

Волинський національний університет
імені Лесі Українки

ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Випуск 1



Видавничий дім
«Гельветика»
2021

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Гулай Любомир Дмитрович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки (головний редактор);

Бедункова Ольга Олександрівна – доктор біологічних наук (03.00.16 – Екологія), доцент, професор кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства Національного університету водного господарства та природокористування;

Клименко Олександр Миколайович – доктор сільськогосподарських наук (03.00.16 – Екологія), професор, професор кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства Національного університету водного господарства та природокористування;

Когут Юрій Миколайович – кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Марушко Лариса Петрівна – кандидат хімічних наук, доцент, декан факультету хімії, екології та фармації Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Марчук Олег Васильович – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Олексеюк Іван Дмитрович – доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Піскач Людмила Василівна – кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Романюк Ярослав Євгенійович – PhD, керівник наукової групи Швейцарської федеральної лабораторії матеріалознавства і технологій (EMPA) (Швейцарія);

Салієва Леся Миколаївна – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри органічної хімії та фармації Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Сливка Наталія Юріївна – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри органічної хімії та фармації Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Смітюх Олександр Вікторович – кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Сонько Сергій Петрович – доктор географічних наук (08.00.06 – Економіка природокористування та охорони навколишнього середовища), професор, завідувач кафедри екології та безпеки життєдіяльності Уманського національного університету садівництва.

Журнал ухвалено до друку Вченою радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
28 квітня 2021 р., протокол № 5

Науковий журнал «Проблеми хімії та сталого розвитку»
зареєстровано Міністерством юстиції України
(Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
серія KB № 24806–14746P від 27.04.2021 року)

Офіційний сайт видання: www.journals.vnu.volyn.ua/index.php/chemistry

Статті у виданні перевірені на наявність плагіату за допомогою програмного забезпечення
StrikePlagiarism.com від польської компанії Plagiat.pl.

ISSN 2786-4669 (Print)
ISSN 2786-4677 (Online)

© Волинський національний університет імені Лесі Українки, 2021

УДК 504.45:612.118:597.55

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-1>

Ольга БЄДУНКОВА

доктор біологічних наук, доцент, професор кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

ORCID: 0000-0003-4356-4124

Олександр МОРОЗ

старший викладач кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

Бібліографічний опис статті: Бедункова, О., Мороз, О. (2021). Градація рівнів критичних навантажень на гідроекосистему малої річки за гомеостазом іхтіоценозу. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 3–11, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-1>

**ГРАДАЦІЯ РІВНІВ КРИТИЧНИХ НАВАНТАЖЕНЬ НА ГІДРОЕКОСИСТЕМУ
МАЛОЇ РІЧКИ ЗА ГОМЕОСТАЗОМ ІХТІОЦЕНОЗУ**

Внаслідок цілого ряду природних та антропогенних чинників мада річка Устя, що протікає по території Волинського полісся, має несприятливі умови самоочищення, що особливо гостро проявляється на урбанізованих ділянках водотоку. Проведення оцінки якості води за коефіцієнтом забруднення (КНД) виявило переважно їх другий клас якості та характеризувало як води «слабко забрудненні» впродовж 2010-2019 рр. За методикою по відповідним категоріям, було отримано нижчі характеристики якості води, зокрема, у 2019 р.: створ № 1 – води «чисті», створ № 2 – «брудні», створ № 3 – «забруднені». Представлені в статті результати наводять вперше проведену для річки Устя оцінку стабільності розвитку іхтіоценозу за рівнями ядерних порушень еритроцитів периферійної крові риб та рівнями флюктууючої асиметрії. Встановлена поліноміальна апроксимація результатів досліджень доводить і про вплив якості водного середовища на формування цитогенетичного гомеостазу, в першу чергу, для таких видів риб як плітка (0,94), верховодка (0,73), окунь (0,74) та лящ (0,72). Для краснопірки ця залежність мала достовірність апроксимації 0,52. Для карася залежність взагалі не підтвердилась (0,18). Функціональний зв'язок між рівнями ФА іхтіоценозу та частотою ядерних порушень описувався статистично значимою достовірністю апроксимації – 0,82. Встановлений функціональний зв'язок морфометричного та цитогенетичного гомеостазу риб на ділянках з різною якістю водного середовища. Запропоновано локалізувану шкалу інтегральної оцінки «критичних навантажень» на гідроекосистему: до $3,4 \pm 0,22\%$ – високий рівень цитогенетичного гомеостазу, що свідчить про мінімальне навантаження гідроекосистеми та відповідає «оліготоксичності» середовища; від $3,4 \pm 0,22\%$ до $5,7 \pm 0,25\%$ – середній рівень цитогенетичного гомеостазу, помірний рівень навантаження гідроекосистеми, «мезотоксичність»; понад $5,7 \pm 0,25\%$ – низький рівень цитогенетичного гомеостазу, критичне навантаження гідроекосистеми, «політоксичність».

Ключові слова: гідроекосистема, іхтіоценоз, меристичні ознаки, ядерні порушення, гомеостаз.

Oliha BIEDUNKOVA

Doctor of Biology, Associate Professor, Professor at the Department of Ecology, Environmental Technology and Forestry, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

ORCID: 0000-0003-4356-4124

Oleksandr MOROZ

Assistant Professor at the Department of Ecology, Environmental Technology and Forestry, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

To cite this article: Biedunkova, O. & Moroz, O. (2021). Hradatsiia rivniv krytychnykh navantazhen na hidroekecosystemu maloi richky za homeostazom ikhtiotsenozu [Gradation of critical loads on the hydroecosystem of a small river according to ichthyocenes homeostasis]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 3–11, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-1>

GRADATION OF CRITICAL LOADS ON THE HYDROECOSYSTEM OF A SMALL RIVER ACCORDING TO ICHTHYOCENESIS HOMEOSTASIS

Due to a number of natural and man-made factors, the small Ustya river, which flows through the territory of the Volyn Polesia, has unfavourable conditions of self-purification. This is particularly acute in the urban sections of the water-course. The assessment of water quality according to the pollution coefficient revealed mainly their second quality class and characterized as waters "slightly polluted" during 2010–2019. According to the methodology according to the relevant categories, these water quality characteristics were obtained, in particular in 2019: point 1 – waters "clean", point 2 – "dirty", point 3 – "polluted". The results presented in the article give an assessment for the first time for the Ustya River of stability of development of ichthyocenesis in terms of levels of nuclear disorders of peripheral blood of fish and levels of fluctuating asymmetry. A polynomial approximation of the results of research has been established which proves the influence of the quality of the aqueous medium on the formation of cytogenetic homeostasis, primarily for fish species such as rafts (0.94), apex (0.73), perch (0.74) and bream (0.72). For the red perch, this dependence had an approximation of 0.52. For the penalty, the dependence was not confirmed at all (0.18). The functional relationship between the FA levels of ichthyocenesis and the frequency of nuclear violations was described by a statistically significant approximation of 0.82. A functional connection between morphometric and cytogenetic fish homeostasis has been established on sites with different aquatic medium quality. A localized scale of integral evaluation of "critical loads" on hydroecosystem is proposed: up to 3.4 0.22 – high level of cytogenetic homeostasis, which indicates a minimum load on the hydroecosystem and corresponds to the "oligotoxicity" of the medium; from 3.4 0.22 to 5,7 0.25 – mean level of cytogenetic homeostasis, moderate level of stress of hydroecosystem, "mesotoxicity"; more than 5.7 0.25 – low level of cytogenetic homeostasis, maximum load of hydroecosystem, "polytoxicity".

Key words: hydroecosystem, ichthyocene, meristic signs, nuclear disturbances, homeostasis.

Враховуючи важливість питання раціонального обмеження антропогенних впливів на екосистеми, у світовій практиці широкого розвитку зазнала концепція «критичних навантажень», затверджена на робочій нараді ООН у 1988 р. [1]. Попри те, що величини «критичного навантаження» мають різні трактування в окремих дослідників, методологічний підхід до їх визначення зводиться до виявлення двох основних інтегральних складових у поведінці екосистеми: фактора антропогенного навантаження на навколишнє середовище та відгуку, що визначає функціональну стійкість, продуктивність та різноманіття біотичних елементів [2].

Зокрема, для гідроекосистем оцінка екологічних критичних навантажень може зводиться до: 1) виявлення всіх несприятливих процесів у водному середовищі (як прямих так і опосередкованих) та обґрунтування хімічних критеріїв якості води (комплексна факторизація впливу з урахуванням сумарної, синергетичної або антагоністичної дії всіх компонентів) [3]; 2) діагностика стану екосистеми та обґрунтування найбільш інформативних біологічних критеріїв, які об'єктивно відображують стан екосистеми (числових значень, що розмежовують «норму і патологію» та визначають поріг незворотних змін) [4]; 3) визначення критичних рівнів багатфакторного забруднення вод на підставі доза-ефектних залежностей між якістю водного середовища (за хімічними критеріями)

та станом організмів, популяцій та спільнот (за біологічними критеріями) [5].

Використання зазначених прийомів у комплексі створює експертний підхід, що вважається нам найбільш вдалим для діагностики порушень у гідроекосистемах. Проте, у його практичній реалізації, можна передбачити певні складнощі. По-перше, при з'ясуванні рівнів антропогенного навантаження повстають проблеми як з еталонними показниками так і з вимірюванням інтенсивності забруднення води. Це пов'язано з тим, що програма державного екологічного моніторингу останнім часом зазнала суттєвих скорочень, статистична звітність подекуди неповна та недостовірна, а можливості наукових установ обмежені необхідним технічним оснащенням. Крім того, традиційні методики оцінок якості поверхневих вод не дозволяють адекватно відображувати комплексний фактор антропогенного впливу з урахуванням сумарної, синергетичної або антагоністичної взаємодії всіх компонентів [3].

По-друге, існує загроза некоректного вибору критеріїв «відгуку» біологічних компонентів гідроекосистем, які мають позитивно корелювати з кліматичними умовами, ландшафтним різноманіттям та географічним розташуванням конкретного регіону досліджень. До того ж, гомеостатичні показники біоти можуть змінюватись або коливатись в рамках адаптаційних можливостей організму. Адже, як відомо, для більшості видів реакція на будь-який антропогенний вплив (якщо він,

звичайно, не носить катастрофічний характер) принципово не відрізняється від напрацьованих у процесі еволюції реакцій на коливання змін середовища [2].

Метою наших досліджень був пошук інформативних та доступних засобів оцінки критичних навантажень на гідроекосистеми малих річок Волинського Полісся, які внаслідок цілого ряду природних та антропогенних чинників мають несприятливі умови самоочищення. Основним завданням було з'ясування відгуку іхтіоценозу на різні рівні антропогенного впливу, шляхом аналізу морфометричного та цитогенетичного гомеостазу різних видів риб.

Контрольні облови риби проводили в період літньо-осінньої межени 2014 р.

Морфометричний гомеостаз, який відображує стабільність розвитку риб та дозволяє отримати уявлення про умови, в яких перебував організм на ранніх стадіях онтогенезу, оцінювали за показником флуктуючої асиметрії (ФА) [6]. В якості показника асиметрії для міжпопуляційного порівняння використовували середню частоту асиметричного прояву (ЧАП) на ознаку, яку розраховували як відношення числа ознак, що виявляють асиметрію, до загального числа врахованих ознак. Оцінку відхилення стабільності розвитку від умовно нормального стану проводили по шкалі згаданої методики (табл. 1).

Таблиця 1

Шкала для оцінки відхилень стану риб від умов норми [6]

Бал	Значення показника стабільності розвитку ЧАП	Якість середовища
1	< 0,30	– умовно нормальне
2	0,3 – 0,34	– початкові (незначні) відхилення від норми
3	0,35 – 0,39	– середній рівень відхилень від норми
4	0,40 – 0,44	– суттєві (значні) відхилення від норми
5	0,45 та >	– критичний стан

Цитогенетичний гомеостаз, що є індикатором стресу та відображує сприятливість середовища на момент вилову риби, оцінювали за мікроядерним тестом еритроцитів периферійної крові риб. Фарбування мазків здійснювали відразу після їх доставки в лабораторію, за Романовським-Гімзою. Облік мікроядер проводили під мікро-

скопом зі збільшенням 10x100 з імерсією. При підрахунку клітин враховувались всі види мікроядер та ядерного матеріалу [7]. Аналізували від 1000 до 2500 клітин від кожної особини. Результати підрахунків виражали в проміле (‰). Результати досліджень по кожному виду риб наводили у вигляді усереднених даних із зазначенням середньоквадратичної похибки та оцінкою статистичної значимості за t-критерієм Стьюдента [8].

Контрольні облови риби проводили на малій річці Устя, долина якої розташована в нижній частині Волинського Полісся, в межах Рівненського лесового плато, у створах з різним рівнем антропогенного навантаження: створ № 1 – поблизу с. Івачків, верхів'я річки (природний фон) – відстань від гирла 65 км; створ № 2 – в межах міста Рівне (вплив скиду стічних вод) – відстань від гирла 25-27 км; створ № 3 – в межах смт. Оржів (контрольний пункт) – 0,7 км від гирла.

Розподіл асиметрії білатеральних ознак особин (симетричність відносно нуля) визначали у вибірках риб з віковими категоріями від одnorічок до чотирирічок, які виявились найбільш масовими та зустрічались в уловах по всіх створам дослідної гідроекосистеми (табл. 2).

Таблиця 2

Кількість проаналізованих особин іхтіоценозу у створах р. Устя

Вид риб	Чисельність вибірки, екз.		
	№ 1	№ 2	№ 3
плітка <i>Rutilus rutilus</i> (Linnaeus, 1758)	24	26	32
верховодка <i>Alburnus alburnus</i> (Linnaeus, 1758)	27	27	25
краснопірка <i>Scardinius erythrophthalmus</i> (Linnaeus, 1758)	25	35	31
карась сріблястий <i>Carassius auratus gibelio</i> (Linnaeus, 1758)	26	38	28
лящ <i>Abramis brama</i> (Linnaeus, 1758)	23	23	22
окунь звичайний <i>Perca fluviatilis</i> (Linnaeus, 1758)	21	32	24

Флуктуючу асиметрію оцінювали для 9 білатеральних меристичних ознак [9]: кількість променів у грудних (P) і черевних (V) плавцях; кількість зябрових тичинок на першій зябровій дузі (sp.br.); кількість пелюсток у зябровій перетинці (f.br.); кількість лусок у бічній лінії (jj); кількість лусок із сенсорними каналцями (jj.sk); кількість рядів лусок над (squ.I) і під

(*squ.2*) бічною лінією; кількість лусок збоку хвостового плавця (*squ.pl*) (рис. 1).

З рисунку 1 легко помітити, що в усіх створах для більшості проаналізованих видів риб, найвищі рівні ФА були характерні для таких ознак як кількість зябрових пелюсток у першій зябровій дузі (*sp.br.*), кількість променів у грудних плавцях (*P*), а також кількість лусок у бічній лінії (*jj*). В середньому, для іхтіоценозу річки ряд спадання ФА за ознаками був наступним:

– створ № 1: $sp.br. > P > f.br. > V = jj > jj_{sk} > Squ_1 > Squ_2 > Squ_{pl}$;

– створ № 2: $sp.br. > jj > jj_{sk} > P > V > Squ_1 > Squ_{pl} > Squ_2 > f.br.$;

– створ № 3: $sp.br. > f.br. = P > jj > jj_{sk} > V > Squ_1 > Squ_2 > Squ_{pl}$.

Статистично значимим ($P \leq 0,05$) виявились результати промірів плітки, верховодки, краснопірки, окуня та ляща; для карася асиметрія відносно контрольних значень ($P \leq 0,01$) для більшості ознак не була статистично значимою.

Морфогенетичну стабільність іхтіоценозу та якість водного середовища оцінювали за частотою асиметричного прояву (ЧАП) кожного

виду риб із наступним усередненням значень по дослідним створам (табл. 3) (поза дужками – значення показника стабільності розвитку ЧАП; у дужках – бал якості середовища [6]).

Так, в середньому для всіх видів риб у контрольному створі №1 значення ЧАП характеризувало якість водного середовища як «початкові (незначні) зміни» – II бали. У створі №2 як «суттєві (значні) відхилення від норми» – IV бали. У створі №3 як «середній рівень відхилень від норми» – III бали. Відзначимо, що у контрольних створах №2 та №3 такі види риб як плітка і верховодка, а також лящ у створі № 2 мали значення ЧАП в межах V балів. Припускаємо, що саме ці види риб виявляють найбільшу чутливість та показовість за рівнями флуктуючої асиметрії.

В середньому для річки показник ЧАП становив 0,37, що характеризувало якість водного середовища як «середній рівень відхилень від норми» – III бали.

Середній рівень ядерних порушень проаналізованих видів риб у створі № 1 становив $2,98 \pm 0,18\%$ (рис. 2).

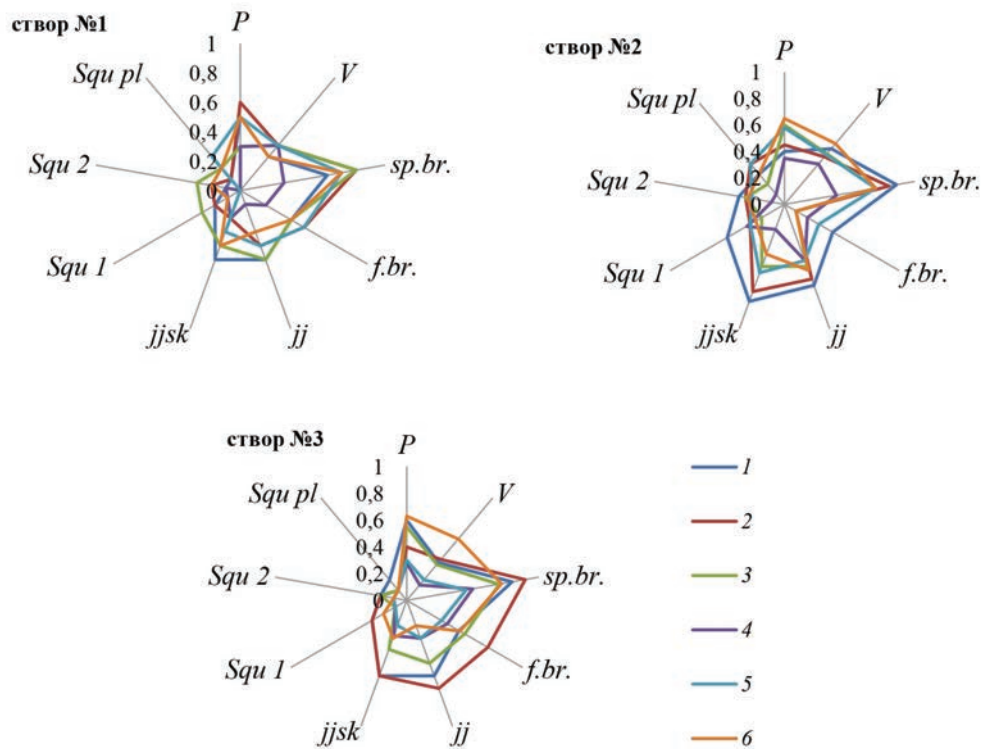


Рис. 1. Флуктуюча асиметрія білатеральних меристичних ознак іхтіоценозу р. Устя: 1 – плітка; 2 – верховодка; 3 – краснопірка; 4 – карась сріблястий; 5 - лящ; 6 - окунь звичайний

Найвища середня частота ядерних порушень у створі № 1 була характерною для окуня ($4,25 \pm 0,48\%$), далі йшли плітка ($3,99 \pm 0,56\%$), краснопірка ($3,58 \pm 0,32\%$), верховодка ($2,45 \pm 0,41\%$), лящ ($2,18 \pm 0,23\%$) та карась ($1,61 \pm 0,26\%$). Максимальні частоти ядерних порушень в еритроцитах периферійної крові були характерні для таких видів як окунь та плітка (7,0%).

У створі № 2 середній рівень ядерних порушень проаналізованих видів риб становив $4,7 \pm 0,28\%$ (рис. 3).

Найвища середня частота ядерних порушень у створі № 2 була характерною для плітки ($6,92 \pm 0,89\%$), далі йшли окунь ($5,63 \pm 0,62\%$), краснопірка ($3,98 \pm 0,46\%$), верховодка ($5,52 \pm 0,45\%$), лящ ($4,83 \pm 0,37\%$) та карась ($1,4 \pm 0,19\%$). Максимальні частоти ядерних

порушень в еритроцитах периферійної крові були характерні для плітки (12%).

У створі № 3 середній рівень ядерних порушень проаналізованих видів риб становив $3,44 \pm 0,23\%$ (рис. 4).

Найвища середня частота ядерних порушень у створі №3 була характерною для плітки ($5,96 \pm 0,29\%$), далі йшли верховодка ($4,93 \pm 0,55\%$), окунь ($4,18 \pm 0,44\%$), краснопірка ($3,01 \pm 0,26\%$), лящ ($1,57 \pm 0,22\%$) та карась ($1,45 \pm 0,18\%$). Максимальні частоти ядерних порушень в еритроцитах периферійної крові були характерні для плітки (7,3%).

Функціональний зв'язок між рівнями ФА іхтіоценозу та частотою ядерних порушень периферійної крові риб дозволив виявити метод простого регресійного аналізу. Так, в якості змінної (y) приймалися значення ЧаП

Таблиця 3

Результати оцінки відхилень іхтіоценозу р. Устя від умов норми

№ створів	Вид риби						Середнє для створу
	плітка	верховодка	краснопірка	карась	лящ	окунь	
1	0,36(III)	0,38(III)	0,40(IV)	0,19(I)	0,34(II)	0,34(II)	0,34 (II)
2	0,53(V)	0,46(V)	0,40(IV)	0,28(I)	0,45(V)	0,42(IV)	0,42 (IV)
3	0,46(V)	0,48(V)	0,38(III)	0,24(I)	0,23(I)	0,37(III)	0,36 (III)

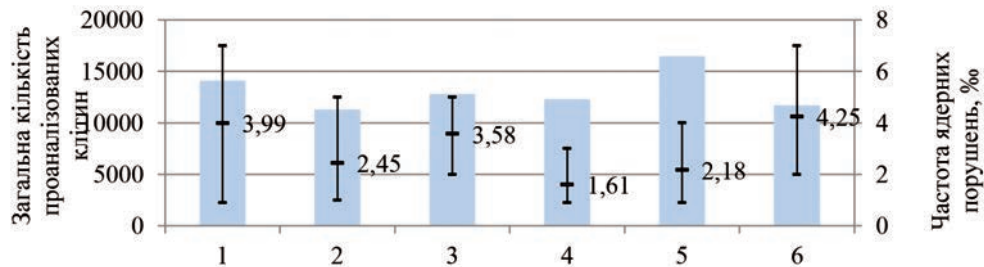


Рис. 2. Частоти ядерних порушень різних видів риби р. Устя, в створі № 1: 1 – плітка, 2 – верховодка, 3 – краснопірка, 4 – карась, 5 – лящ, 6 – окунь

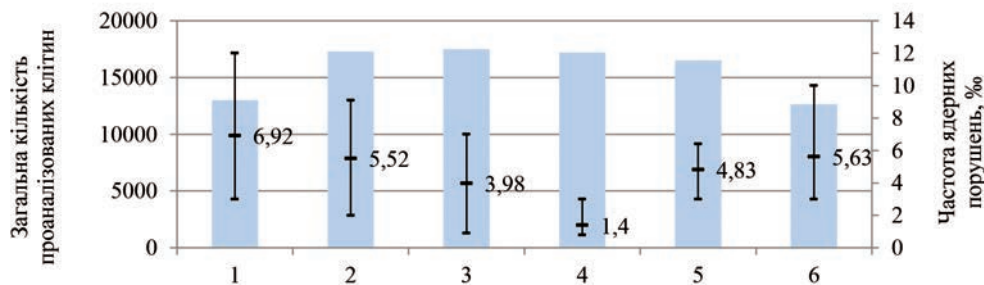


Рис. 3. Частоти ядерних порушень різних видів риби р. Устя в створі № 2: 1 – плітка, 2 – верховодка, 3 – краснопірка, 4 – карась, 5 – лящ, 6 – окунь

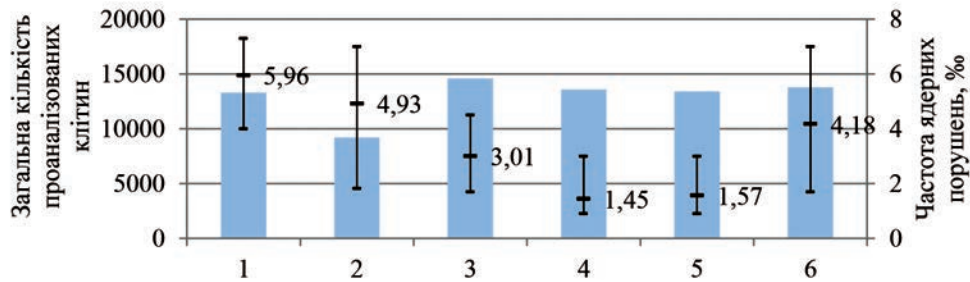


Рис. 4. Частоти ядерних порушень різних видів риб р. Устя в створі №3: 1 – плітка, 2 – верховодка, 3 – краснопірка, 4 – карась, 5 – лящ, 6 – окунь.

окремих видів риб; в якості змінної (x) – відповідні частоти ядерних порушень у всіх контрольних створах. Поліноміальна трендова модель описувалась рівнянням $y=0,003x^3-0,047x^2+0,241x-0,024$ із статистично значимою ($P \leq 0,05$) достовірністю апроксимації $R^2=0,82$.

Застосування регресійного аналізу, дозволило також виявити найбільш чутливі види риб до ефектів комбінованого забруднення дослідної гідроекосистеми, які оцінювались за інтегральним індексом якості поверхневих вод, згідно методики [10] (рис. 5).

Так, встановлена поліноміальна апроксимація результатів наших досліджень доводить вплив якості водного середовища на формування цитогенетичного гомеостазу, в першу чергу, для таких видів риб як плітка ($R^2=0,94$), верховодка ($R^2=0,73$), окунь ($R^2=0,74$) та лящ ($R^2=0,72$). Для краснопірки ця залежність мала достовірність апроксимації $R^2=0,52$. Для карася залежність взагалі не підтвердилась ($R^2=0,18$).

Зіставлення отриманих значень виявляє, що першому балу якості водного середовища за величиною ЧАП відповідали рівні ФА меристичних ознак карася у всіх трьох створах та ляща у створі №3. Відповідно, частота їх ядерних порушень становила 1,61; 1,4; 1,45 та 1,57%. Середня частота ядерних порушень для вибірок з рівнями ФА в межах I-го балу становила $1,51 \pm 0,10\%$.

Другому балу якості водного середовища за величиною ЧАП відповідали рівні ФА ляща та окуня в першому контрольному створі, з частотою ядерних порушень, відповідно 2,18 та 4,25%. Середня частота ядерних порушень для вибірок з рівнями ФА в межах II-го балу була на рівні $3,02 \pm 0,31\%$.

Третьюму балу відповідали рівні ФА плітки і верховодки в першому створі, а також крас-

нопірки та окуня у третьому створі, відповідно 3,99; 2,45; 3,01; 4,18%, із загальним середнім значенням $3,44 \pm 0,22\%$.

Четвертому балу відповідали рівні ФА краснопірки в межах першого та другого створу, а також окуня в межах другого створу, відповідно 3,58; 3,98 та 5,63%, із загальним середнім значенням $4,33 \pm 0,29\%$.

П'ятому балу відповідали рівні ФА плітки і верховодки у другому та третьому створі, а також ляща у другому створі, відповідно, 6,92; 5,96; 5,52; 4,93 та 4,83%. Загальне середнє значення склало $5,70 \pm 0,25\%$.

Отже, за даними нашого дослідження, високий рівень цитогенетичного гомеостазу іхтіоценозу р. Устя діагностується до III балу за ЧАП меристичних ознак і відповідає середній величині $3,44 \pm 0,22\%$. В межах IV та V балів спостерігається незначне перевищення рівнів спонтанних мутацій (від $4,33 \pm 0,29\%$ до $5,7 \pm 0,25\%$), що може розглядатись як середній рівень цитогенетичного гомеостазу. Зважаючи, що за класифікацією [Зах] V бал характеризує якість середовища як «критичний стан», припускаємо, що перевищення цих значень є ознакою низького цитогенетичного гомеостазу для іхтіоценозу р. Устя.

На підставі вище наведеного, а також спираючись на критерії якості поверхневих вод за використаними методиками, нами було розроблено локалізовану шкалу впливу комбінованих ефектів забруднення водного середовища на рівень цитогенетичного гомеостазу риб, яка може розглядатись в якості інтегральної оцінки «критичних навантажень» дослідної гідроекосистеми (рис.6).

Зауважимо, що хоча частота ядерних порушень іхтіоценозу і залежить від якості водного середовища, проте має певні особливості

у різних видів риби, що говорить про необхідність діагностувати стан гідроекосистеми за цитогенетичним гомеостазом кількох видів, чутливість яких доведена для конкретних місцевих умов. Так, в умовах дослідної водойми, можуть бути використані такі види риби як плітка, верховодка,

краснопірка, окунь та лящ. Для оцінки критичних навантажень на гідроекосистему пропонуються наступні критерії середньої частоти ядерних порушень іхтіоценозу:

– до $3,4 \pm 0,22\%$ – високий рівень цитогенетичного гомеостазу, мінімальне навантаження

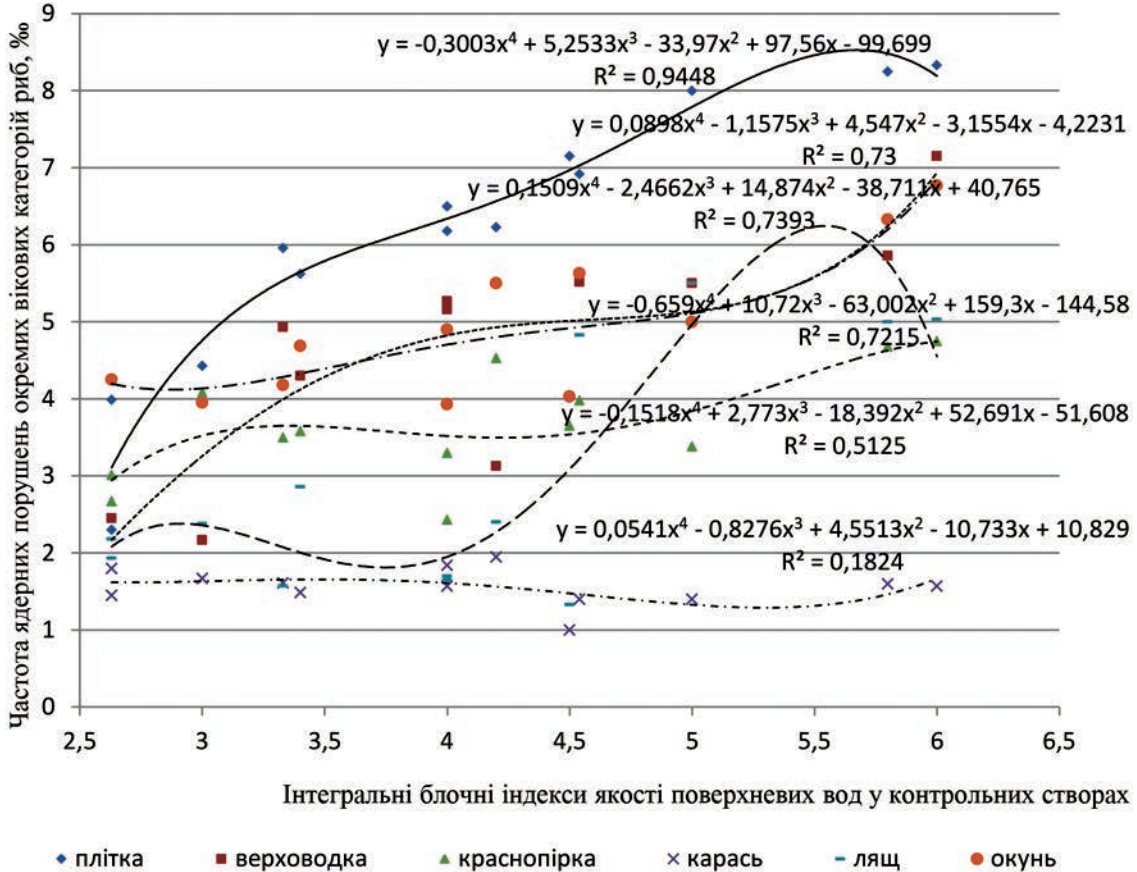


Рис. 5. Поліноміальні трендові залежності частоти ядерних порушень риби від інтегральних блочних індексів якості поверхневих вод р. Устя



Рис. 6. Локалізована шкала інтегральної оцінки «критичних навантажень» на гідроекосистему р. Устя за цитогенетичним гомеостазом іхтіоценозу

гідроекосистеми, що відповідає «оліготоксичності» середовища;

– від $3,4 \pm 0,22\%$ до $5,7 \pm 0,25\%$ – середній рівень цитогенетичного гомеостазу, помірний рівень навантаження гідроекосистеми, «мезотоксичність»;

– понад $5,7 \pm 0,25\%$ – низький рівень цитогенетичного гомеостазу, критичне навантаження гідроекосистеми, «політоксичність».

Підсумовуючи наведені результати досліджень, слід зазначити, що запропонований підхід до оцінки критичних навантажень на гідроекосистеми є перспективним, але потребує подальшого доопрацювання і вдосконалення для визначення більш деталізованих критеріїв рівня цитогенетичного гомеостазу риб у водоймах Волинського Полісся на фоні регіональних гідрогеохімічних умов.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Critical loads for sulphur and nitrogen (Report from a Workshop held at Stokhoster, Sweden, March 19-24, 1988) / Miljo rapport, 1988 – Copenhagen: Nordic Council of Ministers, 1988. Vol. 15.
2. Шитиков В.К. Количественная гидроэкология: методы системной идентификации / В.К. Шитиков, Г.С. Розенберг, Т.Д. Зинченко. Тольятти : ИЭВБ РАН, 2003. 463 с.
3. Красовский Г.Н., Егорова Н.А. Гигиенические и экологические критерии вредности в области охраны водных объектов. *Гигиена и санитария* 2000. № 6. С. 14–16.
4. Моисеенко Т.И. Экоотоксикологический подход к нормированию антропогенных нагрузок на водоемы Севера. *Экология*. 1998. № 6. С. 452–461.
5. Смагин А.И. Экология водоемов зоны техногенной радиационной аномалии на Южном Урале : диссертация на соискание ученой степени доктора биологических наук. Пермь – 2008, 52 с.
6. Захаров В.М., Чубинишвили А.Т., Дмитриев С.Г., Баранов А.С., Борисов В.И., Валецкий А.В., Крысанов Е.Ю., Кряжева Н.Г., Пронин А.В., Чистякова Е.К. Здоровье среды: практика оценки. Центр экологической политики России. Центр здоровья среды. Москва, 2000. 320 с.
7. Льюис С.М. Практическая и лабораторная гематология / С.М. Льюис, Б. Бэйн, И. Бэйтс Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2009. 672 с.
8. Айвазян С.А. и др. Прикладная статистика: Исследование зависимостей. Справ. издание. Москва : Финансы и статистика, 1985. 487 с.
9. Шерман І.М., Пилипенко Ю.В. Іхтіологічний російсько-український тлумачний словник. Київ : ВД «Альтернативи», 1999. 272 с.
10. Романенко В.Д. Методика экологической оценки качества поверхностных вод по соответствующим категориям / В.Д. Романенко, В.М. Жукинский, О. П. Оксенок [и др.]. Київ : СИМВОЛ–Т, 1998. 28 с.

REFERENCES:

1. Critical loads for sulphur and nitrogen (Report from a Workshop held at Stokhoster, Sweden, March 19-24, 1988). Miljo rapport. Copenhagen: Nordic Council of Ministers. 15.
2. Shitikov, V.K. (2003) *Kolichestvennaja gidrojekologija: metody sistemnoj identifikacii [Quantitative Hydroecology: Methods for Systemic Identification]* V.K. Shitikov, G.S. Rozenberg, T.D. Zinchenko (Eds.). Tol'jatti: IJeVB RAN [in Russian].
3. Krasovskij, G.N., Egorova, N.A. (2000). Gigienicheskie i jekologicheskie kriterii vrednosti v oblasti ohrany vodnyh ob#ektov. Hygienic and ecological criteria of harmfulness in the field of protection of water bodies. *Gigiena i sanitaria – Hygiene and sanitation* № 6. S. 14–16 [in Russian].
4. Moiseenko, T.I. (1998). Jekotoksikologicheskij podhod k normirovaniju antropogennyh nagruzok na vodoemy Severa [Ecotoxicological approach to the regulation of anthropogenic loads on the water bodies of the North]. *Jekologija – Ecology*, 6, 452–461 [in Russian].
5. Smagin, A.I. (2008) Jekologija vodoemov zony tehnogennoj radiacionnoj anomalii na Juzhnom Urale. [Ecology of water bodies in the zone of technogenic radiation anomaly in the Southern Urals] *Doctor's thesis*. Perm' [in Russian].
6. Zaharov, V.M., Chubinishvili, A.T., Dmitriev, S.G., Baranov, A.S., Borisov, V.I., Valeckij, A.V., Krysanov, E.Ju., Krjazheva, N.G., Pronin, A.V., Chistjakova, E.K. (2000). Zdorov'e sredy: praktika ocenki. Centr jekologicheskoy politiki Rossii. [Centr zdorov'ja sredy. Health of the Environment: Practice of Assessment. Center for Environmental Policy of Russia. Environmental Health Center]. Moscow [in Russian].
7. L'juis, S.M. (2009). Prakticheskaja i laboratornaja gematologija [Practical and laboratory hematology] S.M. L'juis, B. Bjejn, I. Bjejts (Eds.) Moscow: GJeOTAR-Media [in Russian].
8. Ajvazjan, S.A. et. al. (1985). Prikladnaja statistika: Issledovanie zavisimostej. Sprav. izdanie [Applied Statistics: Exploring Dependencies. Reference edition]. Moscow : Finansy i statistika [in Russian].

9. Sherman, I.M., Pylypenko, Yu.V. (1999) Ikhtiologichnyi rosiisko-ukrainskyi tlumachnyi slovnyk. Kyiv: VD "Alternatyvy" [in Ukrainian].

10. Romanenko, V.D. (1998) Metodyka ekolohycheskoi otsenky kachestva poverkhnostnykh vod po sootvetstvuiushchym katehoryiam [Methodology for environmental assessment of surface water quality in the relevant categories] V.D. Romanenko, V.M. Zhukynskyi, O.P. Oksyiuk (Eds.) Kyiv : SYMVOL-T [in Ukrainian].

УДК 502.7 (477.81)

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-2>

Олександр КЛИМЕНКО

доктор сільськогосподарських наук, професор, професор кафедри менеджменту, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028
ORCID: 0000-0002-2047-8824

Ігор СТАТНИК

кандидат сільськогосподарських наук, доцент, доцент кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028
ORCID: 0000-0001-7007-7319

Людмила КЛИМЕНКО

кандидат сільськогосподарських наук, доцент, доцент кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028
ORCID: 0000-0001-9030-0506

Бібліографічний опис статті: Клименко, О., Статник, І., Клименко, Л. (2021). Оцінювання ресурсної складової екобезпеки території басейну річки Горинь. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 12–19, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-2>

ОЦІНЮВАННЯ РЕСУРСНОЇ СКЛАДОВОЇ ЕКОБЕЗПЕКИ ТЕРИТОРІЇ БАСЕЙНУ РІЧКИ ГОРИНЬ

У статті оцінено ефективність використання природно-економічного потенціалу та ресурсну складову екологічної безпеки територій басейну річки Горинь, яка є однією з пріоритетних при впровадженні басейнового принципу управління водними ресурсами. Оцінювання ресурсної складової екобезпеки території басейну річки Горинь здійснювали за методикою З. В. Герасимчук, А. О. Олексюк. Розрахунок ресурсної складової екобезпеки рекомендується здійснювати за двома типами показників: стимуляторів (за якими перевищення фактичних даних над максимальними є сприятливими для екологічної безпеки регіону), дестимуляторів (за якими перевищення фактичних даних над мінімальними негативно відображається на рівні екологічної безпеки). Ресурсний блок відображає кількість, рівень залучення і виснаження, раціональність та ефективність використання природних ресурсів, а також діяльність щодо їхньої охорони та відтворення з метою створення можливостей для сталого розвитку території. Ресурсна складова екологічної безпеки включає в себе показники розораності, наявності пасовищ, лісистості, урбанізації, частки оборотної води, споживання свіжої води, частки земель лісового фонду. Інтегрований показник екологічної безпеки ресурсної складової в басейні річки оцінюються трьома станами: екологічна небезпека – 7 районів, екологічна загроза – 29 районів та екологічний ризик – 1 район. Встановлено, що у басейні річки відбувається нераціональне використання ресурсного потенціалу, виснаження природних ресурсів, що у подальшому буде призводити до суттєвого погіршення показників якості довкілля, якості життя людини, економічного розвитку районів басейну річки.

Ключові слова: екобезпека, природно-економічний потенціал, природні ресурси, басейн річки, ресурсна складова екобезпеки.

Oleksandr KLYMENKO

Doctor of Agricultural Sciences, Professor, Professor at the Department of Management, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028
ORCID: 0000-0002-2047-8824

Ihor STATNYK

Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Ecology, Environmental Technology and Forestry, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028
ORCID: 0000-0001-7007-7319

Lyudmyla KLYMENKO

Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Ecology, Environmental Technology and Forestry, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

ORCID: 0000-0001-9030-0506

To cite this article: Klymenko, O., Statnyk, I. & Klymenko, L. (2021). Otsiniuvannia resursnoi skladovoi ekobezpeky terytorii baseinu richky Horyn [Estimation of the resource component of eco safety of the Goryn river basin]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 12–19, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-2>

**ESTIMATION OF THE RESOURCE COMPONENT OF ECO SAFETY
OF THE GORYN RIVER BASIN**

The article estimates the effectiveness of the use of natural and economic potential and the resource component of the ecological safety of the Goryn River basin which is one of the priorities in implementing of the basin principle of water management. The estimation of the resource component of eco safety of the Goryn River basin was carried out according to the methodology by Z. V. Gerasymchuk, A. O. Oleksiuk. The calculation of the resource component of eco safety is recommended to be carried out in two types of indicators: stimulants (indicate exceeding the actual data over the maximum and are favorable for the ecological safety of the region), dislimulators (indicate exceeding the actual data over the minimum negatively displayed at the level of environmental safety). The resource block reflects the number, level of attraction and exhaustion, rationality and efficiency of natural resources as well as activities for their protection and reproduction in order to create opportunities for sustainable development of the territory. The resource component of environmental safety includes devastation indicators, the presence of pastures, forests, urbanization, proportion of reversible water, consumption of fresh water, proportion of forest fund land. Integrated indicator of environmental safety resource component in the river basin are evaluated by three states: environmental hazards – 7 districts, environmental threat – 29 districts and ecological risk – 1 district. It is established that the river basin is inappropriate use of resource potential, depletion of natural resources which will further lead to a significant deterioration of environmental quality indicators, human quality of life, economic development of the river basin.

Keywords: *eco safety, natural and economic potential, natural resources, river basin, resource component of eco safety.*

Вступ. Просування України шляхом європейської інтеграції ставить нові вимоги щодо засадничих підходів до формування та здійснення регіональної екологічної політики та гарантування високого рівня екологічної безпеки.

Проблема підтримання екологічної безпеки, підвищення ефективності використання природно-економічного потенціалу територій басейнів річок є однією з пріоритетних при впровадженні басейнового принципу управління водними ресурсами.

Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища» визначає екологічну безпеку як стан навколишнього природного середовища, при якому забезпечується попередження погіршення екологічної обстановки та виникнення небезпеки для здоров'я людей, що гарантується здійсненням широкого комплексу взаємопов'язаних екологічних, політичних, економічних, технічних, організаційних, державно-правових та інших заходів.

Довкілля вважається безпечним, коли його стан відповідає встановленим у законодавстві критеріям, стандартам, лімітам і нормативам, що стосуються його чистоти (незабрудненості), ресурсомісткості (невиснаженості), екологічної стійкості, санітарних вимог, видового різноманіття, здатності задовольняти інтереси громадян.

Аналіз останніх досліджень. Дослідженню проблеми екологічної безпеки, раціонального та збалансованого використання природних ресурсів присвячено ряд фундаментальних наукових досліджень, серед яких вирізняються оригінальністю публікації І. К. Бистрякова, В. С. Кравціва, С. І. Дорогунцова, А. В. Толстоухова, А. М. Федорищева, М. А. Хвесика, Є. В. Хлобистова, З. В. Герасимчук, М. С. Самойлік, О. М. Вишневська та ін. [1-10].

У зазначених наукових працях було розглянуто та виділено багато прикладних питань, пов'язаних із визначенням змісту поняття екологічної безпеки регіону, здійсненню діагностики,

оцінки її рівня, формуванню механізму та методів забезпечення екологічної безпеки регіонів. Для діагностики стану екологічної безпеки регіону З. Герасимчук та А. Олексюк була запропонована методика діагностики екологічної безпеки – небезпеки, яка враховує антропоцентричні, біоцентричні та ресурсні агреговані показники з наступним розрахунком інтегрального рівня екологічної безпеки та визначення її рівня в кількісних та якісних показниках [8].

Відповідно виникає потреба в оцінці взаємовпливів рівнів екологічної безпеки та екологічних нормативів якості поверхневих вод малих та середніх річок.

Об’єкт досліджень – процес формування ресурсної складової екобезпеки території басейну р. Горинь.

Предмет досліджень – показники, що характеризують ресурсну складову екобезпеки території басейну р. Горинь.

Методика досліджень. Розрахунок та оцінювання рівня екологічної безпеки-небезпеки території басейну річки здійснювали за методикою З. В. Герасимчук, А. О. Олексюк [8].

Згідно цієї методики, оцінку екологічної безпеки-небезпеки території басейну річки Горинь можливо здійснювати за трьома блоками показників, які відображають рівень екологічної безпеки.

Зупинимось на ресурсному блоці, який відображає кількість, рівень залучення і виснаження, раціональність та ефективність використання природних ресурсів, а також діяльність щодо їхньої охорони та відтворення з метою створення можливостей для сталого розвитку території.

При цьому розрахунок екологічної «безпеки-небезпеки» рекомендується здійснювати за двома типами показників: стимуляторів (за якими перевищення фактичних даних над максимальними є сприятливими для екологічної безпеки регіону), дестимуляторів (за якими перевищення фактичних даних над мінімальними негативно відображається на рівні екологічної безпеки).

При оцінці екологічної «безпеки-небезпеки» території басейну річки для стимулятора обиралися максимальні значення по кожному з цих показників (максимальні серед районів), а для дестимуляторів – мінімальні серед районів, що також входять до складу водозбірної площі.

Розрахунки здійснюються за формулами:

– для показників стимуляторів:

$$P_{EBC_i} = \frac{I_{\Phi}}{I_{max}} \quad (1)$$

де: P_{EBC_i} – рівень екологічної безпеки району за і-тим індикатором-стимулятором;

I_{Φ_i} – фактичне значення індикатора екологічної безпеки;

I_{max} – максимальне значення індикатора екологічної безпеки.

– для показників дестимуляторів:

$$P_{EB\theta_i} = \frac{I_{min}}{I_{\Phi}} \quad (2)$$

$P_{EB\theta_i}$ – рівень екологічної безпеки району за і-тим індикатором – дестимулятором.

I_{Φ_i} – фактичне значення індикатора екологічної безпеки;

I_{min} – мінімальне значення індикатора екологічної безпеки.

Кількісну і якісну оцінку рівня екологічної «безпеки-небезпеки» басейну здійснювали із використанням шкали запропонованої З. В. Герасимчук і А. О. Олексюк [8] (табл. 1).

Розрахунки ресурсної складової екологічної безпеки, до складу якої було включено показники розораності, наявності пасовищ, лісистості, урбанізації, частки оборотної води, споживання свіжої води, частки земель лісового фонду, представлені в таблиці 2 та 3.

Як видно з табл.2 та 3 території районів, які входять до складу басейну річки, суттєво відрізняються один від одного перш за все за такими показниками, як висока розораність та низька лісистість лісостепових районів.

Внаслідок цього нормовані показники цих стимуляторів і дестимуляторів коливалися в межах від 0,11 до 0,18 і свідчили про екологічно

Таблиця 1

Оціночна шкала рівня «екобезпеки-небезпеки» регіону (З. В. Герасимчук, А. О. Олексюк) [8]

Якісна характеристика	Екологічно безпечний стан	Екологічно ризиковий стан	Екологічно загрозливий стан	Екологічно небезпечний стан
Кількісне значення екологічної «безпеки-небезпеки» регіону	0,6756–1,0	0,4834–0,6755	0,1919 –0,4833	0–0,1918

Таблиця 2

Розрахунок ресурсної складової екобезпеки в басейні р. Горинь (Зона Полісся)

Райони	Розораність земельної площі, %	Пасовища, %	Лісистість, %	Урбанізація, %	Вода, %	Частка оборотної води у загальному обсязі використаної на виробничі потреби, %	Споживання свіжої води м ³ /людину	Частка земель лісового фонду в загальній площі регіону, %	Інтегральний	Рейтинг
Зона Полісся										
Білогірський	0,1336	0,8351	0,1481	0,4768	0,2849	0,2575	0,0339	0,599	0,242	10
Ізяславський	0,1518	0,5746	0,3574	0,415	0,5941	0,01	0,1352	0,3802	0,2112	15
Полонський	0,1415	0,9026	0,2896	0,5517	0,5538	0,0822	0,2535	0,4792	0,321	7
Славутський	0,1281	0,7511	0,3533	0,5314	0,2742	0,001	0,0305	0,2448	0,1178	19
Шепетівський	0,1402	0,7188	0,4733	0,48	0,4113	0,0591	0,0359	0,276	0,2201	13
Баранівський	0,3124	0,7681	0,6072	0,6792	0,3091	0,9309	0,0301	0,1958	0,3374	6
Романівський	0,2578	0,5673	0,5375	0,5806	0,4409	0,6713	0,3322	0,1484	0,4008	5
Ємільчинський	0,3276	0,3634	0,6994	0,8834	0,4435	0,8948	0,1612	0,4047	0,457	2
Новоград-Волинський	0,3094	0,6372	0,5886	0,6761	0,457	0,9118	0,0933	0,3875	0,4306	3
Червоноармійський	0,207	0,6105	0,3281	0,5217	0,3844	1	0,0266	0,0792	0,2544	9
Березнівський	0,466	0,496	0,8161	0,878	0,5269	0,2806	0,2525	0,6042	0,4972	1
Володимирецький	0,5092	0,3877	0,7806	1	0,6102	0,3206	0,0514	0,6563	0,4226	4
Дубровицький	0,6104	0,3354	0,7592	0,7826	0,672	-	0,0006	0,599	0,227	11
Зарічненський	0,5776	0,4753	0,6407	0,9863	1	0,0001	1	0,4026	0,2268	12
Костопільський	0,3835	0,465	0,6285	0,6698	0,5269	0,0301	0,197	0,4036	0,314	8
Рокитнівський	1	0,1552	1	0,96	0,4059	0,0001	0,119	1	0,1707	17
Сарненський	0,5437	0,4078	0,7941	0,4784	0,75	0,0001	0,0952	0,6719	0,1588	18
Ківерцівський	0,5776	0,4753	0,6407	0,9863	1	0,0001	0,2078	0,4635	0,1897	16
Маневицький	0,5776	0,4753	0,6407	0,9863	1	0,0001	0,2633	0,974	0,2144	14

Таблиця 3

Розрахунок ресурсної складової екобезпеки в басейні р. Горинь (Зона Лісостепу)

Райони	Розораність земельної площі, %	Пасовища, %	Лісистість, %	Урбанізація, %	Вода, %	Частка оборотної води у загальному обсязі використанні на виробничі потреби, %	Споживання свіжої води, м ³ /людину	Частка земель лісового фонду в загальній площі регіону, %	Інтегративний	Рейтинг
Зона Лісостепу										
Збарзький	0,1446	0,476	0,1393	0,3158	0,1747	0,9218	0,0378	0,2031	0,2097	13
Кременецький	0,1845	0,8016	0,2779	0,3251	0,2554	0,3206	0,1942	0,4323	0,3129	5
Лановецький	0,1461	0,7352	0,0922	0,3364	0,5349	0,5511	0,3058	0,099	0,2717	9
Шумський	0,2116	1	0,3833	0,5434	0,3548	0,0501	0,2497	0,5469	0,3189	4
Волочиський	0,1214	0,3274	0,0297	0,4174	0,6935	0,0551	0,2586	0,3281	0,1885	16
Красилівський	0,1212	0,1954	0,1197	0,383	0,6398	0,001	0,3725	0,4427	0,1357	18
Староконстянтинівський	0,1184	0,3737	0,1038	0,5017	0,4758	0,1333	0,4607	0,474	0,2741	8
Старосинявський	0,1201	0,2769	0,0696	0,3627	0,5887	0,009	0,5847	0,4219	0,1799	17
Теопільський	0,1232	0,4078	0,0338	0,3582	0,3011	0,1343	0,1812	0,4948	0,1963	15
Любарський	0,1397	0,3932	0,107	0,6234	0,5215	0,993	0,0676	0,025	0,2057	14
Чуднівський	0,1682	0,4881	0,2128	0,5373	0,5134	0,8958	0,388	0,0729	0,3242	3
Гоцанський	0,1531	0,5161	0,1023	0,382	0,6183	0,7315	0,4419	0,0318	0,258	11
Дубенський	0,1984	0,4632	0,3752	0,4162	0,4355	-	0,9699	0,1953	0,3818	1
Здолбунівський	0,1928	0,4066	0,3371	0,2892	0,3844	0,2204	0,3909	0,0953	0,2647	10
Корельський	0,1642	0,6981	0,2073	0,5902	0,4946	-	0,5501	0,0661	0,3062	6
Млинівський	0,1521	0,3944	0,1873	0,556	0,4194	-	0,3287	0,0771	0,253	12
Острозький	0,2084	0,5831	0,3805	0,4784	0,5108	-	0,3271	0,1156	0,3301	2
Рівненський	0,1872	0,269	0,3553	0,2732	0,414	0,7014	0,2855	0,1807	0,3042	7

небезпечний стан зони Лісостепу. У районах зони Полісся значення нормованих показників розораності та лісистості були значно кращими (0,20–0,64), відповідно стан їх оцінювався як загрозовий та ризиковий. Слід також відмітити, що за розрахунками нормованого показника частки оборотної води у загальному обсязі використання на виробничі потреби, майже всі райони басейну річки характеризуються екологічно небезпечним станом із коливаннями їх в діапазоні від 0,0001 до 0,19. Але, зазвичай, є і такі райони, які за цим показником мають ризиковий стан, а деякі – навіть безпечний стан (0,73-0,99).

За іншими показниками ресурсної складової стан екологічної безпеки оцінюється, як у поліських, так і лісостепових районах, категорією загрозовий, ризиковий та безпечний.

Відповідно до цього інтегровані показники екологічної безпеки ресурсної складової в басейні річки оцінюються трьома станами: екологічної безпеки (0–0,1918) – 7 районів, еколо-

гічно загрозовий (0,1918–0,4833) – 29 районів, екологічно ризиковий (0,4834–0,6755) – 1 район. При цьому екологічно небезпечний стан сформувався у Славутському (0,1178), Рокитнівському (0,1707), Сарненському (0,1588), Ківерцівському (0,1897), Волочиському (0,1885), Красилівському (0,1357), Старосинявському (0,1799) районах (табл. 4).

Загрозовий стан характерний для більшості районів басейну (29 із 37), що зумовлено обсягами споживання свіжої води, високою розораністю та часткою оборотної води. Найкращий стан екологічного ризику має лише Березнівський район (0,4972), що однак знаходиться на нижній межі цієї категорії (рис. 1).

Таким чином, у басейні річки відбувається нераціональне використання ресурсного потенціалу, виснаження природних ресурсів, що у подальшому буде призводити до суттєвого погіршення показників якості довкілля, якості життя людини, економічного розвитку районів.

Таблиця 4

Групування районів за рівнем екологічної безпеки

Зона	Рівень ресурсної складової екологічної безпеки			
	Безпека	Ризик	Загроза	Небезпека
Зона Полісся	–	Березнівський	Білогірський Ізяславський Полонський Шепетівський Баранівський Романівський Ємільченський Новоград – Волинський Червоноармійський Володимирецький Дубровицький Зарічненський Костопільський Маневицький	Славутський Рокитнівський Сарненський Ківерцівський
Кількість районів	–	1	14	4
Зона Лісостепу	–	–	Збаразький Кременецький Лановецький Шумський Староконстантинівський Теофіпольський Любарський Чуднівський Гощанський Дубенський Здолбунівський Корецький Млинівський Острозький Рівненський	Волочиський Красилівський Старосинявський
Кількість районів	–	–	15	3

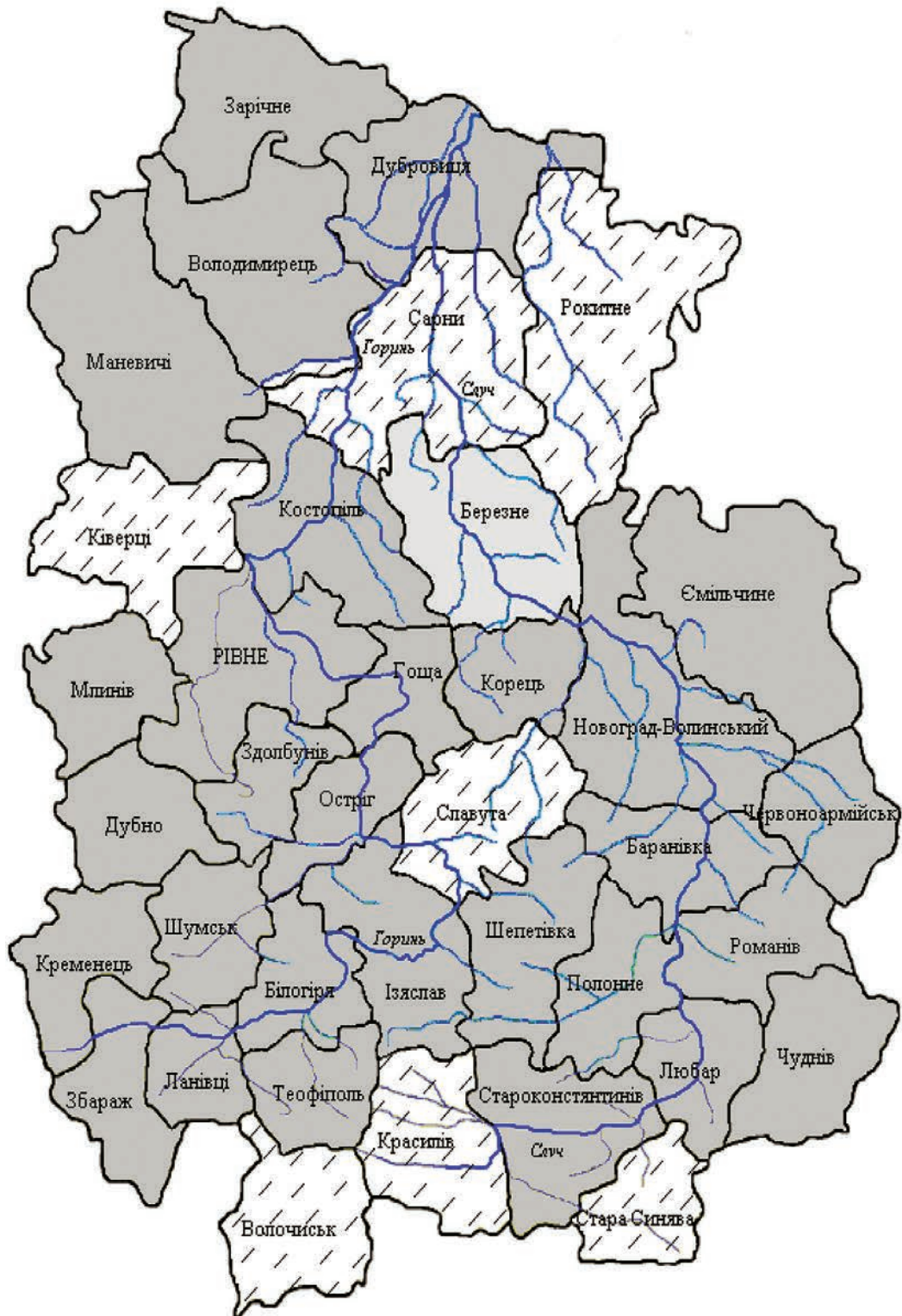


Рис. 1. Зонування території басейну р. Горинь за станом ресурсної складової «екобезпеки – небезпеки»

ЛІТЕРАТУРА:

1. Быстряков И.К. Эколого-экономические проблемы развития производительных сил. (Теоретические и методологические аспекты) / под ред. С.И. Дорогунцова. Киев : ООО «Международ. фин. агентство», 1997. 255 с.
2. Кравців В.С. Екологічна безпека як об'єкт регіональної політики. *Регіональна економіка*. 1999. № 1. С. 124–135.
3. Дорогунцов С.І., Федорищева А.М. Техногенно-екологічна безпека урбанізованих територій України. *Економіка України*. 2000. № 5. С. 4–12.
4. Толстоухов А. В., Хилько М. І. Екобезпечний розвиток : пошуки стратегем. Київ : Знання України, 2001. 333 с.
5. Федорищева А., Ральчук О. Безпека як розвиток і безпека як стабільність – синергетика соціоприродних систем. *Регіональна економіка*. 2002. № 4. С. 10–21.
6. Хвесик М.А. Основні пріоритети державної політики в галузі раціонального використання охорони та відтворення водних ресурсів України. *Регіональна економіка*. 2002. № 1. С. 184–197.
7. Хлобистов Є.В. Екологічна безпека трансформаційної економіки / НАН України; Рада по вивченню продуктивних сил України / заг. ред. С.І. Дорогунцов. Київ : Агентство Чорнобильінтерінформ, 2004. 336 с.
8. Герасимчук З.В., Олексюк А.О. Економічна безпека регіону : діагностика та механізм забезпечення : монографія. Луцьк : Надстир'я, 2007. 280 с.
9. Самойлік М. Забезпечення ресурсно-екологічної безпеки у регіоні: теорія та практика. *Аграрна економіка*. 2014. Т. 7. № 1-2. С. 131–137.
10. Вишневецька О. М., Дюміна С. С. Екологоорієнтований підхід у гарантуванні екологічної безпеки регіону. *Глобальні та національні проблеми економіки*. 2015. Випуск 6. С. 584–587.

REFERENCES:

1. Bystryakov, I.K. (1997) *Ekologo-ekonomicheskiye problemy razvitiya proizvoditel'nykh sil. (Teoreticheskiye i metodologicheskiye aspekty)* [Ecological and economic problems of the development of productive forces. (Theoretical and methodological aspects)] Doroguntsov S.I. (Ed.). Kyiv: ООО "Mezhdunar. fin. Agentstvo" [in Russian].
2. Kravtsiv V. S. (1999) Ekolohichna bezpeka yak ob'yekt rehional'noyi polityky. [Environmental security as an object of regional policy]. *Rehional'na ekonomika – Regional economy*, 1, 124–135 [in Ukrainian].
3. Dorohuntsov, S.I., Fedoryshcheva, A.M. (2000) Tekhnohenno-ekolohichna bezpeka urbanizovanykh terytoriy Ukrayiny [Technogenic and ecological safety of urbanized territories of Ukraine]. *Ekonomika Ukrayiny – Ukraine economy*. 5. 4–12 [in Ukrainian].
4. Tolstoukhov, A.V., Khyly'ko, M.I. (2001) *Ekobezpechnyy rozvytok: poshuky stratehem. [Eco-safe development: search for strategists]*. Kyiv: Znannya Ukrayiny [in Ukrainian].
5. Fedoryshcheva, A., Ral'chuk, O. (2002) Bezpeka yak rozvytok i bezpeka yak stabil'nist' – synerhetyka sotsioproryodnykh system. [Security as development and security as stability – synergetics of socio-natural systems]. *Rehional'na ekonomika – Regional economy*, 4, 10–21 [in Ukrainian].
6. Khvesyk, M.A. (2002) Osnovni priorytety derzhavnoyi polityky v haluzi ratsional'noho vykorystannya okhorony ta vidtvorennya vodnykh resursiv Ukrayiny. The main priorities of state policy in the field of rational use of protection and reproduction of water resources of Ukraine. *Rehional'na ekonomika – Regional economy*. 1, 184–197 [in Ukrainian].
7. Khlobystov, Ye. V. (2004) Ekolohichna bezpeka transformatsiynoyi ekonomiky / NAN Ukrayiny; Rada po vyvchennyu produktyvnykh syl Ukrayiny [Ecological safety of transformational economy / NAS of Ukraine; Council for the Study of the Productive Forces of Ukraine] S.I. Dorohuntsov (Ed.). Kyiv: Ahentstvo Chornobyl'interinform [in Ukrainian].
8. Herasymchuk Z. V., Oleksyuk A. O. (2007) *Ekonomichna bezpeka rehionu: diahnostyka ta mekhanizm zabezpechennya* [Economic security of the region: diagnostics and support mechanism]. Luts'k: Nadstyr'ya [in Ukrainian].
9. Samoylik, M. (2014) Zabezpechennya resursno-ekolohichnoyi bezpeky u rehioni: teoriya ta praktyka. [Ensuring resource and environmental security in the region: theory and practice]. *Ahrarna ekonomika – Agrarian economy*, 7(1–2), 131–137 [in Ukrainian].
10. Vyshnevs'ka, O.M., Dyumina, S.S. (2015) Ekolohooriyentovanyy pidkhid u harantuvanni ekolohichnoyi bezpeky rehionu [Ecologically oriented approach in guaranteeing ecological safety of the region]. *Hlobal'ni ta natsional'ni problemy ekonomiky – Global and national economic problems*, 6, 584–587 [in Ukrainian].

УДК 544[015.3+022.4]:546[64/.66+815]22

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-3>

Олег МАРЧУК

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0002-5618-7156

Олександр СМІТЮХ

кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0003-1632-5849

Бібліографічний опис статті: Марчук, О., Смітюх, О. Аналіз кристалічних структур вихідних фаз квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 13–25, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-3>

**АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР ВИХІДНИХ ФАЗ
КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$**

У статті представлений теоретичний та експериментальний підхід вивчення квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$. Синтез вихідних зразків системи проводився з використанням твердофазних реакцій у вакуумованих кварцевих ампулах при залишковому тиску 10^{-2} . Максимальна температура синтезу становила 1323 К. Аналіз вихідних компонентів квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ вказує на те, що вони мають евтектичний тип плавлення, а отже можуть виступати компонентами досліджуваної квазіпотрійної системи. Їх кристалічна структура описується октаедричним наповненням. Тернарні фази Y_2PbS_4 *Stc*2₁ ($a = 7.9301 \text{ \AA}$; $b = 28.6966 \text{ \AA}$; $c = 12.0511 \text{ \AA}$), $La_2PbS_4 - I\bar{4}3d$ ($a = 8.767 \text{ \AA}$) характеризуються базоцентрированою та об'ємноцентрированою коміркою відповідно. Збільшення кількості катіонного складу призводить до зростання параметрів елементарної комірки і водночасі атоми Y і Pb займають окремі позиції в структурі, а атоми La і Pb утворюють суміш $\{0.667 \text{ La} + 0.333 \text{ Pb}\}$, що локалізована у позиції 12a. На експериментальному етапі підтверджено існування тернарних фаз та з'ясовано, що в квазіпотрійній системі виникають квазібінарні рівноваги $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ та $Y_2PbS_4 - La_2PbS_4$. Широка двофазна область $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ обумовлена існуванням твердого розчину $La_{2+2,3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 \div 0,69$). За результатами комплексу проведених досліджень побудовано ізотермічний переріз, який презентує експериментальний етап проведених досліджень. Зйомка дифрактограм порошкоподібних зразків проводилася за кімнатної температури на ДРОН-4-13. Кристалічна структура була проаналізована за допомогою пакету програм WINCSD (Версія 2016 р.)

Ключові слова: кристалічна структура, координаційне оточення, ізотермічний переріз, квазібінарну рівновагу.

Oleg MARCHUK

PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0002-5618-7156

Oleksandr SMITIUKH

PhD in Chemistry, Senior Assistant at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-1632-5849

To cite this article: Marchuk, O. & Smitiukh, O. (2021). Analiz krystalichnykh struktur vykhidnykh faz kvazipotriinoi systemy $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ [Analysis of crystal structures of the output phases of the quasiternary $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ system]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 13–25, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-3>

**ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURES OF THE OUTPUT PHASES
OF THE QUASITERNARY $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ SYSTEM**

The articles present a theoretical and experimental approach to the study of the quasi-ternary $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ system. The synthesis of the initial samples of the systems was carried out using solid-phase reactions in vacuum quartz

ampoules at a residual pressure of 10^{-2} . The maximum synthesis temperature is 1323 K. Analysis of the initial components of the quasi-ternary $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ system indicates may be components of the studied quasi-ternary system. Their crystal structure is described by an octahedral filling. The ternary Y_2PbS_4 phases – $Cmc2_1$ ($a = 7.9301 \text{ \AA}$; $b = 28.6966 \text{ \AA}$; $c = 12.0511 \text{ \AA}$), $La_2PbS_4 - I\bar{4}3d$ ($a = 8.767 \text{ \AA}$) are determined by the base concentration and the volume-centered cell, respectively. A mobile decrease in the amount of cationic composition leads to an increase in the elementary cell parameters and at the same time the Y and Pb atoms occupy separate positions in the structure, and the La and Pb atoms form a mixture of $\{0.667 \text{ La} + 0.333 \text{ Pb}\}$, which is localized at site 12a. At the experimental stage, the existence of ternary phases was confirmed and it was determined that quasi-binary equilibria $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ and $Y_2PbS_4 - La_2PbS_4$ are carried out in the quasi-triple system. The wide two-phase region $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ is due to the existence of a solid solution of $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 \div 0.69$). Based on the results of a set of studies, an isothermal section was constructed, which conducts experimental research activities. The diffraction pattern of powder samples was taken at room temperature on DRON-4-13. The crystal structure was analyzed using the WINCSD software package (Version 2016).

Key words: crystalline structure, coordinate setting, isothermal section, quasi-binary section.

Дослідження квазіпотрійних систем – це фундаментальне формування теоретичного та експериментального базису для полегшення пошуку нових перспективних матеріалів. Кристалічна структура сполук складає чималу частину усіх фундаментальних досліджень. Розуміючи просторове розміщення атомів, створюємо цілісну картину розподілу заряду по структурі, знаходимо відповідь на питання щільності, формування різноманітних дефектів та включень, що в свою чергу вносять значний вплив на сукупну палітру хімічних та фізичних властивостей. Варто зазначити, що халькогенідні фази в цілому характеризуються ковалентною природою міжатомних зв'язків, і можуть бути отримані і в аморфному, і в кристалічному стані. Насамперед вони цікаві з точки зору напівпровідності, оскільки ширина забороненої зони коливається в межах 1-3 eV. Вони особливі за своєю функціональністю, характеризуються оптичними, електричними та тепловими показниками. Їх нецентросиметричні структури цікаві для інфрачервоної та нелінійної оптики. [1-10].

Аналіз кристалічної структури фаз, що є вихідними для квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ дозволить сформувати цілісну картину експериментального та теоретичного підходу для подальшого їх практичного використання. Деякі напрацювання з точки зору експерименту уже проведені в попередньому дослідженні [11]. Наразі важливо описати теоретичний базис кристалічної структури вихідних фаз. Вихідні фази мають евтектичний тип плавлення.

Діаграма стану системи Y – S не побудована. Експериментально підтверджено, що за умов проведення експерименту (770 K) вихідні фази кристалізуються в наступних просторових групах: $PbS - Fm\bar{3}m$ ($a = 5.9297 \text{ \AA}$) [14], $Y_2S_3 - P2_1/m$ ($a = 17.5333 \text{ \AA}$; $b = 4.0107 \text{ \AA}$; $c = 1.01736 \text{ \AA}$; $\beta = 98.601^\circ$) [15], $La_2S_3 - Pnma$ ($a = 7.66 \text{ \AA}$; $b = 4.22 \text{ \AA}$; $c = 15.95 \text{ \AA}$) [16], $Y_2PbS_4 - Cmc2_1$ ($a = 7.9301 \text{ \AA}$; $b = 28.6966 \text{ \AA}$; $c = 12.0511 \text{ \AA}$) [17], $La_2PbS_4 - I\bar{4}3d$ ($a = 8.767 \text{ \AA}$) [18].

Первинний аналіз кристалічної структури вказує на те, що між вихідними фазами малоімовірно утворення твердих розчинів, окрім фази La_2PbS_4 , на основі якої існує твердий

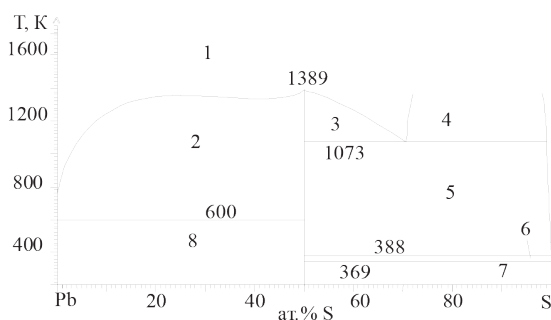


Рис. 1. Діаграма стану системи: Pb – S [12]: 1 – L, 2 – L + PbS, 3 – L + PbS, 4 – $L_1 + L_2$, 5 – L + PbS, 6 – PbS + β -S, 7 – PbS + α -S, 8 – Pb + PbS

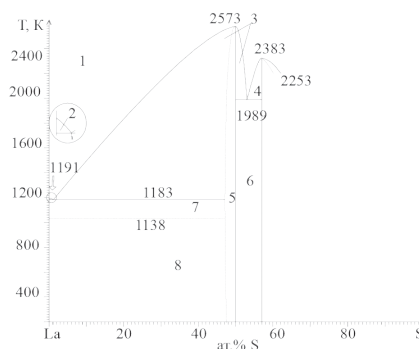
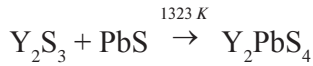


Рис. 2. Діаграма стану системи La – S [13]: 1 – L, 2 – L + La, 3 – L + δ -LaS, 4 – L + La_2S_3 , 5 – δ -LaS, 6 – δ -LaS + La_2S_3 , 7 – γ -La + δ -LaS, 8 – β -La + δ -LaS.

розчин $\text{La}_{2+2/3x}\text{Pb}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0 \div 0,69$). Для більш детального аналізу кристалічної структури наведемо проєкції їх елементарних комірок, у яких включено координаційне оточення для катіонів.

Тернарна фаза Y_2PbS_4 утворюється на перерізі $\text{Y}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$. Вихідні фази характеризуються октаедричним просторовим наповненням. Після проведення твердофазної хімічної реакції (синтез проводився у вакуумованих кварцевих ампулах до залишкового тиску 10^{-2} Па):



Синтезована фаза має також октаедричне наповнення навколо атомів катіонів. В порів-

нянні з вихідними фазами комірка сполуки Y_2PbS_4 трансформована у базисно центровану і має значно вищі параметри елементарної комірки. Насамперед це пояснюється включенням у формульний склад фази атомів з різними атомними радіусами. Атомний радіус $\text{Pb} = 1.47 \text{ \AA}$, $r(\text{Pb}^{+2}) = 1.26 \text{ \AA}$, $r(\text{Ge}) = 1.22 \text{ \AA}$, $r(\text{Ge}^{+4}) = 0.44 \text{ \AA}$.

Тернарна фаза La_2PbS_4 утворюється на перерізі $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{PbS}$. Вихідна фаза PbS описується октаедричним наповненням. Це зрозуміло з тих міркувань, що для атомів Pb характерним є координаційне число, що є рівним 6. А от координаційне оточення атомів Лантану

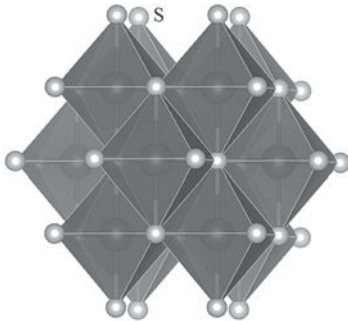


Рис. 3. Укладка катіонних багатогранників у структурі PbS

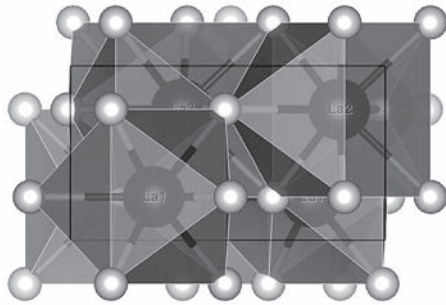


Рис. 5. Укладка катіонних багатогранників у структурі La_2S_3

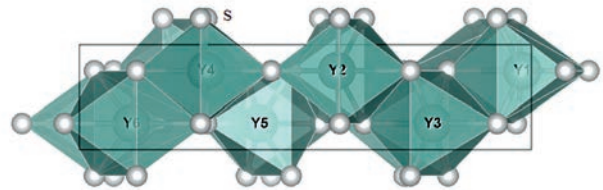


Рис. 4. Укладка катіонних багатогранників у структурі Y_2S_3

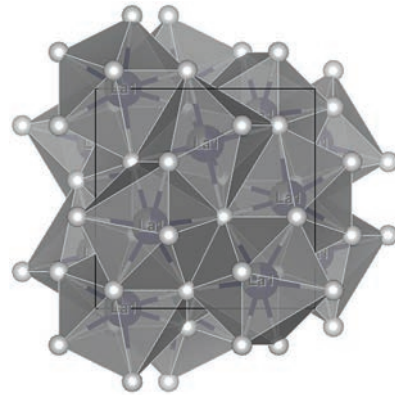


Рис. 6. Укладка катіонних багатогранників у структурі La_2PbS_4

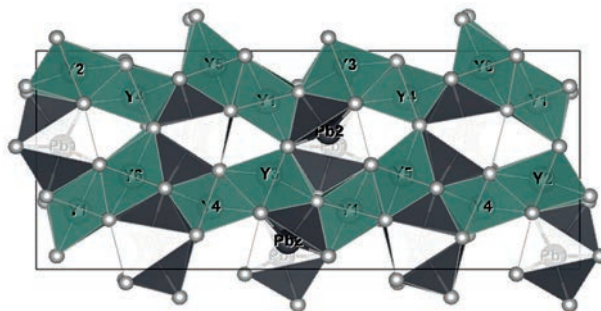


Рис. 7. Укладка катіонних багатогранників у структурі Y_2PbS_4

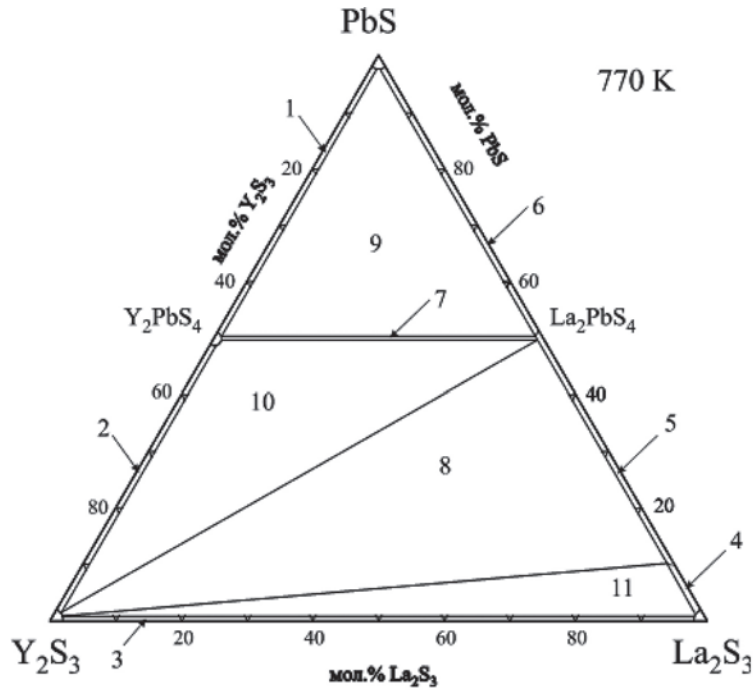
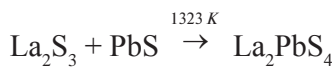


Рис. 8. Ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$:
1 – $PbS + Y_2PbS_4$; **2** – $Y_2S_3 + Y_2PbS_4$; **3** – $Y_2S_3 + La_2S_3$;
4 – $La_2S_3 + La_{2,57}Pb_{0,14}S_4$;
5 – $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 - 0,86$); **6** – $PbS + La_2PbS_4$;
7 – $Y_2PbS_4 + La_2PbS_4$; **8** – $Y_2S_3 + La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 - 0,86$);
9 – $PbS + Y_2PbS_4 + La_2PbS_4$; **10** – $Y_2S_3 + Y_2PbS_4 + La_2PbS_4$;
11 – $Y_2S_3 + La_2S_3 + La_{2,57}Pb_{0,14}S_4$

у структурі сполуки La_2S_3 зростає до 8 і описується тригональною призмою з двома додатковими атомами. Сполука La_2PbS_4 отримується проведенням твердо фазного синтезу за температури 1323 K:



Структура тернарної фази описується об'ємноцентрованою елементарною коміркою в кубічній сингонії. Окрім того, у позиції 12a локалізована суміш атомів Pb і La {0.667 La + 0.333 Pb}. Координаційне число зростає до

9 і описується тригональною призмою з трьома додатковими атомами.

Комплекс проведених експериментальних досліджень дозволив побудувати ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ за температури 770 K.

Існування тетрарних сполук не виявлено. Встановлено, що системи $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ та $Y_2PbS_4 - La_2PbS_4$ є квазі-бінарними. Широка двофазна область $Y_2S_3 - La_2PbS_4$ (поле 12) обумовлена існуванням твердого розчину $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 \div 0,69$; поле 5).

ЛІТЕРАТУРА:

1. Kuomoto K., Mori T. Thermoelectric nanomaterials: Materials Design and Applications. Berlin: Springer. 2013. Vol. 182.
2. Quansheng Guo, Jean-Baptiste Vaney, Raymond Virtudazo, Ryunosuke inami, Yuichi Michiue, Yoko Yamabe-Mitarai, and Takao Mori. Thermoelectric roperties of Variants of $Cu_4Mn_2Te_4$ with Spinel-Related Structure. *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57. P. 5258–5266.
3. G. Jeffrey Snyder T. Caillat J.-P. Fleurial. *Mat Res Innovat* (2001) 5:67–73 Thermoelectric Properties of Chalcogenides with the Spinel Structure. *Mat Res Innovat.* 2001. 5: 67–73.

4. Wei Hu, Ni Qin, Guangheng Wu, Yanting Lin, Shuwei Li, and Dinghua Bao. Opportunity of Spinel Ferrite Materials in Nonvolatile Memory Device Applications Based on Their Resistive Switching Performances. 2012. 134(36). P. 14658–14661.
5. K. Jin, G. He, X. Zhang, S. Maruyama, S. Yasui, R. Suchoski, J. Shin, Y. Jiang, H. S. Yu, J. Yuan, L. Shan, F. V. Kusmartsev, R. L. Greene, I. Takeuchi. Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 . *Nat. Commun.* 2015. 6: 7183.
6. Lu Zou, Xu Xiang, Min Wei, Feng Li*, and David G. Evans. Single-Crystalline ZnGa_2O_4 Spinel Phosphor via a Single-Source Inorganic Precursor Route. *Inorg. Chem.* 2008. 47(4). P.1361–1369.
7. Charles Gervas, Malik Dilshad Khan, Chunyang Zhang, Chen Zhao, Ram K Gupta, Emanuela Carleschi, Bryan P Doyle, Neerish Revaprasadu. Effect of cationic disorder on the energy generation and energy storage applications of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$ thiospinel. *RSC adv.* 2018. 8(42). P. 24049–24058.
8. Allison Wustrow, Baris Key, Patrick J Phillips, Niya Sa, Andrew S Lipton, Robert F Klie, John T Vaughey, Kenneth R Poeppelmeier. Synthesis and Characterization of MgCr_2S_4 . *Inorg Chem.* 2018. 57(14). P. 8634–8638.
9. Yudong Lang, Lin Pan, Changchun Chen, and Yifeng Wang. Thermoelectric Properties of Thiospinel-Type CuCo_2S_4 . *Journal of Electronic Materials.* 2019. Vol. 48. P. 4179–4187.
10. Cédric Bourgès, Ventrapati Pavan Kumar, Hiroki Nagai, Yuzuru Miyazaki, Bernard Raveau, Emmanuel Guilmeau. Role of cobalt for titanium substitution on the thermoelectric properties of the thiospinel CuTi_2S_4 . *Journal of Alloys and Compounds.* 2019. Vol. 781. P. 1169–1174.
11. Олексюк І.Д., Смітюх О.В., Марчук О.В., Гулай Л.Д. Система $\text{PbS}-\text{Y}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. Актуальні проблеми фундаментальних наук: матеріали I Міжнар. наук. конф. Луцьк : Вежа – Друк. 2015. С. 260–263.
12. Sharma R.C., Lin J.C., Chang Y.A. Metall. Trans. Data Base of Diagrams. *Inst. of Chem. Materials Problems.* 1999. V. 237. P.
13. Franzen H.F., Massalski T.B., Okamoto H. La – S (Lanthanum-Sulfur). Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International. 1990. V. 3. P. 2418–2421.
14. Noda Y., Masumoto K., Ohba S. Temperature Dependence of Atomic Thermal Parameters of Lead Chalcogenides, PbS , PbSe and PbTe . *Acta Cryst.* 1987. V. 43. P. 1443–1445.
15. Schleid Th. Crystal structure of $\text{D-Y}_2\text{S}_3$ and Y_2OS_2 . *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1992. V. 29. P. 1015–1028.
16. Basancon P., Adolphe C., Flahaut J., Laruelle P. Sur les varietes alpha et beta des sulfures L_2S_3 des terres rares. *Materials Research Bulletin.* 1969. V. 4. P. 227–238.
17. Gulay L. D., Daszkiewicz M., Shemet V. Ya. Crystal structure of the R_2PbS_4 ($\text{R} = \text{Y, Dy, Ho, Er}$ and Tm) compounds and a comparison with the crystal structures of other rare-earth lead chalcogenides. Wrocław: 50 Polish Crystallographic Meeting, 26-28 VI 2008: *Collected Abstracts.* 2008. P. 63.
18. Patrie M., Pardo P. Systemes $\text{L}_2\text{X}_3 - \text{PbX}$ ($\text{L} = \text{lanthanides}$, $\text{X} = \text{S, Se, Te}$). *Bulletin de la Societe Chimique de France.* 1969. V. 11. P. 3832-3834.

REFERENCES:

1. Kuomoto, K., Mori, T. (2013). Thermoelectric nanomaterials: Materials Design and Applications. Berlin: Springer. (Vol. 182) [in English].
2. Quansheng Guo, Jean-Baptiste Vaney, Raymond Virtudazo, Ryunosuke Inami, Yuichi Michiue, Yoko Yamabe-Mitarai, and Takao Mori (2018). Thermoelectric properties of Variants of $\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Te}_4$ with Spinel-Related Structure. *Inorg. Chem.* 57, 5258–5266. [in English].
3. G. Jeffrey Snyder T. Caillat J.-P. Fleurial. *Mat Res Innovat* (2001) 5: 67–73 Thermoelectric Properties of Chalcogenides with the Spinel Structure. *Mat Res Innovat*, 2001, 5: 67–73 [in English].
4. Wei Hu, Ni Qin, Guangheng Wu, Yanting Lin, Shuwei Li, and Dinghua Bao (2012). Opportunity of Spinel Ferrite Materials in Nonvolatile Memory Device Applications Based on Their Resistive Switching Performances. 134(36), 14658–14661 [in English].
5. Jin K., He G., Zhang X., Maruyama S., Yasui S., Suchoski R., Shin J., Jiang Y., Yu H. S., Yuan J., Shan L., Kusmartsev F.V., Greene R.L., Takeuchi I. (2015). Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 . *Nat. Commun.*, 6: 7183 [in English].
6. Lu Zou, Xu Xiang, Min Wei, Feng Li, and David G. Evans. (2008). Single-Crystalline ZnGa_2O_4 Spinel Phosphor via a Single-Source Inorganic Precursor Route. *Inorg. Chem.* 47(4), 1361–1369 [in English].
7. Charles Gervas, Malik Dilshad Khan, Chunyang Zhang, Chen Zhao, Ram K Gupta, Emanuela Carleschi, Bryan P Doyle, Neerish Revaprasadu (2018). Effect of cationic disorder on the energy generation and energy storage applications of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$ thiospinel. *RSC adv.* 8(42), 24049-24058 [in English].
8. Allison Wustrow, Baris Key, Patrick J Phillips, Niya Sa, Andrew S Lipton, Robert F Klie, John T Vaughey, Kenneth R Poeppelmeier (2018). Synthesis and Characterization of MgCr_2S_4 . *Inorg Chem.* 57(14), 8634-8638. [in English].

9. Yudong Lang, Lin Pan, Changchun Chen, and Yifeng Wang (2019) Thermoelectric Properties of Thiospinel-Type CuCo_2S_4 . *Journal of Electronic Materials*, 48, 4179–4187. [in English].
10. Cédric Bourgès, Ventrapati Pavan Kumar, Hiroki Nagai, Yuzuru Miyazaki, Bernard Raveau, Emmanuel Guilmeau (2019). Role of cobalt for titanium substitution on the thermoelectric properties of the thiospinel CuTi_2S_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 1169–1174 [in English].
11. Olekseiuk, I.D., Smitiukh, O.V., Marchuk, O.V., Hulai, L.D. (2015). *Systema PbS – Y₂S₃ – La₂S₃ za temperatury 770 K. Aktualni problemy fundamentalnykh nauk: materialy I Mizhnar. nauk. konf. [PbS – Y₂S₃ – La₂S₃ system for temperatures 770 K. Actual problems of basic sciences: materials I International. Science. Conf].* Lutsk: Vezha – Druk. 260–263 [In Ukrainian]
12. Sharma, R.C., Lin, J.C., Chang, Y.A. (1999). Metall. Trans. Data Base of Diagrams. *Inst. of Chem. Materials Problems*. V. 237 [in English].
13. Franzen, H.F., Massalski, T.B., Okamoto, H. La – S (Lanthanum-Sulfur). (1990). Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park, Ohio: ASM International, 3, 2418–2421. [in English].
14. Noda, Y., Masumoto, K., Ohba, S. (1987). Temperature Dependence of Atomic Thermal Parameters of Lead Chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. *Acta Cryst*, 43, 1443-1445 [in English].
15. Schleid Th. (1992). Crystal structurei of D-Y₂S₃ and Y₂OS₂. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 29, 1015–1028 [in English].
16. Basancon P., Adolphe C., Flahaut J., Laruelle P. (1969). Sur les varietes alpha et beta des sulfures L₂S₃ des terres rares. *Materials Research Bulletin*, 4, 227-238 [in French].
17. Gulay, L.D., Daszkiewicz, M., Shemet, V.Ya. (2008). Crystal structure of the R₂PbS₄ (R = Y, Dy, Ho, Er and Tm) compounds and a comparison with the crystal structures of other rare-earth lead chalcogenides. Wroclaw: 50 Polish Crystallographic Meeting, 26-28 VI 2008: *Collected Abstracts*, 63 [in English].
18. Patrie, M., Pardo, P. (1969). Systemes, L₂X₃ – PbX (L = lanthanides, X= S, Se, Te). *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 11, 3832-3834 [in English].

УДК

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-4>

Іван ОЛЕКСЕЮК

доктор хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0001-7206-4351

Юрій КОГУТ

кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0002-7076-5549

Людмила ПІСКАЧ

кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри хімії та технологій Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0003-3117-4006

Бібліографічний опис статті: Олексейук, І., Когут, Ю., Піскач, Л. (2021). Фазові рівноваги на ізотермічних перерізах квазіпотрійних систем $ag(cu)_2x-pbx-snx_2$ ($x=s, se$) при 300 к. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 14–30, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-4>

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ НА ІЗОТЕРМІЧНИХ ПЕРЕРІЗАХ
КВАЗІПОТРІЙНИХ СИСТЕМ $Ag(Cu)_2X-PbX-SNX_2$ ($X=S, Se$) ПРИ 300 К**

Побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $Ag(Cu)_2X-PbX-SnX_2$ ($X=S, Se$) при кімнатній температурі, використовуючи рентгенофазовий аналіз. Тетрафазних проміжних фаз у системах не знайдено. У селенвмісних системах проміжні сплави на стороні $PbSe-SnSe_2$ трифазні, а у трикутниках, обмежених цією стороною, – чотирифазні, що зумовлено неквазібінарністю перерізу $PbSe-SnSe_2$ та відмінною від сульфідних тетраедрацією систем $Ag(Cu)-Pb-Sn-Se$.

Ключові слова: напівпровідники; ізотермічні перерізи; фазові діаграми; рентгенофазовий аналіз.

Ivan OLEKSEYUK

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0001-7206-4351

Yuri KOGUT

PhD in Chemistry, Head of Laboratory at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0002-7076-5549

Ljudmyla PISKACH

PhD in Chemistry, Professor, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-3117-4006

To cite this article: Olekseyuk, I., Kogut, Y. & Piskach, L. (2021). Fazovi rivnovahy na izotermichnykh pererizakh kvazipotriinykh system $ag(cu)_2x-pbx-snx_2$ ($x=s, se$) pry 300 k [Phase equilibria at the isothermal sections of the quasi-ternary systems $ag(cu)_2x-pbx-snx_2$ ($x=s, se$) at room temperature]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 14–30, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-4>

PHASE EQUILIBRIA AT THE ISOTHERMAL SECTIONS OF THE QUASI-TERNARY SYSTEMS $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{X}-\text{PbX}-\text{SnX}_2$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) AT ROOM TEMPERATURE

The isothermal sections of the quasi-ternary systems $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{X}-\text{PbX}-\text{SnX}_2$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) at room temperature were investigated by X-ray phase analysis. No intermediate quaternary phases were found in the systems. Intermediate alloys on the $\text{PbSe}-\text{SnSe}_2$ side are three-phase, the alloys in the triangles bounded by this side are four-phase. The reason for this is that the $\text{PbSe}-\text{SnSe}_2$ section is non-quasi-binary causing an unusual tetrahedration of the $\text{Ag}(\text{Cu})-\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Se}$ systems that is different from the sulfide systems.

Key words: semiconductors, isothermal sections, phase diagrams, X-ray phase analysis.

1. Вступ

Системи $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{X}-\text{PbX}-\text{SnX}_2$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) вивчались у рамках систематичного дослідження фазових рівноваг і кристалічної структури тетрарних сполук у системах $\text{A}^I_2\text{X}-\text{PbX}-\text{D}^{IV}\text{X}_2$ ($\text{A}^I=\text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{D}^{IV}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$). Ці системи є подібними до систем за участю металів II-б підгрупи Періодичної системи ($\text{B}^{II}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$), які вже досліджувались на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВДУ. Хоча плюмбум є металом IV-а підгрупи, для нього більш характерний ступінь окиснення +2, в якому він і виступає у вищевказаному типі квазіпотрійних систем. Зацікавленість у системах із плюмбумом виникла після виходу статті [1]. Багато зі згаданих сполук типу $\text{A}^I_2\text{B}^{II}\text{D}^{IV}\text{X}_4$ були відомі раніше, деякі з них уперше отримано саме на нашій кафедрі [2]; сполуки цього типу володіють напівпровідниковими властивостями з можливим застосуванням у різноманітних галузях оптики. Для визначення характеру фізико-хімічної взаємодії було проведено дослідження ізотермічних перерізів у системах $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{X}-\text{PbX}-\text{SnX}_2$.

Серед відомих тернарних сполук, що утворюються на бічних сторонах систем, єдинною сполукою із плюмбумом є PbSnS_3 , що кристалізується у ромбічній сингонії (табл. 1). Як аргентум, так і купрум утворюють зі станумом три тернарні сульфідні аналоги PbSnS_3 – метатіос-

таннати $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{SnS}_3$; в області, збагаченій відносно них сульфідом I-б групи, існують представники родини аргіродитів Ag_8SnS_6 і Cu_4SnS_4 ; у частині концентраційних трикутників, ближчій до SnS_2 , існують сполуки $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ і $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$. Літературні дані про їх кристалічну будову наведено у таблиці 1.

2. Експериментальна частина

Сплави систем $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{X}-\text{PbX}-\text{SnX}_2$ готували високотемпературним синтезом розрахованих кількостей високочистих елементів (чистою не менше 99.99 мас.%) у вакуумованих кварцових ампулах. Синтез проводили у печах шахтного типу. Ампули нагрівалися зі швидкістю 30 К/год до максимальної температури (1170–1270 К залежно від складу) і витримувалися протягом 6 год із періодичним вібраційним перемішуванням. Сплави зі значним вмістом SnS_2 чи SnSe_2 нагрівали до 1170 К, інші сплави – до 1270 К. Охолодження проводилося із швидкістю 10 К/год до 670 К. Після відпалу протягом 250 год сплави охолоджували до кімнатної температури. Одержані сплави досліджувалися рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН 4-13 (випромінювання CuK_α).

3. Результати та обговорення

3.1. Системи $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{S}-\text{PbS}-\text{SnS}_2$

Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{S}-\text{PbS}-\text{SnS}_2$ при кімнатній температурі побудовані за результатами дослідження

Таблиця 1

Кристаліграфічні параметри тернарних сполук

Формула	Просторова група	a, нм	b, нм	c, нм	Література
PbSnS_3	<i>Pnma</i>	0.8738	0.3792	1.4052	[3]
Ag_2SnS_3	моноклінна	0.6270	0.5796	1.3719	[4]
Ag_8SnS_6	<i>Pna2_1</i>	1.530	0.755	1.070	[5]
$\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$	<i>P4_32</i>	1.08013	–	–	[6]
Ag_8SnSe_6	<i>Pnm2_1</i>	0.7917	0.7822	1.1045	[7]
Cu_2SnS_3	<i>F-43m</i>	0.5445	–	–	[8]
Cu_4SnS_4	<i>Pnma</i>	1.370	0.7750	0.6454	[9]
$\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$	<i>Fd-3m</i> ; структура повністю не досліджена				[9]
Cu_2SnSe_3	<i>F-43m</i>	0.5696	–	–	[8]

24 сплавів кожна. Їх хімічний і фазовий склад, поряд із триангуляцією систем, подано на рис. 1. В аргентум-вмісній системі усі три сполуки на бічній стороні Ag_2S – SnS_2 утворюють триангулюючі перерізи з PbSnS_3 . Крім цього, існує двофазна рівновага між аргіродитом Ag_8SnS_6 і PbS . На відміну від цього, у купрум-вмісній системі триангулюючі перерізи із PbS мають дві тернарні сполуки: Cu_2SnS_3 і Cu_4SnS_4 . Дифрактограми сплавів поза вказаними перерізами містять піки дифракційних відбить, які належать трьом сполукам, що утворюють відповідні трифазні ділянки. В обох квазіпо-

трійних системах тетрарних проміжних фаз не виявлено. Розчинність на основі Ag_8SnS_6 не перевищує 2 мол.% PbS .

3.2. Системи $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{Se}$ – PbSe – SnSe_2

Для дослідження кожної із систем $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{Se}$ – PbSe – SnSe_2 було синтезовано по 22 сплави (рис. 2). Встановлено, що при кімнатній температурі тетрарні проміжні сполуки в системах не утворюються. Триангулюючими перерізами у цих системах є Ag_8SnSe_6 – PbSe і Cu_2SnSe_3 – PbSe , відповідно. На відміну від сульфур-вмісних систем, сплави у трикутниках, які безпосередньо прилягають до станум

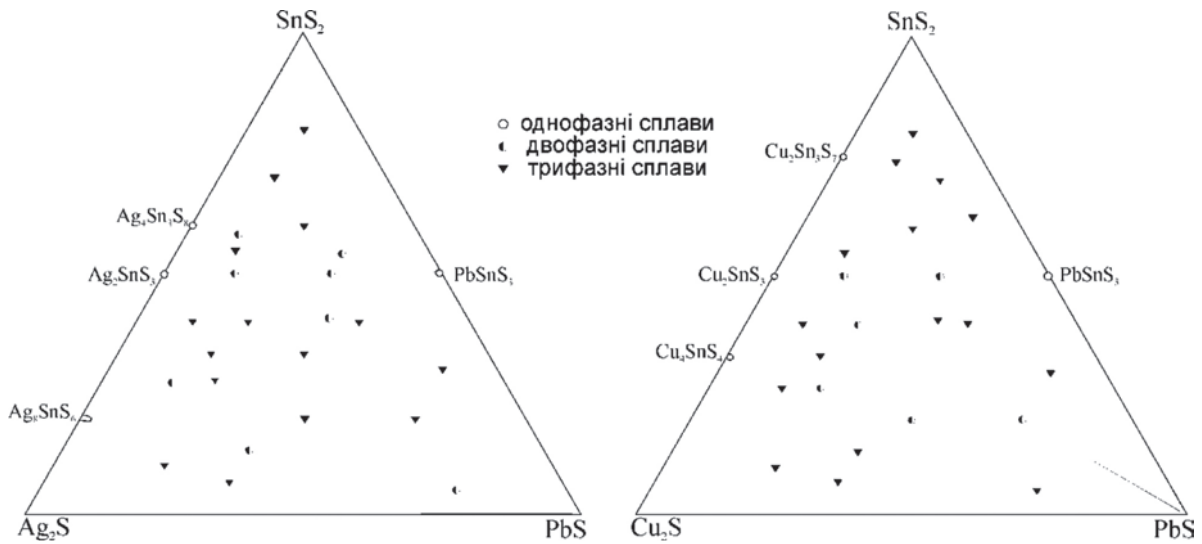


Рис. 1. Ізотермічні перерізи систем Ag_2S – PbS – SnS_2 (ліва) і Cu_2S – PbS – SnS_2 (права)

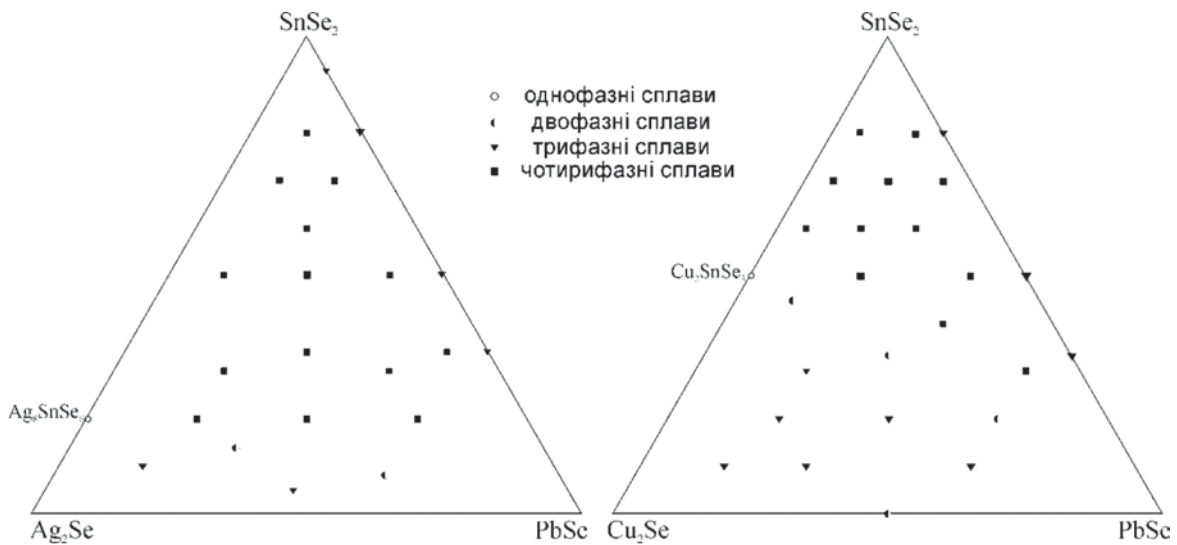


Рис. 2. Ізотермічні перерізи систем Ag_2Se – PbSe – SnSe_2 (ліва) і Cu_2Se – PbSe – SnSe_2 (права)

диселеніду, містять не три, як можна було очікувати, а чотири фази. Це означає, що тетраедрація концентраційного чотиригранника проходить не через SnSe_2 , а через SnSe , що показано на прикладі аргентум-вмісної системи жирною лінією на рис. 3. У цьому випадку зразки на площині $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6\text{--PbSe--SnSe}_2$ не міститимуть фази SnSe_2 . Для купрум-вмісної системи тетраедрація аналогічна, але сполука на бічній стороні $\text{Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$ інша – Cu_2SnSe_3 .

Відсутність сполук у плюмбум-вмісних системах на відміну від систем з елементами II-б підгрупи (сполуки $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{B}^{\text{II}}\text{SnX}_4$ відомі для всіх трьох B^{II} як для $\text{X}=\text{S}$, так і для Se) найімовірніше пояснюється розмірним фактором. Атоми ртуті у цих сполуках мають тетраедричне оточення; відповідний $r_{\text{tet}}(\text{Hg}^{2+})=1.10\text{Å}$ [10]. Для плюмбуму ж характерні координаційні числа 6 і 8 [11]; відповідний $r_8(\text{Pb}^{2+})=1.43\text{Å}$ [10].

Ця розмірна невідповідність ускладнює можливість заміщення Pb атомів B^{II} з утворенням аналогічних сполук. Можливим є також фактор, що утворення сполук із ртуті лежить на границі термічної стабільності внаслідок подальшої металізації, а відтак послаблення іонно-ковалентного зв'язку, характерного для тетрарних сполук, при збільшенні атомного номера елемента B^{II} .

4. Висновки

Побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{X--PbX--SnX}_2$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$)

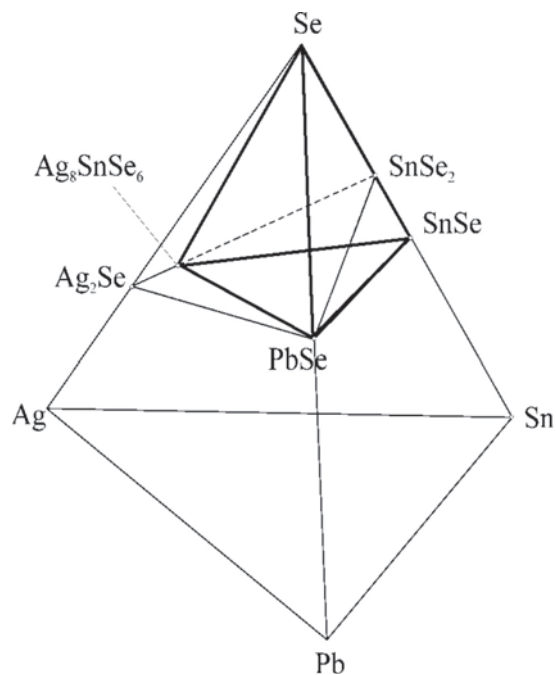


Рис. 3. Тетраедрація концентраційного чотиригранника Ag--Pb--Sn--Se

при кімнатній температурі. Тетрарних сполук у системах не виявлено. Їх відсутність, на противагу елементам II-б підгрупи, які утворюють багато сполук із загальною формулою $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{SnX}_4$, пояснюється розмірним фактором. Визначено тетраедрацію концентраційних чотиригранників $\text{Ag}(\text{Cu})\text{--Pb--Sn--Se}$.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Iyer R.G., Aitken J.A., Kanatzidis M.G. Noncentrosymmetric cubic thio- and selenogermanates: $\text{A}_{0.5}\text{M}_{1.75}\text{GeQ}_4$ ($\text{A} = \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Na}; \text{M} = \text{Pb}, \text{Eu}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). *Solid State Sciences*. 2004. V.6. P. 451–459.
2. Parasyuk O.V., Piskach L.V., Romanyuk Y.E., Olekseyuk I.D., Zarembo V.I., Pekhnyo V.I. Phase relations in the quasi-binary $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{--ZnS}$ and quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{S--Zn}(\text{Cd})\text{S--GeS}_2$ systems and crystal structure of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$. *J. Alloys Comp.* 2005. V. 397. P. 85–94.
3. Jumas J.-C., Ribes M., Philippot E., Maurin M. Etude du systeme ternaire Pb--Sn--S . *C.R. Acad. Sci. Ser. C*. 1972. V. 275 C. P. 269–272.
4. Кохан О.П. Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X--B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$) і властивості сполук. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. Ужгородський держ. Ун-т. Ужгород, 1996. 21 с.
5. Ворошилов Ю.В., Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. Москва : Наука, 1989. 224 с.
6. O. Amiel, D.C. Frankel, H. Wada. Crystal structure of a new silver thioostannate $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. *J. Solid State Chemistry*. 1995. V. 116. P. 409–421.
7. L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk. Crystal structure of $\beta\text{-Ag}_2\text{SnSe}_6$. *J. Alloys Comp.* 2002. V. 339. P. 113–117.
8. J. Rivet, J. Flahaut, P. Laruelle. Les etudes du systemes binaires $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$ et $\text{Cu}_2\text{Se--SnSe}_2$. *C.R. Acad. Sci.* 1967. V. 257. P. 161–164.
9. M. Khanafer, J. Rivet, J. Flahaut. Etude du systeme ternaire Cu--Sn--S . Diagrammes d'equilibre des systemes $\text{Cu}_2\text{S--SnS}$, $\text{Cu}_2\text{S--Sn}_2\text{S}_3$ et $\text{Cu}_2\text{S--SnS}_2$. Etude cristallographique des composes Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ et $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974. P. 2670–2676.
10. N. Wiberg. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter, 1995. P. 1838–1841.

11. Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Zhbakov O.Ye., Parasyuk O.V., Kogut Yu.M. Phase diagrams of the quasi-binary systems $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ and $\text{Cu}_2\text{SiS}_3-\text{PbS}$ and the crystal structure of the new quaternary compound $\text{Cu}_2\text{PbSiS}_4$. *J. Alloys Comp.* 2005. V. 399. P. 140-154.

REFERENCES:

1. Iyer, R.G., Aitken, J.A., Kanatzidis, M.G. (2004) Noncentrosymmetric cubic thio- and selenogermanates: $\text{A}_{0.5}\text{M}_{1.75}\text{GeQ}_4$ (A = Ag, Cu, Na; M = Pb, Eu; Q = S, Se). *Solid State Sciences*, 6, 451-459 [in English].
2. Parasyuk, O.V., Piskach, L.V., Romanyuk, Y.E., Olekseyuk, I.D., Zarembo, V.I., Pekhnyo, V.I. (2005) Phase relations in the quasi-binary $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{ZnS}$ and quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Zn}(\text{Cd})\text{S}-\text{GeS}_2$ systems and crystal structure of $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$. *J. Alloys Comp.* 397, 85-94 [in English].
3. Jumas, J.-C., Ribes, M., Philippot, E., Maurin, M. (1972) Etude du systeme ternaire Pb-Sn-S. *C.R. Acad. Sci. Ser. C.*, 275, 269-272 [in English].
4. Kokhan, O.P. (1996) Vzayemodiya v systemakh $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge; X} - \text{S, Se}$) i vlastyivosti spolk [Interaction in the $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge; X} - \text{S, Se}$) systems and properties of compounds]. *Ph.D. thesis*. Uzhgorod State Univ., Uzhgorod, 21 [in Ukrainian].
5. Voroshylov, Yu.V., Yevstigneyeva, T.L., Nekrasov, I.Ya. (1989) *Kristallokhimicheskiye tablitsy troynykh khalkogenidov* [Crystal-chemical tables of ternary chalcogenides]. Moscow: Nauka. 224 [in Russian].
6. Amiel O., Frankel D.C., Wada H. (1995) Crystal structure of a new silver thiostannate $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. *J. Solid State Chemistry*, 116, 409-421 [in English].
7. Gulay, L.D., Olekseyuk, I.D., Parasyuk, O.V. (2002) Crystal structure of $\beta\text{-Ag}_2\text{SnSe}_6$. *J. Alloys Comp.*, 339, 113-117 [in English].
8. Rivet, J., Flahaut, J., Laruelle, P. (1967) Les etudes du systemes binaires $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ et $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2$. *C.R. Acad. Sci.*, 257, 161-164 [in English].
9. Khanfer, M., Rivet, J., Flahaut, J. (1974) Etude du systeme ternaire Cu-Sn-S. Diagrammes d'equilibre des systemes $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sn}_2\text{S}_3$ et $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$. Etude cristallographique des composes Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ et $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2670-2676 [in English].
10. Wiberg, N. (1995) Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter. 1838-1841 [in German].
11. Olekseyuk, I.D., Piskach, L.V., Zhbakov, O.Ye., Parasyuk, O.V., Kogut, Yu.M. (2005) Phase diagrams of the quasi-binary systems $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ and $\text{Cu}_2\text{SiS}_3-\text{PbS}$ and the crystal structure of the new quaternary compound $\text{Cu}_2\text{PbSiS}_4$. *J. Alloys Comp.*, 399, 140-154 [in English].

УДК 547.783

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-5>

Леся САЛІЄВА

кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри органічної хімії та фармації, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025
ORCID: 0000-0002-1047-8652

Наталія СЛИВКА

кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри органічної хімії та фармації, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025
ORCID: 0000-0002-3811-7138

Бібліографічний опис статті: Салієва, Л., Сливка, Н. (2021) Імідазоанельовані імідазоли: методи синтезу та практичне застосування. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 31–37, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-5>

ІМІДАЗОАНЕЛЬОВАНІ ІМІДАЗОЛИ: МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

Протягом останніх десятиліть все більшу увагу науковців привертає хімія азолоанельованих по грані [a] імідазолів, що, найвірогідніше, обумовлено потужним біологічним потенціалом та практичним застосуванням.

Структурний фрагмент частково гідрованого імідазоімідазолу є складовою частиною таких попередників азамакроциклів як 1,4,7,10-тетраазаціклододекан та 1,4,7-триазаціклононан – важливих макроциклів для хелатних сполук. Останні, будучи часто парамагнітними матеріалами, знаходять застосування як контрастні агенти в магнітно-резонансній томографії (МРТ), як чутливі МРТ-зонди, використовуються в позитронній емісійній томографії (ПЕТ), а також при проведенні радіоімунотерапії (РІТ).

Поряд із зазначеними сферами використання насичених похідних імідазоімідазолів, вони також знайшли застосування як ліганди в імобілізованій метало-афінній хроматографії (ІМАС), найбільш універсальному методі очищення білків.

Аналіз літературних джерел показав, що для синтезу імідазо[1,2-a]імідазолів найчастіше використовуються міжмолекулярні циклоконденсації амінопохідних з нітрильним фрагментом, внутрішньомолекулярні циклоконденсації похідних імідазолів та метало-каталітичний синтез.

В статті здійснено комплексне узагальнення відомих методів отримання імідазоімідазолів, розкрито їх практичне застосування як для хімії, так і для медицини.

Ключові слова: аміноімідазоли, імідазо[1,2-a]імідазоли, циклічні гуанідини, циклоконденсації, біологічна активність.

Lesya SALIYEVA

PhD in Chemistry, Assistant Professor at the Department of Organic Chemistry and Pharmacy, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025
ORCID: 0000-0002-1047-8652

Nataliia SLYVKA

PhD in Chemistry, Associate Professor, Head of Department of Organic Chemistry and Pharmacy, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025
ORCID: 0000-0002-3811-7138

To cite this article: Saliyeva, L. & Slyvka, N. (2021). Imidazoanelovani imidazoly: metody syntezy ta praktychne zastosuvannia. [Imidazoannelated imidazoles: methods of synthesis and practical application]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 31–37, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-5>

IMIDAZOANNELATED IMIDAZOLES: METHODS OF SYNTHESIS AND PRACTICAL APPLICATION

In recent decades, the chemistry of imidazoles, which are most likely due to their strong biological potential and practical application, has attracted more and more attention from scientists.

The structural fragment of partially hydrogenated imidazoimidazole is an integral part of azamacrocyclic precursors such as 1,4,7,10-tetraazacyclododecane and 1,4,7-triazacyclononane, important macrocycles for chelated compounds. The latter, being often paramagnetic materials, are used as contrast agents in magnetic resonance imaging (MRI), as sensitive MRI probes, are used in positron emission tomography (PET), as well as in radioimmunotherapy (RIT).

Along with these uses of saturated imidazoimidazole derivatives, they have also been used as ligands in immobilized metal affinity chromatography (IMAC), the most universal method of protein purification.

Analysis of the literature has shown that intermolecular cyclocondensations of amino derivatives with a nitrile moiety, intramolecular cyclocondensations of imidazole derivatives and metal-catalytic synthesis are most often used for the synthesis of imidazo[1,2-a]imidazoles.

The article provides a comprehensive generalization of the known methods of obtaining imidazoimidazoles, reveals their practical application for both chemistry and medicine.

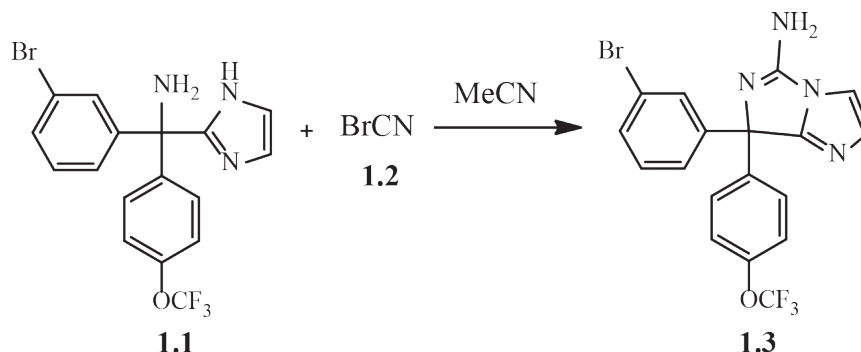
Key words: aminoimidazoles, imidazo[1,2-a]imidazoles, cyclic guanidines, cyclocondensations, biological activity.

1. Міжмолекулярні циклоконденсації

Зручним інструментом для конструювання імідазоімідазолів є міжмолекулярна конденсація за участю аміно- і нітрильної групи. Так, нагрівання похідної амінометилімідазолу **1.1** з бромціаном **1.2** в ацетонітрилі дозволяє

отримувати біологічно активний імідазо[1,2-*a*]імідазол **1.3**, дія якого полягає в профілактиці і лікуванні захворювань або розладів, викликаних β -амілоїдними відкладеннями або високим рівнем цього специфічного білково-полісахаридного комплексу [1].

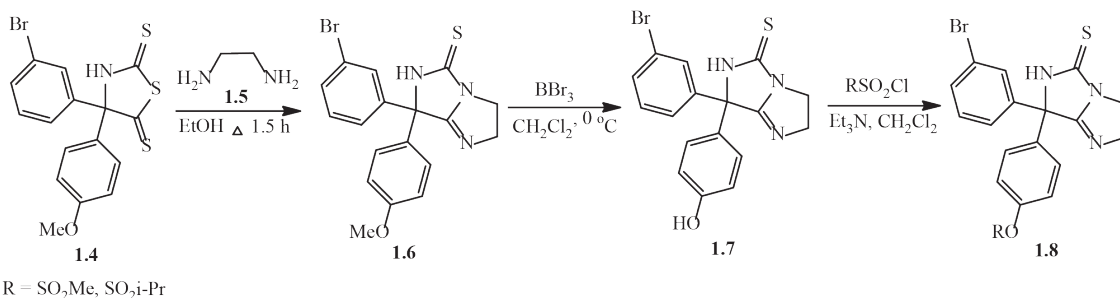
Схема 1.



Тіазоліндинтіон **1.4** активно реагує із етилендіаміном **1.5** при нагріванні в етанолі, формуючи імідазоімідазольний фрагмент у сполучі **1.6**. Подальша функціоналізація 4-метоксифеніль-

ної групи була використана для одержання перспективних біорегуляторів **1.8** для застосування в терапії когнітивних порушень, хвороби Альцгеймера, нейродегенерації і деменції [2,3].

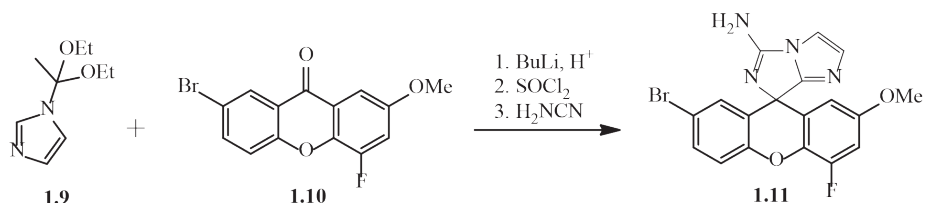
Схема 2.



Аналогічною біологічною дією відзначаються і спіропохідні імідазо[1,2-*a*]імідазолів **1.11**,

отриманих декількома послідовними стадіями з діетоксиетилпохідної **1.9** і ксантенону **1.10** [4].

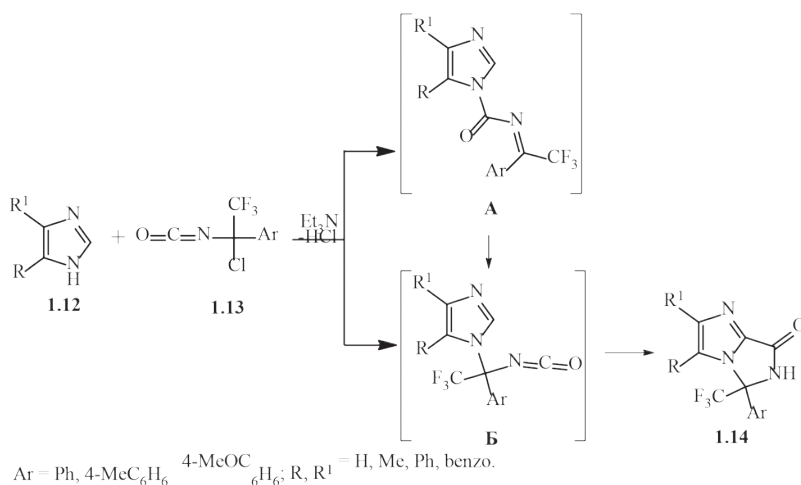
Схема 3.



Імідазоли типу **1.12** гладко реагують із α -хлороалкілізоціанатами **1.13**, що містять поряд з гетерокумуленовою групою додатковий електрофільний центр. Контроль реакційної суміші продуктів циклоконденсації при різних температурних режимах показав, що при кімнатній температурі спостерігається утворення цільового біциклічного продукту **1.14** і суміші інтермедіатів **A** і **B** в співвідношенні 1:0.7, які при подальшому нагріванні поступово зника-

ють. Найвірогідніше, що імідазоли **A** внаслідок недостатньої електрофільності азометинового зв'язку не схильні до циклоконденсації і піддаються внутрішньомолекулярному аніотропному зсуву імідазолільної групи в тріаді $-C=N-C=$, який приводить до більш електрофільних алкілізоціанатів **B**. Останні схильні до подальшої циклізації згідно із концепцією «ілідного» механізму з формуванням імідазо[1,2-*a*]імідазолів **1.14** [5].

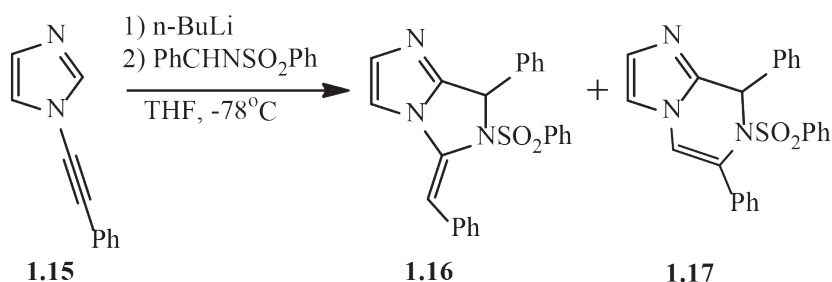
Схема 4.



Похідна *N*-фенілетинілімідазолу **1.15** в присутності *n*-BuLi взаємодіє з бензиліденбензосульфона-

мідом з утворенням суміші 5-ти і 6-тичленних конденсованих гетероциклічних систем **1.16** і **1.17** [6].

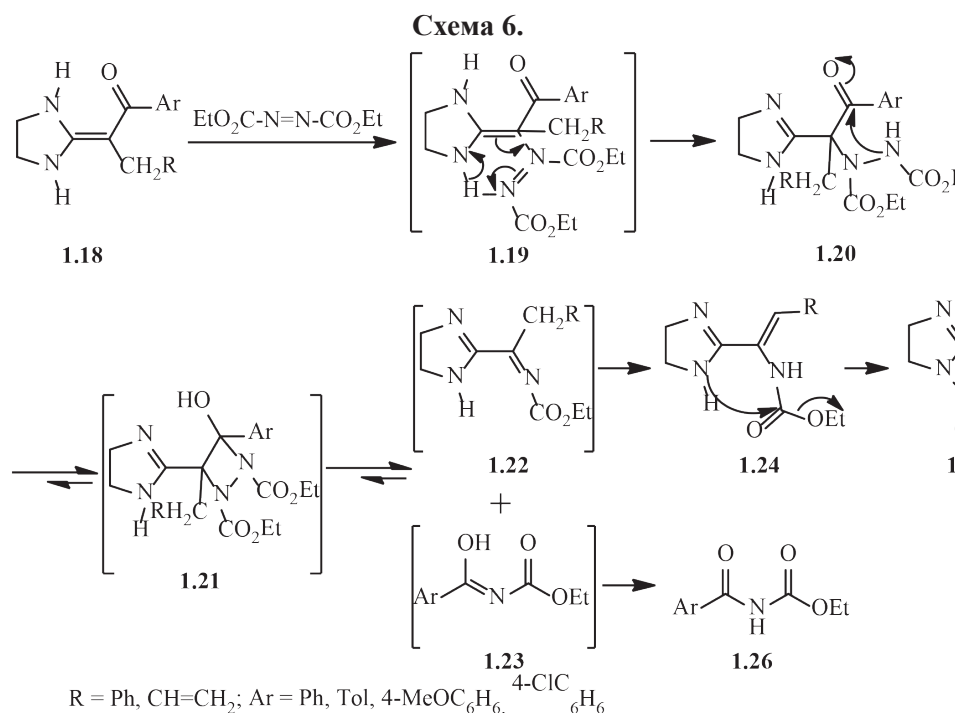
Схема 5.



2. Внутрішньомолекулярні циклоконденсації похідних імідазолів

C-Алкильовані гетероциклічні кетенамінали **1.18** містять азаєновий фрагмент і легко реагують з діетилазидикарбоксилатом (DEAD), із утворенням адуктів **1.20**, які при нагріванні під-

даються термічному розкладу, ймовірно, через проміжні сполуки **1.21**, подальша фрагментація яких дає інтермедіати **1.22**, які ізомеризуються і піддаються внутрішньомолекулярній циклоконденсації до імідазо[1,5-*a*]імідазолонів **1.25** [7].

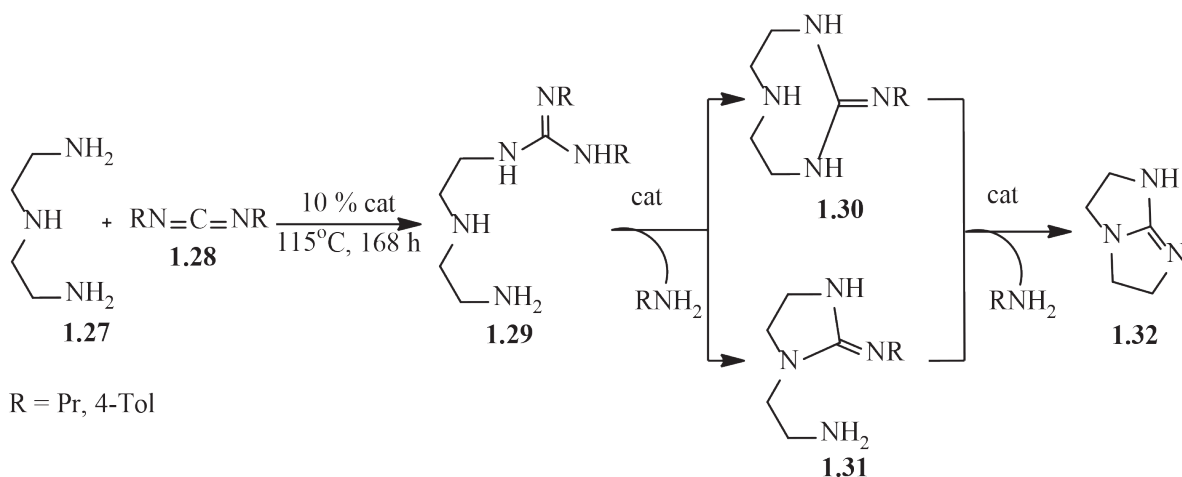


3. Метало-каталізовані реакції

Методи титано-каталітичного синтезу є вдалою альтернативою для раніше відомих багатостадійних варіантів одержання біциклічних гуанідинів, оскільки дають можливість отримувати цільові продукти за 1 стадію. Так, триамін **1.27** взаємодіє з карбодіімідами **1.28** в присутності моноаміду

титану із формуванням 2,3,5,6-тетрагідро-1*H*-імідазо[1,2-*a*]імідазолу **1.32** через стадію внутрішньомолекулярного гідроамінування інтермедіату **1.29**, який перетворюється в циклічні гуанідини **1.30** або **1.31**. Останні піддаються внутрішньомолекулярному метатезису, що приводить до біциклічного гуанідину **1.32**.

Схема 7.

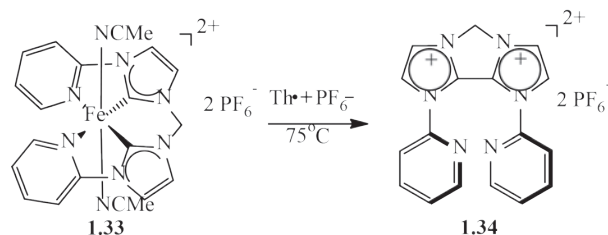


Важливим синтетичним моментом знайденої реакції є можливість отримання хіральних похідних [7].

Зазначимо, що біциклічний гуанідин **1.32** є органокаталізатором для перетворення естерів в аміди, хоча і менш активним порівняно з 1,5,7-триазабіцикло[4.4.0]дец-5-еном [8].

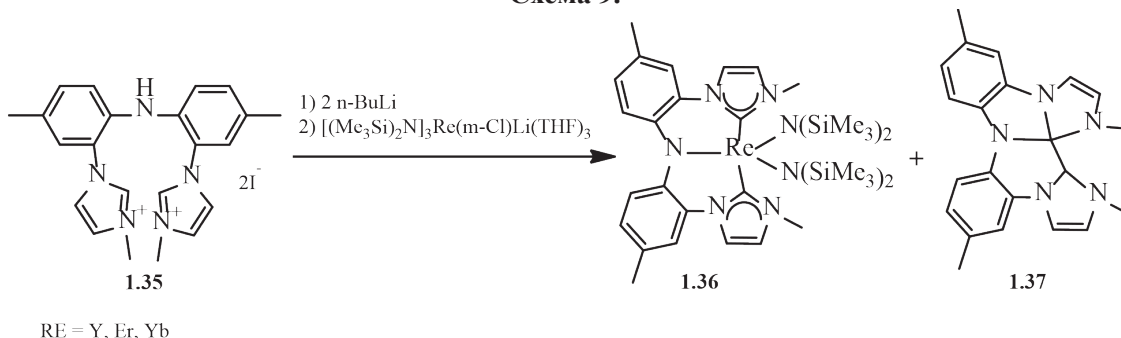
Відомо, що реакції двоелектронного відновного елімінування координаційних сполук заліза (III) є важливими в контексті каталізованих залізом реакцій перехресного сполучення. Хімічний зв'язок Fe(III)-C в комплексі **1.33** є відносно лабільним, що сприяє формуванню внутрішньомолекулярного зв'язку C-C в сполуці **1.34**, яка є першим представником структур із імідазолів з трьома анельованими гетероциклами [9].

Схема 8.



Поетапні реакції імідазолієвої солі **1.35** з *n*-BuLi в ТГФ і наступною обробкою [(Me₃Si)₂N]₃Re(*m*-Cl)Li(THF)₃ приводять до утворення Re-комплексу карбену **1.36** разом із імідазо[1,2-*a*]імідазо[2,1-*c*]хіноксаліном **1.37**, який є результатом подальших внутрішньомолекулярних перетворень відповідного карбену [10].

Схема 9.



4. Практичне значення похідних імідазо[1,2-*a*]імідазолів

Імідазоанельовані імідазолні системи є цікавими з точки зору медичної хімії, оскільки серед них знайдені речовини із широким спектром біологічної дії. Зокрема, сполуки типу **1.38** інгібують активний фактор згортання крові X (FXa) [11,12], який є компонентом активатора протромбіну [13] і, як наслідок, можуть бути використані для профілактики та лікування артеріальних і венозних тромботичних обструктивних захворювань, набряків та пухлин, а також проявляти антикоагулятивну та антитромбозну дію.

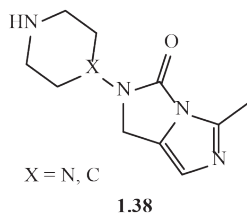


Рис. 1. Функціоналізований імідазо[1,2-*a*]імідазол **1.38** – інгібітор активного фактора згортання крові X (FXa).

Імідазо[1,2-*a*]імідазоли, які можна розглядати як циклічні гуанідини, а також їх похідні гуанідинати, широко застосовуються як ліганди в комплексах перехідних металів. Такі комплекси каталізують лактидні полімеризації і епоксидування олефінів. Біциклічні аніонні гуанідинатні ліганди, утворені депротонуванням нейтральних гуанідинів, застосовуються для утворення двоядерних металокомплексів. Завдяки їх гнучким способам зчеплення та перевазі мостикових зв'язків використання біциклічних гуанідинатів звичайно приводить до ди- або олігонуклеарних комплексів [14,15].

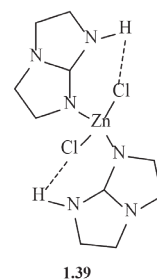


Рис. 2. Гуанідатний ліганд.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Patent 20050282826 A1 US. Diphenylimidazopyrimidine and -Imidazole Amines as Inhibitors of Beta-Secretase. Publ. 22.12.2005.
2. Patent 2007145568 A1 WO. Amino-Imidasolines and Their Use as a Medicament for Treating Cognitive Impairment. Alzheimer Disease, Neurodegeneration and Dementia. Publ. 12.06.2007.
3. Patent 2007145569 A1 WO. Amino-Imidasolines and Their Use as a Medicament for Treating Cognitive Impairment. Alzheimer Disease, Neurodegeneration and Dementia. Publ. 12.06.2007.
4. Patent 2012112462 A1 WO. Spiro-Amino-Imidazo-Fused Heterocyclic Compounds as Beta-Secretase Modulators and Methods of Use. Publ. 13.02.2012.
5. Vovk, M.V., Sukach, V.A., Pinchuk, A.M., Chernega, A.N., Pirozhenko, V.V., Howard, J.A. K. Heterocyclization of Functionalized Heterocumulenes with *C,N*- and *C,O*-Binucleophiles: V. Synthesis of Imidazo[1,5-*a*]imidazole Derivatives by Cyclocondensation of 1-Chloroalkyl Isocyanates with Imidazoles and Benzimidazole. *Russ. J. Org. Chem.* 2004, 40 (11), 1638–1643.
6. Laroche, C., Kerwin, S.M. Lithiation and Functionalization of 1-Alkynylimidazoles at the 2-Position. *Tetrahedron Lett.* 2009, 50 (37), 5194–5197.
7. Zhao, M.-X., Wang, Z.-M., Wang, M.-X., Yan, C.-H., Huang, Z.-T. Reaction of C-Alkylated Heterocyclic Ketene Aminals with Diethyl Azodicarboxylate: Synthesis of Polyfunctionalized Quaternary Carbon Derivatives and Their Thermal Fragmentation. *Tetrahedron* 2002, 58 (39), 7791–7796.
8. Laroche, C., Kerwin, S.M. Efficient, Regioselective Access to Bicyclic Imidazo[1,2-*x*]heterocycles via Gold- and Base-Promoted Cyclization of 1-Alkynylimidazoles. *J. Org. Chem.* 2009, 74 (23), 9229–9232.
9. Haslinger, S., Kück, J.W., Anneser, M.R., Cokoja, M., Pöthig, A., Kühn, F.E. Formation of Highly Strained *N*-Heterocycles via Decomposition of Iron *N*-Heterocyclic Carbene Complexes: The Value of Labile Fe-C Bonds. *Chem. - A Eur. J.* 2015, 21 (49), 17860–17869.
10. Gu, X., Zhang, L., Zhu, X., Wang, S., Zhou, S., Wei, Y., Zhang, G., Mu, X., Huang, Z., Hong, D., et al. Synthesis of Bis(NHC)-Based CNC-Pincer Rare-Earth-Metal Amido Complexes and Their Application for the Hydrophosphination of Heterocumulenes. *Organometallics* 2015, 34 (18), 4553–4559.
11. Patent 2005058823 WO. Urea Derivative, Process for Producing the Same, and Use. Publ. 30.08.2006.
12. Patent 2004048363 WO. Imidazole Derivative, Process for Producing the Same, and Use. Publ. 17.08.2005.
13. Вайс, X., Елькманн, В. Глава 18. Функции крови. *Физиология человека*. Под ред. Р. Шмидта и Г. Тевса. Москва : «Мир», 1996. Т. 2. С. 431–439.
14. Neuhäuser, C., Reinmuth, M., Kaifer, E., Himmel, H.-J. Synthesis of Oligomeric Zinc Complexes with Bicyclic and Acyclic Guanidinate Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, No. 8, 1250–1260.
15. Khalaf, M.S., Coles, M.P., Hitchcock, P.B. A Structural, Theoretical and Coordinative Evaluation of the Bicyclic Guanidinate Derived from 1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-ene. *Dalton Trans.* 2008, No. 32, 4288-4295.

REFERENCES:

1. Patent 20050282826 A1 US. Diphenylimidazopyrimidine and -Imidazole Amines as Inhibitors of Beta-Secretase. Publ. 22.12.2005.
2. Patent 2007145568 A1 WO. Amino-Imidasolines and Their Use as a Medicament for Treating Cognitive Impairment. Alzheimer Disease, Neurodegeneration and Dementia. Publ. 12.06.2007.
3. Patent 2007145569 A1 WO. Amino-Imidasolines and Their Use as a Medicament for Treating Cognitive Impairment. Alzheimer Disease, Neurodegeneration and Dementia. Publ. 12.06.2007.
4. Patent 2012112462 A1 WO. Spiro-Amino-Imidazo-Fused Heterocyclic Compounds as Beta-Secretase Modulators and Methods of Use. Publ. 13.02.2012.
5. Vovk, M.V., Sukach, V.A., Pinchuk, A.M., Chernega, A.N., Pirozhenko, V.V., Howard, J.A.K. (2004) Heterocyclization of Functionalized Heterocumulenes with *C,N*- and *C,O*-Binucleophiles: V. Synthesis of Imidazo[1,5-*a*]imidazole Derivatives by Cyclocondensation of 1-Chloroalkyl Isocyanates with Imidazoles and Benzimidazole. *Russ. J. Org. Chem.*, 40 (11), P. 1638–1643.
6. Laroche, C.; Kerwin, S. M. (2009) Lithiation and Functionalization of 1-Alkynylimidazoles at the 2-Position. *Tetrahedron Lett.*, 50 (37), P. 5194–5197.
7. Zhao, M.-X., Wang, Z.-M., Wang, M.-X., Yan, C.-H., Huang, Z.-T. (2002) Reaction of C-Alkylated Heterocyclic Ketene Aminals with Diethyl Azodicarboxylate: Synthesis of Polyfunctionalized Quaternary Carbon Derivatives and Their Thermal Fragmentation. *Tetrahedron*, 58 (39), P. 7791–7796.
8. Laroche, C., Kerwin, S.M. (2009) Efficient, Regioselective Access to Bicyclic Imidazo[1,2-*x*]heterocycles via Gold- and Base-Promoted Cyclization of 1-Alkynylimidazoles. *J. Org. Chem.*, 74 (23), P. 9229–9232.

9. Haslinger, S., Kück, J.W., Anneser, M.R., Cokoja, M., Pöthig, A., Kühn, F.E. (2015) Formation of Highly Strained *N*-Heterocycles via Decomposition of Iron *N*-Heterocyclic Carbene Complexes: The Value of Labile Fe-C Bonds. *Chem. – A Eur. J.*, 21 (49), P. 17860–17869.
10. Gu, X., Zhang, L., Zhu, X., Wang, S., Zhou, S., Wei, Y., Zhang, G., Mu, X., Huang, Z., Hong, D. et al. (2015) Synthesis of Bis(NHC)-Based CNC-Pincer Rare-Earth-Metal Amido Complexes and Their Application for the Hydrophosphination of Heterocumulenes. *Organometallics*, 34 (18), P. 4553–4559.
11. Patent 2005058823 WO. Urea Derivative, Process for Producing the Same, and Use. Publ. 30.08.2006.
12. Patent 2004048363 WO. Imidazole Derivative, Process for Producing the Same, and Use. Publ. 17.08.2005.
13. Vais, X., Elkmann, B. (1996) Funkzii krovi. Phiziologiiia cheloveka. [Chapter 18. Blood functions. Human physiology] R. Schmidt and G. Tevs. (Eds.) Moscow: “Mir” [in Russian]
14. Neuhäuser, C., Reinmuth, M., Kaifer, E., Himmel, H.-J. (2012) Synthesis of Oligomeric Zinc Complexes with Bicyclic and Acyclic Guanidinate Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 8, 1250–1260.
15. Khalaf, M.S., Coles, M.P., Hitchcock, P.B.A (2008) Structural, Theoretical and Coordinative Evaluation of the Bicyclic Guanidinate Derived from 1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-ene. *Dalton Trans.*, 32, 4288-4295.

УДК 544.344.015.3

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-6>**Олександр СМІТЮХ***кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0003-1632-5849**Олег МАРЧУК***кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025***ORCID:** 0000-0002-5618-7156**Бібліографічний опис статті:** Смітюх, О., Марчук, О. (2021). Фазові рівноваги в системі PbS-Pr₂S₃-Er₂S₃. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 38–42, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-6>**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ PbS-Pr₂S₃-Er₂S₃**

У цій роботі проведений теоретичний аналіз структурних особливостей вихідних фаз квазіпотрійної системи PbS – Pr₂S₃ – Er₂S₃. Важливо зазначити, що вони характеризуються конгруентним типом плавлення і можуть виступати вихідними компонентами вище зазначеної квазіпотрійної системи. Структура PbS і Er₂S₃ описується октаедричними багатогранниками атомів катіонів, а в структурі Pr₂S₃, за рахунок збільшення радіусу атома Pr в порівнянні з радіусом атома Er, зростає координаційне число до 8. Таким чином, отримується призма з двома додатковими атомами. При переході до тернарних фаз спостерігаємо деякі зміни в координаційному оточенні атомів Pb і Pr. У структурі Er₂PbS₄ координаційне оточення атомів Er залишається октаедричним, але в атомів Pb стає призматичним з одним додатковим атомом. У структурі Pr₂PbS₄ утворюється щільна упаковка атомів і як наслідок формується суміш атомів {0.667 La + 0.333 Pb}, що займає правильну систему точок 12a. Такий мотив координаційних переходів завершується утворенням тільки тернарних фаз у квазіпотрійній системі PbS – Pr₂S₃ – Er₂S₃. Окрім того, було отримано більше, ніж 40 зразків і проведено їх рентгенофазовий аналіз. Згідно з його результатами, підтверджено існування тернарних фаз Er₂PbS₄ та Pr₂PbS₄. Максимальна температура синтезу становила 1323 К. Синтез вихідних зразків системи проводився з використанням твердофазних реакцій у вакуумованих кварцевих ампулах при залишковому тиску 10⁻². Наявність нових тернарних фаз не встановлено. Проведені експериментальні дослідження вказують на існування квазібінарних рівноваги Er₂PbS₄ – Pr₂PbS₄ та досить об'ємної двофазної області Er₂S₃ + Pr₂Pr_{2-3x}Pb_{1-x}S₄ (x = 0÷0,54). За результатами дослідження побудовано ізотермічний переріз квазіпотрійної системи PbS – Pr₂S₃ – Er₂S₃ за температури 770 К.

Ключові слова: кристалічна структура, координаційне оточення, ізотермічний переріз, квазібінарна рівновага.

Oleksandr SMITIUKH*PhD in Chemistry, Senior Assistant at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025***ORCID:** 0000-0003-1632-5849**Oleg MARCHUK***PhD in Chemistry, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025***ORCID:** 0000-0002-5618-7156

To cite this article: Smitiukh, O. & Marchuk, O. (2021). Fazovi rivnovahy v systemi PbS-Pr₂S₃-Er₂S₃. [The phase equilibria of the PbS – Pr₂S₃ – Er₂S₃ system]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 38–42, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-6>

THE PHASE EQUILIBRIA OF THE PbS – Pr₂S₃ – Er₂S₃ SYSTEM

In this work the theoretical analysis of structural features of initial phases of quasi-ternary system PbS – Pr₂S₃ – Er₂S₃ is carried out. It is important to note that they are characterized by a congruent type of melting and can use as components

of the above pointed quasi-binary system. The crystalline structure of PbS and Er_2S_3 is described by octahedral polyhedra of cations, and in the structure of Pr_2S_3 , due to the increase in the radius of the Pr atom compared to the radius of the Er atom, the coordination number increases to 8. Thus, a prism with two additional atoms is obtained. During the transition to ternary phases, we observe some changes in the coordination numbers of Pb and Pr atoms. In the structure of Er_2PbS_4 , the coordination number of Er atoms remains octahedral, but in Pb atoms it becomes prismatic with one additional atom. In the structure of Pr_2PbS_4 , a dense packing of atoms is formed and as a result a mixture of atoms $\{0.667 La + 0.333 Pb\}$ is formed, which occupies the site 12a. This motif of coordination transitions ends with the formation of only ternary phases in the quasi-ternary system $PbS - Pr_2S_3 - Er_2S_3$. In addition, more than 40 samples were synthesized and their X-ray phase analysis was performed. According to its results, the existence of ternary phases Er_2PbS_4 and Pr_2PbS_4 was confirmed. The maximum synthesis temperature was 1323 K. The synthesis of the initial samples of the system was carried out using solid-phase reactions in vacuum quartz ampoules at a residual pressure of 10^{-2} . The presence of new ternary phases has not been established. Experimental studies point to the existence of quasi-binary equilibria $Er_2PbS_4 - Pr_2PbS_4$ and a sufficiently bulky two-phase region $Er_2S_3 + Pr_{2+2,3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 \div 0.54$). According to the results of the study, an isothermal section of the quasi-ternary system $PbS - Pr_2S_3 - Er_2S_3$ at a temperature of 770 K was constructed.

Key words: crystalline structure, coordinate setting, isothermal section, quasi-binary section.

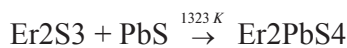
Пошук нових перспективних матеріалів зумовлюється насамперед розвитком технологічного обладнання. Серед великої палітри матеріалів чималу частку складають халькогеніди, які проявляють великий діапазон фізичних характеристик: електронних [1-2], термальних [3], оптичних [4], напівпровідникових [5,6], магнітних [7] і т.д.

Вивчення закономірностей взаємодії компонентів у системі $PbS - Pr_2S_3 - Er_2S_3$ є одним із етапів систематичного дослідження взаємодії халькогенідів рідкісноземельних металів, свинцю та елементів ІІІВ групи Періодичної системи [8].

Вихідні фази мають евтектичний тип плавлення. Їх діаграми стану зображені на рис. 1-2.

Діаграма стану системи $Er - S$ не побудована. З метою більш детального аналізу кристалічної структури наведемо проекції їх елементарних комірок, у яких включено координаційне оточення для катіонів.

Тернарна фаза Er_2PbS_4 утворюється на перерізі $Er_2S_3 - PbS$. У структурі PbS і Er_2S_3 катіони мають октаедричне оточення з аніонів. Сполука Er_2PbS_4 отримана за рахунок твердофазної хімічної реакції (синтез проводився у вакуумованих кварцевих ампулах до залишкового тиску 10^{-2} Па):



Синтезована фаза має також октаедричне наповнення навколо атомів Er , але атоми Сульфору утворюють призматичне оточення з одним додатковим атомом навколо атомів Pb .

Тернарна фаза Pr_2PbS_4 утворюється на перерізі $Pr_2S_3 - PbS$. Вихідна фаза PbS описується октаедричним наповненням. Це зрозуміло з тих міркувань, що для атомів Pb характерним є координаційне число, що є рівним 6. А от координаційне оточення атомів Празеодиму у структурі сполуки Pr_2S_3 зростає до 8 і опи-

сується тригональною призмою з двома додатковими атомами. Сполука Pr_2PbS_4 отримується в результаті твердофазного синтезу за температури 1323 K:

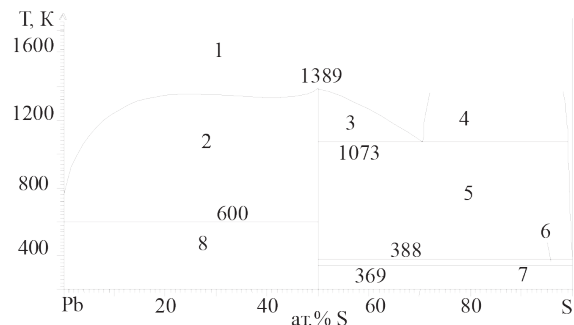


Рис. 1. Діаграма стану системи: $Pb - S$ [15]: 1 – L, 2 – L + PbS , 3 – L + PbS , 4 – $L_1 + L_2$, 5 – L + PbS , 6 – $PbS + \beta-S$, 7 – $PbS + \alpha-S$, 8 – $Pb + PbS$

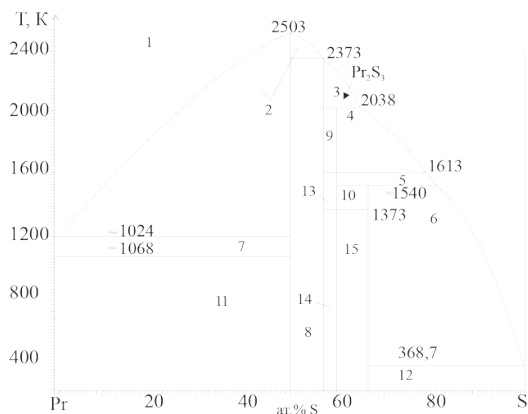


Рис. 2. Діаграма стану системи $Pr - S$ [16]: 1 – L, 2 – L + PrS , 3 – L + Pr_3S_4 , 4 – L + $\gamma-Pr_2S_3$, 5 – L + $\beta-Pr_2S_3$, 6 – L + PrS_2 , 7 – $\beta-Pr + PrS$, 8 – $PrS + Pr_3S_4$, 9 – $Pr_3S_4 + \gamma-Pr_2S_3$, 10 – $\beta-Pr_2S_3 + PrS_2$, 11 – $\alpha-Pr + PrS$, 12 – $PrS_2 + S$, 13 – $Pr_3S_4 + \beta-Pr_2S_3$, 14 – $Pr_3S_4 + \alpha-Pr_2S_3$, 15 – $PrS_2 + \alpha-Pr_2S_3$.

Структура тернарної фази описується об'ємно-центрованою елементарною коміркою в кубічній сингонії. Окрім того, у позиції 12a локалізована суміш атомів Pb і La {0.667 Pr + 0.333 Pb}. Координатне число зростає до 9 і описується тригональною призмою з трьома додатковими атомами.

Комплекс проведених експериментальних досліджень дозволив побудувати ізотермічний переріз квазіпотрійної системи $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ за температури 770 К.

У квазіпотрійній системі $Er_2S_3 - Pr_2S_3 - PbS$ [17] синтезовано 47 зразків. Результати фазового аналізу представлено на рис. 3.7а, а ізотермічний переріз системи за температури 770 К – на рис. 3.7б. За результатами ідентифікації за температури 770 К встановлено існування бінарної рівноваги $Er_2PbS_4 - Pr_2PbS_4$ (поле 8) та двофазної області $Er_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 \div 0,54$) (поле 10).

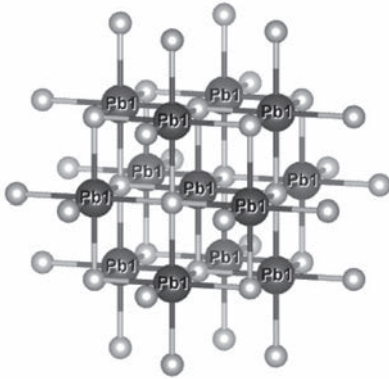


Рис. 3. Елементарна комірка PbS

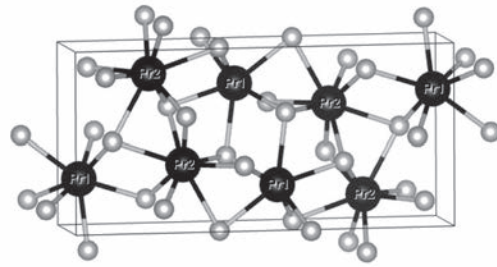


Рис. 5. Елементарна комірка Pr_2S_3

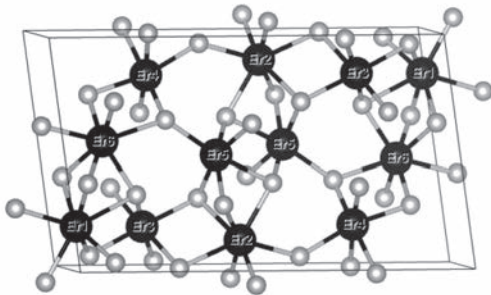


Рис. 4. Елементарна комірка Er_2S_3

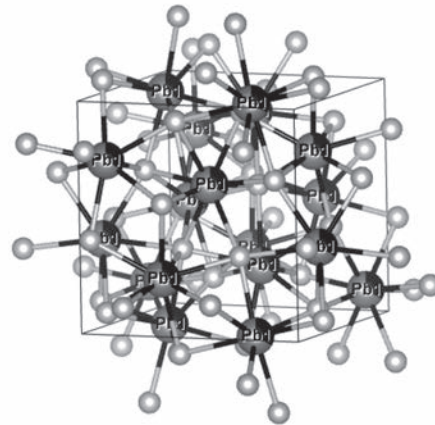


Рис. 6. Елементарна комірка Pr_2PbS_4

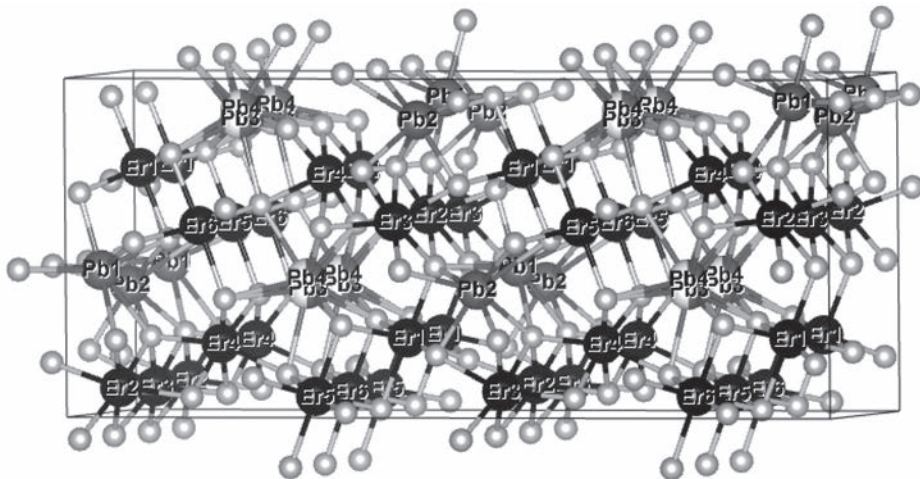


Рис. 7. Елементарна комірка Er_2PbS_4

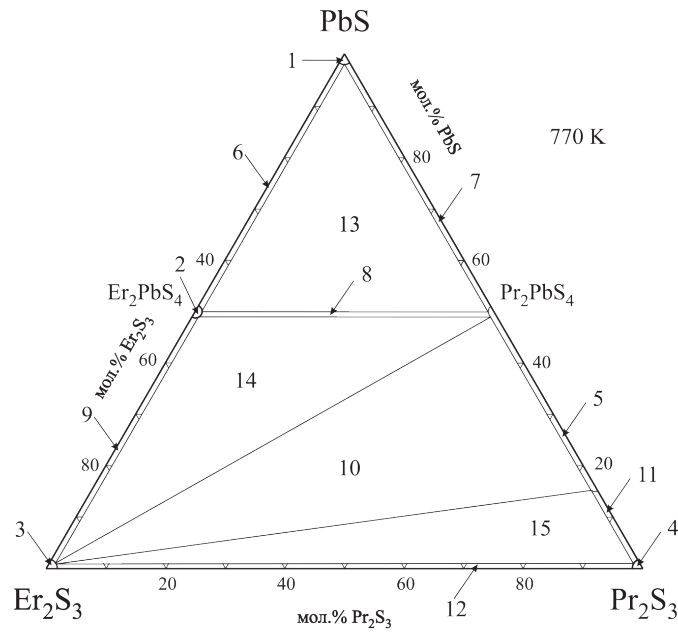


Рис. 8. Ізотермічний переріз системи $Er_2S_3 - Pr_2S_3 - PbS$ за температури 770 К:
 1 – PbS , 2 – Er_2PbS_4 , 3 – Er_2S_3 , 4 – Pr_2S_3 ,
 5 – $Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 \div 0,78$), 6 – $PbS + Er_2PbS_4$,
 7 – $PbS + Pr_2PbS_4$, 8 – $Er_2PbS_4 + Pr_2PbS_4$, 9 – $Er_2S_3 + Er_2PbS_4$,
 10 – $Er_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 \div 0,78$),
 11 – $Pr_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0,78$), 12 – $Er_2S_3 + Pr_2S_3$,
 13 – $PbS + Er_2PbS_4 + Pr_2PbS_4$, 14 – $Er_2S_3 + Er_2PbS_4 + Pr_2PbS_4$,
 15 – $Er_2S_3 + Pr_2S_3 + Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0,78$)

Таблиця 1

Кристалграфічні характеристики бінарних та тернарних сполук PbS , Pr_2S_3 , Er_2S_3 , Er_2PbS_4 та Pr_2PbS_4

Сполука	ПГ	Періоди комірки, нм			Літ-ра
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
PbS	$Fm\bar{3}m$	5.9297 Å	–	–	[9]
PbS	$Fm\bar{3}m$	5.934 Å	–	–	[10]
Er_2S_3	$P2_1/m$	17.4418 Å	3.9822 Å $\beta = 98,688^\circ$	10.1013 Å	[11]
Pr_2S_3	$Pnma$	7.49 Å	4.10 Å	15.69 Å	[12]
Er_2PbS_4	$Cmc2_1$	7.863 Å	28.525 Å	11.995 Å	[13]
Pr_2PbS_4	$I\bar{4}3d$	8.675 Å	–	–	[14]

ЛІТЕРАТУРА:

1. Kolobov A.V., Tominaga J., Chalcogenides: metastability and phase change phenomena. *Springer Science & Business Media*. 2012. vol. 164.
2. Fu L., Kane C.L., Mele E.J., Topological insulators in three dimensions, *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98.
3. Tritt T.M. Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. *Springer Science & Business Media*. 2005. P. 105-121.
4. Eggleton B.J., Luther-Davies B., Richardson K. Chalcogenide photonics. *Nat. Photon.* 2011. V.5. P. 141-148.
5. Mizuguchi Y., Takano Y. Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based super-conductor. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2010. V. 79.

6. Si Q., Yu R., Abrahams E. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* 2016. V. 1.
7. Spaldin N.A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. 2010. Second edition.
8. Марчук О.В., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги у системах $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{SiX}_2$ ($X - \text{S}, \text{Se}$) за температури 770 К. *Наук. вісн. ВНУ, серія "Хімічні науки"*. 2012. № 17(242). С. 93-97.
9. Noda Y. Masumoto K., Ohba S. Temperature Dependence of Atomic Thermal Parameters of Lead Chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. *Acta Cryst.* 1987. V. 43. P. 1443-1445
10. Skums V.F., Pink R.L., Allasov M.R. Solid solutions of the PbSe – PbS system at high pressures. *Inorg. Materials (USSR)*. 1991. V. 27. P. 1336-1340
11. Schleid T., Lissner F. Einkristalle von $\text{A-Nd}_2\text{S}_3$, $\text{U-Ho}_2\text{S}_3$, $\text{D-Er}_2\text{S}_3$ und $\text{E-Lu}_2\text{S}_3$ durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1992. V. 615. P. 19–26
12. Schleid T., Lissner F. $\text{A-Pr}_2\text{S}_3$, $\text{D-Ho}_2\text{S}_3$ und $\text{E-Yb}_2\text{S}_3$: Synthese und Einkristalluntersuchungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1968. V. 7. P. 2282–2288
13. Gulay L.D., Daszkiewicz M., Shemet V.Ya., Olekseyuk I.D. Crystal structure of the $\text{R}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}$ and Ho) compounds. *J. Alloys Compd.* 2005. V. 403. P. 206-210
14. Marchuk O.V., Gulay L.D., Shemet V.Ya., Olekseyuk I. D. Investigation of the $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe}$ and $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe}$ systems. *J. Alloys Compd.* 2006. V. 416. P. 106-109
15. Sharma R.C., Lin J.C., Chang Y.A. Metall. Trans. Data Base of Diagrams. *Inst. of Chem. Materials Problems*. 1999. V. 237. P. 1987
16. Okamoto H. Pr – S (Praseodymium – Sulfur). *J. Phase Equilib.* 1991. V. 12, № 5. P. 618-619.
17. Смітюх О.В., Марчук О.В., Олексеюк І.Д., Гулай Л.Д. Фазові рівноваги в системі $\text{PbS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ за температури 770 К. Матеріали XIV всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії. Дніпропетровськ: 24-26 травня 2016 р., Маторина К.В. Дніпропетровськ: ЛІРА, 2016. С. 90.

REFERENCES:

1. Kolobov, A.V., Tominaga, J. (2012). Chalcogenides: metastability and phase change phenomena. *Springer Science & Business Media*. vol. 164 [in English].
2. Fu, L., Kane, C.L., Mele, E.J. (2007). Topological insulators in three dimensions, *Phys. Rev. Lett.* V. 98 [in English].
3. Tritt, T.M. (2005). Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications. *Springer Science & Business Media*, 105-121 [in English].
4. Eggleton, B.J., Luther-Davies, B., Richardson, K. (2011). Chalcogenide photonics. *Nat. Photon*, 5, 141-148 [in English].
5. Mizuguchi, Y., Takano, Y. (2010). Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based super-conductor. *J. Phys. Soc. Jpn*, 79 [in English].
6. Si, Q., Yu, R., Abrahams, E. (2016). High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat. Rev. Mater*, 1 [in English].
7. Spaldin, N.A. (2010). *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. Second edition [in English].
8. Marchuk, O.V., Hulai, L.D. (2012). Fazovi rivnovahy u systemakh $\text{La}_2\text{X}_3 - \text{PbX} - \text{SiX}_2$ ($X - \text{S}, \text{Se}$) za temperatury 770 K. *Nauk. visn. VNU, seriia "Khimichni nauky"*. 17(242). 93–97 [In Ukrainian].
9. Noda, Y. Masumoto, K., Ohba, S. (1987) Temperature Dependence of Atomic Thermal Parameters of Lead Chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe. *Acta Cryst.* 43. 1443-1445 [in English].
10. Skums, V.F., Pink, R.L., Allasov, M.R. (1991). Solid solutions of the PbSe – PbS system at high pressures. *Inorg. Materials (USSR)*. 27. 1336-1340 [in English].
11. Schleid, T., Lissner, F. (1992) Einkristalle von $\text{A-Nd}_2\text{S}_3$, $\text{U-Ho}_2\text{S}_3$, $\text{D-Er}_2\text{S}_3$ und $\text{E-Lu}_2\text{S}_3$ durch Oxidation reduzierter Chloride der Lanthanide mit Schwefel. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 615, 19-26 [in English].
12. Schleid, T., Lissner, F. (1968). $\text{A-Pr}_2\text{S}_3$, $\text{D-Ho}_2\text{S}_3$ und $\text{E-Yb}_2\text{S}_3$: Synthese und Einkristalluntersuchungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 7, 2282-2288 [in English].
13. Gulay, L.D., Daszkiewicz, M., Shemet, V.Ya., Olekseyuk, I.D. (2005). Crystal structure of the $\text{R}_6\text{Pb}_2\text{Se}_{11}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}$ and Ho) compounds. *J. Alloys Compd.*, 403, 206-210 [in English].
14. Marchuk, O.V., Gulay, L.D., Shemet, V.Ya., Olekseyuk, I.D. (2006). Investigation of the $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe}$ and $\text{Pr}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe}$ systems. *J. Alloys Compd.*, 416, 106-109 [in English].
15. Sharma, R.C., Lin, J.C., Chang, Y.A. (1999). Metall. Trans. Data Base of Diagrams. *Inst. of Chem. Materials Problems*, 237, 1987 [in English].
16. Okamoto H. (1991). Pr – S (Praseodymium – Sulfur). *J. Phase Equilib.* V. 12, 5. 618-619 [in English].
17. Smiutiukh, O.V., Marchuk, O.V., Olekseyuk, I.D., Hulai, L.D. (2016) Fazovi rivnovahy v systemi $\text{PbS} - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{Pr}_2\text{S}_3$ za temperatury 770 K. *Materialy XIV vseukrainskoi konferentsii molodykh vchenykh ta studentiv z aktualnykh pytan sushasnoi khimii. Dnipropetrovsk: 24-26 travnia [Phase equilibria in the system PbS - Er2S3 - Pr2S3 at a temperature of 770 K. Proceedings of the XIV All-Ukrainian Conference of Young Scientists and Students on topical issues of modern chemistry. Dnipropetrovsk: May 24-26]*, Matoryna K. V. D.: LIRA, 2016. S. 90. [in Ukrainian].

УДК 504.45: 591.541

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-7>

Ігор СТАТНИК

кандидат сільськогосподарських наук, доцент, доцент кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

ORCID: 0000-0001-7007-7319

Олена КУРИЛЮК

аспірант кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства, Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, м. Рівне, Україна, 33028

Бібліографічний опис статті: Статник, І., Курилюк, О. (2021). Поєднання методів гідрохімічної та гідробіологічної оцінки екологічного стану русла річки. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 1, 43–49, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-7>

ПОЄДНАННЯ МЕТОДІВ ГІДРОХІМІЧНОЇ ТА ГІДРОБІОЛОГІЧНОЇ ОЦІНКИ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ РУСЛА РІЧКИ

Представлена порівняльна оцінка гідрохімічного складу р. Луг по створах спостережень зі встановленням класу якості води, виявлення пріоритетних забруднювачів та проведення біотестування для діагностики токсичності води річки. Комплексний екологічний індекс якості води по створах спостережень змінювався у межах 1,7 (на витокі) – I-II клас до 4,5 (м. Ходорів після випуску стічних вод) – IV клас і в середньому по річці становить 3,1, що відносить воду до третього класу. Оцінка якості води по дослідних створах р. Луг з індикаторним організмом личинки хірономід (*Chironomus dorsalis*) найбільш чисельними виявила проби, відібрані у створах № 1, 2, 5: середня чисельність *Chironomus dorsalis* більше 20 екз./м². У створі №3 середня чисельність індикаторних організмів була 5 екз./м², а у створі № 4 – 12 екз./м². Результати проведених визначень підтверджують IV клас якості води у створах № 3 та № 4, аналогічно проведеній оцінці із встановленням комплексного екологічного індексу.

Для діагностики токсичності води річки Луг використали метод визначення смертності дафнії (*Daphnia magna*). Гострою токсичністю характеризувалася вода річки у дослідному створі № 3 (м. Ходорів – після випуску стічних вод), про що свідчить смертність *Daphnia magna* 50,7% у перші 96 годин. Вода річки, відібрана зі створу №4 (с. Добровляни) не мала гострої токсичності, хоча IV клас якості води був установлений в обох дослідних створах. У цілому, отримані значення класів якості води р. Луг по створах спостережень відображають його зміну від II до IV, що є цілком виправданим зважаючи на наявність випуску стічних вод та високу господарську освоєність басейну.

Отримані результати доводять необхідність поєднання методів оцінки якості поверхневих вод, а саме – традиційних оцінок гідрохімічних параметрів та біоіндикаційних методів. Такий підхід здатен відобразити реальну ситуацію на водному об'єкті та є цілком логічним при проведенні екологічних оцінок стану русла річки.

Ключові слова: якість води, екологічна оцінка, індикаторні організми

Ihor STATNYK

Candidate of Agricultural Sciences, Associate Professor, Senior Lecturer at the Department of Ecology, Environmental Technology and Forestry, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

ORCID: 0000-0001-7007-7319

Olena KURYLIUK

Postgraduate at the Department of Ecology, Environmental Technology and Forestry, National University of Water and Environmental Engineering, 11 Soborna St., Rivne, Ukraine, 33028

To cite this article: Statnyk, I. & Kuryliuk, O. (2021). Poiednannia metodiv hidrokhimichnoi ta hidrobiolohichnoi otsinky ekolohichnoho stanu rusla richky [Combination of methods of hydrochemical and hydrobiological assessment of the ecological condition of the riverbed]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 1, 43–49, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-1-7>

COMBINATION OF METHODS OF HYDROCHEMICAL AND HYDROBIOLOGICAL ASSESSMENT OF THE ECOLOGICAL CONDITION OF THE RIVERBED

*A comparative assessment of the hydrochemical composition of Mr. Lug is presented on the basis of observation points with the establishment of a water quality class, the identification of priority pollutants and the conduct of biotesthetics for the diagnosis of river water toxicity. The Integrated Ecological Water Quality Index for the points of observation varied from 1.7 (at the source) to I-II class up to 4.5 (m. Hodorov after the discharge of the wastewater) to IV class and on the river average 3.1, which classifies the water in the third class. The assessment of water quality at control points p. The Hironomid indicator organism (*Chironomus dorsalis*) found the most abundant samples at points 1, 2, 5: *Chironomus dorsalis* average abundance over 20 ecs. / m². At point 3, the average number of indicator organisms was 5 ecs. / m² and at point 4 – 12 ecs. / m². The results of the definitions confirm the IV Water Quality Class in Sectors 3 and 4, similar to the assessment with the establishment of the Integrated Environmental Index.*

**Daphnia magna* (*Daphnia magna*) was used to diagnose the toxicity of the Lug River. Acute toxicity was characterized by the river's water at point 3 (Khodorov – after the release of wastewater), as evidenced by the mortality of *Daphnia magna* 50.7% in the first 96 hours. The river water selected from point 4 (c. Dobrovlani) was not acutely toxic, although the IV water quality class was established at both control points. In general, the values of the water-quality classes p. Meadow by reference points reflect a change from Class II to Class IV, which is justified in view of the availability of waste water and the high level of economic development of the basin.*

The results demonstrate the need for a combination of surface water quality assessment methods, namely traditional hydrochemical assessments and bio-indicator methods. This approach is able to reflect the real situation of the water body and is logical when carrying out environmental assessments of the river bed.

Key words: water quality, environmental assessment, indicator organisms.

Відомо, що скидання стічних вод у водні об'єкти належить факторам антропогенної діяльності, які виявляють пряму дію на режим, якість і об'єм стоку річкових екосистем.

В Україні із 347 річкових басейнів 8% зазнали незначних екологічних змін, 9 мають задовільний, 40 – поганий, 26 – дуже поганий і 17% – катастрофічний стан [1]. У водах більшості річок виявлено сполуки азоту, нафтопродукти і феноли понад граничнодопустимі концентрації. Повсюди води малих річок забруднено аніонними поверхнево-активними речовинами (детергентами). Вміст їх становить 10,22-1,03 мг/дм³ і нерідко перевищує гігієнічний норматив (0,5 мг/дм³) у 1,5-2 рази. Проте, до програми моніторингових спостережень у басейнах малих річок досить часто не входить визначення вмісту саме цих речовин. У сучасних публікаціях зустрічаються все частіше повідомлення про те, що у багатьох водних об'єктах мають місце ознаки токсифікації гідробіонтів на фоні задовільного класу якості поверхневих вод. Слід зауважити, що останній встановлюється за певним «набором» гідрохімічних показників, що, як правило, обмежений можливостями офіційних лабораторних досліджень.

Аналіз літературних джерел свідчить про широке та успішне застосування методів визначення токсичних властивостей води з урахуванням сукупної дії присутніх у ній токсичних речовин на основі біотестування. Це поясню-

ється тим, що чутливість тест-об'єктів до змін, які відбуваються у ряді випадків значно вища ніж існуючих фізичних та хімічних методів.

Зазвичай, для біотестування застосовується стандартний набір біотестів на гостру токсичність з використанням бактерій з роду *Pseudomonas* (інгібування розмноження на 99% протягом 48 годин); водоростей з роду *Scenedesmus* (зниження чисельності на 50% за 5 діб); дафній та риб (загибель 50% осіб за 24 години) [2].

Так, річкова вода басейну р. Сів. Донець чинила токсичну дію лише на один (фотобактерії) із шести використаних тест-об'єктів; донні відкладення не чинили токсичної дії на хірономід, фотобактерій та інфузорій, водні витяжки з донних відкладень виявили гостру токсичність на церіодафній [3]. За результатами оцінки еколого-токсикологічного стану поверхневих вод Харківської області, яка була проведена на підставі методики біотестування було встановлено, що 36% від загальної кількості відібраних проб не відповідали встановленому нормативу за токсикологічним показником та чинили хронічну токсичну дію на тест-об'єкти ракоподібних *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg [4].

Метою нашої роботи була порівняльна оцінка гідрохімічного складу р. Луг по створах спостережень зі встановленням класу якості води, виявлення пріоритетних забруднювачів та проведення біотестування для діагностики токсичності води річки.

Річка Луг бере початок із джерел Жидачівського (Ходорівського) району Львівської області, впадає в р. Дністер з лівого берега. Довжина річки 57 км, площа водозбору 616 км², залісненість 46 %, заболоченість 4,6 %, розораність 0,4 %. Відноситься до рік рівнинного типу з паводковим режимом. Живлення змішане, переважно дощове. Проведені гідрологічні розрахунки показали, що норма річного стоку для р. Луг становить 3,08 м³/с, об'єм стоку – 97,2·10⁶ м³, шар стоку – 157,8 мм.

Природні умови басейну сприяють концентрації тут значної кількості населення, активного ведення народного господарства, особливо таких галузей як сільськогосподарське виробництво (рибництво, тваринництво, землеробство) та промисловість. Воду використовують для технічного водопостачання та потреб сільського господарства.

Середня багаторічна гідрохімічна характеристика поверхневих вод р. Луг наведена у таблиці 1.

Нумерація створів спостережень відповідає їх розміщенню від витоків до гирла, а саме:

Створ № 1 с. Отиневичі – витік; Створ № 2 м. Ходорів – до випуску стічних вод; Створ № 3

м. Ходорів – після випуску стічних вод; Створ № 4 с. Добровляни; Створ № 5 Гирло.

Для визначення класу якості води, стану водного середовища і рівня антропогенного навантаження було використано методику встановлення комплексного екологічного індексу (Іе) [5]. При проведенні біотестування здійснювали відбір зразків води та донних відкладень за стандартними гідробіологічними методиками [6].

Комплексний екологічний індекс якості води по створах спостережень змінювався у межах 1,7 (на витоків) – I-II клас до 4,5 (м. Ходорів після випуску стічних вод) – IV клас і в середньому по річці становить 3,1, що відносить воду до третього класу. Результати екологічної оцінки наведені у вигляді колових діаграм на рис. 1.

З діаграм легко помітити, що визначальними у формуванні якості води виявились речовини блоку трофо-сапробіологічного блоку (БСК₅, азот амонійний, азот нітратний), надходження яких у річку обумовлюють, переважно, алохтонні фактори (промислово-побутові та стоки сільськогосподарських угідь).

У межах Водної Рамкової Директиви прийнято оцінювати екологічний стан поверхневих вод за шкалою для визначення біотичного індексу.

Таблиця 1

Середня багаторічна гідрохімічна характеристика поверхневих вод р. Луг

№ пп	Показники	Одиниці виміру	Середнє значення	Створи				
				1	2	3	4	5
<i>Газовий режим і органічна речовина</i>								
1	розчинний кисень	мг/л	8	8,4	7	7	7	7
2	БСК ₅	мгО ₂ /л	8	7,8	9	9	7	6
3	ХСК (за ПО)	мгО ₂ /л	17	21	22	25	20	20
<i>Біогенні сполуки</i>								
4	азот амонійний	мгN/л	1,2	1	1,2	1,5	1,2	1,2
5	азот нітратний	мгN/л	0,86	0,4	0,6	1,9	0,6	0,8
6	азот нітритний	мгN/л	0,04	0,02	0,04	0,04	0,04	0,04
7	фосфати	мгP/л	0,154	0,12	0,15	0,2	0,15	0,154
8	сульфати	мг/л	73	67	72	87	70	70
9	хлориди	мг/л	35	36	35	41	32	30
<i>Твердий стік</i>								
10	завислі речовини	мг/л	8,7	7,7	9,2	10	8,4	8,2
<i>Мінеральний склад</i>								
11	мінералізація	мг/л	597	580	603	615	594	594
<i>Сполуки токсичної дії</i>								
12	мідь	мг/л	0,002	0,0012	0,0012	0,005	0,0012	0,0017
13	цинк	мг/л	0,006	0,015	0,02	0,04	0,015	0,017
14	залізо	мг/л	0,1	0,1	0,1	0,13	0,1	0,1
15	марганець	мг/л	0,17	0,16	0,16	0,2	0,16	0,16
16	фториди	мг/л	0,14	0,12	0,12	0,2	0,12	0,12
17	нафтопродукти	мг/л	0,06	0,05	0,05	0,1	0,05	0,05

Згідно даної методики ми провели оцінку якості води по дослідних створах р. Луг, використавши в якості індикаторного організму личинки хірономід (*Chironomus dorsalis*) [7].

Найбільш чисельними виявились проби, відібрані у створах № 1, 2, 5: тут середня чисельність *Chironomus dorsalis* становила більше 20 екз./м². У створі № 3 середня чисельність індикаторних організмів була 5 екз./м², а у створі № 4 – 12 екз./м².

Результати проведених визначень чисельності *Chironomus dorsalis*, встановлення біотич-

ного індексу та класу якості води у дослідних створах представлені у таблиці 2. За даними таблиці підтверджується IV клас якості води у створах № 3 та № 4, аналогічно проведеної оцінці із встановленням комплексного екологічного індексу.

Слід зазначити, що властивості та характер донних відкладень дослідної річки зберігають відносну одноманітність за течією.

Це в основному піщані мули та замулені піски. Отже, вплив фізичних характеристик

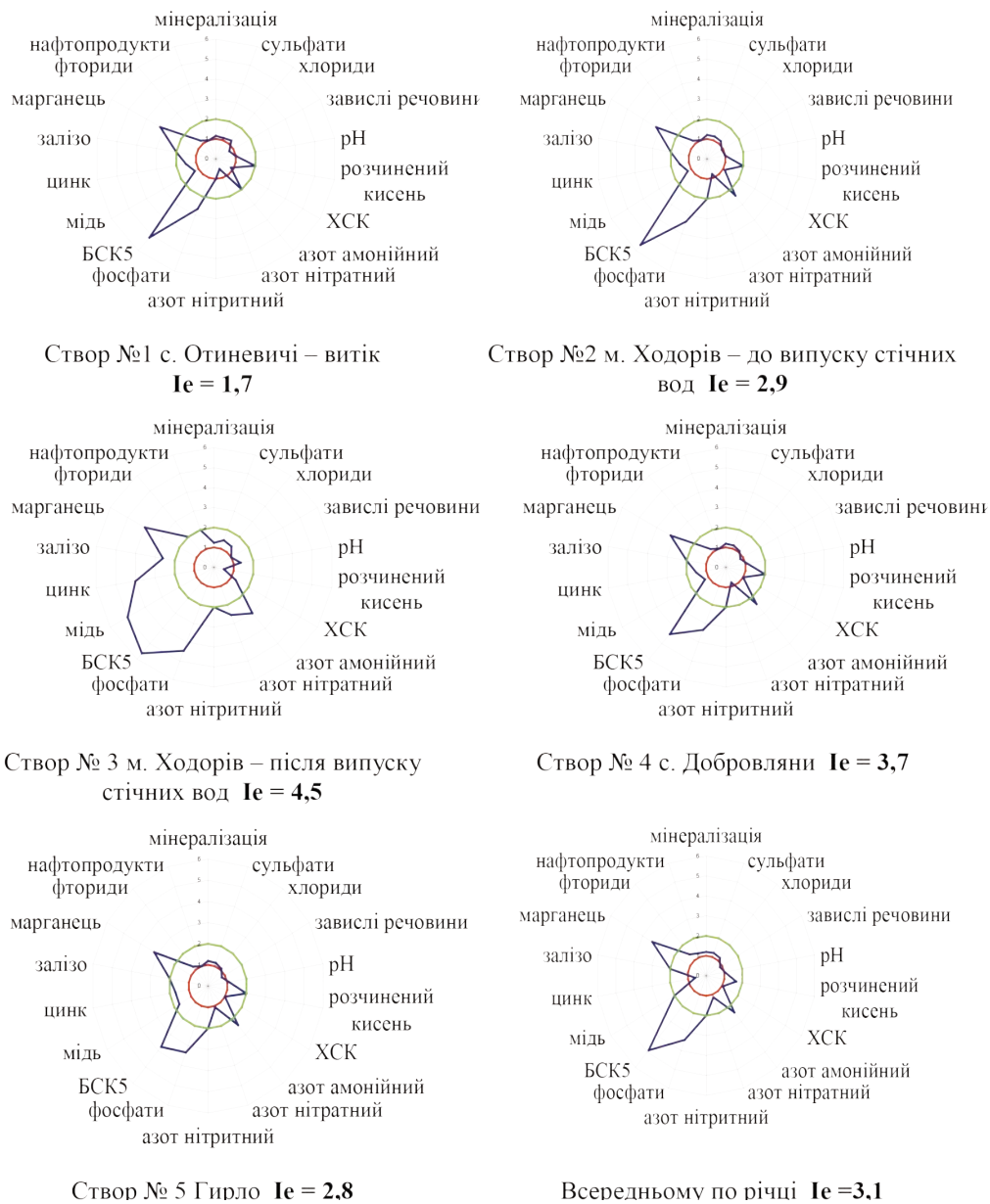


Рис. 1 Колова діаграма екологічної класифікації якості поверхневих вод р. Луг:
 — Еталонні значення характеристик екологічної оцінки поверхневих вод [5];
 — Фактичні значення характеристик екологічної оцінки поверхневих вод;
 — Рибоводно-біологічні вимоги до якості води [5];
 1 ... 7 Категорії якості води.

Таблиця 2

Результати досліджень

Ділянка річки	Чисельність <i>Chironomus dorsalis</i> , екз./м ²	Біотичний індекс якості води	Клас якості води
Створ № 1 с. Отиневичі – витік			
Створ № 2 м. Ходорів – до випуску стічних вод	’ 20	-	-
Створ № 3 м. Ходорів – після випуску стічних вод	’ 20	-	-
Створ № 4 с. Добровляни	5	3	IV – брудна
Створ № 5 Гирло	12	4	IV – брудна
	’ 20	-	-

дна, яке є середовищем існування бентосу, не здійснює вплив на розподіл чисельності організмів. В такому випадку можна стверджувати, що основним фактором тут виступає хімічний склад придонного шару води.

Для діагностики токсичності води річки Луг ми скористались методом визначення смертності дафній (*Daphnia magna*) [8]. Критерієм токсичності є загибель $\geq 50\%$ дафній за 96 год. у дослідному середовищі.

З цією метою нами було проведено серію модельних дослідів зі зразками води, що були відібрані у створах № 3 та № 4. При постановці модельних дослідів дотримувалася принцип єдиної відмінності: варіанти відрізнялись лише за концентрацією хімічної речовини, в той час, як всі інші фактори лишались незмінними. Отримані дані порівнювали з контрольним дослідом – акваріумною водою. Всі досліди повторювались тричі для збільшення ступені достовірності результатів. Дафнії утримувались у хімічних стаканах ємністю 1л. Вихідна щільність культури становила 10 особин на літр води, в якості корму використовували хлібопекарські дріжджі. У хімічні стакани ємністю 250 мл, що містили 200 мл досліджуваної води,

розміщували по 10 дафній. Спостереження проводили протягом 4-х діб для визначення гострої токсичності. Підрахунок кількості дафній проводили в наступних часових інтервалах: 1, 6, 24, 48, 72 та 96 годин (табл. 3). На основі отриманих даних була розрахована смертність дафній (у %) по відношенню до контролю. Розрахунки здійснювали за формулою:

$$A = \frac{T_o - T_k}{T_o} \cdot 100 \quad (1)$$

де A – смертність по відношенню до контролю, %; N – середнє число дафній у хімічному стакані з пробами води; C – середнє число дафній у хімічному стакані з контрольною водою.

Результати встановлення смертності *Daphnia magna* у воді р. Луг порівняно з контролем в різні часові інтервали зображено у вигляді графіку на рис. 2.

Графік відображує залежність смертності дафній від гідрохімічної характеристики дослідних створів та часового інтервалу, а також спрощує візуальне сприйняття отриманих значень. Як можна помітити, гострою токсичністю характеризувалась вода річки Луг у дослідному створі № 3 (м. Ходорів – після випуску стічних вод), про що свідчить смертність *Daphnia magna*

Таблиця 3

Встановлення числа дафній у пробах води, в різні часові інтервали

Часові інтервали	Контроль				Створ № 3				Створ № 4			
	1	2	3	N	1	2	3	N	1	2	3	N
1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
6	10	10	10	10	10	9	10	9,7	10	10	10	10
24	10	10	10	10	9	8	8	8,3	9	9	10	9,3
48	10	10	10	10	9	6	7	7,3	7	8	9	8
72	10	10	10	10	6	5	6	5,7	7	6	7	6,6
96	10	9	10	9,67	4	5	5	4,6	5	6	6	5,7

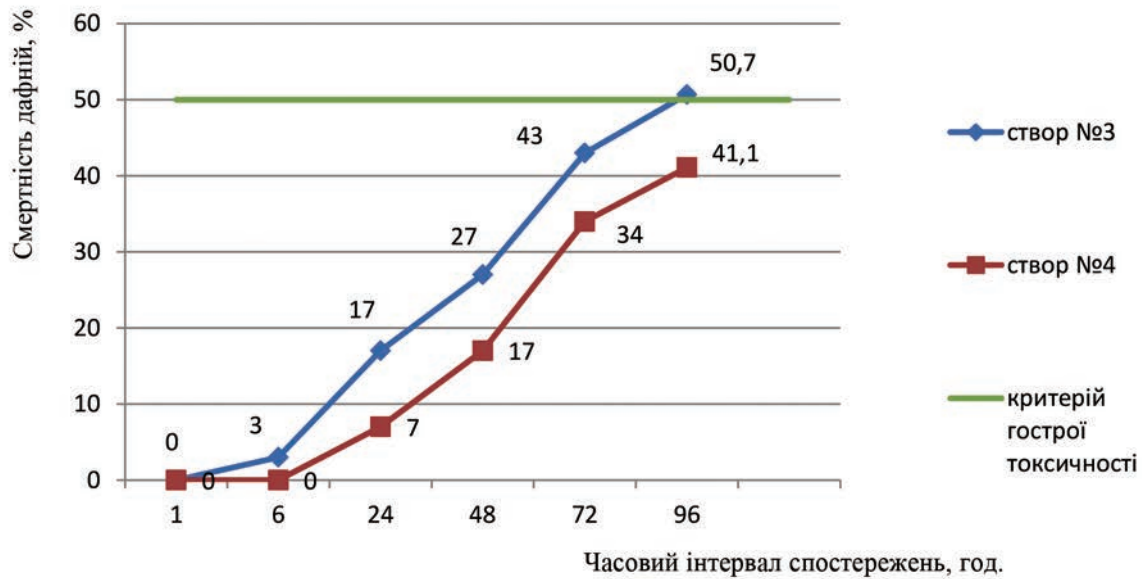


Рис. 2 Смертність *Daphnia magna* у різні часові інтервали в зразках води р. Луг порівняно з контролем

50,7% у перші 96 годин. Вода річки, відібрана зі створу № 4 (с. Добровляни) не характеризувалась гострою токсичністю, хоча IV клас якості води був установлений в обох дослідних створах.

Вочевидь, токсичність води створу № 3 пояснюється присутністю у воді певних токсичних речовин, які надходять зі стічними водами та обумовлюють просту суму токсичного ефекту (адитивність) чи взаємне посилення токсичної дії (синергізм) між собою та фоновим вмістом решти гідрохімічних показників води річки.

Отже, отримані значення класів якості води р. Луг по створах спостережень відображують його зміну від II до IV, що є цілком виправда-

ним зважаючи на наявність випуску стічних вод та високу господарську освоєність басейну.

Встановлення біотичного індексу якості води підтверджує IV клас у створах № 3 (м. Ходорів – після випуску стічних вод) та № 4 (с. Добровляни). Проте, гостра токсичність води була характерною лише для створу №3, що доводить необхідність поєднання методів оцінки якості поверхневих вод, а саме – традиційних оцінок гідрохімічних параметрів та біоіндикаційних методів виявлення токсичності води.

На нашу думку, такий підхід здатен відобразити реальну ситуацію на водному об'єкті та є цілком логічним при проведенні саме екологічних оцінок стану русла річки.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Гриб Й.В., Клименко М.О., Сондак В.В., Гринюк В.І., Войтишина В.Й. Відродження екосистем трансформованих басейнів річок та озер (рекомендації до розробки ОВНС: Монографія./ за ред. д.б.н., професора Й.В. Гриба. Рівне : НУВГП, 2012. 246 с.
2. Мальцев В.І., Карпова Г.О., Зуб Л.М. Визначення якості води методами біоіндикації: науково-методичний посібник. Київ : Науковий центр екомоніторингу та біорізноманіття мегаполісу АН України, Інститут екології (ІНЕКО) Національного екологічного центру України, 2011. 112 с.
3. Крайнюкова А.М., Чистякова О.О., Крайнюков О.М. Комплексна оцінка екологічного стану водних об'єктів (на прикладі басейну р. Сів. Донець). *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна*. 2011. № 944, Вип. 6. С. 61–71
4. Крайнюков О.М., Крайнюкова А.М. Оцінка еколого-токсикологічного стану поверхневих вод Харківської області. *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*. № 2(15), 2010. С. 74–82.
5. Відновна гідроекологія порушених річкових та озерних систем (гідрохімія, гідробіологія, гідрологія, управління). Том I. Гриб Й.В., Клименко М.О., Сондак В.В. Рівне : Волинські обереги. 1999. 348 с.
6. Руководство по гидробиологическому мониторингу пресноводных экосистем. Санкт-Петербург : Гидрометеоздат, 1992. 143 с.

7. Водна Рамкова Директива ЄС 2000/60/ЄС. Основні терміни та визначення. Київ: Твій формат, 2006. 240 с.
8. Біотестування у природоохоронній практиці. / Технічний комітет з стандартизації ТК 82 «Охорона навколишнього природного середовища та раціональне використання ресурсів України». Київ 1997. 240 с.

REFERENCES:

1. Hryb, Y.V., Klymenko, M.O., Sondak, V.V., Hryniuk, V.I., Voityshyna, V.I. (2012). *Vidrodzhennia ekosystem transformovanykh basiniv richok ta ozer (rekomentatsii do rozrobky OVNS. [Revival of ecosystems of transformed river and lake basins (recommendations for the development of EIA)]* Y.V. Hryb (Ed.). Rivne: NUVHP [in Ukrainian].
2. Maltsev, V.I., Karpova, H.O., Zub, L.M. (2011). *Vyznachennia yakosti vody metodamy bioindykatsii: naukovometodychnyi posibnyk. [Determination of water quality by bioindication methods: scientific and methodical manual]*. Kyiv: Naukovi tsestr ekomonitorynhu ta bioriznomanittia mehapolisu AN Ukrainy, Instytut ekolohii (INEKO) Natsionalnoho ekolohichnoho tsestru Ukrainy [in Ukrainian].
3. Krainiukova A. M., Chystiakova O. O., Krainiukov O. M. (2011). Kompleksna otsinka ekolohichnoho stanu vodnykh ob'ektiv (na prykladi basynu r. Siv. Donets) [Comprehensive assessment of the ecological status of water bodies (on the example of the basin of the North Donets River)] *Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universytetu imeni V.N. Karazina – Bulletin of VN Kharkiv National University Karazina*, 944, 6, 61-71/ [in Ukrainian]
4. Krainiukov, O.M., Krainiukova, A.M. (2010). Otsinka ekoloho-toksykolohichnoho stanu poverkhnevyykh vod Kharkivskoi oblasti. [Assessment of ecological and toxicological condition of surface waters of Kharkiv region]. *Liudyna ta dokillia. Problemy neokolohii – Man and the environment. Problems of neocology*, 2(15), 74-82 [in Ukrainian].
5. Hryb, Y.V., Klymenko, M.O., Sondak, V.V. (Eds.) (1999) *Vidnovna hidroekolohiia porushenykh richkovykh ta ozernykh system (hidrokhimii, hidrobiolohiia, hidrolohiia, upravlinnia). [Restorative hydroecology of disturbed river and lake systems (hydrochemistry, hydrobiology, hydrology, management)]*. Vol. I. Rivne: Volynski oberehy [in Ukrainian].
6. *Rukovodstvo po gidrobiologicheskomu monitoringu presnovodnykh ekosistem [Guide to hydrobiological monitoring of freshwater ecosystems]*. (1992). S-P-burg: Gidrometeoizdat [in Russian].
7. *Vodna Ramkova Dyrektyva YeS 2000/60/EC. Osnovni terminy ta vyznachennia. [EU Water Framework Directive 2000/60 / EC. Basic terms and definitions]* (2006). Kyiv: Tvii format, [in Ukrainian]
8. *Biotestuvannia u pryrodookhoronni praktytsi. / Tekhnichniy komitet z standartyzatsii TK 82 "Okhorona navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha ta ratsionalne vykorystannia resursiv Ukrainy". [Biotesting in environmental practice. / Technical Committee for Standardization TC 82 "Environmental Protection and Rational Use of Resources of Ukraine"]* (1997). Kyiv [in Ukrainian]

ЗМІСТ

Ольга БЄДУНКОВА, Олександр МОРОЗ

ГРАДАЦІЯ РІВНІВ КРИТИЧНИХ НАВАНТАЖЕНЬ НА ГІДРОЕКОСИСТЕМУ МАЛОЇ РІЧКИ
ЗА ГОМЕОСТАЗОМ ІХТІОЦЕНОЗУ.....3

Олександр КЛИМЕНКО, Ігор СТАТНИК, Людмила КЛИМЕНКО

ОЦІНЮВАННЯ РЕСУРСНОЇ СКЛАДОВОЇ ЕКОБЕЗПЕКИ
ТЕРИТОРІЇ БАСЕЙНУ РІЧКИ ГОРИНЬ.....12

Олег МАРЧУК, Олександр СМІТЮХ

АНАЛІЗ КРИСТАЛІЧНИХ СТРУКТУР ВИХІДНИХ ФАЗ
КВАЗІПОТРІЙНОЇ СИСТЕМИ $Y_2S_3 - La_2S_3 - PBS$ 20

Іван ОЛЕКСЕЮК, Юрій КОГУТ, Людмила ПІСКАЧ

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ НА ІЗОТЕРМІЧНИХ ПЕРЕРІЗАХ
КВАЗІПОТРІЙНИХ СИСТЕМ $Ag(Cu)_2X-PbX-SnX_2$ ($X=S, Se$) ПРИ 300 К..... 26

Леся САЛІЄВА, Наталія СЛИВКА

ІМІДАЗОАНЕЛЬОВАНІ ІМІДАЗОЛИ:
МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ.....31

Олександр СМІТЮХ, Олег МАРЧУК

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $PbS-Pr_2S_3-ER_2S_3$ 38

Ігор СТАТНИК, Олена КУРИЛЮК

ПОЄДНАННЯ МЕТОДІВ ГІДРОХІМІЧНОЇ ТА ГІДРОБІОЛОГІЧНОЇ ОЦІНКИ
ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ РУСЛА РІЧКИ.....43

CONTENTS

Olha BIEDUNKOVA, Oleksandr MOROZ

GRADATION OF CRITICAL LOADS ON THE HYDROECOSYSTEM
OF A SMALL RIVER ACCORDING TO ICHTHYOCENESIS HOMEOSTASIS.....3

Oleksandr KLYMENKO, Ihor STATNYK, Lyudmyla KLYMENKO

ESTIMATION OF THE RESOURCE COMPONENT OF ECO SAFETY
OF THE GORYN RIVER BASIN.....12

Oleg MARCHUK, Oleksandr SMITIUKH

ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURES OF THE OUTPUT PHASES
OF THE QUASITERNARY $Y_2S_3 - La_2S_3 - PbS$ SYSTEM.....20

Ivan OLEKSEYUK, Yuri KOGUT, Lyudmyla PISKACH

PHASE EQUILIBRIA AT THE ISOTHERMAL SECTIONS OF THE QUASI-TERNARY SYSTEMS
 $Ag(Cu)_2X-PbX-SnX_2$ ($X=S, Se$) AT ROOM TEMPERATURE.....26

Lesya SALIYEVA, Nataliia SLYVKA

IMIDAZOANNELATED IMIDAZOLES:
METHODS OF SYNTHESIS AND PRACTICAL APPLICATION.....31

Oleksandr SMITIUKH, Oleg MARCHUK

THE PHASE EQUILIBRIA OF THE $PbS - Pr_2S_3 - Er_2S_3$ SYSTEM.....38

Ihor STATNYK, Olena KURYLIUK

COMBINATION OF METHODS OF HYDROCHEMICAL AND HYDROBIOLOGICAL ASSESSMENT
OF THE ECOLOGICAL CONDITION OF THE RIVERBED.....43

ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Випуск 1

Коректура • Ірина Миколаївна Чудеснова

Комп'ютерна верстка • Наталія Сергіївна Кузнецова

Формат 60x84/8. Гарнітура Times New Roman.

Папір офсет. Цифровий друк. Ум.-друк. арк. 6,05. Замов. № 0521/162. Наклад 300 прим.

Видавництво і друкарня – Видавничий дім «Гельветика»

65101, Україна, м. Одеса, вул. Інглєзі, 6/1

Телефон +38 (048) 709 38 69,

+38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08

E-mail: mailbox@helvetica.com.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК № 6424 від 04.10.2018 р.