Conditions on the K⁺ Concentration–Discharge Relationship During Different Types of Floods in Carpathian Foothills Catchments (Poland). *Water Air Soil Pollut.*, 228, 445 <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3585-0>
- Skowron, Piotr; Skowrońska, Monika; Bronowicka-Mielniczuk, Urszula; Filipek, Tadeusz; Igras, Janusz; Kowalczyk-Juśko, Alina; Krzepińko, Anna. (2018). Anthropogenic sources of potassium in surface water: The case study of the Bystrzyca river catchment, Poland. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 265, 454–460. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2018.07.006>
- SM SR EN 25813:2011/C91:2012 Calitatea apei. Determinarea conţinutului de oxigen dizolvat. Metoda iodometrică. Chişinău, INSM, 2012.
- SM SR EN ISO 6878:2011 Calitatea apei. Determinarea fosforului. Metoda spectrophotometrică cu molibdat de amoniu
- SM SR EN ISO 8467:2006 Calitatea apei. Determinarea indicelui de permanganat
- SM SR ISO 10523:2011 Calitatea apei. Determinarea pH-lui

- SM SR ISO 5667-6:2011 Calitatea apei. Prelevare. Partea 6: Ghid pentru prelevările efectuate în râuri și alte cursuri de apă. Chișinău: INSM, 2011. 22 p.
- SM SR ISO 5667-6:2011 Calitatea apei. Prelevare. Partea 6: Ghid pentru prelevările efectuate în râuri și alte cursuri de apă
- SM SR ISO 6058:2012 Calitatea apei. Determinarea calciului. Metoda titrimetrică cu EDTA
- SM SR ISO 6060:2006 Calitatea apei. Determinarea consumului chimic de oxigen
- SM SR ISO 7150-2:2005. Calitatea apei: determinarea conținutului de amoniu. Partea 2: Metoda spectrometrică automată.
- SM SR ISO 7890-3:2006 Calitatea apei. Determinarea conținutului de azotați. Partea 3: Metoda spectrometrică cu acid sulfosalicilic
- SM SR ISO 9297:2012 Calitatea apei. Determinarea conținutului de cloruri. Titrare cu azotat de argint utilizând cromatul ca indicator. (Metoda Mohr)
- Smolders, A.J.P., Lucassen, E.C.H.E.T., Bobbink, R., Roelofs, J.G.M., Lamers, L.P.M. (2010). How nitrate leaching from agricultural lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge. *Biogeochemistry*. Vol. 98, pp.1-7. <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9387-8>
- Smolders, A.J.P., Lamers, L.P.M., Lucassen, E., Van der Velde, G. and Roelofs, J.G.M. (2006). Internal eutrophication: How it works and what to do about it – a review. *Chemistry and Ecology*. Vol. 22(2), pp.93-111. <https://doi.org/10.1080/02757540600579730>
- Soja, R., Wiejaczka, Ł. (2013). The Impact of a Reservoir on the Physicochemical Properties of Water in a Mountain River. *Water and Environment Journal*. 28(4), 473-482. <http://dx.doi.org/10.1111/wej.12059>
- Sood, S., Methven, L., Cheng, Q. (2024). Role of taste receptors in salty taste perception of minerals and amino acids and developments in salt reduction strategies: A review. *Critical reviews in food science and nutrition*. 65. 1-15. <http://dx.doi.org/10.1080/10408398.2024.2365962>
- SR ISO 6059:2012 Calitatea apei. Determinarea sumei de calciu și magneziu. Metoda titrimetrică cu EDTA
- Staver, C., & Rusu, A. (2020). Management of Water Quality in Moldova. VDOC.PUB. Ссылка <https://vdoc.pub/documents/management-of-water-quality-in-moldova-62utjs8v90c0>
- Steele, M.K., and Aitkenhead-Peterson, J.A. (2011). Longterm sodium and chloride surface water exports from the Dallas/Fort Worth region: *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 3021-3032.
- Stekoll, M., Smoker, Wang, I., Failor, B. (2003). Final report for ASTF grant #98-1-012. Salmon as a bioassay model of effects of total dissolved solids. Juneau, Alaska, University of Alaska – Fairbanks, pp: 87.
- Stets EG, Lee CJ, Lytle DA, Schock MR, (2018). Increasing chloride in rivers of the conterminous US and linkages to potential corrosivity and lead action level exceedances in drinking water. *Science of the Total Environment* 613, 1498-1509. doi:/10.1016/j. scitotenv.2017.07.119. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.119>
- St-Louis, D. (2020). Water hardness and cardiovascular disease elements in water and human tissues: A post Publication Review 1. 10.14322/PUBLONS.R7755754. <http://dx.doi.org/10.14322/PUBLONS.R7755754>
- Strokal, M., Kroeze, C. (2013). Nitrogen and phosphorus inputs to the Black Sea in 1970–2050. *Reg Environ Change*, 13, 179–192 <https://doi.org/10.1007/s10113-012-0328-z>
- Sur, I. M., Moldovan, A., Micle, V., Polyak, E. T. (2022). Assessment of Surface Water Quality in the Baia Mare Area, Romania. *Water*, 4(19), 3118. <https://doi.org/10.3390/w14193118>

- Syvitski J.P.M. Vörösmarty CJ, Kettner AJ, Green P. (2005). Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. *Science*, 308(5720), 376-380. <https://doi.org/10.1126/science.1109454>
- Szarek-Gwiazda, E. (2024). Trends of Major Ions in a Carpathian River in Poland: The Influence of Flow and Damming. *Water*, 16(8), 1096. <https://doi.org/10.3390/w16081096>
- Szarek-Gwiazda, Ewa. (2024). Trends of Major Ions in a Carpathian River in Poland: The Influence of Flow and Damming. *Water*. 16. 1096. <http://dx.doi.org/10.3390/w16081096>
- Thornton, H.J.P., Dise, N.B. (1998). The influence of catchment characteristics, agricultural activities and atmospheric deposition on the chemistry of small streams in the English Lake District. *Science of the Total Environment*. Vol. 216, pp.63-75. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00138-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00138-7)
- Timoshenkova, A., Moraru, Constantin, Pasechnik, Elena, Tokarenko, O., Butoshina, V. (2016). Ground and Intermediate Water Equilibrium with Water-Bearing Rock Minerals (Moldova) under Anthropogenic Impact. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Ed. 33, 23-27 noiembrie 2015, Tomsk. Bristol, UK: IOP Publishing Ltd, Vol. 33, Issue 1 , pp. 1-7. ISSN 17551307. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/33/1/012025>
- Timoshenkova, A., Pasechnik, Elena, Tokarenko, O. (2014). Equilibrium of groundwater with carbonate minerals of the water-bearing rocks under anthropogenic impact (by the example of Kishinev, Moldova). In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: XVIII International Scientific Symposium in Honour of Academician M. A. Usov: Problems of Geology and Subsurface Development, Ed. 21, 7-11 aprilie 2014, Tomsk. Institute of Physics Publishing, Vol. 21, Issue 1, p. 0. ISSN E-ISSN:1755-1315. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/21/1/011001>
- Timpano, A.J., Schoenholtz, S.H., Soucek, D.J. and Zipper, C.E. (2015). Salinity as a limiting factor for biological condition in mining-influenced central Appalachian headwater streams. *Journal of the American Water Resources Association*. Vol. 51, pp.240-250. <https://doi.org/10.1111/jawr.12247>
- Tipper, E. T., Galy, A., Bickle, M. J. (2008). Calcium and magnesium isotope systematics in rivers draining the Himalaya-Tibetan-Plateau region: Lithological or fractionation control? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(4), 1057-1075. doi:10.1016/j.gca.2007.11.029
- U.S. Environmental Protection Agency, (1992). Secondary drinking water regulations—Guidance for nuisance chemicals: U.S. Environmental Protection Agency EPA 810/K-92-001, accessed June 13, 2006, <http://www.epa.gov/safewater/consumer/2ndstandards.html>.
- U.S. Environmental Protection Agency.(1988). Ambient water quality criteria for chloride - 1988: U.S. Environmental Protection Agency 440/5-88-001, 47 p., accessed December 17, 2007, <http://www.epa.gov/ost/pc/ambientwqc/chloride1988.pdf>.
- UNDP (2022). Dniester Hydro Power Complex Social and Environmental Impact Study: Non-technical summary / Petru Bacal, Daniela Burduja, Olga Cazanteva [et al.]; project coordinator: Nadejda Chilaru; Ministry of Environment, United Nations Development Program in Moldova (PNUD). - Chişinău: S. n., 2022, 34 p. https://www.undp.org/sites/g/files/zskg-ke326/files/migration/md/Nistru_Sumar_EN-final_.pdf
- UNDP, OSCE, UNECE (2019). Analysis of the effects of the Dniester Reservoirs on the state of the Dniester River, 53 p. https://zoinet.org/wp-content/uploads/2018/01/hydropower-effects_final_ENG.pdf
- UNECE (2011). Second Assessment of Transboundary Rivers, Lakes and Groundwaters. New York and Geneva, 2011. <https://unece.org/info/publications/pub/21808>
- UNECE (2012). Treaty between the Government of the Republic of Moldova and the Cabinet of Ministers of Ukraine on the cooperation in the field of protection and sustainable development of the Dniester River Basin (Nov. 29, 2012) <https://unece.org/dniester-treaty-signature>

- UNECE (2022). Updated Strategies for Monitoring and Assessment of Transboundary Rivers, Lakes and Groundwaters. https://unece.org/sites/default/files/2022-04/Strategies_updated_21_March_2022_ENG%20_0.pdf
- UNECE/OSCE/UNDP (2018). Analysis of the effects of Dniester Reservoirs on the state of the Dniester River. https://zoinet.org/wp-content/uploads/2018/01/hydropower-effects_final_ENG.pdf
- Ursu A. (2011). Solurile Moldovei. Chişinău: Ştiinţa, 324 p. 17. ISBN: 978-9975-67-647-2.
- Ursu A., Overenco A., Marcov I. (2008). Turba şi solurile turboase în lunca Nistrului. In: Mediul ambiant, nr. 6, p. 30-32. ISSN 1810-9551. https://ibn.idsi.md/vizualizare_articol/5013
- Urusov, V.S., Petrova, T.G., Leonenko, E.V. et al. (2007). A computer simulation of halite-sylvite (NaCl-KCl) solid solution local structure, properties, and stability. Moscow Univ. Geol. Bull. 62, 117-122. <https://doi.org/10.3103/S0145875207020068>
- USGS (2018). Water Hardness and Alkalinity. <https://www.usgs.gov/water-science-school/science/hardness-water>
- USGS. (2012). Minerals Commodities Summaries 2102 - Salt [Online]. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/salt/mcs-2014-salt.pdf>. Accessed December 12, 2014.
- USGS. 2014. Urban Stream Contamination Increasing Rapidly Due to Road Salt [Online]. <http://www.usgs.gov/newsroom/article.asp?ID=4076#.VSvjPubTBhE>. Accessed April 12, 2015.
- Vaseashta, A., Nastasiuc, L., Bogdevich, O., Overenco, A., Culighin, E. Sidorenko, A. (2016). Water Contaminants Monitoring – Case Study for the Republic of Moldova. Polish Journal of Environmental Studies. 25. <http://dx.doi.org/10.15244/pjoes/58888>
- Vodyanitskii, Yu. N.; Makarov, M. I. (2017). Organochlorine compounds and the biogeochemical cycle of chlorine in soils: A review. Eurasian Soil Science, 50(9), 1025-1032. doi:10.1134/S1064229317090113
- von Breyman, M., Collier, R., Suess, E. (1990). Magnesium adsorption and ion exchange in marine sediments: A multi-component model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(12), 3295-3313. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90286-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90286-T)
- Vörösmarty C.J., McIntyre, P., Gessner, M. et al. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity // *Nature*, 467(7315), 555-561. <https://doi.org/10.1038/nature09440>
- Waervagen, S., Rukke, N., Hessen, D. (2002). Calcium content of crustacean zooplankton and its potential role in species distribution. *Freshwater Biology* 47, 1866-1878, <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2002.00934.x>
- Walker J. C. G., Hays P. B. and Kasting J. F. (1981). A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of Earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.* 86, 9776-9782.
- Wang, F., Huang, P. (2001). Effects of organic matter on the rate of potassium adsorption by soils. *Canadian Journal of Soil Science*. 81, 325-330. <http://dx.doi.org/10.4141/S00-069>
- Weber-Scannell, P., Duffy, L. (2007). Effects of Total Dissolved Solids on Aquatic Organisms: A Review of Literature and Recommendation for Salmonid Species. *American Journal of Environmental Sciences*. 3(1), pp.1-6. <http://dx.doi.org/10.3844/ajessp.2007.1.6>
- Weiss, R., Jahnke, R., Keeling, C. (1982). Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of CO₂ in seawater. *Nature*, 300, 511-513. <https://doi.org/10.1038/300511a0>
- West A. J., Galy A. and Bickle M. (2005). Tectonic and climatic controls on silicate weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 235, 211-228
- Weston, N.B., Neubauer, S.C., Velinsky, D.J., Vile, M.A. (2014). Net ecosystem carbon exchange and the green house gas balance of tidal marshes along an estuarine salinity gradient. *Biogeochemistry*. Vol. 120, pp. 163-189. <https://doi.org/10.1007/s10533-014-9989-7>

- Wetzel, R. (2001). *Limnology: Lake and River Ecosystems*. Academic Press Elsevier, San Diego. <https://www.csus.edu/indiv/h/hornert/geol%20230%20spring%202013/week%205%20nitrogen%20cycling/wetzel%202001.pdf>
- Weyhenmeyer, G. et al. (2019). Widespread diminishing anthropogenic effects on calcium in freshwaters. *Sci Rep*. Jul 18;9(1):10450. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46838-w>
- White, A. (2003). Natural Weathering Rates of Silicate Minerals. *Treatise on Geochemistry*. 5. 133-168. DOI:10.1016/B0-08-043751-6/05076-3
- White, F., Blum, A.E. (1995). Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59 (9), pp. 1729 - 1747. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00078-E](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00078-E)
- WHO (2017). Guidelines for drinking-water quality, 4th ed. <https://www.who.int/publications/item/9789241549950>
- WHO (World Health Organization). 2003. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality: Chloride in Drinking-water. World Health Organization.
- WHO (2009). Calcium and Magnesium in Drinking Water: Public Health Significance <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43836>
- World Bank (2005). Environmental impact assessment and environmental management plan. EIA for Persistent Organic Pollutants Stockpiles Management Project in Moldova. <https://documents1.worldbank.org/curated/en/776521468110354885/pdf/E11980v20EiaReportFinal070105.pdf>
- World Bank (2005a). Moldova Water Security Diagnostic and Future Outlook. <https://documents1.worldbank.org/curated/en/860511605764996251/pdf/Moldova-Water-Security-Diagnostic-and-Future-Outlook.pdf>
- World Bank (2024). Moldova - Country Climate and Development Report (English). Washington, D.C. <http://documents.worldbank.org/curated/en/099110724132515011>
- World Health Organization. (2017). Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum, 4th ed., 1st add. <https://iris.who.int/handle/10665/254637>.
- Wu, J., Xu, N., Wang, Y. et al. (2021). Global syndromes induced by changes in solutes of the world's large rivers. *Nat Commun* 12, 5940 <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26231-w>
- Wurts, W., Durborow, R. (1992). Interactions of pH, carbon dioxide, alkalinity and hardness in fish ponds. Southern Regional Aquaculture Center Publication. 464. https://www.researchgate.net/publication/237475261_Interactions_of_pH_Carbon_Dioxide_Alkalinity_and_Hardness_in_Fish_Ponds
- Xiao, Y., Ma, C., Li, M., Zhangzhong, L., Song, P., & Li, Y. (2023). Interaction and adaptation of phosphorus fertilizer and calcium ion in drip irrigation systems: the perspective of emitter clogging. *Agricultural Water Management*, 282, 108269. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2023.108269>
- Yang, T., Wu, Q., An, Y., & Lv, J. (2023). Major ion compositions, sources and risk assessment of karst stream under the influence of anthropogenic activities, Guizhou Province, Southwest China. *PeerJ*, 11, e15368. <https://doi.org/10.7717/peerj.15368>
- Zak, D., Gelbrecht, J. (2007). The mobilisation of phosphorus, organic carbon and ammonium in the initial stage of fen rewetting (a case study from NE Germany). *Biogeochemistry*. Vol. 85 (2), pp.141- 151.
- Zak, D., Hupfer, M., Cabezas, A. et al., (2020). Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation, *Earth-Science Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103446>

- Zak, D., Kleeberg, A. and M.Hupfer. (2006). Sulphate-mediated phosphorus mobilization in riverine sediments at increasing sulphate concentration, River Spree, NE Germany. *Biogeochemistry* Vol.80, No 2, 2006, pp.109-119. <https://doi.org/10.1007/s10533-006-0003-x>
- Zak, D., Rossoll, T., Exner, H.-J., Wagner, C., Gelbrecht, J. (2009). Mitigation of sulfate pollution by rewetting of fens – a conflict with restoring their phosphorus sink function? *Wetlands*. Vol. 29, pp.1093-1103. <https://doi.org/10.1672/09-102D.1>
- Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D. (2001). CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes. Elsevier Oceanogr. Ser. Vol. 65, 346p. https://sseh.uchicago.edu/doc/Zeebe_CO2_In_Seawater_Ch_1.pdf
- Zhao, M., Boll, J. (2022). Adaptation of water resources management under climate change. *Front. Water*, 4, 1-21. <https://doi.org/10.3389/frwa.2022.983228>
- Zhou, N., Lu, S., Cai, Y., Zhao, S. (2022). Site Investigation and Remediation of Sulfate-Contaminated Groundwater Using Integrated Hydraulic Capture Techniques. *Water*, 14(19), 2989. <https://www.mdpi.com/2073-4441/14/19/2989>
- Zubcov, E. (2007). Влияние гидростроительства на экологическое состояние реки Днестр. In: *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*, nr. 2-3(7), pp. 53-57. ISSN 1857-0461. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/1416
- Zubcov, E., Bagrin, N., Zubcov, N., Bogonin, Z., Munjiu, O., Borodin, N., Biletchi, L., Lebedenco, L. (2009). Гидроэкологические исследования Днестра в пределах Молдовы, 2008-2009 годы. В: *Международное сотрудничество и управление трансграничным бассейном для оздоровления реки Днестр. Материалы Международной конференции, Одесса, 30 сентября – 1 октября 2009, Одесса, с.77-82*. https://www.researchgate.net/publication/377815830_Gidroekologiceskie_issledovania_Dnestra_v_predelah_Moldovy_2008-2009_gody
- Zubcov, E., Bagrin, N., Zubcov, N., Jurminskaia, O., Ciornea, V., Ivanova, A. (2024). Calitatea apei în râurile mici și unele izvoare din bazinul râului Răut. In: *Starea ecosistemelor acvatice transfrontaliere reale Republicii Moldova*, Ed. 1, 14 noiembrie 2024, Chișinău. Chișinău: Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Moldova, Ediția 1, pp. 30-61. ISBN 978-9975-62-810-5. DOI: <https://doi.org/10.53937/sea2024.03>
- Zubcov, E., Jurminskaia, O., Bagrin, N., Borodin, N., Andreev, N. (2017). Dinamica parametrilor fizico-chimici în apele fluviului Nistru. *Akademos*, Nr.1 (44), p.48-53. ISSN 1857-0461. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/52055
- Zubcov, E., Ungureanu, L., Bulat Dm., Bulat, Dn., Bagrin, N., Rusu, Ș., Munjiu, O., Tumanova, D., Ivanova, A., Jurminskaia, O. (2022). Starea ecologică a lacului municipal. Valea Morilor și recomandări de ameliorare. В: *Materiala Simpozionului tehnico-științific Internațional „Conservarea biodiversității urbane – premiza dezvoltării durabile a municipiului Chișinău” dedicat aniversării a 30 de ani de la fondarea Întreprinderii municipale “Asociația de Gospodăria a Spațiilor Verzi”*, Chișinău, 10-11 noiembrie 2022, p.178-174. ISBN 978-9975-3555-8-2.
- Zubcov, E., Ungureanu, L., Ene, A., Zubcov, N., Bagrin, N., Borodin, N., Lebedenco, L., Biletchi, L. (2010). Assessment of chemical compositions of water and ecological situation in Dniester River. *Journal of Science and Arts*, 1(12), pp. 47-52. ISSN 1844-9581. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/204227
- Zubcov, E., Ungureanu, L., Jurminskaia, O., Bagrin, N., Zubcov, N., Bulat, Dm., Bulat, Dn., Biletchi, L. (2023). Indicators for assessing the impact of hydropower complexes and climate change on running river ecosystems In: *Ecology and protection of ecosystems. The XIVth edition, 02-04 November 2023, Bacău, România. Book of abstracts*, pp. 128-129. <https://epe.ub.ro/rezumat/EPE14.pdf>

- Zubcov, E.; Ungureanu, L.; Toderas, I.; Bagrin, N. (2014). Hydrobiocenosis State of the Prut River in the Sculeni – Giurgulesti Sector. Water Science and Tehnology Library. Management of Water Quality in Moldova (editor Duca G.). Springer, 2014, Volume 69 p.97
- Zwolsman JJ, van Bokhoven AJ. (2007). Impact of summer droughts on water quality of the Rhine River – a preview of climate change? WaterSciTechnol, 56(4):45-55. <https://doi.org/10.2166/wst.2007.535>
- Алекин, О. (1979). Химический состав растворенных веществ речного стока. Океанология: Химия океана.- М.: Наука, Т.1.-С. 51 – 55.
- Алекин, О. (1970). Основы гидрохимии. Ленинград: Гидрометеорологическое издательство, 446 с http://elib.rshu.ru/files_books/pdf/img-216171322.pdf
- Бакал, П., Бурдужа, Д., Доница, А. [и др.] (2022). Исследование социальных и экологических воздействий Днестровского гидроэнергетического комплекса: Нетехническое резюме. Chişinău: 2022. 34 p. ISBN (pdf) 978-9975-87-939-2. https://ibn.idsi.md/book_view/249
- Беженару, Г., Денисов, Н., Пеньков, М. Перспективы использования водных ресурсов бассейна Днестра. С. 1-9. https://www.meteo.md/images/uploads/gis/Water_resources_RM_Nistru.pdf
- Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. (1985). Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник, Л.: Химия, 528 с.
- Бойченко, Н. (2000). Влияние притоков Реут и Бык на качество воды Днестра. В: Тезисы научно-практической конференции: Эколого-экономические проблемы Днестра, Одесса, 2000, с. 22.
- Бойченко, Н. (2001). К вопросу о качестве воды р.Бык. В: Материалы международной конференции: Геоэкологические и биоэкологические проблемы Северного Причерноморья, Тирасполь, 2001, с.34.
- Бызгу С.Е. (1990). Ионный сток. В: Экосистема нижнего Днестра в условиях усиленного антропогенного воздействия, Кишинев: Штиинца, 259 с.
- Бызгу, С. (1966). Гидрохимическая характеристика притоков Днестра. В: Материалы конф. Молодых ученых Молдавии, Кишинев, 1966, с.6-7
- Веприкова, Е., Кузнецова, С., Чесноков, Н., Кузнецов, Б. (2015). Изучение вымывания КСl водой из биокomпозитных удобрений на основе коры березы. Журнал Сибирского федерального университета. Химия, vol. 8, no. 1, pp. 25-34. <https://cyberleninka.ru/article/n/izuchenie-vymvaniya-kcl-vodoy-iz-biokompozitnyh-udobreniy-na-osnove-kory-berezy> номер=1
- Геология СССР. Том XLV. Молдавская ССР. (1969). Геологическое описание и полезные ископаемые. Коллектив авторов. Редактор П. В. Полев. М. Изд-во Недр, 1969, 470с. http://jurassic.ru/pdf/Manuals&Classica/Geology_of_USSR/geology_of_ussr_45-1.pdf
- Горбунов, Н. (1961). Рельеф Молдавии и его количественные характеристики. В: Труды Докучаевской конференции, Кишинев, 1961, с.119
- Днестровская Комиссия «Сохраним Днестр вместе». https://dnierster-commission.org/ru/novosti/zatopleniya-v-zapadnoj-ukraine-prichiny-uroki-i-veroyatnost-izbezhat-pagubnyx-posledstvij-v-budushhem/?utm_source=chatgpt.com
- Доклад о состоянии окружающей среды в Приднестровской Молдавской Республике в 2017 году. Государственная служба экологического контроля и охраны окружающей среды Приднестровской Молдавской Республики, 2018. <http://gseco.gospmr.org/information/otchet/doklad-okr-sreda-2017.pdf>
- Жуманова, Н., Юлдашев, М., Камилев, Б. (2024). Влияние дозы минеральных удобрений на рыбопродуктивность выростных прудов в Ташкентской области. International

Scientific and Practical Conference: "Application and development of smart technologies in agriculture". с. 389-391. <https://doi.org/10.5281/zenodo.11473957>

- Котова, Е. (2018). Сульфаты в осадках и снеге побережья Таймырского полуострова. Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Т XXIX, № 1, с. 65-72. <https://doi.org/10.21513/02072564-2018-1-65-72>
- Красинцева, В., Кузьмина, Н., Синявин, Н. (1977). Формирование минерального состава речных вод (на примере трех рек центральных районов Европейской части СССР). Издательство: М.: Наука, 176 с.
- Латыпова, В., Яковлева, О., Шлычкова, Е., Жданова, Г., Захаров, С. (2005). Динамика ионного состава и кислотные свойства атмосферных осадков Приказанского региона (Республика Татарстан). Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки, 147 (3), с.141-150.
- Малышева, А., Шелепова, О., Водянова, М., Донерьян, Л., Ушакова, О., Юдин, С. (2018). Эколого-гигиенические проблемы применения противогололедных реагентов в условиях крупного мегаполиса (на примере территории города Москвы). Гигиена и санитария. Vol. 97, no. 11, pp. 1032-1037. <https://cyberleninka.ru/article/n/ekologo-gigienicheskie-problemy-primeneniya-protivogololyodnyh-reagentov-v-usloviyah-krupnogo-megapolisa-na-primere-territorii-goroda|номер=11>
- Министерство окружающей среды Республики Молдова, (2024). Report on Strategic Environmental Assessment of the Dnister River Basin Management Plan (2025-2030). https://mediu.gov.md/sites/default/files/Documente%20atasate%20Advance%20Pagines/Report_on_SEA_of_the_Dnister_River_compressed.pdf
- Моисеенко, О., Коновалов, С., Козловская, О. (2010). Внутригодовые и многолетние изменения карбонатной системы аэробной зоны Черного моря. Мор. гидрофиз. журн., № 6, с. 42-57.
- Морару, К. (2008). Условия формирования химического состава подземных вод Молдовы. In: Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM, nr. 1, pp. 66-75. ISSN 1857-0046. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/11121
- Морару, К. (2009). Гидрогеохимия подземных вод зоны активного водообмена крайнего юго-запада ВосточноЕвропейской платформы. Кишинев, 2009, 288 с.
- Никаноров А.М., Брызгалов В.А., Косменко Л.С. (2010). Роль речного притока растворенных химических веществ в антропогенной трансформации состояния водной среды устьевой области реки Волга. Вода: химия и экология, № 7, с. 6-12
- Никаноров, А. (2001). Гидрохимия: Учебник, 2-е изд., перераб. и доп., СПб: Гидрометеоздат, 444 с. ISBN: 5-286-01282-5 http://elibr.rshu.ru/files_books/pdf/img-090539.pdf
- Павлова, А., Крылова, О., Васнецова, О. (2018). Классификация минеральных вод. Фармация, 67 (1), с. 8-13. DOI: 10.29296/25419218-2018-01-02. <https://pharmaciyajournal.ru/sites/default/files/fulltext-pdf/25419218-2018-01-02.pdf>
- Перельман, А. (1982). Геохимия природных вод. Москва: Наука, 152 с.
- Петин, А., Лебедева, М., Крымская, О. (2006). Анализ и оценка качества поверхностных вод: учеб. пособие. Белгород: Изд-во БелГУ, 253с. <https://www.cawater-info.net/pdf/petin-lebedeva-krymskaya.pdf>
- Покатилов, В. (2011). Закономерности распространения диатомитовых пород Молдовы. In: Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM, 2011, nr. 1, pp. 106-113. ISSN 1857-004
- Покатилов, В. (2014). Кремнеземистое сырье Республики Молдова и перспективы его промышленного освоения (на примере диатомитов). In: Buletinul Institutului de

Geologie și Seismologie al AȘM, nr. 1, pp. 70-84. ISSN 1857-0046. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/32260

Покатилов, В., Кравченко, Е., Болотин, О. (2014). Антропогенные формы рельефа долины р. Днестр и их влияние на геологическую среду. In: Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM, 2014, nr. 2, pp. 56-59. ISSN 1857-0046. https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/36628

Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 13 декабря 2016 г. No 552. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. <https://base.garant.ru/71586774/>

ПРООН, ОБСЕ, ЕЗКООН. (2019). Анализ влияния водохранилищ Днестровских ГЭС на состояние Днестра. Вена, Женева, Киев, Кишинев, 2019, 64 с. <https://dniester-commission.org/wp-content/uploads/2019/11/Dnestr.pdf>

Решетняк, О. (2021). Многолетняя изменчивость ионного стока крупных рек Арктической зоны России. В: Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, 3 (211), с.80-86.

Селезнев В. А. (2021). Сезонная изменчивость сульфатных ионов в воде реки Волга. Вестник МГТУ. Т. 24, (2), с. 202-213. <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2021-24-2-202-213>.

Селезнев В.А., Селезнева А.В. (2021). Содержание хлоридных ионов в воде реки Волга // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: География, Геоэкология, № 4, с. 34-41. <https://doi.org/10.17308/geo.2021.4/3748>

Смирнов, М. П. (2019). Органические вещества и минерализация речных вод гор России и сопредельных стран. Известия РАН. Серия географическая, (1), 99-106. <https://doi.org/10.31857/S2587-55662019199-106>

Соколов, А. (1952). Гидрография СССР. Гидрометеиздат, Ленинград, 287с.

Толстихин, Н. (1971). Классификация подземных вод. Записки Горного института. Т. 62, № 2. С. 3-15. <https://pmi.spmi.ru/pmi/issue/view/493/698>

Шварцев, С. (1996). Общая гидрогеология. Новосибирск: Наука, 424 с. <https://i.twirpx.link/file/872544/>

Широкова, В. (2013). Классификации природных вод: прошлое, настоящее, будущее. Вестник ТГУ, т.18, вып.3, ISSN 1810-0198. https://www.researchgate.net/publication/327754874_Klassifikacii_prirodnih_vod_prosloe_nastoasee_budusee

Щукарев, С. (1934). Попытки общего обзора грузинских вод с геохимической точки зрения // Тр. Гос. Центрального института курортологии. Т. 5.

Экосистема нижнего Днестра в условиях усиленного антропогенного воздействия. (1990). Кишинев: Штиинца, 259с

Яровая, О., Молчанова, Я., Гусева, Т., Фирер, А. (2014). Растворенные и взвешенные неорганические вещества в водных системах. под ред. О. В. Яровой. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, – 64 с. ISBN 978-5-7237-1239-3

<http://ecoline.ru/wp-content/uploads/hydrochemistry-volume-1.pdf>

<http://vo.od.ua/rubrics/ehkoklub/18521.php>

<https://apelemoldovei.gov.md/pageview.php?l=ro&idc=138&> Apele Moldovei, Râul Nistru.

<https://dniester-commission.org/ru/bassejn-reki-dnestr/vodoxozyajstvennyj-balans/>

https://environment.md/en/bic_river?utm_source=chatgpt.com

https://environment.md/en/raut_river?utm_source=chatgpt.com

<https://environment.md/public/files/0a46f9a6e14a874cae7e904c12202e6f.pdf>

https://ibn.idsi.md/ro/vizualizare_articol/77450

<https://sos.danubis.org/eng/country-notes/moldova/>

<https://studfile.net/preview/11079914/>

<https://waterresources.ru/reki/>

<https://www.icp-waters.no/>

https://www.researchgate.net/publication/366114689_Assessment_of_the_water_resources_of_small_rivers_in_the_Republic_of_Moldova_Case_study_-_Raut_River

https://zoinet.org/wp-content/uploads/2018/01/Summary_Baseline_studies_Dniester_floods_climate_project_0.pdf

