

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Кошлякова Тетяна Олексіївна

УДК 550.4:556.314-022.53]:911.373/.375(477)(043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

ГІДРОГЕОХІМІЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ ВОДОНОСНИХ СИСТЕМ СЕЛІТЕБНИХ ЛАНДШАФТІВ УКРАЇНИ

04.00.02 – геохімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора геологічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Т.О. Кошлякова

Науковий консультант Кураєва Ірина Володимирівна, доктор геол. наук,
професор

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Кошлякова Т.О. Гідрогеохімія мікроелементів водоносних систем селітебних ландшафтів України. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора геологічних наук за спеціальністю 04.00.02 «Геохімія». – Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка Національної академії наук України, Київ, 2025.

На сьогоднішній день постійно зростаючий рівень антропогенного забруднення об'єктів навколишнього природного середовища (НПС) (грунтів, природних вод та атмосферного повітря), обумовлюють необхідність проведення ефективного моніторингу їх стану. Особливо важливим є дослідження елементного складу питної води та вивчення особливостей його формування на територіях окремих країн в зв'язку зі світовою проблемою забезпечення людства якісною та безпечною питною водою, яка є основою життєдіяльності людини. Актуальним є вирішення цих задач і для різних гідрогеологічних регіонів України, які відрізняються рядом геохімічних особливостей.

Низька якість питної води і продуктів харчування, а також незадовільний екологічний стан НПС наразі слугують чинником дефіциту життєво-важливих мікроелементів, а також надлишку тих хімічних елементів, що потенційно чинять токсичний вплив на організм людини. Зокрема, населення крупних міст потерпає від надлишку важких металів, які надходять в організм людини з водою. Систематичне вживання неякісної або неконтрольованої за складом питної води може призвести до появи у населення хронічних захворювань і вплинути і на здоров'я майбутніх поколінь. У зв'язку з цим встановлення мікроелементного складу питних підземних вод природного походження в межах різних гідрогеологічних регіонів України є вкрай необхідним як з точки зору її безпечного споживання, так і для визначення характеру, масштабів і спеціалізації біогеохімічних провінцій, які багато в чому визначають стан

здоров'я населення. Особливого значення тут набувають дослідження геохімічної взаємодії поверхневих і підземних вод.

Слід відмітити, що поставлена проблематика потребує міждисциплінарного підходу, адже знаходиться на стиці декількох наукових напрямів: геології, геохімії, географії, медицини, біології.

Представлена робота присвячена дослідженню особливостей мікроелементного складу питних підземних вод ключових водоносних систем України. Ґрунтуючись на принципах сучасного гідрогеологічного районування, запропонованих В.М. Шестопаловим, для проведення дослідження було обрано наступні гідрогеологічні структури першого порядку – Дніпровсько-Донецька водоносна система, водоносна система Українського щита та Причорноморська водоносна система. Вибір саме цих гідрогеологічних структур першого порядку обумовлений тим, що їм відповідає територія, на якій проживає близько 26 млн. 570 тис. людей (за даними на початок 2022 року), що відповідає 65 % населення України, тобто вони є найбільш представницькими серед усіх водоносних систем. В роботі охарактеризовано принципи районування території України за регіональними специфікаціями хімічного складу підземних вод. Зазначено, що серед фахівців досі немає єдиної думки щодо шляхів формування складу підземних вод глибинних водоносних горизонтів у кожному з гідрогеологічних регіонів. Відмічено, що в останні десятиліття дослідники практично не приділяли уваги питанням сприятливого впливу води та її захисним властивостям з огляду на мікроелементний склад.

Один з підрозділів дисертації примвячено біологічній ролі мікроелементів у природних водах, яка обумовлена їх участю у фізіологічних процесах живих організмів. Відмічено, що на сьогоднішній день особливої уваги набуває вивчення ендемічних захворювань, які викликані мікроелементами, пов'язаними з геохімічними особливостями об'єктів НПС, зокрема води, та визначенні їх ролі у патологіях людини. При цьому однією з ключових властивостей елементів, що визначають їх проникнення до організму та екотоксичність, є біодоступність, яка, в свою чергу, залежить не тільки від концентрації елементів у воді, але й від

геохімічних факторів водного середовища. Ці фактори справляють вплив за рахунок процесів комплексоутворення у більшій мірі, ніж природа самого іону. У природних водах з низькою мінералізацією та малою кількістю органічної речовини (що у більшості випадків відповідає підземним водам) біодоступність елементів для живих організмів зростає. Врахування особливостей поширення мікроелементів у підземних водах має важливе значення, оскільки висока варіабельність прояву токсичних властивостей елементів на сьогоднішній день не розглядається у системі нормативів якості природних вод та не враховується при їх моніторингу. Зроблено висновок про те, що, зважаючи на постійне збільшення обсягів надходження до НПС широкого кола елементів як природного, так і антропогенного походження, виникає потреба у застосуванні комплексного підходу при оцінці екологічних ризиків.

В роботі представлені наукові засади медичної мікроелементології, окреслено основні шляхи впливу особливостей хімічного складу питних підземних вод на здоров'я людини. Зауважено, що на сьогодні сучасна наука не може дати вичерпну науково обґрунтовану відповідь на запитання про вплив на здоров'я людини хоча б тієї частини складу води, яка представлена неорганічними речовинами природного походження. Відомо, що необхідність наявності певної кількості мінеральних речовин у питній воді є важливою для збалансованого вмісту їх в організмі людини, що безпосередньо визначає її здоров'я. Дані про можливі патологічні стани організму людини, що обумовлені не лише надлишком, але і дефіцитом есенційних елементів, свідчать про важливість їх врахування при прогнозуванні ризиків для здоров'я людини. В зв'язку з цим встановлення мікроелементного складу питних підземних вод у різних гідрогеологічних регіонах України є вкрай необхідним як для її безпечного використання населенням, так і для районування території України за мікроелементним складом питної води природного походження. Необхідно здійснити перехід від існуючої системи оцінки якості питної води за принципом «відповідає – не відповідає» до можливості встановлення кількісних та/або

якісних характеристик шкідливих ефектів для здоров'я населення, обумовлених впливом екологічного стану джерел питного водопостачання.

У спеціальній частині дисертаційного дослідження було вивчено еколого-гідрогеохімічні особливості поширення мікроелементів в межах умовно чистих та антропогенно порушених селітебних ландшафтах України.

До умовно чистих територій було віднесено: м. Київ, Житомирська та Вінницька області, до антропогенно порушених – м. Херсон та Дніпропетровську область.

Встановлено гідрогеохімічні особливості питних підземних вод бортової частини Дніпровсько-Донецької водоносної системи (на прикладі Київського родовища підземних вод). За результатами статистичної обробки результатів хімічного аналізу бюветних вод м. Києва за вмістом окремих мікроелементів було виявлено незначне перевищення гранично допустимих концентрацій за свинцем в окремих свердловинах. Окрім того, було виявлено, що середні концентрації важких металів у підземній воді більш глибокого, байоського водоносного горизонту, є вищими за аналогічні значення вищезалігаючого сеноман-келовейського водоносного комплексу. Отримані результати у подальшому були використані для встановлення фонових значень вмісту Pb, Mo, Cu та Zn у артезіанських водоносних горизонтах обстеженого родовища підземних вод.

Для водоносної системи Українського щита була досліджена динаміка зміни мікроелементного складу питних підземних вод на прикладі Коростишівського району Житомирської області. Проаналізовано динаміку змін величини загальної мінералізації, вмісту іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} та Cl^- у водоносному горизонті тріщинуватої зони кристалічних порід та їх кори вивітрювання протягом 2017–2019 рр. Виявлено високу позитивну кореляцію між концентраціями Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- та їх нормованими показниками за величиною водовідбору. Отримані результати показали, що при збільшенні водовідбору з досліджуваного водоносного горизонту підвищується вміст мінеральних речовин, що свідчить про істотну роль антропогенного чинника при формуванні

хімічного складу досліджуваних підземних вод. Порівняння біологічно значимих концентрацій з вмістом окремих мікроелементів, визначених при виконанні дослідження, надало змогу виявити особливості: у досліджуваних водах спостерігається надлишок таких елементів, як Sr та Ba. У достатній кількості присутній Cr. Натомість було виявлено недостатню кількість таких елементів, як Li, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd та Pb. Окреслено коло ймовірних негативних наслідків для здоров'я місцевих мешканців-споживачів води, зокрема ризику виникнення урзовської хвороби (хвороби Кашина-Бека).

Досліджено гідрогеохімічні особливості підземних вод зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (на прикладі Вінницької області) та водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (на прикладі Житомирської області). Обстежені підземні води тріщинуватих кристалічних порід Українського щита з різних областей України мають подібний мікроелементний склад. Оскільки перевищень гранично допустимих концентрацій за потенційно токсичними (за високих концентрацій) важкими металами (Ni, Cd, Pb) не було зафіксовано, пов'язані з ними ризики для місцевого населення відсутні. Натомість високий вміст Ba у водах Житомирської області потенційно може бути пов'язаний з виникненням таких захворювань як нефропатія та гостра гіпертензія. Варто наголосити на високих ризиках виникнення геохімічних ендемій в межах обстежених областей при регулярному вживанні досліджених підземних вод. Вони пов'язані з суттєвим дефіцитом у воді таких життєво важливих елементів як Cr (у Вінницькій області), Mn, Cu і, особливо Zn, вміст якого критично низький. Через брак цих елементів існує загроза виникнення мікроелементозних захворювань, що характеризуються порушеннями в репродуктивній системі, підвищеною крихкістю кісткової тканини, порушеннями вуглеводного і ліпідного обмінів.

Досліджено ґрунтові води Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області, які приурочені до середньо- і верхньочетвертинних лесових суглинків (Q_{2-3}). Виявлено ознаки метаморфізації хімічного складу досліджуваних ґрунтових вод. Зокрема, підвищені у порівнянні з фоновими

величинами показники мінералізації, загальної жорсткості, концентрацій кальцію, нікелю свинцю та сульфатів, ймовірніше за все, можуть бути пов'язані більшою мірою не з техногенними факторами, а природними умовами території дослідження, що узгоджується з результатами, отриманими іншими авторами, що досліджували підземні води даного регіону.

Досліджено поверхневі та підземні води, поширені в межах південної ділянки Балахівського родовища графіту. За нормативними документами у поверхневих водах зафіксоване перевищення допустимих значень за Ca, Mg, SO₄, Na та K, у підземних – за Ca, SO₄, мінералізацією, Na, K та Mn. За величиною біологічно значимих концентрацій зафіксовано нестачу у підземних водах таких елементів як V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd та Pb. Варто зауважити, що основні гідрохімічні показники, такі як мінералізація, лужність, жорсткість, вміст головний іонів – аніонів (сульфатів, гідрокарбонатів, хлоридів) та катіонів (кальцію, магнію, натрію та калію), мають природне походження і не належать до забруднюючих речовин; їх кількісні параметри визначаються геохімічними особливостями місцевості та геологічними умовами залягання водоносних горизонтів. Проведені еколого-гідрохімічні дослідження дали змогу встановити фонові показники базового стану якості НПС обстеженої території.

Проведено еколого-геохімічне дослідження Херсонського родовища підземних вод за даними тривалих спостережень у довоєнні часи. Встановлено, що продуктивні водоносні горизонти Херсонського родовища питних підземних вод за якісним складом характеризуються строкатістю та неоднорідністю. При вивченні багаторічної динаміки, враховуючи коливання величини водовідбору, виявлено високу позитивну кореляцію між величиною цього показника та перманганатною окиснюваністю, а також високу негативну кореляцію між водовідбором та вмістом фтору. Виявлено, що у довоєнний час відбулися зміни у загальному хімічному складі підземних вод – у катіонному складі відбувся перехід від кальцієво-магнієвого до натрієво-калієвого, у аніонному – від хлоридно-гідрокарбонатного до гідрокарбонатно-хлоридного. У багаторічному

розрізі зафіксовано перевищення гранично допустимих концентрацій для таких показників як: сухий залишок, загальна жорсткість, SO_4 , Cl та Na .

На наступному етапі дослідження було визначено фонові концентрації біологічно значимих мікроелементів у питних підземних водах Дніпровсько-Донецької водоносної системи та водоносної системи Українського щита. При розрахунку використано медіанні значення досліджених вибірок. Отримані результати свідчать про відсутність техногенного забруднення обстежених підземних вод, оскільки розраховані фонові концентрації мікроелементів коливаються в межах $0,00001\text{--}0,05\text{ мг/дм}^3$ та не перевищують гранично допустимих концентрацій, та можуть слугувати підґрунтям при проведенні еколого-біогеохімічного районування території України.

Із застосуванням моделі оцінки неканцерогенного ризику безпороговим методом було оцінено ризик вживання питних підземних вод Київського, Коростишівського та Херсонського родовищ. У результаті проведених обрахунків було виявлено, що за F рівень небезпеки є надзвичайно небезпечним, а за Mo , Cu , Zn , Pb та Mn – катастрофічним.

Ґрунтуючись на вітчизняних та закордонних публікаціях, представлені сучасні принципи проведення біогеохімічного районування. Наголошено на тому, що уявлення про біогеохімічні провінції наразі трансформувалися. Відповідно до сучасних поглядів, вони є таксонами біосфери, складовими частинами субрегіонів, тому розглядаються не географічно ізольовані біогеохімічні провінції, а типові первинні та вторинні у зв'язку з потенційними та фоновими, завдяки чому у межах субрегіонів біосфери районування проводиться по принципу географічної неперервності. Об'єднання за цим принципом субрегіонів біосфери в регіони дає конкретне уявлення про біогеохімічну гетерогенність, мозаїчність біосфери. При цьому закордонні автори пропонують застосовувати такі прийоми як системний аналіз або структурний підхід, просторово точний аналіз та метод екстраполяції. Зроблено висновок, що імплементація закордонних підходів щодо ландшафтного біогеохімічного районування до традиційних вітчизняних методик є

перспективним, оскільки викладені вище принципи дають змогу інтерпретувати обмежену геохімічну інформацію на рівень регіонального масштабу з урахуванням можливих похибок та невизначеностей.

Проведені власні гідрогеохімічні дослідження щодо виявлення особливостей розповсюдження мангану у питних підземних водах умовно чистих та техногенно забруднених територій України, а також оцінки впливу характерних для досліджених підземних вод неорганічних лігандів на поведінку Mn^{2+} у залежності від вихідних умов водного середовища. За допомогою спеціалізованих програмних засобів Hydra & Medusa розраховано форми знаходження мангану в зразках води в залежності від рН. Отримані співвідношення розчинних форм знаходження елементу для умовно чистих та техногенно забруднених територій України дали змогу встановити, що у воді умовно чистих територій манган мігрує переважно у вигляді вільного іону Mn^{2+} , і в значно меншій мірі (11 %) – у формі $MnSO_4$. Натомість в межах техногенно забруднених територій ключова роль належить неорганічному ліганду SO_4^{2-} , співвідношення розчинної сполуки $MnSO_4$ та Mn^{2+} становить, відповідно, 56 % до 44 %.

Отримані висновки можуть слугувати основою для виділення критеріїв при виконанні еколого-біогеохімічного районування території України. Крім того, отримані результати можуть бути використані господарюючими суб'єктами, управлінськими та природоохоронними організаціями при екологічній оцінці компонентів НПС територій України, що зазнають техногенного навантаження.

Ключові слова: підземні води, водоносна система, мікроелементи, есенційні елементи, форми міграції, біогеохімічне районування, селітебні ландшафти.

ABSTRACT

Koshliakova, T. O. Hydrogeochemistry of trace elements of aquifer systems of Ukrainian settlement landscapes. – Qualification scientific work manuscript.

Thesis for a Doctor's Degree in Geology, in speciality 04.00.02 «Geochemistry». – M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2025.

Today, the constantly growing level of anthropogenic pollution of environmental objects (soil, natural waters, and atmospheric air) necessitates effective monitoring of their condition. The study of the elemental composition of potable water and the study of the features of its formation in the territories of individual countries in connection with the global problem of providing humanity with high-quality and safe drinking water, which is the basis of human life is of particular importance. Solving these problems is also relevant for various hydrogeological regions of Ukraine, which differ in a number of geochemical features.

The low quality of drinking water and food, as well as the unsatisfactory ecological state of the environment, currently serve as a factor in the deficiency of vital microelements, as well as an excess of those chemical elements that potentially have a toxic effect on the human body. In particular, the population of large cities suffers from an excess of heavy metals that enter the human body with water. Systematic consumption of poor-quality or uncontrolled potable water can lead to chronic diseases of population and affect the health of future generations. In this regard, establishing the trace element composition of potable groundwater of natural origin within various hydrogeological regions of Ukraine is extremely necessary both from the point of view of its safe consumption and for determining the nature, scale, and specialization of biogeochemical provinces, which largely determine the health status of the population. Thus, studies of the geochemical interaction of surface and groundwater are of particular importance.

It should be noted that the problem posed requires an interdisciplinary approach, as it is at the junction of several scientific areas: geology, geochemistry, geography, medicine, and biology.

The presented work is devoted to the study of the features of the trace element composition of potable groundwater of key aquifer systems of Ukraine. Based on the principles of modern hydrogeological zoning proposed by V.M. Shestopalov, the following first-order hydrogeological structures were selected for the study: the Dnieper-Donetsk aquifer system, the aquifer system of the Ukrainian Shield, and the Black Sea aquifer system. The choice of these first-order hydrogeological structures is due to the fact that they correspond to the territory where about 26 million 570 thousand people live (according to data as of the beginning of 2022), which corresponds to 65 % of the population of Ukraine, that is, they are the most representative among all aquifer systems. The work describes the principles of zoning the territory of Ukraine according to regional specifications of the chemical composition of groundwater. It is noted that among specialists there is still no consensus on the ways of forming the composition of groundwater of deep aquifers in each of the hydrogeological regions. It is worth noting that in recent decades, researchers have paid virtually no attention to the beneficial effects of water and its protective properties in terms of its microelement composition.

One of the sections of the dissertation is devoted to the biological role of trace elements in natural waters, which is due to their participation in the physiological processes of living organisms. It is noted that today, special attention is being paid to the study of endemic diseases caused by trace elements associated with the geochemical characteristics of environmental objects, in particular water, and to determining their role in human pathologies. At the same time, one of the key properties of elements that determine their penetration into the body and ecotoxicity is bioavailability, which, in turn, depends not only on the concentration of elements in water, but also on the geochemical factors of the aquatic environment. These factors exert their influence through complexation processes to a greater extent than the nature of the ion itself. In natural waters with low mineralization and a small amount of organic matter (which in most cases corresponds to groundwater), the bioavailability of elements for living organisms increases. Taking into account the peculiarities of the distribution of trace elements in groundwater is important, since the high variability of

the manifestation of toxic properties of elements is currently not considered in the system of natural water quality standards and is not taken into account when monitoring. It is concluded that, given the constant increase in the amount of a wide range of elements of both natural and anthropogenic origin entering the environment, there is a need to apply an integrated approach to assessing environmental risks.

The paper presents the scientific principles of medical microelementology and outlines the main ways in which the chemical composition of drinking groundwater affects human health. It is noted that today modern science cannot provide a comprehensive scientifically based answer to the question of the impact on human health of at least that part of the water composition that is represented by inorganic substances of natural origin. It is known that the need for a certain amount of mineral substances in drinking water is important for their balanced content in the human body, which directly determines its health. Data on possible pathological conditions of the human body, which are caused not only by an excess, but also by a deficiency of essential elements, indicate the importance of taking them into account when predicting risks to human health. In this regard, establishing the microelement composition of potable groundwater in various hydrogeological regions of Ukraine is extremely necessary both for its safe use by the population and for zoning the territory of Ukraine according to the microelement composition of drinking water of natural origin. It is necessary to transition from the existing system of assessing the quality of potable water based on the principle of «meets – does not meet» to the possibility of establishing quantitative and/or qualitative characteristics of harmful effects on public health caused by the impact of the ecological state of drinking water supply sources.

In a special part of the dissertation research, the ecological and hydrogeochemical features of the distribution of trace elements within conditionally clean and anthropogenically disturbed residential landscapes of Ukraine were studied.

The following territories were classified as conditionally clean: Kyiv city, Zhytomyr region, and Vinnytsia region; Kherson city and Dnipropetrovsk region were classified as anthropogenically disturbed.

The hydrogeochemical features of potable groundwater of the lateral part of the Dnieper-Donetsk aquifer system (using the example of the Kyiv groundwater deposit) have been established. According to statistical processing of the results of chemical analysis of well room waters in Kyiv for the content of individual trace elements, a slight excess of the maximum permissible concentrations of lead in individual wells was detected. In addition, it was found that the average concentrations of heavy metals in groundwater of the deeper, Bajocian aquifer are higher than similar values in the overlying Cenomanian-Callovian aquifer complex. The results obtained were subsequently used to establish background values of Pb, Mo, Cu, and Zn in the artesian aquifers of the investigated groundwater deposit.

For the aquifer system of the Ukrainian Shield, the dynamics of changes in the microelement composition of potable groundwater was studied using the example of the Korostyshiv district of the Zhytomyr region. The dynamics of changes in the value of total mineralization, the content of Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and Cl^- ions in the aquifer of the fractured zone of crystalline rocks and their weathering crust during 2017-2019 was analyzed. A high positive correlation was found between the concentrations of Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- and their normalized indicators by the amount of water intake. The results obtained showed that with increasing water intake from the studied aquifer, the content of mineral substances increases, which indicates the significant role of the anthropogenic factor in the formation of the chemical composition of the studied groundwater. Comparison of biologically significant concentrations with the content of individual trace elements determined during the study made it possible to identify such features: in the studied waters there is an excess of elements such as Sr and Ba. Cr is present in sufficient quantities. Instead, an insufficient amount of elements such as Li, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb were detected. A range of possible negative health consequences for local residents and water consumers has been outlined, including the risks of Urov (Kashyn-Bek) disease.

The hydrogeochemical features of groundwater in the zone of increased fracturing of Precambrian crystalline rocks (using the example of Vinnytsia region) and the aquifer in the fractured zone of crystalline rocks and their weathering crust

(using the example of Zhytomyr region) were studied. The investigated groundwater of fractured crystalline rocks of the Ukrainian Shield from different regions of Ukraine has a similar microelement composition. Since no exceedances of maximum permissible concentrations for potentially toxic (at high concentrations) heavy metals (Ni, Cd, Pb) were recorded, there are no associated risks for the local population. Instead, the high content of Ba in the waters of the Zhytomyr region could potentially be associated with the occurrence of diseases such as nephropathy and acute hypertension. It is worth emphasizing the high risks of geochemical endemics within the surveyed areas with regular use of the studied groundwater. They are associated with a significant deficiency in water of such vital elements as Cr (in Vinnytsia region), Mn, Cu and, especially Zn, the content of which is critically low. Due to the lack of these elements, there is a risk of microelement diseases, characterized by disorders in the reproductive system, increased fragility of bone tissue, and disorders of carbohydrate and lipid metabolism.

Groundwaters of the Saksagansk-Sursk ore district of the Dnipropetrovsk region, which is confined to the middle and upper Quaternary loess loams (Q_{2-3}), were studied. Metamorphisation signs of the chemical composition of the studied groundwater were detected. In particular, the increased mineralization, total hardness, calcium, nickel, lead, and sulfate concentrations compared to background values are most likely due to the natural conditions of the study area rather than to man-made factors, which is consistent with the results obtained by other authors who studied groundwater in this region.

Surface and groundwater distributed within the southern section of the Balakhiv graphite deposit were studied. According to regulatory documents, in surface waters, the permissible values for Ca, Mg, SO_4 , Na, and K were exceeded, and in groundwater – for Ca, SO_4 , mineralization, Na, K, and Mn. In terms of biologically significant concentrations, a shortage of such elements as V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb was recorded in groundwater. It is worth noting that the main hydrochemical indicators, such as mineralization, alkalinity, hardness, content of main ions – anions (sulfates, bicarbonates, chlorides) and cations (calcium, magnesium, sodium and potassium), are

of natural origin and do not belong to pollutants; their quantitative parameters are determined by the geochemical characteristics of the area and the geological conditions of the occurrence of aquifers. The conducted ecological and hydrochemical studies made it possible to establish background indicators of the basic state of environmental quality of the investigated territory.

An ecological and geochemical study of the Kherson groundwater deposit was conducted based on long-term observations in pre-war times. It has been established that the productive aquifers of the Kherson field of potable groundwater are characterized by variegation and heterogeneity in terms of their qualitative composition. When studying long-term dynamics, taking into account fluctuations in the amount of water intake, a high positive correlation was found between the value of this indicator and permanganate oxidation, as well as a high negative correlation between water intake and fluoride content. It was found that in the pre-war period, changes occurred in the general chemical composition of groundwater – in the cationic composition, a transition occurred from calcium-magnesium to sodium-potassium, in the anionic composition – from chloride-hydrocarbonate to hydrocarbonate-chloride. Over the years, exceedances of maximum permissible concentrations have been recorded for such indicators as: mineralization, total hardness, SO_4 , Cl, and Na.

At the next stage of the study, background concentrations of biologically significant trace elements in potable groundwater of the Dnieper-Donetsk aquifer system and the aquifer system of the Ukrainian Shield were determined. The calculation used the median values of the studied selections. The results obtained indicate the absence of technogenic pollution of the investigated groundwater, since the calculated background concentrations of trace elements range from 0,00001–0,05 mg/dm³ and do not exceed the maximum permissible concentrations, and can serve as a basis for conducting ecological and biogeochemical zoning of the territory of Ukraine.

Using a non-carcinogenic risk assessment model using a threshold-free method, the risks of potable groundwater consumption from the Kyiv, Korostyshiv, and Kherson deposits were assessed. As a result of the calculations, it was found that the

hazard level for F is extremely dangerous, and for Mo, Cu, Zn, Pb, and Mn – catastrophic.

Based on domestic and foreign publications, modern principles of biogeochemical zoning are presented. It is emphasized that the concept of biogeochemical provinces has now been transformed. According to modern views, they are taxa of the biosphere, components of subregions, therefore, not geographically isolated biogeochemical provinces are considered, but typical primary and secondary in connection with potential and background ones, due to which zoning within the subregions of the biosphere is carried out according to the principle of geographical continuity. Combining subregions of the biosphere into regions according to this principle gives a concrete idea of the biogeochemical heterogeneity and mosaicity of the biosphere. At the same time, foreign authors propose to apply such techniques as system analysis or structural approach, spatially precise analysis and extrapolation method. It is concluded that the implementation of foreign approaches to landscape biogeochemical zoning to traditional domestic methods is promising, since the principles outlined above make it possible to interpret limited geochemical information at the regional scale level, taking into account possible errors and uncertainties.

The own hydrogeochemical studies were conducted to identify the features of the distribution of manganese in potable groundwater of conditionally clean and technogenically polluted territories of Ukraine, as well as to assess the influence of inorganic ligands characteristic of the studied groundwater on the behaviour of Mn^{2+} depending on the initial conditions of the aquatic environment. Using specialized software tools Hydra & Medusa, the forms of manganese in water samples were calculated depending on pH. The obtained ratios of soluble forms of the element for conditionally clean and technogenically polluted areas of Ukraine made it possible to establish that in the water of conditionally clean areas, manganese migrates mainly in the form of the free ion Mn^{2+} , and to a much lesser extent (11 %) – in the form of MnSO_4 . However, within technogenically polluted areas, the key role belongs to the inorganic ligand SO_4^{2-} , the ratio of soluble compounds MnSO_4 and Mn^{2+} is, respectively, 56 % to 44 %.

The obtained conclusions can serve as a basis for identifying criteria for carrying out ecological and biogeochemical zoning of the territory of Ukraine. In addition, the obtained results can be used by business entities, management and environmental organizations in the ecological assessment of environmental components of the territories of Ukraine that are subject to technogenic load.

Key words: groundwaters, aquifer system, trace elements, essential elements, migration forms, biogeochemical zoning, residential landscapes.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Розділи у колективних монографіях

1. Кураєва, І.В., Сплодитель, А.О., Вовк, К.В., Кошлякова, Т.О. (2023). Важкі метали в біокосних системах урбанізованих територій України: еколого-геохімічний аспект: монографія. Харків: «Діса плюс», 112.

Статті у виданнях іноземних держав:

2. Koshliakova, T. (2022). Current Approaches to Biogeochemical Regionalization in Ukraine. Universal Journal of Geoscience, 9(3), 31–37. DOI: 10.13189/ujg.2022.090301.
3. Koshliakova, T., Zlobina, K., Kuraieva, I. (2023). Ecological and geochemical aspects of interlayer water use for potable water supply of urban population: a case study in the Dnieper–Donetsk aquifer system, Ukraine. *Acta Geochimica*, 381 (42). 1–17. DOI: 10.1007/s11631-023-00604-y (*Scopus, Q3, закордонне видання геологічного профілю, Швейцарія*).

Наукові статті у вітчизняних фахових виданнях за спеціальністю, що обліковуються науковими базами даних Scopus та Web of Science:

4. Щербак, О.В., Кошлякова, Т.О., Долін, В.В. (мол.), Руденко, І.М., Куцка, Я.О. (2016). Оцінка ефективності радіогідрогеологічного моніторингу в зоні впливу Київського сховища радіоактивних відходів. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 2(73), 46–52. DOI: 10.17721/1728-2713.73.07 (*Web of Science, фахове видання*).
5. Кошлякова, Т.О., Долін, В.В. (2016). Природні та техногенні чинники формування хімічного складу води сеноман-келовейського водоносного комплексу у межах Київської міської агломерації. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 4(75), 73–76. DOI: 10.17721/1728-2713.75.11 (*Web of Science, фахове видання*).
6. Кошляков О, Диняк О., Кошлякова І., Кошлякова Т.О. (2018). Гідрогеологічні особливості розрахунків стійкості укосів і схилів у межах урбанізованих територій. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 4 (83), 79–83. DOI: 10.17721/1728-2713.83.11 (*Web of Science, фахове видання категорії «А»*).
7. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Злобіна, К.С. (2020). Особливості розподілу Pb, Mo, Cu та Zn у водах артезіанських водоносних горизонтів (у межах Київського родовища). *Мінералогічний журнал*, 2 (42), 63–73. DOI: 10.15407/mineraljournal.42.02.063 (*Web of Science, фахове видання категорії «А»*).
8. Ємельянов В.О., Наседкін Є.І., Сачко А.В., Кураєва І.В., Кошлякова Т.О. (2020). Розподіл свинцю в приземному атмосферному аерозолі міста Запоріжжя. *Мінералогічний журнал*, 4 (42). 104–115. DOI: 10.15407/mineraljournal.42.04.104 (*Web of Science, фахове видання категорії «А»*).

9. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Вовк, К.В., Злобіна, К.С. (2021). Особливості розподілу важких металів у компонентах довкілля паркових урболандшафтів міста Києва. *Мінералогічний журнал*, 2 (43), С.58–73. DOI: 10.15407/mineraljournal.43.02.058 (*Web of Science, фахове видання категорії «А»*).
10. Кошлякова, Т., Кураєва, І., Кошляков, О., Олексенко, Л., Швайка, І., Проскурка, Л. (2022). Мікроелементний склад питних підземних вод на території Коростишівського району Житомирської області у системі гідрогеохімічного моніторингу. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 2 (97), 85–91. DOI: 10.17721/1728-2713.97.11 (*Web of Science, Scopus, фахове видання категорії «А»*).
11. Кошляков, О., Кошлякова, Т., Диняк, О., Кошлякова, І. (2022). Використання часового та просторового розподілу тритію для індикації змін стану сеноман-келовейського комплексу питних підземних вод на території міста Києва. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 3 (98), 80–85. DOI: 10.17721/1728-2713.98.10 (*Web of Science, Scopus, фахове видання категорії «А»*).
12. Кошлякова, Т.О. (2023). Еколого-геохімічні особливості поширення мангану у підземних водах України. *Мінералогічний журнал*, 3 (45), 82–96. DOI: 10.15407/mineraljournal.45.03.082 (*Web of Science, фахове видання категорії «А»*).
13. Ємельянов В., Насєдкін Є., Федосєєнков С., Кошлякова Т. (2023). Застосування гідроакустичних методів при геохімічних дослідженнях розподілу забруднювачів в поверхневому шарі донних відкладів. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 3 (102), 83–93. DOI: 10.17721/1728-2713.102.10 (*Web of Science, Scopus, фахове видання категорії «А»*).
14. Koshliakova, T., Kuraieva, I. (2023). Hydrogeochemical features of groundwaters of the Ukrainian shield fractured crystalline rocks on the example

of Zhytomyr and Vinnytsia regions. *Journal of Geology, Geography and Geoecology*, 3 (32). 525–539. DOI: 10.15421/112347 (*Web of Science, фахове видання категорії «А»*).

15. Кошлякова, Т., Кошляков, О. (2024). Зміни хімічного складу питних підземних вод Херсонського родовища за даними тривалих спостережень у довоєнні часи. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 3 (106), 69–75. DOI: 10.17721/1728-2713.106.09 (*Web of Science, Scopus, фахове видання категорії «А»*).

Наукові статті у фахових виданнях:

16. Кошлякова, Т.О., Кошляков, О.Є., Долін, В.В., Скрипкін, В.В. (2015). Оцінка інтенсивності водообміну в сеноман-келовейському водоносному комплексі на території м. Києва в умовах техногенного впливу. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 1 (68), 66–70. DOI: 10.17721/1728-2713.68.11 (*фахове видання*).
17. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Азімов, О.Т., Злобіна, К.С., Хрущов, Д.П. (2021). Геохімічна трансформація об'єктів довкілля в межах полігонів захоронення твердих побутових відходів (на прикладі міста Києва). *Геохімія техногенезу*, 6 (34), 113–122. DOI: 10.15407/geotech2021.34.113 (*фахове видання категорії «Б»*).
18. Rudenko I. M., Pushkar'ov O. V., Zubko O.V., Dolin V. V. (young), Koshliakova T.O. (2018). Geochemical features of adsorption of tritium from water solutions by clinoptilolite. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 28, 106–119. (*фахове видання*).
19. Кошлякова, Т.О., Кошляков, О.Є., Швайка, І.Д. (2022). Еколого-геохімічний стан поверхневих і приповерхневих вод міста Києва. *Геохімія техногенезу*, 7 (35), 61–64. DOI: 10.32782/geotech2022.35.11 (*фахове видання категорії «Б»*).

20. Кошлякова, Т.О., Верховцев, В.Г., Луньов, Є.С., Тищенко, Ю.Є., Шкапенко, В.В. (2023). Особливості хімічного складу ґрунтових вод Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області. *Вісник Одеського національного університету. Географічні та геологічні науки*, 28 (2(43), 168–183. DOI: 10.18524/2303-9914.2023.2(43).292746 **(фахове видання категорії «Б»)**.
21. Кураєва, І.В., Сплодитель, А.О., Кошлякова, Т.О., Дерюгіна, О.В., Азімов, О.Т., Вовк, К.В. (2024). Еколого-геохімічні оцінка закономірностей розподілу мікроелементів у біокосних системах природних та техногенних ландшафтів лісостепової зони України. *Вісник Одеського національного університету. Географічні та геологічні науки*, 29 (1(44), 213–231. DOI: [https://doi.org/10.18524/2303-9914.2024.1\(44\).305384](https://doi.org/10.18524/2303-9914.2024.1(44).305384) **(фахове видання категорії «Б»)**.

Тези доповідей конференцій:

22. Кошлякова, Т.О. (2015). Еколого-геохімічні передумови оптимізації водопостачання населення м. Києва за рахунок сеноман-келовейського водоносного комплексу. *Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки: матеріали міжнародної науково-практичної конференції (Національний університет харчових технологій, Київ, 18-19 листопада 2015 р.)*. (с. 169–170). Київ: НУХТ.
23. Кошлякова, Т.О. (2015). Оцінка інтенсивності водообміну в сеноман-келовейському водоносному комплексі на території м. Києва. *Сучасні напрями геологічних досліджень в Україні: збірник матеріалів молодіжної наукової конференції (Інститут геологічних наук НАН України, Київ, 25-26 листопада 2015 р.)*. (с. 23–24). Київ: ІГН НАНУ.
24. Щербак, О.В., Кошлякова, Т.О., Долін, В.В. (мол.), Руденко, І.М., Куцка, Я.О. (2016). Modelling of groundwater level surface as indicator of radiation safety area. *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects: матеріали*

- міжнародної конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 10-13 травня 2016 р.). (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
25. Кошлякова, Т.О., Злобіна, К.С. (2019). Проблеми використання питних підземних вод та здоров'я населення. *Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень: матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 13-14 листопада 2019 р.).* (с. 96–99). Київ: ВПЦ «Київський університет».
 26. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Кошляков, О.Є. (2020). Distribution of heavy metals in potable groundwater of Dnieper-Donetsk artesian basin northwestern slope (as an example of Kyiv groundwater deposit). *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects: матеріали міжнародної конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 11-14 травня 2020 р.).* (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
 27. Кошлякова, Т.О., Злобіна, К.С., Кураєва, І.В. (2020). Особливості мікроелементного складу бюветних вод м. Києва. *Гідрогеологія: наука, освіта, практика: Збірник наукових праць наукової конференції з міжнародною участю (Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 14-15 листопада 2020 р.).* (с. 52–57). Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна.
 28. Кошлякова, Т.О., Злобіна, К.С., Кураєва, І.В. (2020). Мікроелементний склад питних підземних вод Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну (на прикладі Київського родовища підземних вод). *Геологічне, гідрологічне та біологічне різноманіття Полісся: Збірка наукових праць міжнародної науково-практичної конференції (Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне, 13 жовтня 2020 р.).* (с. 157–160). Рівне: НУВГП.
 29. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Кошляков, О.Є. (2020). Study of microelement composition of potable groundwater in Korostyshiv district of

- Zhytomyr region in hydrogeochemical monitoring system. *Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment: матеріали міжнародної наукової конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 10-13 листопада 2020 р.).* (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
30. Кошлякова, Т.О., Кошляков, О.Є., Диняк, О.В., Кошлякова, І.Є. (2021). Tritium content as indicator of Cenomanian-Callovian groundwater complex state changes as a result of long-term operation within Kyiv city. *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects: матеріали міжнародної конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 11-14 травня 2021 р.).* (с. 1–6). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
 31. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Азімов, О.Т., Злобіна, К.С., Хрущов, Д.П. (2021). Modelling of environmental objects geochemical transformation within solid waste landfills. *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects: матеріали міжнародної конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 11-14 травня 2021 р.).* (с. 1–6). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
 32. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Вовк, К.В., Злобіна, К.С., Лемеш, Л.В. (2021). Біоіндикація забруднення паркових екосистем міста Києва важкими металами. *Екологія. Людина. Суспільство: Матеріали міжнародної науково-практичної конференції (Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, Київ, 20–21 травня 2021 р.).* (с. 47–53). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.
 33. Злобіна, К.С., Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Азімов, О.Т. (2021). Екогеохімічний стан ґрунтів і природних вод зони впливу сміттєзвалищ на прикладі полігону захоронення твердих побутових відходів. *Геологічна наука в незалежній Україні: збірник тез наукової конференції, присвяченої 30-тій річниці Незалежності України (Інститут геохімії, мінералогії та*

- рудотворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 8–9 вересня 2021 р.). (с. 127–129). Київ: ІГМР НАН України.
34. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Злобіна, К.С. (2021). Особливості мікроелементного складу питних підземних вод, поширених в межах Коростишівського району Житомирської області. *Геологічна наука в незалежній Україні: збірник тез наукової конференції, присвяченої 30-тій річниці Незалежності України (Інститут геохімії, мінералогії та рудотворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 8–9 вересня 2021 р.).* (с. 136–139). Київ: ІГМР НАН України.
 35. Кошлякова, Т.О. (2021). Динаміка хімічного складу питних підземних вод Коростишівського району Житомирської області. *Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources: матеріали міжнародної наукової конференції (Люблін, 28-29 грудня 2021 р.).* (с. 95–99). Рига: Baltija Publishing.
 36. Диняк, О.В., Кошлякова, Т.О., Кошлякова, І.Є., Кошляков, О.Є. (2021). Spatial analysis and modeling of tritium content in groundwater of Senoman-Callovia aquatic complex on the territory of Kyiv for the purpose of assessing changes in its ecological condition in time. *Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment: матеріали міжнародної наукової конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 17-19 листопада 2021 р.).* (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
 37. Кошлякова, Т.О., Кошляков, О.Є. (2022). Dynamics of ionic composition of potable groundwater of the Shostka deposit (based on long-term operation data). *Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment: матеріали міжнародної наукової конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 15-18 листопада 2022 р.).* (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
 38. Кошарна, С., Кошлякова, Т., Кошляков, О., Гаммонс, Ч. (2022). Ecological and geochemical conditions of surface and near-surface waters of Kyiv, Ukraine.

- Goldschmidt Conference: міжнародна наукова конференція (Гонолулу, 11-15 липня 2022 р.).* (с. 1). Гонолулу: Goldschmidt.
39. Кошлякова, Т.О. (2022). Сучасні підходи до ландшафтного біогеохімічного районування. *Геологічна будова та корисні копалини України: збірник тез всеукраїнської наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 12–13 жовтня 2022 р.).* (с. 80–83). Київ: ІГМР НАН України.
 40. Сплодитель, А.О., Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Швайка, І.А., Швайка, І.Д. (2022). Важкі метали в ландшафтах історичної місцевості Гірка Крістера. *Геологічна будова та корисні копалини України: збірник тез всеукраїнської наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 12–13 жовтня 2022 р.).* (с. 107–110). Київ: ІГМР НАН України.
 41. Кошлякова, Т.О. (2023). Особливості хімічного складу ґрунтових вод Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області. *Наукова весна: матеріали міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, 1–3 березня 2023 р.).* (с. 64-66). Дніпро: НТУ «ДП».
 42. Кошлякова, Т.О. (2023). Quality of groundwaters of the Ukrainian shield fractured crystalline rocks: potential risks to public health. *Актуальні проблеми дослідження довкілля: матеріали міжнародної наукової конференції (Сумський державний педагогічний університет імені А. С. Макаренка, Суми, 25–26 травня 2023 р.).* (с. 199–203). Суми: СумДПУ.
 43. Кошлякова, Т.О. (2023). Еколого-геохімічні особливості поширення мангану у підземних водах України. *Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання. До 160-річчя від дня народження В.І. Вернадського: матеріали всеукраїнської наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 19–20 вересня 2023 р.).* (с. 268–272). Київ: ІГМР НАН України.

44. Кошлякова, Т.О., Кураєва І.В. (2023). Підземні води тріщинуватих кристалічних порід Українського щита: еколого-геохімічний аспект. *Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання. До 160-річчя від дня народження В.І. Вернадського: матеріали всеукраїнської наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 19–20 вересня 2023 р.).* (с. 272–277). Київ: ІГМР НАН України.
45. Кошлякова, Т.О. (2023). Роль водного чинника у формуванні здоров'я споживачів підземних вод та оцінка ризиків виникнення мікроелементозів. *Геологічна будова та корисні копалини України: збірник матеріалів всеукраїнської молодіжної наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 2–3 жовтня 2023 р.).* (с. 61–64). Київ: ІГМР НАН України.
46. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Сплодитель, А.О., Вовк, К.В., Дерюгіна, О.В., Локтіонова, О.П. (2023). Комплексні геохімічні дослідження об'єктів довкілля техногенно-забруднених територій України з метою раціонального природокористування. *Від мінералогії і геогнозії до геохімії, петрології, геології та геофізики: фундаментальні і прикладні тренди XXI століття» (MinGeoIntegration XXI): збірник праць всеукраїнської конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 27-29 вересня 2023 р.).* (с. 184–188). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
47. Кошлякова, Т., Верховцев, В., Луньов, Є., Тищенко, Ю., Шкапенко, В. (2023). Metamorphization of the groundwaters chemical composition within the Saksagansk-Sursk ore district of the Dnipropetrovsk region during longstanding exploitation. *Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment: матеріали міжнародної наукової конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 7-10 листопада 2023 р.).* (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.

48. Koshliakova, T. (2024). The impact of groundwater on consumer health and risk assessment of endemic diseases. *Health-promoting mineral water of the Solankova Dolina – Ciechocinek 2024: Book of Abstracts of International Conference (Ciechocinek, Poland, March, 17-19, 2024)*. (p. 20). Ciechocinek: Humboldt Kolleg.
49. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Верховцев, В.Г., Тищенко, Ю.Є., Дерюгіна, О.В. (2024). Еколого-гідрохімічні дослідження південної ділянки Балахівського родовища графіту. *Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції (Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, Київ, 5 червня 2024 р.)*. (с. 22-27). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

50. Кошляков, О.Є., Диняк, О.В., Кошлякова, Т.О. (2023). Результати досліджень сучасного стану питних підземних вод сеноман-келовейського комплексу на території Київської міської агломерації із застосуванням ізотопних технологій. *New factors for the development of natural sciences in Ukraine and EU countries : Scientific monograph*. Riga, Latvia : «Baltija Publishing», 155-174. DOI: 10.30525/978-9934-26-288-3-8
51. Кошлякова, Т.О. (2015). Оцінка уразливості питних підземних вод сеноман-келовейського водоносного комплексу в м. Києві за ізотопно-радіохімічними даними. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Геологія. Географія. Екологія»*. 1157 (42), 130–133.
52. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Верховцев, В.Г., Тищенко Ю.Є. (2024). Еколого-гідрохімічні дослідження південної ділянки Балахівського родовища графіту. *Слобожанський науковий вісник. Серія: Природничі науки*, 1. 125-131. DOI:10.32782/naturalspu/2024.1.17 (***фахове видання категорії «Б»***).

ЗМІСТ

Перелік скорочень та умовних позначень.....	30
Вступ.....	31
1 Сучасний стан водних ресурсів та підходи до гідрогеологічного та гідрогеохімічного районування території України.....	42
1.1 Стан та перспективи використання водних ресурсів України.....	42
1.2 Характеристика гідрогеологічних регіонів України згідно сучасного районування.....	48
1.3 Регіональна гідрогеохімічна специфікація території України.....	80
2 Наукові засади медичної мікроелементології та підземні води.....	99
2.1 Мікроелементи у природних водах та їх біологічна роль.....	99
2.2 Хімічний склад питних підземних вод і вплив на здоров'я людини.....	130
3 Еколого-гідрогеохімічні особливості поширення мікроелементів в умовно чистих та антропогенно порушених селітебних ландшафтах України.....	154
3.1 Умовно чисті селітебні ландшафти України.....	155
3.1.1 Еколого-геохімічний стан поверхневих і підземних вод міста Києва.....	155
3.1.2 Особливості розподілу Pb, Mo, Cu та Zn у водах артезіанських водоносних горизонтів (у межах Київського родовища питних підземних вод).....	165
3.1.3 Мікроелементний склад питних підземних вод на території Коростишівського району Житомирської області у системі гідрогеохімічного моніторингу.....	171
3.1.4 Гідрогеохімічні особливості підземних вод тріщинуватих кристалічних порід Українського щита.....	182
3.2 Антропогенно порушені селітебні ландшафти України.....	191
3.2.1 Особливості хімічного складу ґрунтових вод Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області.....	191
3.2.2 Еколого-гідрохімічні дослідження південної ділянки Балахівського родовища графіту.....	206
3.2.3 Зміни хімічного складу питних підземних вод Херсонського родовища за даними тривалих спостережень у довоєнні часи.....	216

4 Наукові засади еколого-біогеохімічного районування території України....	233
4.1 Визначення фонових концентрацій біологічно значимих мікроелементів у питних підземних водах Дніпровсько-Донецької водоносної системи та водоносної системи Українського щита.....	233
4.2 Оцінювання потенційного ризику для здоров'я людини, пов'язаного із вживанням питної води незадовільної якості.....	235
4.3 Сучасні підходи щодо проведення еколого-біогеохімічного районування.....	251
5 Розрахунок форм міграції хімічних елементів у природних водних розчинах.....	272
5.1 Сучасні методи розрахунку форм міграції мікроелементів у підземних водах.....	272
5.2 Визначення форм міграції мангану у підземних водах умовно чистих та техногенно забруднених територій України.....	279
Висновки.....	299
Список використаних джерел.....	301
Додаток А Список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації.....	325
Додаток Б Довідка про впровадження результатів дисертаційного дослідження.....	336

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БГХ – біогеохімічний

БЗК – біологічно значима концентрація

ВРД ЄС – Водна рамкова директива Європейського союзу

ВС – водоносна система

ДДВС – Дніпровсько-Донецька водоносна система

Кб – коефіцієнт біологічного поглинання

КЗВ – комплексоформуюча здатність вод

КН – коефіцієнт небезпеки

МЕ – мікроелемент

НПС – навколишнє природне середовище

ПД – порогова (референтна) доза,

СДД – середньодобова доза надходження

УКМ – Український кристалічний масив

BLM – модель біотичного ліганду

DOC – розчинений органічний вуглець

HQ – Hazard Quotient

ICP-MS – метод мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою

LLE – Loss of Life Expectancy

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Забезпечення водної безпеки України є важливим стратегічним завданням, про що неодноразово наголошувалося на засіданнях Робочої групи з питань безпеки водних ресурсів держави та забезпечення населення якісною питною водою в населених пунктах України, що діє при Раді національної безпеки і оборони України. Як відомо, від стану водних ресурсів держави, які складаються з поверхневих, підземних та стічних вод, залежить розвиток усіх галузей економіки (Пашков, 2011). В нинішніх умовах збройної російської агресії проблема забезпеченості населення якісною питною водою загострилася ще більше.

За даними ВООЗ, більш ніж два мільярди людей у світі мають хронічні захворювання, пов'язані з уживанням води несприятливого сольового складу. Актуальною проблемам питного водопостачання лишається і для України, яка є одною з найменш забезпечених водними ресурсами країн Європи (Ковбасенко, 2004). Біля 814 тис. українських домогосподарств у 13 областях України та АР Крим досі не мають постійного доступу до якісної питної води та змушені споживати воду, потенційно небезпечну для здоров'я. Нині 28 міст та майже третина селищ міського типу не забезпечена централізованими системами водопостачання. У багатьох регіонах країни використовуються застарілі технологічні схеми водопідготовки, незадовільними є технічний стан водорозподільної мережі, що зумовлює вторинне забруднення питної води (Яцик, 2003; Минков, Юрченко & Живац, 1999; Засыпка, 1994). Забруднення водних об'єктів – джерел питного водопостачання за недостатньої ефективності роботи водопровідних очисних споруд тягне за собою погіршення якості питної води та створює серйозну небезпеку для здоров'я населення в багатьох регіонах України. Відставання України від розвинутих країн за середньою тривалістю життя та висока смертність певною мірою пов'язано із споживанням недоброякісної питної води (Ковбасенко, 2004; Яцик, 2003; Минков, Юрченко &

Живац, 1999; Засыпка, 1994). Однак, досі недостатньо вивченими є закономірності впливу окремих компонентів сольового складу питних вод на стан здоров'я населення, у тому числі на фізичний розвиток дітей та підлітків, темпи біологічного старіння та стан адаптаційних резервів дорослого населення, захворюваність та смертність від найбільш поширених захворювань неінфекційного генезу тощо (Мокієнко А.В., 2015).

Наразі переважна більшість водоспоживачів України для забезпечення господарсько-питних потреб використовує поверхневі джерела. Для великих міст це води річок Дніпро, Дністер, Південний Буг, Сіверський Донець тощо. Запаси прісної води в нашій країні знаходяться на низькому рівні – 97,3 км³ (у маловодні роки – 66 км³). За даними А.П. Пашкова (Пашков, 2011), дефіцит водних ресурсів в Україні складає 4 млрд м³. Крім недостатньої кількості води, серйозною проблемою є її якісні характеристики. Населення 40 % території нашої держави споживає воду, яка не відповідає вимогам вітчизняних нормативних документів. За даними ООН, станом на 2022 рік за якістю питної води Україна займала 66 рядок в рейтингу із 180 країн світу. При цьому щорічно в басейни українських річок скидається близько 9,6 млрд м³ недостатньо очищених стічних вод, з них 2,9–4,0 млрд м³ мають перевищення допустимих концентрацій токсичних сполук у своєму складі.

У зв'язку з незадовільним станом поверхневих водних джерел в умовах надзвичайної ситуації (військова агресія РФ) особливого значення набувають підземні води. Як стверджують В.М. Шестопапов та В.В. Гончарук (Шестопапов, Лялько, Гудзенко & Дробноход, 2005; Гончарук, Байдачний, Кучерук & Балакіна, 2015), прісні підземні води – є золотим стратегічним запасом держави, тому, зважаючи на незадовільну якість води у поверхневих водостоках, істотні затрати на її очищення і неможливість ефективного захисту від техногенних забруднень, першочергового значення набувають пошук і використання підземних прісних вод для потреб населення.

Кількісні характеристики водних ресурсів України, одержані різними авторами в різний час і за різними методиками розрахунку є досить

суперечливими і в кожному окремому випадку потребують пояснення. Найбільш актуальною і достовірною інформацією про водні ресурси України є дослідження В.К. Хільчевського (Хільчевський, 2021), виконане ним на основі глобальної інформаційної системи Aquastat, яка належить Продовольчій та сільськогосподарській організації ООН (Food and Agriculture Organization, FAO). За цими даними, підземні води наразі становлять 13,8 % у загальному водоспоживанні держави і використовуються переважно для господарсько-питного водопостачання, сільського господарства та для виробничо-технічних цілей. Із усіх міст України (474) у 77 містах водопостачання здійснюється винятково з підземних водних джерел, у 161 місті частка використання підземних вод перевищує 50 % від загального споживання води (Національна доповідь..., 2018).

Водночас спостерігається тенденція до зниження відбору підземних вод для господарсько-побутового використання, яка спричинена зниженням економічної активності чи погіршенням якості підземних вод. Наприклад, протягом 2001–2014 рр. використання підземних вод для цих цілей знизилось на 49,6 % (Rethinking of Water Security..., 2016).

Найбільший відбір підземних вод здійснюється в Донецькій (391,9 млн $\text{м}^3/\text{рік}$), Луганській (385,2 млн $\text{м}^3/\text{рік}$), Львівській (183,1 млн $\text{м}^3/\text{рік}$), Дніпропетровській (154,5 млн $\text{м}^3/\text{рік}$), Київській (115 млн $\text{м}^3/\text{рік}$), Полтавській (90,3 млн $\text{м}^3/\text{рік}$), Волинській (62,7 млн $\text{м}^3/\text{рік}$), Чернігівській (60 млн $\text{м}^3/\text{рік}$) областях, Автономній Республіці Крим (113,3 млн $\text{м}^3/\text{рік}$), в яких використовується 72 % від загального в Україні відбору підземних вод (Стан підземних вод..., 2020).

Стосовно підходів до нормування якості підземних вод, донедавна в Україні діяли одночасно два нормативних документи, що регламентують якість питної води: ГОСТ 2874-82 «Вода питна. Гігієнічні вимоги та контроль за якістю» та ДСанПіН 136/1940 «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання». ДСанПіН 136/1940 набув чинності з 1996 р., в ньому була збільшена кількість нормативів (28 – в

ГОСТі, 56 – в ДСанПіНі), які для деяких показників стали більш жорсткими, з'явилися рекомендації відносно значень показників фізіологічної повноцінності мінерального складу води (Кураєва, Кошлякова & Злобіна, 2020).

Наразі в Україні діють наступні нормативні документи щодо якості питних підземних вод: ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною» (чинний з 2010 року), ДСТУ 4808:2007 «Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання» (чинний з 2012 року) та ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості» (чинний з 2015 року). Важливою перевагою нового ДСТУ 7525:2014 перед попереднім ДСТУ 4808:2007 – є уведення терміну «бювет» (за аналогією з ДСанПіН 2.2.4-171-10).

Також на законодавчому рівні в Україні імплементовані основні положення Водної рамкової директиви ЄС (ВРД ЄС) – Директива 2000/60/ЄС Європейського парламенту та Європейської Ради «Про встановлення рамок діяльності Співтовариства в галузі водної політики».

Зважаючи на військові дії та підвищення загроз щодо стану водних ресурсів, збільшення техногенного навантаження на підземну гідросферу та виникнення катастроф, подібних підриву Каховської ГЕС, в нашій державі додатково були впроваджені нормативні документи, що нормують якість питних підземних вод: «Гігієнічні нормативи якості води водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення» (Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 16 травня 2022 р.) та Державні санітарні норми і правила «Показники безпечності та окремі показники якості питної води в умовах воєнного стану та надзвичайних ситуаціях іншого характеру» (Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 25 травня 2022 р.).

За кордоном при оцінці якості води та визначенні гранично допустимих концентрацій компонентів її хімічного складу використовують нормативи Всесвітньої організації охорони здоров'я (World Health Organization). Літературний аналіз показав, що на сьогоднішній день багато вчених орієнтуються на американські норми для питної води, розроблені Агентством з

охорони навколишнього середовища США – National Primary Drinking Water Regulations.

Як стверджує І.О. Рой (Рой, 2017), за сучасних умов, коли набули розвитку високоточні лабораторні методи аналізу, виникла необхідність здійснити перехід від існуючої системи оцінки якості питної води за принципом «відповідає – не відповідає» до можливості встановлення кількісних та/або якісних характеристик шкідливих ефектів для здоров'я населення, обумовлених впливом екологічного стану джерел питного водопостачання.

Стандартний підхід щодо визначення основних катіонів та аніонів у питній воді, є недостатнім для оцінки стану та якості досліджуваних зразків води. Як наголошують В.В. Шестопалов та Н.Б. Овчиннікова (Шестопалов & Овчиннікова, 2017), якщо ми хочемо зрозуміти, як питна вода впливає на організм, які ризики та наслідки очікують здоров'я населення та наступних поколінь при тривалому споживанні води якогось визначеного складу, ми повинні розглядати склад води якомога точніше, а не приблизно. Саме тому мікроелементний аналіз прісних підземних вод набуває великого значення. Задача виявлення впливу на здоров'я людини одного з іонів складу, коли у воді завжди є й інші складові і дія їх комплексна, – дуже складна і в будь-якому випадку потребує певних зусиль для правильної постановки дослідів та його інтерпретації. Такого роду дослідження (впливу питної води) знаходяться на стику гідрогеології, гідрогеохімії, з одного боку, та фізіології і медицини – з іншого.

Представлена робота направлена на вирішення актуальної задачі – дослідженні особливостей поширення мікроелементів, зокрема есенційних (життєво важливих), у прісних підземних водах основних водоносних систем України, виділених, ґрунтуючись на сучасних принципах гідрогеологічного районування території нашої держави.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася у рамках держбюджетних тематик № 0117U002209 «Трансформація сполук важких металів у компонентах довкілля урбанізованих

територій України», № 0118U003167 «Геохімія есенціальних елементів в природних і техногенних ландшафтах лісостепової зони України як основа біогеохімічного районування», № 0122U001573 «Розробка наукових засад комплексної еколого-геохімічної оцінки техногенно забруднених територій» та № 0123U100510 «Гідрогеохімія мікроелементів селітебних ландшафтів України як основа раціонального природокористування».

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – визначити закономірності розподілу мікроелементів (Pb, Mo, Cu, Zn, Li, V, Mn, Co, Ni, Cd, Sr, Ba, Cr, F, As, Ti, Sb, Al) в основних водоносних системах України як основи еколого-біогеохімічного районування території держави, а також оцінити ризики для здоров'я місцевого населення.

Для досягнення мети було вирішено такі завдання:

а) розглянути сучасний стан питних вод з позицій медичної мікроелементології, зокрема підземних вод;

б) запропонувати принципи еколого-біогеохімічного районування території України на основі сучасного гідрогеологічного, екологічного, геохімічного та медико-гідрогеологічного районування;

в) виділити підземні водоносні системи України для подальшого дослідження на основі еколого-біогеохімічного районування, площі території, щільності населення, забезпеченості питними підземними водами та наявної у дослідника інформації;

г) виявити особливості поширення мікроелементів, зокрема есенційних, у питних підземних водах виділених підземних водоносних систем України на основі наявних наукових публікацій, фондової інформації та власних даних лабораторних аналізів. Запропонувати для таких водоносних систем орієнтовні фонові концентрації мікроелементів, зокрема есенційних.

д) на прикладі Mn дослідити форми міграції есенційних елементів у питних підземних водах та оцінити відповідні ризики для здоров'я населення на території виділених підземних водоносних систем України.

Об'єкт дослідження – питні підземні води основних водоносних систем України (водоносна система Українського щита, Дніпровсько-Донецька водоносна система, а також Причорноморська водоносна система).

Предмет дослідження – гідрогеохімічна характеристика, мікроелементний склад та форми міграції Mn у питних підземних водоносній системи Українського щита, Дніпровсько-Донецької водоносної системи та Причорноморської водоносної системи.

Методи дослідження. При виконанні роботи було здійснено збір та узагальнення наявних літературних, фондових та аналітичних даних щодо закономірностей розподілу мікроелементів у питних підземних водах. Було застосовано широкий спектр лабораторних досліджень: потенціометричний, фотометричний, титриметричний та гравіметричний аналіз, аналітичні дослідження з визначення форм міграції Mn у питних підземних водах, метод мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS).

Під час виконання дослідження було використано системно-аналітичний, математико-статистичний та картографічний методи досліджень. Також було виконано розрахунок форм міграції Mn у воді за допомогою термодинамічного моделюванні (спеціалізований програмний комплекс Hydra&Medusa).

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше оцінено гідрогеохімічний стан питних підземних вод основних водоносних систем України з позицій медичної мікроелементології та виявлені фонові концентрації есенційних елементів з урахуванням антропогенного впливу;
- вперше для умовно чистих та техногенно забруднених територій України за допомогою аналітичних методів та термодинамічного моделювання із застосуванням логарифмів термодинамічних констант стійкості комплексних сполук визначено форми міграції Mn;
- вперше для територій основних водоносних систем України виконана оцінка неканцерогенного ризику вживання досліджених вод для здоров'я населення

за безпороговим методом за такими мікроелементами як Mo, Cu, Zn, Pb, F та Mn;

- ґрунтуючись на отриманих даних щодо закономірностей розподілу мікроелементів у питних підземних водах основних водоносних систем України запропоновано нові принципи еколого-біогеохімічного районування з позицій медичної мікроелементології.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані при виконанні роботи результати у подальшому можуть слугувати основою для розробки системи еколого-гідрогеохімічного моніторингу техногенно забруднених територій. Реалізація такого моніторингу буде важливим кроком для досягнення нетоксичного середовища у рамках участі України у програмі захисту НПС LIFE, до якої наша держава приєдналася, набувши статус кандидата на членство у Європейському Союзі. Отримані висновки можуть стати основою для оцінки техногенної трансформації хімічного складу питних підземних вод обстежених регіонів в умовах збройної агресії РФ. Результати дослідження можуть бути використані господарюючими суб'єктами, управлінськими та природоохоронними організаціями при екологічній оцінці компонентів НПС територій України, що зазнають техногенного навантаження.

Результати дисертаційної роботи використані при виконанні здобувачем науково-дослідних робіт під час роботи у відділі геохімії техногенних металів та аналітичної хімії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка Національна академія наук України. Результати використовуються в освітньому процесі при викладанні на кафедрі гідрогеології та інженерної геології Науково-навчального інституту «Інститут геології» Київського національного університету імені Тараса Шевченка (підтверджено відповідним актом впровадження).

Особистий внесок здобувача. Всі основні результати, висновки та наукова новизна, викладені в дисертаційній роботі, отримані здобувачем самостійно. Здійснено обґрунтування та напрацювання теоретичних положень щодо сучасного стану питних підземних вод з позицій медичної

мікроелементології. Проведено гідрогеохімічні дослідження підземних вод ключових водоносних систем України, збір та узагальнення фондових матеріалів, статистичну обробку одержаних аналітичних матеріалів та їх інтерпретацію, опис геологічних та гідрогеологічних особливостей території. Авторкою виконано оцінку неонкогенного ризику вживання досліджених підземних вод безпороговим методом, визначено основні форми міграції Мп у водах умовно чистих та техногенно забруднених територій з використанням методу термодинамічного аналізу та математичного моделювання. Запропоновано нові принципи еколого-біогеохімічного районування території України.

Основні результати досліджень та висновки опубліковано у фахових виданнях та оприлюднено на наукових конференціях.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення дисертації було обговорено на наукових семінарах відділу геохімії техногенних металів та аналітичної хімії ІГМР НАН України, на засіданнях вченої ради ІГМР НАН України, а також на 23 міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки», м. Київ, Національний університет харчових технологій (2015); Молодіжній науковій конференції «Сучасні напрями геологічних досліджень в Україні», м. Київ, Інститут геологічних наук НАН України (2015); 6th Joint EWA/JWSA/WEF Conference: The Resilience of the Water Sector, м. Мюнхен (2018); VI Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень», м. Київ, Київський національний університет імені Тараса Шевченка (2019); VI Науковій конференції з міжнародною участю «Гідрогеологія: наука, освіта, практика», м. Харків, Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна (2020); Міжнародній конференції «Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects», м. Київ, Київський національний університет імені Тараса Шевченка (2020, 2021); Міжнародній науково-практичній конференції «Геологічне, гідрологічне

та Біологічне різноманіття Полісся», м. Рівне, Національний університет водного господарства і природокористування (2020); Міжнародній конференції «Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment», м. Київ, Київський національний університет імені Тараса Шевченка (2020, 2021, 2022, 2023); XXII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство», м. Київ, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (2021); Всеукраїнській науковій конференції «Геологічна наука в незалежній Україні», м. Київ, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України (2021); Міжнародній науково-практичній конференції «Геохімія техногенезу: виклики XXI століття», м. Київ, Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України» (2022); XIII Міжнародній науково-технічній конференції аспірантів та молодих вчених «Наукова весна», м. Дніпро, Національний технічний університет «Дніпровська політехніка» (2023); X Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми дослідження довкілля», м. Суми, Сумський державний педагогічний університет імені А. С. Макаренка (2023); Всеукраїнській науковій конференції: «Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання. До 160-річчя від дня народження В.І. Вернадського», м. Київ, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (2023); 2nd Global Summit on Advances in Earth Science and Climate Change, м. Лондон (2023); Всеукраїнській конференції «Від Мінералогії і Геогнозії до Геохімії, Петрології, Геології та Геофізики: фундаментальні і прикладні тренди XXI століття» (MinGeoIntegration XXI – 2023), м. Київ, Київський національний університет імені Тараса Шевченка (2023); Всеукраїнській молодіжній науковій конференції «Геологічна будова та корисні копалини України», м. Київ), Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (2023), International scientific conference «Health-promoting mineral water of the Solankova Dolina – Ciechocinek 2024», Ciechocinek, Poland (2024).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 52 друкованих працях, з яких: 1 розділ у колективній монографії, 2 статті у закордонних рецензованих виданнях геолого-природничого профілю, у тому числі – одна стаття у виданні, віднесеного до третього квартилю (Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal, 12 робіт у фахових виданнях, що індексуються в міжнародних наукових базах даних Scopus та Web of Science, 6 статей у наукових фахових виданнях України за спеціальністю, затверджених МОН, 28 тез і матеріалів наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (239 найменувань літератури) і одного додатку, має 51 рисунок і 38 таблиць. Загальний обсяг роботи – 337 сторінок.

Авторка щиро вдячна за консультації та допомогу своєму науковому консультанту – доктору геологічних наук, професору Кураєвій І.В., академіку НАН України, доктору геологічних наук, професору Пономаренку О.М. та члену-кореспонденту НАН України, доктору геологічних наук, професору Степанюку Л.М. Особлива подяка за цінні поради та зауваження члену-кореспонденту НАН України, доктору геолого-мінералогічних наук, професору Жовинському Е.Я., доктору геологічних наук, професору Крюченко Н.О., доктору геологічних наук, старшому науковому співробітнику Верховцеву В.Г., доктору геолого-мінералогічних наук, старшому науковому співробітнику Тарану М.М., доктору геологічних наук, старшому досліднику Сукачу В.В., кандидату геолого-мінералогічних наук Дудіку О.М., кандидату геолого-мінералогічних наук Снісарю В.П.

Авторка дякує своїм колегам по відділу – Лемеш Л.В. та Дерюгіній О.В., а також колективу лабораторії ІСР-MS аналізу Швайці І.А., Швайці І.Д., Проскурці Л.І., без допомоги яких неможливо було б виконати великий обсяг аналітичних вимірів.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ВОДНИХ РЕСУРСІВ ТА ПІДХОДИ ДО ГІДРОГЕОЛОГІЧНОГО ТА ГІДРОГЕОХІМІЧНОГО РАЙОНУВАННЯ ТЕРИТОРІЇ УКРАЇНИ

1.1 Стан та перспективи використання водних ресурсів України

Згідно з Водним кодексом України (1995), водні ресурси – це обсяги поверхневих, підземних і морських вод відповідної території. На практиці, як в Україні, так і в багатьох країнах світу, поняття «водні ресурси» трактується у вужчому розумінні – це прісні поверхневі та підземні води, які знаходяться у водних об'єктах і використовуються або можуть бути використані людиною.

Розрізняють відновні ресурси прісних вод – річковий стік у моря та океани, який формується за рахунок атмосферних опадів у річковому басейні та живлення підземними водами та невідновні (статичні) водні ресурси – глибокі горизонти підземних вод, ступінь поповнення яких незначний у людському масштабі часу.

Кількісні характеристики водних ресурсів України, одержані різними авторами в різний час і за різними методиками розрахунку є досить суперечливими і в кожному окремому випадку потребують пояснення. Найбільш актуальною і достовірною інформацією про водні ресурси України є дослідження В.К. Хільчевського (Хільчевський, 2021), виконане ним на основі глобальної інформаційної системи Aquastat, яка належить Продовольчій та сільськогосподарській організації ООН (Food and Agriculture Organization, FAO). Узагальнені В.К. Хільчевським сучасні характеристики водних ресурсів України висвітлено в табл. 1.1 (Сніжко, Шевченко & Дідовець, 2021).

Таблиця 1.1 – Узагальнююча характеристика середньорічних показників відновних водних ресурсів України на основі даних глобальної інформаційної системи FAO Aquastat, 2017 р. (Хільчевський, 2021)

Вид водних ресурсів	Складники водних ресурсів	Об'єм, км ³
Поверхневі води	Річковий стік внутрішній	50,1
	Річковий стік зовнішній (приплив в Україну)	120,2
	Сумарний річковий стік	170,3
	Річковий стік за межі України	28,9
Підземні води	Прогнозні ресурси	22,0
	Доступні для використання	5,0
Внутрішні води	Поверхневі і підземні	55,1
Загальні водні ресурси	Поверхневі і підземні	175,3

Згідно з цими розрахунками загальні відновні водні ресурси України становлять 175,3 км³ на рік, з яких 97 % формується за рахунок поверхневого річкового стоку і лише 3 % (5 км³) за рахунок підземних вод.

Розподіл підземних водних ресурсів на території держави нерівномірний: 65 % зосереджено у північній та північно-західній частинах (Дніпровсько-Донецький та Волино-Подільський артезіанські басейни). Південна частина України має обмежені ресурси підземних вод. Найбільші прогнозні ресурси підземних вод зосереджені у басейні Дніпра – 61 %, Сіверського Донця – 12, Дністра – 9, Південного Бугу – 0,5 %. Водночас розвіданість їхніх запасів лише в басейні Сіверського Донця становить близько 50 %, а в інших – менше ніж 30 %, зокрема у басейні Дніпра – лише 20 %.

У розрахунку на одного мешканця найбільша кількість підземних вод (5,54 м³/добу) припадає на Чернігівську область, а найменша (0,28–0,43 м³/добу) – на Дніпропетровську, Одеську, Кіровоградську, Донецьку, Миколаївську, Житомирську та Вінницьку області.

Сумарні розвідані експлуатаційні ресурси підземних вод становлять 5,0 млрд м³/рік (15,6 млн м³/добу), що становить 26 % від прогнозних ресурсів підземних вод. Видобуток підземних вод в Україні у 2019 р. становив

2599,2 тис. м³/добу, що становить 4 % від суми прогнозних ресурсів підземних вод (наведено без урахування ресурсів АР Крим).

Підземні води становлять 13,8 % у загальному водоспоживанні держави і використовуються переважно для господарсько-питного водопостачання, сільського господарства та для виробничо-технічних цілей. Із усіх міст України (474) у 77 містах водопостачання здійснюється винятково з підземних водних джерел, у 161 місті частка використання підземних вод перевищує 50 % від загального споживання води (Національна доповідь..., 2018).

Водночас спостерігається тенденція до зниження відбору підземних вод для господарсько-побутового використання, яка спричинена зниженням економічної активності чи погіршенням якості підземних вод. Наприклад, протягом 2001–2014 рр. використання підземних вод для цих цілей знизилось на 49,6 % (Сніжко, Шевченко & Дідовець, 2021).

Найбільший відбір підземних вод здійснюється в Донецькій (391,9 млн м³/рік), Луганській (385,2 млн м³/рік), Львівській (183,1 млн м³/рік), Дніпропетровській (154,5 млн м³/рік), Київській (115 млн м³/рік), Полтавській (90,3 млн м³/рік), Волинській (62,7 млн м³/рік), Чернігівській (60 млн м³/рік) областях, Автономній Республіці Крим (113,3 млн м³/рік), в яких використовується 72% від загального в Україні відбору підземних вод (Стан підземних вод..., 2020).

За показником забезпеченості водними ресурсами станом на 2014 рік серед 20 європейських країн Україна посідала 17 місце та 124 місце в списку 181 країн світу (The World Bank Group..., 2020). За якістю питної води (за даними ООН), станом на 2022 рік Україна займала 66 рядок в рейтингу із 180 країн світу.

На одного жителя України припадає в середньому лише 1 тис. м³ місцевого стоку, тоді як, наприклад, у Канаді цей показник становить 94,3 тис. м³, росії – 31,0 тис. м³, США – 7,4 тис. м³, Німеччині – 1,9 тис. м³. Забезпеченість місцевими водними ресурсами по окремих областях країни відрізняється майже в 60 разів: від 0,14 км³/рік у Херсонській області, до 7,92 км³/рік – у Закарпатській. Найменш забезпеченими водними ресурсами є Донбас, Криворіжжя, АР Крим та

південні області України, де зосереджені найбільші споживачі води (Сніжко, Шевченко & Дідовець, 2021). Згідно з міжнародною класифікацією лише Закарпатська область належить до категорії середньої забезпеченості місцевим стоком – 6,3 тис. м³ на одну людину. Низька забезпеченість у Чернігівській, Житомирській, Волинській та Івано-Франківській областях – 3,3–2,0 тис.м³. В інших областях України спостерігається низька і дуже низька забезпеченість – 1,98–0,12 тис. м³ на одну особу (рис. 1.1).

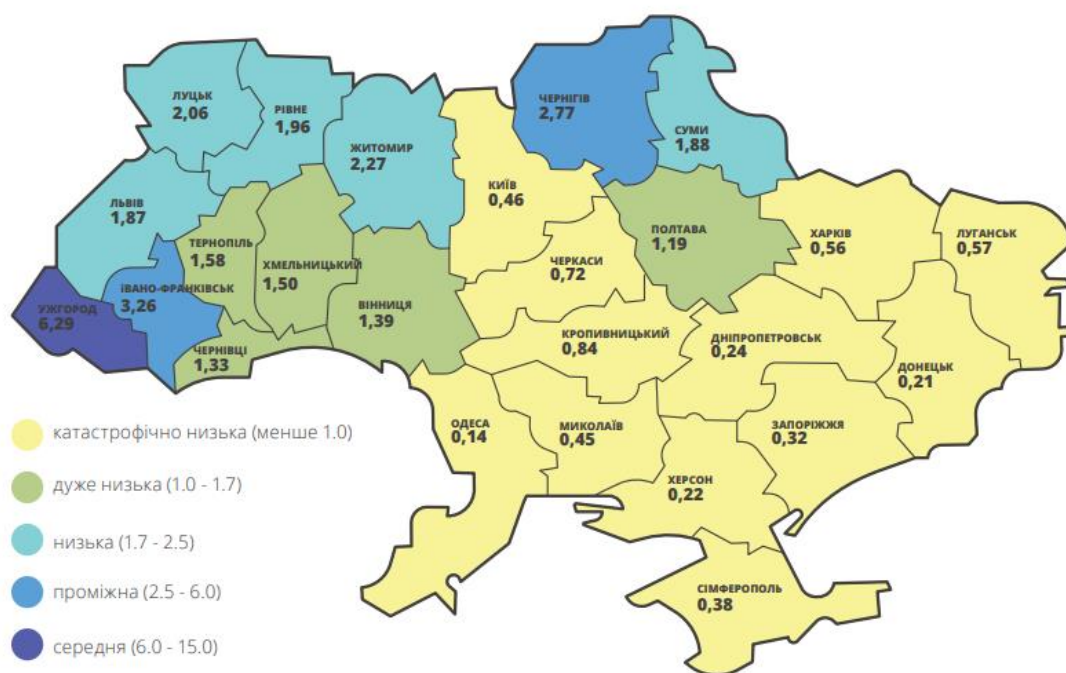


Рисунок 1.1 – Забезпеченість регіонів України місцевими водними ресурсами, тис. м³/рік на одну людину (Ромашенко та ін., 2020).

Починаючи з 1990 р. в Україні відбувається різке зниження загального водоспоживання, що обумовлено значним скороченням водоспоживання промисловістю і сільським господарством. Якщо в 1990 р. загальне водоспоживання становило 30,2 млрд м³ води на рік, то в 2014 р. воно скоротилося до 11,5 млрд м³ води на рік.

Найбільшими споживачами води в територіальному розрізі є Донецька (1697 млн м³), Дніпропетровська (1565 млн м³), Херсонська (1442 млн м³),

Запорізька (1149 млн м³), Одеська (977 млн м³), Київська (911 млн м³) області та Київ (615 млн м³), на які припадає 72,6 % сумарного обсягу забору води. Втрати води під час транспортування до споживачів в 2014 р. становило 1390 млн м³ або 11,7 % від водозабору (Стан підземних вод..., 2020).

Структура використання водних ресурсів в Україні станом на 2019 р. виглядала наступним чином (рис. 1.2): 65 % – промисловість, 18 % – сільське господарство (зрошення), 16 % – комунальне господарство (Сніжко, Шевченко & Дідовець, 2021).

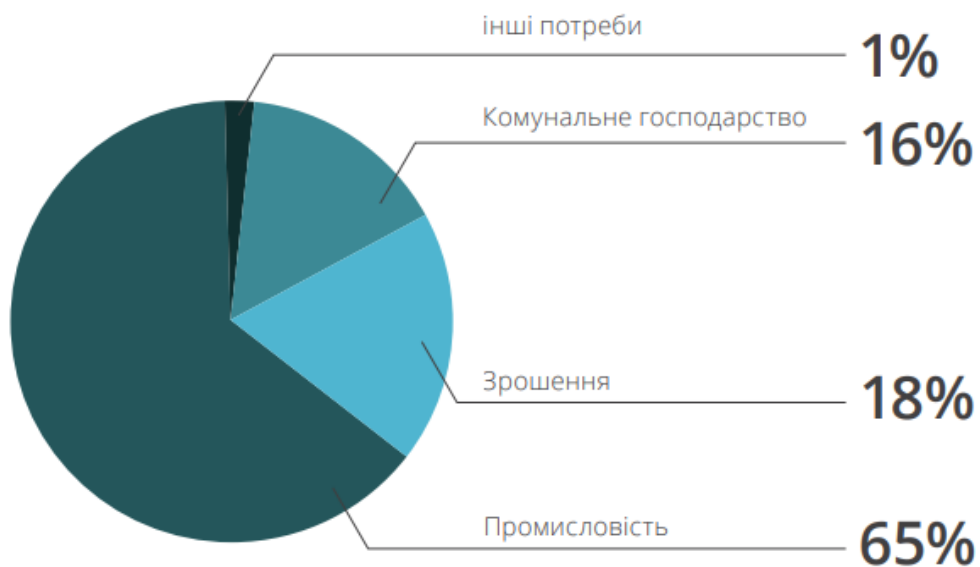


Рисунок 1.2 – Структура використання водних ресурсів в Україні (за даними (Сніжко, Шевченко & Дідовець, 2021))

Споживання води комунальним господарством в Україні значно вище, ніж в країнах ЄС. Якщо середнє водоспоживання в 27 містах України становило 275 л на людину на добу (Сніжко, Шевченко & Дідовець, 2021), то в країнах ЄС ця величина становить 100–200 л на людину на добу.

В Україні централізованим господарчо-питним водопостачанням на початку ХХІ ст. було забезпечено понад 80 % населення, розрахункова величина питомого водоспоживання сягала в середньому 370 л/добу на 1 людину. На сьогодні середньодобова подача у водопровід в розрахунку на одного мешканця Києва становить 410–450 л/доба, Харкова – 425 л/доба (Яковлев & Лищина,

2015). Водночас сільські жителі, що забезпечуються децентралізовано (здебільшого за допомогою криниць, неглибоких приватних свердловин, джерел, привізної води) споживають лише 30–50 л/добу на одну людину.

Щорічно значна кількість води (15 км^3) перерозподіляється по території України за допомогою магістральних каналів і водогонів. Об'єм втрат води при транспортуванні оцінюється у $2,0 \text{ км}^3$ у рік. Більше, ніж третина води, що подається у зрошувальні системи, втрачається через низький технічний рівень і зношеність гідротехнічних споруд (Ромащенко, Хвесик & Михайлов, 2015).

Втрати води у системах водопостачання, що забезпечують питні та господарсько-побутові потреби населення, становили у 2017 р. 748,05 млн м^3 води або 35,78 % від забраної (Національна доповідь..., 2018).

Одним із лімітуючих факторів споживання водних ресурсів є їх якість. Об'єм стічних вод, що надходить у поверхневі водні об'єкти України перевищує 5 км^3 (Сніжко, Шевченко & Дідовець, 2021), що становить 10,7 % ресурсів поверхневого водного стоку, який формується на території України.

У деяких областях він у десятки і навіть у сотні разів перевищує об'єм річкового стоку, що формується у маловодний рік. Більш ніж трикратне розбавлення стічних вод місцевим річковим стоком досягається тільки у північній і західній частинах України.

Підземні води теж мають обмежене використання, оскільки їм притаманна висока мінералізація. Наприклад, у Херсонській області внаслідок інтенсивної та тривалої експлуатації Херсонського родовища, водопостачання центральної й більшості частин міста Херсон здійснюється некондиційними водами верхньосарматських відкладів неогену, з мінералізацією понад 1500 мг/дм^3 і вмістом нітратів та амонію, що перевищує ГДК (Стан підземних вод..., 2020).

1.2 Характеристика гідрогеологічних регіонів України згідно сучасного районування

Принципи сучасного гідрогеологічного районування України засновані на структурно-гідрогеологічному підході, запропонованому В.М. Шестопаловим зі співавт. (Шестопалов, Лютий & Саніна, 2019).

Старий підхід, що застосовувався для виділення гідрогеологічних структур першого порядку, був заснований на принципі єдиного трендового напрямку руху підземних вод. Проте, як слушно зазначає В.М. Шестопалов зі співавт. (Шестопалов, Лютий & Саніна, 2019), трендовий напрямок руху забезпечується для верхніх гідродинамічних зон (інтенсивного або активного і значного водообміну – глибини до 500–1500 м) не так структурою (наприклад, нахилом водовмісних геологічних шарів), як орографічними особливостями території. Такий підхід суперечить структурно-гідрогеологічним принципам виділення гідрогеологічних районів першого порядку, оскільки враховує напрямок фільтрації підземних вод унаслідок дренального впливу річкових систем. Тобто до структурно-гідрогеологічного додатково залучений і водообмінний принцип.

Як відомо, головною ознакою виділення гідрогеологічних структур першого порядку є єдність колекторських особливостей водовмісних порід і їхнє співвідношення з роздільними утвореннями, а також наявність підземних вод для задоволення потреб населення. Тому орографічні особливості території, що зумовлюють основний тренд руху підземних вод, не є визначальними для районування за структурно-гідрогеологічним принципом. Це також означає, що границі одиниць такого районування переважно є геолого-структурними, але в тому разі, якщо вони відповідають гідрогеологічному змісту.

За сучасним районуванням на території України виділяють 10 гідрогеологічних регіонів або водоносних систем (ВС) першого порядку, для кожного з яких притаманні свої особливості геолого-гідрогеологічного розрізу

порід та регіональні закономірності гідрогеологічних, зокрема гідрогеохімічних умов (рис. 1.3). Тому в першому наближенні біогідрогеохімічні показники для подальшого районування доцільно розглянути саме для виділених водоносних систем.



Рисунок 1.3 Схематична карта сучасного гідрогеологічного районування України з позначенням територій, в межах яких відбиралися зразки підземних вод, складена за (Шестоपालов, Лютий & Саніна, 2019; Хільчевський, Осадчий & Курило 2019): 1 – Закарпатська ВС, 2 – Карпатська ВС, 3 – Передкарпатська ВС, 4 – Волино-Подільська ВС, 5 – ВС Українського щита, 6 – Дніпровсько-Донецька ВС, 7 – Донбаська ВС, 8 – Причорноморська ВС, 9 – Північнодобрудзька ВС, 10 – ВС Гірського Криму

Виходячи з наявних фактичних матеріалів біогідрогеохімічних досліджень (отриманих здобувачем особисто, друкованих та фондкових) авторкою дисертаційної роботи розглянуто переважно три гідрогеологічні регіони: ВС Українського щита, Дніпровсько-Донецька ВС, а також Причорноморська ВС. З адміністративної точки зору цим регіонам відповідають Житомирська,

Вінницька, Київська, Черкаська, Кіровоградська, Дніпропетровська, Чернігівська, Сумська, Полтавська, Харківська, Запорізька, Херсонська, Миколаївська області, частково – Одеська область та Автономна республіка Крим. На цій території проживає близько 26 млн. 570 тис. людей (за даними на початок 2022 року), що відповідає 65 % населення України.

Нижче наведено опис кожного з цих регіонів.

ВС Українського щита структурно пов'язана з Українським щитом – великим підняттям давнього кристалічного фундаменту. На півночі її границя з Прип'ятською ВС системою розломів проходить по контуру мезо-палеозойських відкладів і майже збігається з державним кордоном України з Білоруссю. У межах української частини Прип'ятської ВС у нечисленних на цій території населених пунктах для практичних потреб використовують тільки ґрунтові води. На заході ВС Українського щита по контуру поширення рифейського і вендського водоносних горизонтів межує з Волино-Подільською ВС. Північно-східна межа цієї структури відділяє її від Дніпровсько-Донецької ВС і від державного кордону до м. Черкаси проводиться по контуру поширення водовмісних крейдових відкладів. Як уже підкреслено вище, між містами Черкаси та Дніпро ця границя проводиться по р. Дніпро, а далі, зокрема з Донецькою ВС, по контакту кристалічних порід з відкладами карбону, на окремих ділянках – девону. Південна межа (із заходу на схід) з Причорноморською ВС проводиться по контуру поширення водоносного горизонту у відкладах крейдової системи до р. Мертвовод (за 6 км на північний схід від м. Вознесенська). Північно-східна границя з Причорноморською ВС проходить по лінії, що відділяє ту частину Українського щита, у межах якої обводненість кристалічних порід підтверджена результативними гідрогеологічними свердловинами. Цей контур зазвичай збігається з ізолінією потужності 100- метрової товщі неогенових відкладів на вододілах і ведеться у східному напрямку до с. Новоандріївки Запорізької області. Від с. Новоандріївки границя між ВС Українського щита і Причорноморською ВС повертає на південь і проводиться по лінії Приазовського глибинного розлому, з яким майже

збігається контур поширення відкладів верхньокрейдового водоносного горизонту Причорноморської западини. Далі зазначена границя стрімко, під кутом, повертає на схід – північний схід і в цьому напрямку проводиться по Бердянському глибинному розлому скидового типу, що відділяє кристалічний фундамент Приазовського блока Українського щита від Причорноморської западини, у межах якої крейдові, палеогенові та неогенові відклади занурюються на велику глибину й різко нарощують потужність. У крайній південно-східній частині розмежування ВС Українського щита з Причорноморською ВС і Донецькою ВС здійснюється по крейдових відкладах, що виповнюють Єланчицьку западину, більша частина якої розміщена за межами України. У розрізі ВС Українського щита виділяються два структурні поверхи. Нижній поверх складений метаморфізованими дислокованими породами магматичних і метаморфічних утворень архею-протерозою, верхній – осадовими відкладами мезо-кайнозою. Гідрогеологічні умови цієї структури насамперед визначаються особливостями підземних вод зони тріщинуватості кристалічних порід докембрійського фундаменту, складеного різноманітними метаморфічними та магматичними утвореннями, серед яких переважають гнейси, граніти і мігматити. Геофільтраційні властивості кристалічних порід зумовлені їхньою дуже нерівномірною ендо- та екзогенною тріщинуватістю за площею та на глибину, що також визначає нерівномірний ступінь їхнього обводнення. Загалом найбільш обводнені зони приурочені до понижених ділянок сучасного рельєфу, що збігаються із розвиненою гідрографічною мережею й великими балками. Ці зони пов'язані з успадкуванням гідрографічною мережею тектонічних порушень та інтенсивним розвитком у них процесів вивітрювання. Приуроченість зон розвантаження підземних вод до річкових долин, крім того, сприяє більшій промитості тріщин від продуктів вивітрювання та збільшенню швидкості руху підземних вод, порівнюючи з вододільними просторами. Потужність зон інтенсивної тріщинуватості часто не перевищує 20 м від поверхні кристалічних порід на вододілах та 50 м у долинах річок і становить зазвичай 80–100 м від сучасної поверхні. Кора вивітрювання кристалічних порід безпосередньо

визначає умови їхнього взаємозв'язку з водоносними горизонтами і комплексами осадових відкладів, що залягають вище та відповідно умови живлення. Специфіка кори вивітрювання зумовлює її подвійну гідрогеологічну роль. У певних умовах залежно від літологічної будови вона є або водоносним горизонтом, або водотривом. Регіональні закономірності свідчать, що повний розріз і більша потужність кори вивітрювання спостерігаються на вододільних ділянках. До прируслових частин її потужність зменшується, подекуди до повного розмивання. Водоносні горизонти верхнього структурного поверху в осадових відкладах, що вирізняються невитриманими поширенням і потужністю, найчастіше приурочені до вододільних ділянок і розмиті в долинах річок. За відсутності витриманих у розрізі слабопроникних відкладів між водоносними горизонтами є гідравлічний зв'язок. Водовмісні породи представлені переважно пісками, меншою мірою, вапняками, мергельно-крейдяними відкладами, пісковиками з доволі низькими фільтраційними властивостями. Порові й поровотріщинні води приурочені тут до порівняно малопотужних осадових порід мезо-кайнозоя, які плащоподібно залягають на еродованій поверхні кристалічного фундаменту. Ці води переважно безнапірні і слабонапірні. У межах окремих тектонічних западин у рельєфі, а також у деяких крайових частинах з осадовими товщами пов'язане утворення своєрідних артезіанських гідрогеологічних структур. Зокрема, йдеться про Кінсько-Ялинську западину, що має всі ознаки артезіанського басейну, який можна під час деталізації районування зарахувати до гідрогеологічних структур другого порядку. Попри досить низькі фільтраційні характеристики водоносних горизонтів водоносної системи Українського щита підземні води тут досить широко використовують для водопостачання порівняно великих водоспоживачів – міст Бердичів, Умань, Хмельник, Тальне та ін. (Шестопалов, Лютий & Саніна, 2019).

Характер гідрогеологічної структури Українського щита визначається, головним чином, особливостями водообміну тріщинних вод древнього

фундаменту, складеного метаморфічними та магматичними утвореннями, серед яких переважають гнейси, граніти та мігматити (Овчиннікова, 2019).

За особливостями водообміну в природних умовах на території Українського щита виділяють три групи водоносних горизонтів та комплексів, які належать різним стратиграфічним горизонтам:

- четвертинних, неогенових та палеогенових відкладів міжрічкових просторів;
- палеогенових, крейдяних та юрських відкладів депресій в кристалічному фундаменті;
- тріщинуватих кристалічних порід докембрію та продуктів їх вивітрювання.

Водоносні горизонти першої групи вирізняються невеликими глибинами залягання та відсутністю напору на більшій площі залягання, води прісні.

В зоні активного водообміну в тріщинуватих кристалічних породах розвинені переважно прісні води. Глибина зони активного водообміну в кристалічних породах не перевищує 100–150 м, що пов'язано з розвитком в цих межах достатньо інтенсивної тріщинуватості. Нижче зустрічаються дрібні «волосяні» тріщини, циркуляція вод в яких утруднюється.

У складі підземних вод тріщинуватої зони Українського щита простежується гідрохімічна закономірність, яка тісно пов'язана зі змінами кліматичних умов з півночі на південь та одночасовим збільшенням потужності покривних відкладів. Так, в північній частині щита переважають прісні та ультрапрісні гідрокарбонатні кальцієві (кальцієво-натрієві) підземні води. В центральній частині у складі підземних вод збільшується вміст сульфатного іону і переважають гідрокарбонатно-сульфатні (сульфатно-гідрокарбонатні), інколи зустрічаються трикомпонентні за аніонами різного складу катіонів підземні, в тому числі маломінералізовані мінеральні води. Далі на південь поступово збільшується мінералізація і частка хлоридного іону у хімічному складі вод. З півночі на південь щита збільшується також кількість і вміст в процентному відношенні магнію у складі катіонів.

Найбільші дебіти свердловин в межах Українського щита спостерігаються в розломних зонах та в долинах річок (Овчиннікова, 2019).

У формуванні хімічного складу підземних вод Українського масиву вирішальну роль відіграли його геотектонічні особливості як позитивної структури, більша або менша частина території якої підвищувалась у вигляді суші басейнами. Гідрогеохімія Українського щита демонструє типові ознаки його як гідрогеологічного масиву, крім того, йому властиві індивідуальні риси, обумовлені складом порід і ступенем їхньої вивітрілості. Модуль підземного хімічного стоку для Українського щита нижчий, ніж у середньому для платформних щитів ($0,418 \text{ г/с/км}^2$) і становить близько $0,149 \text{ г/с/км}^2$. Щоб правильно зрозуміти основні шляхи формування підземних вод цієї області, а також пояснити закономірність територіального поширення підземних вод різного хімічного складу, необхідно дати порівняльну оцінку метеорологічних, геоморфологічних, загальногеологічних і структурних умов різних частин кристалічного масиву.

Перш ніж води, що вертикально фільтруються, досягнуть поверхні тріщинуватих кристалічних порід, вони проходять більш-менш потужною товщею осадових відкладів і майже в усіх випадках – породами четвертинного віку, які вкривають територію масиву.

Хімічний склад *грунтових вод у породах четвертинного віку* відрізняється надзвичайною строкатістю та різноманітністю. Прісні води гідрокарбонатного кальцієвого складу з мінералізацією $190,0\text{--}350,0 \text{ мг/дм}^3$ поширені в північно-західній частині, в області розвитку піщаних, переважно флювіогляціальних, відкладів (табл. 1.2) (Хільчевський, Осадчий & Курило 2019).

В окисних чи відновних умовах формуються слабкокислі чи кислі води з незначним умістом біогенних елементів (фосфору, калію), за винятком азоту, алюмінію, кремнієвої кислоти з великими концентраціями дво- і тривалентного заліза, підвищеною окиснюваністю та низькою мінералізацією з переважанням гідрокарбонатів над сульфатами та хлоридами. Води збагачені органічними сполуками гумусового типу та мінеральними колоїдами. Велика кількість органічної речовини у воді та ґрунтах на окремих ділянках обумовлює відсутність у воді кисню, відновне середовище та кислу реакцію. Це створює

сприятливі умови для міграції й накопичення у ґрунтових водах і ґрунтових розчинах двовалентного заліза, концентрації якого, наприклад у басейнах Уборті, Ужа і Тетерева, досягають інколи 16,0 мг/дм³.

Таблиця 1.2 – Характеристика хімічного складу підземних вод основних водоносних горизонтів і комплексів ВС Українського щита (за (Хільчевський, Осадчий & Курило 2019))

Ератема	Система	Мінералізація, мг/дм ³	Жорсткість, мг-екв/дм ³	Переважаючі іони (за О.О. Алекінім)
кайнозойська	четвертинна	190,0–3300,0	3,0–8,0	C ^{Ca} , S ^{Na}
	неогенова	500,0–8000,0	4,0–9,0	C ^{Ca} , S ^{Ca} , S ^{Cl}
	палеогенова	100,0–13000,0	3,0–20,0	C ^{Ca} , S ^{Na} , Cl ^{Na}
мезозойська	крейдова	300,0–1400,0	4,0–17,0	C ^{Ca}
	юрська	300,0–2000,0	4,0–12,0	C ^{Ca} , S ^{Na}
протерозой-архей	докембрій	400,0–5000,0	4,0–10,0	C ^{Ca} , S ^{Ca} , S ^{Na} , S ^{Cl} , Cl ^{Na}

Особливо інтенсивно двовалентне залізо мігрує в ґрунтових водах заболочених територій, де в умовах накопичення органічної речовини в ґрунті вільний кисень з води повністю витрачається на її окиснення. Далі органічні речовини окиснюються за рахунок кисню, який зв'язаний з хімічними сполуками, що спричинює відновлення оксидних форм заліза. Утворюються надлишок вільного вуглецю (II) оксиду (порівняно із рівноважним умістом), болотні гази. Значення окисно-відновного потенціалу в ґрунтових водах різко знижується до 330,0–420,0 Eh. Потім у верхній зоні ґрунтових вод, які

переходять у ґрунтові розчини, двовалентне залізо або знову окиснюється до тривалентного внаслідок поліпшення умов аерації, або осаджується в оглеєних горизонтах ґрунтів, вибуваючи із циклу водної міграції. Оглеєні горизонти в ґрунтах Українського Полісся займають 65,0 % його території. У басейнах річок Льва, Случ, де ґрунтові води багаті на кисень, залізо мігрує в тривалентній формі у вигляді органічних сполук ($2,4\text{--}6,0\text{ мг/дм}^3$) і внаслідок подальшого окиснення осаджується у водомістких породах, ілювіальних горизонтах ґрунтів і верхній частині зони аерації. Кислотність ґрунтових вод пов'язана зі значним, інколи вищим від рівноважного, умістом у них вуглекислоти (до $65,0\text{ мг/дм}^3$), гумусових кислот, які надходять із ґрунту і легко переходять у розчин і нейтралізуючих кислоти катіонів (K^+ , Na^+ , Mg^{2+}). У ґрунтових водах басейнів річок Случ і Стир одночасний вплив цих чинників сприяє формуванню найбільш кислого для цієї території режиму з найменшими значеннями рН ($4,8\text{--}5,0$). Велика кількість органічних речовин у ґрунтових водах і ґрунтах за достатнього доступу кисню створює умови для розвитку процесів амоніфікації – білки розкладаються на амінокислоти, які потім перетворюються на аміак, що утворює з кислотами солі амонію. Під час інфільтрації поверхневих і ґрунтових вод аміак накопичується у ґрунтових водах у значних кількостях, особливо у флювіогляціальних відкладеннях північної частини Українського щита (до $4,5\text{ мг/дм}^3$, середній вміст $0,1\text{--}1,0\text{ мг/дм}^3$), що пов'язано з наявністю анаеробних умов, уповільненістю та навіть неможливістю на окремих ділянках процесів інфільтрації. Дуже низькі концентрації нітритів у ґрунтових водах (близько $0,01\text{ мг/дм}^3$) зумовлені їхньою крайньою нестійкістю: утворюючись у процесі окиснення аміаку, вони одразу окиснюються, переходячи в найбільш стійкі неорганічні сполуки азоту – нітрати. Підвищений вміст нітритів на півночі Українського масиву (близько $0,06\text{ мг/дм}^3$) пояснюється, як і підвищений уміст амонію, анаеробними умовами, за яких окиснення NO_2 в NO_3 – уповільнено. Стійкість нітратних форм азоту веде до накопичення їх у ґрунтових водах за рахунок інфільтрації ґрунтових розчинів, найбільш збагачених цими сполуками, насамперед унаслідок господарської діяльності (внесення на поверхню ґрунту азотних мінеральних та органічних

добрих) і забруднення НПС газоподібними, твердими і рідкими азотними сполуками. Особливо яскраво вплив штучних чинників на накопичення нітратів виявляється у районах населених пунктів і промислових підприємств, де ґрунтові води мають незначний стік і залягають близько до поверхні. Підвищений уміст розчинних солей у товщі четвертинних відкладень у південних частинах кристалічного масиву пов'язаний із загальнокліматичними умовами пізньочетвертинного часу й особливостями сучасного клімату. Високий уміст солей у породах тут пов'язаний з випаровувальним концентруванням, тобто з природними процесами континентального засолення. Збільшення мінералізації на півдні відбувається, головним чином, за рахунок зростання кількості хлору, сульфатів і частково натрію, що зумовлено також близькістю моря. Тут поширені води, у складі яких перше місце посідають сульфати, а в самих південних широтах – також хлориди. Серед катіонів переважають Na^+ , K^+ чи Ca^{2+} , рідше Mg^{2+} . У цій частині зони поширено води сульфатні натрієво-кальцієві чи кальцієво-натрієві, сульфатно-хлоридно-гідрокарбонатні змішаного катіонного складу, хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатні кальцієві та хлоридно-сульфатні змішаного катіонного складу. За мінералізацією води четвертинних відкладів степової зони солонуваті (1234,0–2565,0 мг/дм³), а в деяких випадках – солоні (3128,0–3317,0 мг/дм³); за вмістом лужноземельних металів – дуже тверді (9,0–20,0 ммоль/дм³). Серед солонуватих дуже твердих вод, в яких переважають сульфати чи хлориди, є азональні прісні (650,0 мг/дм³), помірно тверді (4,7 ммоль/дм³) води алювіальних відкладів Нижньодніпровської області.

Хімічний склад ґрунтових вод формується за умов окисного слабколужного середовища. Однак на відміну від поверхневих вод ґрунтові – менш лужні, а їхній окисно-відновний потенціал нижчий. Слабколужна реакція у ґрунтових водах пояснюється тим, що типоморфними елементами степового ландшафту є натрій, кальцій і гідроксильні іони, але це більш властиво для ґрунтів і порід зони аерації, ніж для водовмісних порід. Оскільки формування хімічного складу ґрунтових вод степових ландшафтів мало залежить від ґрунтів і біологічного кругообігу, порівняно з більш вологими землями, то

легкорозчинних солей, які визначають типоморфність елементів, у водомістких породах значно менше. Цим і пояснюється більш висока концентрація водневих іонів у ґрунтових водах і водах дочетвертинних відкладів порівняно з поверхневими. Середні значення водневого показника в межах усіх полів відрізняються незначно і становлять 7,4–7,7; лише в межах Нижньодніпровської області води мають нейтральну реакцію ($\text{pH}=7,1$). Фонові значення pH змінюються від 6,0 до 8,3. Усюди в ґрунтових водах зони вміст іонів амонію в 1,5–2,0 рази нижчий, ніж у річкових водах через меншу забрудненість ґрунтових вод і вміст (у 1,5–2,0 рази) слабкоокисних органічних речовин. Середні концентрації NH_4^+ звичайно становлять 0,2–0,3 мг/дм³. Фонові концентрації іонів амонію у водах коливаються від аналітичного нуля до 4,0 мг/дм³. Характерною особливістю гідрохімічного режиму в ґрунтових водах степової зони є переважний вміст двовалентних форм заліза в умовах нестачі кисню (у 2–10 разів) у межах Дністровсько-Дніпровської північностепової провінції й переважний вміст тривалентного заліза в умовах аеробного середовища (у 2–10 разів). Середні концентрації кожної форми заліза становлять 0,01–0,1 мг/дм³, а фонові – змінюються від аналітичного нуля до 1,0 мг/дм³. Слабколужна та лужна реакції ґрунтових вод є причиною найменшої для рівнинної території концентрації у водах сполук заліза в південній частині Українського кристалічного щита. Середні концентрації органічних речовин у перерахунку на вуглець становлять 2,6–5,6 мг/дм³ за фонових значень 0,1–16,0 мг/дм³. Значення перманганатної окисненості коливаються в межах 2,6–3,1 мг/дм³ у водах Донецько-Донської північно-степової провінції. Загалом концентрації органічних речовин у ґрунтових водах утричі вищі, ніж у поверхневих, що пов'язано з відсутністю зв'язку ґрунтових вод з ґрунтами та обмеженим впливом на них біологічного кругообігу. Перспективи використання підземних вод осадового чохла в першу чергу пов'язані з водоносним комплексом четвертинних алювіальних відкладень, там де вони мають значну потужність.

Водоносний горизонт у неогенових відкладах. На півночі та в центрі горизонт (комплекс) переважно напірний, величина напору – 20,0 м. Глибина

залягання водоносного горизонту тут змінюється від 3,0 до 50,0 м (частіше 10,0–30,0 м). Дебіти свердловин змінюються від 0,003 до 0,4–0,9 дм³/с. Підземні води прісні, переважно гідрокарбонатно-кальцієві та кальцієво-магнієві з мінералізацією 0,5–1,0 г/дм³. У південній частині Українського кристалічного щита води комплексу належать до гідрокарбонатних кальцієво-магнієвих, або гідрокарбонатно-сульфатних і сульфатно-гідрокарбонатних із перевагою кальцію та магнію. У Первомайському районі Миколаївської області мінералізація здебільшого не перевищує 1,0–1,5 г/дм³, але на Криворіжжі й далі на південь вона підвищується до 1,6–2,0 г/дм³. У південно-західній частині щита, на водозборі річки Південний Буг, найбільш обводненими є понтичні відкладення (прошарки вапняків і пісків потужністю 2,0–6,0 м), які залягають на меотичних глинах. Тут глибина залягання покрівлі водоносного горизонту коливається від 0,5 до 38,0 м, величина напору – від часток метра до 10,0–15,0 м. Дебіти свердловин переважно становлять (дм³/с): 0,1–1,5, питомі дебіти для пісків не перевищують 0,4–0,8, підвищуючись у кавернозних і тріщинуватих вапняках Приазовського масиву до 4,8. Коефіцієнти фільтрації водов-місних порід, за даними дослідних відкачувань, становлять 0,42–5,1 м/добу. Мінералізація – 0,6–8,0 г/дм³. Склад води змінюється від гідрокарбонатно-сульфатного натрієво-магнієво-кальцієвого до сульфатного магнієво-кальцієвого та сульфатно-хлоридного натрієво-кальцієвого (в останньому випадку – на південному схилі Приазовського масиву), або сульфатно-хлоридного кальцієвого (Вознесенський район). У Конксько-Ялинській западині та на південному схилі Приазовського масиву водоносний горизонт вважається умовно захищеним, використовується для господарського і технічного водопостачання дрібних споживачів. Там, де води мають добру якість, їх широко використовує сільське населення за допомогою свердловин і шахтних колодязів, але для великого централізованого водопостачання водозбагаченість горизонту не є достатньою. Використання підземних вод неогену можливе на південному заході території Українського щита, де відклади цього віку характеризуються підвищеною водозбагаченістю.

Водоносний горизонт у палеогенових відкладах на північному сході (бучацька та харківська світи) містить гідрокарбонатні кальцієві води, які змінюються в середній частині масиву сульфатно-гідрокарбонатними кальцієво-натрієвими, причому мінералізація збільшується у південному напрямку від 0,1–0,5 до 1,0–3,0 г/дм³. Для київської світи в області живлення за неглибокого залягання водоносного горизонту води прісні, переважно хлоридно-гідрокарбонатні натрієві з мінералізацією 0,6–0,7 г/дм³, загальною жорсткістю – 3,6 мг-екв/дм³. В області розвантаження мінералізація змінюється від 0,6 до 13,7 г/дм³, а загальна жорсткість – від 1,2 до 20,0 мг-екв/дм³.

Водоносний горизонт у мезозойських відкладах широко розвинений у південно-східній частині Українського щита та в межах Конксько-Ялинської западини, де вони представлені верхньо- і нижньокрейдовими породами, які залягають безпосередньо на кристалічному фундаменті й перекриті відкладами палеогену. Для водопостачання горизонт використовується обмежено, хоч якість вод доволі прийнятна, а захищеність висока. Мінералізація становить 0,3–0,6 г/дм³, за складом води гідрокарбонатно-кальцієві або гідрокарбонатно-сульфатно-хлоридні кальцієво-магнієво-натрієві (сеноманські та юрські відклади). Кислотно-лужна реакція рН=7,0–8,3, загальна жорсткість коливається в межах 4,0–17,0 мг-екв/дм³.

У походженні хімічних типів *підземних вод, що містяться в зоні тріщинуватості докембрійських кристалічних порід*, суттєву роль відіграють колоїдно-хімічні процеси обмінної адсорбції або вилуговування катіонів і розчинення солей. Усі ці чинники більшою чи меншою мірою вплинули на хімічний склад вод тріщинуватої зони кристалічних порід та осадових відкладів. На території кристалічного щита можна зазначити певну закономірність у поширенні тріщинних вод, що відрізняються як за величиною загальної мінералізації, так і за співвідношенням окремих компонентів. Гідрокарбонатні кальцієві або гідрокарбонатні кальцієво-магнієві води з дуже низькою мінералізацією (до 0,5 г/дм³) поширені північно-західною частиною масиву. Для вод центрального району характерна поява сульфатів і натрію з підвищенням

мінералізації до $0,5\text{--}1,0\text{ г/дм}^3$. Із півдня примикає зона розвитку сульфатних натрієвих вод з мінералізацією $1,0\text{--}3,0\text{ г/дм}^3$. Домінуючими компонентами тут є хлор, сульфати та натрій. Крім широтної зональності, простежується певна вертикальна гідрохімічна зональність: до глибини $1200,0\text{--}1300,0\text{ м}$ поширюється зона прісних і солоних вод з мінералізацією $1,0\text{--}35,0\text{ г/дм}^3$, нижче – зона розсолів, в якій із глибини $1700,0\text{--}1800,0\text{ м}$ переважають мінералізації $60,0\text{--}140,0\text{ г/дм}^3$, а також характерний замкнений, уповільнений режим циркуляції. На великих глибинах у тектонічних тріщинах зустрічаються сульфатно-хлоридні й хлоридні води. У межах Конксько-Ялинської западини спостерігається обернена гідрохімічна зональність. Геотермічний градієнт на щиті найнижчий серед структур України і становить близько $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ на $100,0\text{ м}$. Характерною регіональною ознакою тріщинно-жильних вод кристалічних порід та їхніх кір вивітрювання є підвищений вміст радону. На території Українського щита виділяють щонайменше дев'ять осередків поширення або груп мінеральних радонових вод (вміст $^{222}\text{Rn} > 185\text{ Бк/дм}^3$): Корецька (Корецьке родовище), Полонська (Полонське родовище), Хмільницька (Хмільницьке та Новохмільницьке родовища), Житомирська (Денешське і Корбушівське родовища), Конча-Заспинська, Білоцерківсько-Миронівська (однойменні родовища), Умансько-Звенигородська (однойменні родовища), Знам'янська (Знам'янське, Кіровоградське, Криворізьке, Дніпропетровське родовища), Приазовська (Великоанадольське родовище). Концентрація радону змінюється, як і хімічний склад і мінералізація підземних вод, із північного заходу на південний схід масиву. У північній частині УКМ, де води гідрокарбонатні кальцієво-магнієві з мінералізацією до $0,5\text{ г/дм}^3$, концентрація радону здебільшого не перевищує $550,0\text{ Бк/дм}^3$ (Корецьке родовище). На широті Житомира, де гідрокарбонати води мають мінералізацію $0,8\text{ г/дм}^3$, концентрація ^{222}Rn значно підвищується, досягаючи $1130,0$ (Полонське) – $2200,0\text{ Бк/дм}^3$ (Конча-Заспинське родовище). У центральній частині щита в підземних водах кількість радону коливається в межах від десятків до тисяч Бк/дм^3 . Найвищими є концентрації у Хмільницькому родовищі – $7800,0\text{ Бк/дм}^3$.

Практичне значення для розв'язання проблем господарсько-питного водопостачання на перспективу мають тріщинні води щита, максимальна водонасиченість яких приурочена до гідрографічної мережі, де концентруються основні ресурси та відбувається природне розвантаження тріщинних вод (Хільчевський, Осадчий & Курило 2019).

Дніпровсько-Донецька ВС приурочена до Дніпровсько-Донецької западини. На північному заході і північному сході вона межує з Прип'ятською западиною та Воронежським масивом відповідно. До того ж зазначені границі розміщуються переважно за межами нашої країни. Положення її північно-західної, південно-західної межі з ВС Українського щита описане вище. Лінія розмежування з Донецькою ВС проведена по лінії Криворізько-Павлівського скиду, далі – по контакту платформних і моласових утворень тріасу в межах дрібних купольних структур Донбасу. Північніше Лозовеньківського купола ця границя повертає на схід, і до кордону з росією проводиться по контакту водоносного горизонту в мергельно-крейдяній товщі верхньої крейди з водоносними горизонтами ВС Донбасу, приуроченими до давніших, переважно карбонових порід. Ця ВС є класичним артезіанським басейном. Вона характеризується витриманим поширенням на великих територіях водомістких і водотривких відкладів, приуроченістю їх до різновікових утворень, що визначає багатошаровий характер залягання водоносних горизонтів. Підземні води містяться здебільшого в порових колекторах, які вирізняються однорідними фільтраційними властивостями. Природні ресурси питних підземних вод Дніпровсько-Донецької ВС формуються переважно в комплексі олігоцен-четвертинних, еоценових, турон-сенонських, сеноман-нижньокрейдових, юрських і тріасових відкладів. Глибина зони активного і значного водообміну становить 800–1000 м. Суттєвий вплив на формування якісного складу підземних вод має соляна тектоніка, в окремих місцях глибини прісних підземних вод не перевищують перших десятків метрів. У східній частині ВС спостерігається інтенсивне дренування водовмісних відкладів гідрографічною мережею, де в долинах річок водовмісні верхньокрейдові відклади скрізь

виходять на земну поверхню або під обводнені алювіальні утворення. Водонесний комплекс олігоцен-четвертинних відкладів поширений майже скрізь. Він приурочений до піщано-глинистих порід олігоцену в центральній частині ВС, а також до піщаних алювіально-флювіогляціальних елювіально-делювіальних четвертинних відкладів. Найсприятливіші умови живлення й розвантаження вод комплексу пов'язані з північною та придніпровською частинами ВС, де простежується підвищена для території кількість атмосферних опадів, а цей комплекс має невелику потужність і сприятливий склад порід зони аерації. Водонесний горизонт еоценових відкладів, за винятком північно-східної частини ВС, поширений майже повсюдно. На великій частині території він перекритий слабопроникною товщею київських мергелів. Водонесний горизонт зони інтенсивної тріщинуватості мергельно-крейдяних порід сенон-турону поширений у північно-східній частині ВС, де товща цих відкладів залягає безпосередньо під четвертинними або на окремих ділянках під палеоген-неогеновими утвореннями. Місцева річкова мережа повністю контролює напрямок руху підземного потоку в горизонті. Основний водообмін відбувається на схилах і в долинах річок, де умови живлення, циркуляції та розвантаження підземних вод у вигляді річкового стоку, випаровування та транспірації, а також безпосередньо у річкову мережу є оптимальними. Водонесний горизонт сеноман-нижньокрейдяних відкладів поширений майже на всій території ВС за винятком її південно-західної та південно-східної частин. Глибина залягання горизонту збільшується до центральної частини западини від 20–40 до 900 м. До того ж, в центральній частині западини потужність перекривальних слабопроникних мергельно-крейдяних утворень сягає декількох сотень метрів. Це набагато ускладнює живлення зазначеного горизонту завдяки перетіканню зверху, що набагато активніше проявляється лише в зонах соляно-купольної тектоніки, і, на жаль, часто супроводжується погіршенням якості питних вод через розчинені інфільтраційними водами кам'яні солі цих куполів. Зазначений водонесний горизонт використовують для централізованого водопостачання міст – Харків, Полтава, Суми та ін. населених пунктів. Водонесний комплекс у

сеноман-келовейських відкладах поширений у північно-західній частині Дніпровсько-Донецької водоносної системи. Поширення цього комплексу у південно-східному напрямку обмежується Остер-Золотоніським валом. Зазначений комплекс широко використовують для централізованого водопостачання, зокрема м. Києва. У північно-західній частині ВС у розрізі з'являються байоські водоносні відклади, які містять підземні води питної якості. Водозбагаченість цього водоносного горизонту забезпечила його широке використання для потреб водопостачання. Зокрема, він є основним горизонтом, який використовують для водопостачання м. Києва. Узагалі всі водоносні горизонти Дніпровсько-Донецької ВС зони активного водообміну тією чи іншою мірою беруть участь у забезпеченні централізованого водопостачання населених пунктів і промислових підприємств питною водою (Шестопапов, Лютий & Саніна, 2019).

У вертикальному розрізі Дніпровсько-Донецької ВС виділяють чотири гідродинамічні зони: активного, значного, утрудненого і значно утрудненого водообміну. За інтенсивністю, напрямком і умовами руху флюїдів гідродинамічні зони цієї ВС об'єднують два поверхи, що принципово різні у гідродинамічному відношенні. Верхній поверх латерального і вертикального руху підземних вод включає зони активного і значного водообмінів, нижній поверх, переважно вертикального переміщення підземних вод, співпадає із зонами утрудненого і значно утрудненого водообміну.

Специфічною особливістю геологічного розрізу Дніпровсько-Донецької ВС є наявність у центральній її частині потужних накопичень девонської і нижньопермської солі. У зв'язку з цим, важлива роль у формуванні і будові локальних структур ВС належить соляній тектоніці, яка проявлялася протягом значної частини геологічної історії регіону з різною інтенсивністю, що обумовило виникнення соляних діапірів, компенсаційних прогинів і розривних порушень.

Зони активного і значного водообмінів розділяються тільки у центральній частині Дніпровсько-Донецької ВС. На околицях ВС, у зв'язку з виклинуванням

водотривів, чітка межа розділу між зонами відсутня, і вони складають єдиний верхній гідродинамічний поверх.

Зона утрудненого водообміну, яка належить до нижнього гідродинамічного поверху, в центральній частині басейну охоплює водовмісні породи середньої і нижньої юри, тріасу і верхньої пермі, а порід більш давнього віку – на околицях ВС. Сформована вона в інтервалі глибин від 500–700 м до 1000–1500 м. Верхня межа зони обумовлюється гіпсометричним положенням товщі середньоюрських глин. В центральній частині ВС відокремлюються площі навколо відкритих соляних штоків, де до цієї зони можна віднести більш давні відклади, навіть девонські.

Нижня зона значно утрудненого водообміну розташована під регіональним пермським водотривом, представленим переважно глинисто-алевритовими відкладами, і охоплює всі розташовані нижче палеозойські водоносні комплекси (за винятком верхньопермського). Зона утрудненого водообміну розвинена в межах грабену на глибинах 1500–2000 м і більше. Серед пермських відкладів, особливо в південно-східній частині басейну, розвинені відклади кам'яної солі. Основними шляхами переміщення вод є тектонічні порушення. Сульфати у воді відсутні, або відмічаються у дуже незначній кількості.

Повний гідродинамічний розріз представлений тільки в центральній частині ВС. В межах її бортових частин, наприклад, вздовж долини р. Дніпро, де регіональні водотриви відсутні, розвинені одна, або дві гідродинамічні зони, що охоплюють увесь осадовий комплекс.

У верхньому гідродинамічному поверсі швидкості і напрями руху підземних вод обумовлюються величинами гідравлічних ухилів (від областей живлення в межах сучасних вододільних просторів до областей розвантаження в долинах річок), з поступовим зменшенням швидкостей руху у міру збільшення глибини залягання водоносних порід та зменшення їх зв'язку з денною поверхнею.

Характер руху підземних вод у нижньому гідродинамічному поверсі Дніпровсько-Донецької ВС суттєво відрізняється від описаного вище. Він

обумовлюється наявністю «гідрогеологічних вікон» розвантаження, які приурочені до соляних куполів та тектонічних розломів. Рух підземних вод в межах цього поверху здійснюється дуже повільно під впливом високих тисків, що перевищують гідростатичні. В зонах розущільнених розломів відносні висхідні швидкості зростають.

Рух підземних вод суттєво ускладнений проявами солянокупольної і розривної тектоніки, і відбувається шляхом складного багатосхідчастого переливу вод з більш глибоких водоносних горизонтів у вище розташовані горизонти. Найактивніше розвантаження приурочене до вузлів перетину регіональних розривних порушень з глибоко врізаними долинами рік Дніпра, Сіверського Донця, Ворскли, Самари, Псела та інших (Овчиннікова, 2019).

У зоні інтенсивного водообміну з поверхнею у водоносних горизонтах, що залягають вище місцевих базисів ерозії, формування хімічного складу підземних вод головним чином визначається фізико-географічними чинниками, причому основну роль відіграє вилуговування порід. За різних кліматичних умов на території басейну створюється та чи інша гідрохімічна зональність ґрунтових вод, що відбивається і на зональності підземних вод неглибокого залягання з місцевими областями живлення.

Найпотужніша зона прісних вод розвинена в крайових частинах басейну, уздовж Українського та Воронезького кристалічних масивів, де вона досягає 300,0–800,0 м (Харків, Полтава та ін.). У центральній частині западини зона прісних вод має потужність 200,0–400,0 м, охоплюючи, головним чином, водоносні горизонти неогену і палеогену. У середній частині Дніпра на ділянці Кременчук – Новомосковськ – Павлоград унаслідок розвантаження високомінералізованих вод карбону і тріасу відбувається засолення підземних вод бучацьких, а на локальних ділянках – харківських і четвертинних відкладів. Потужність зони прісних вод не перевищує тут 100,0–150,0 м. Аналогічні умови спостерігаються й на північних околицях Донбасу, де в долині річки Жеребець давно відомі виходи високомінералізованих хлоридних натрієвих вод на поверхню.

Північно-західна частина басейну перебуває в зоні значного зволоження; сприятливі умови живлення та дренажу водоносних горизонтів піщаних четвертинних, неогенових і харківських відкладів забезпечують можливість інтенсивного водообміну, отже, накопичення прісних гідрокарбонатних кальцієвих вод з мінералізацією в основному до $0,5 \text{ г/дм}^3$, рідше – $0,5\text{--}1,0 \text{ г/дм}^3$. У південно-східній частині басейну, яка перебуває в зоні недостатнього зволоження і вкрита більш потужним шаром загіпсованих четвертинних суглинків, у ґрунтових водах у значній кількості з'являються сульфати. У межигірсько-обухівському водоносному горизонті, трохи далі на південний схід від лінії Харків – Чутово – Кременчук, поширені гідрокарбонатно-сульфатні кальцієво-натрієві та натрієво-кальцієві води з мінералізацією $0,5\text{--}1,0 \text{ г/дм}^3$. У східній частині Дніпровсько-Донецької западини спостерігається широтна зональність хімічного складу підземних вод неглибокого залягання (у полтавських, харківських і частково бучацьких відкладах), що виявляється в закономірній зміні типів вод з півночі та північного заходу на південь і південний схід від гідрокарбонатних кальцієвих через гідрокарбонатно-сульфатні та сульфатні кальцієво-натрієві до сульфатно-хлоридних кальцієво-натрієвих. У четвертинних відкладах територіально найбільш поширені води в еолово-делювіальних, рідше – флювіогляціальних та алювіальних утвореннях.

На значній території в четвертинних відкладах поширені води чотирьох типів: гідрокарбонатні кальцієві, гідрокарбонатні кальцієво-магнієві, гідрокарбонатні змішано-катіонні та гідрокарбонатно-кальцієво-натрієві. Значна частина Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну має гідрокарбонатні змішано-катіонні води. За мінералізацією води четвертинних відкладів у межах басейну прісні. Сума розчинених у них речовин коливається незначно – $529,0\text{--}900,0 \text{ мг/дм}^3$. Лише в долинах приток Сіверського Дінця зустрічаються солонуваті води. За вмістом лужноземельних металів вони тверді. За хімічним складом переважають ґрунтові води гідрокарбонатно-сульфатні, сульфатні, гідрокарбонатно-хлоридні та сульфатно-хлоридні кальцієво-натрієві або натрієво-кальцієві з мінералізацією від $1,0\text{--}5,3 \text{ г/дм}^3$ (табл. 1.3). У нижній течії

річок Айдар і Деркул відбувається опріснення ґрунтових вод за рахунок розвантаження вод крейдових відкладів до 1,0–3,0 г/дм³. У долині Сіверського Дінця переважають гідрокарбонатні кальцієві прісні води з мінералізацією 0,2–0,6 г/дм³. Хімічний склад ґрунтових вод формується в умовах окиснення та нейтральної реакції води. Середні значення рН становлять 7,0–7,8 (фонові – 5,7–8,7). Уміст водневих іонів у ґрунтових водах, таким чином, значно більший, ніж у поверхневих, що зумовлено більшими концентраціями вуглекислоти, яка не використовується у процесі фотосинтезу. Уміст вільної вуглекислоти в ґрунтових водах зони коливається від 12,0 до 22,0 мг/дм³, лише в межах північно-східного крила Дніпровсько-Донецької западини концентрації CO₂ значно підвищуються до 110,0–140,0 мг/дм³ (максимальні значення – 230,0–450,0 мг/дм³) (Хільчевський, Осадчий & Курило 2019).

Таблиця 1.3 – Характеристика хімічного складу підземних вод основних водоносних горизонтів і комплексів Дніпровсько-Донецької ВС (за (Хільчевський, Осадчий & Курило 2019))

Ератема	Система	Мінералізація, мг/дм ³	Жорсткість, мг-екв/дм ³	Переважаючі іони (за О.О. Алексінім)
кайнозойська	четвертинна	100,0–5300,0	3,0–10,0	C ^{Ca} , S ^{Na} , S ^{Ca}
	неогенова	300,0–13000,0	4,0–30,0	C ^{Ca} , C ^{Na} , S ^{Ca} , S ^{Na}
	палеогенова	500,0–3000,0	1,0–10,0	C ^{Ca} , S ^{Na} , S ^{Ca}
мезозойська	крейдова	100,0–3000,0	1,0–20,0	C ^{Ca} , S ^{Na} , S ^{Ca}
	юрська	300,0–19000,0	3,0–12,0	C ^{Ca} , S ^{Na}
	тріасова	400,0–50000,0	4,0–20,0	C ^{Ca} , S ^{Na} , Cl ^{Na}
	пермська	до 275000,0	>15,0	Cl ^{Na}
	кам'яновугільна	10000,0–260000,0	>15,0	Cl ^{Na}
	девонська	до 80000,0	>15,0	Cl ^{Na}

Середні концентрації іонів амонію мало відрізняються у водах усіх таксономічних одиниць басейну (0,2–0,4 мг/дм³). Концентрації нітритів у водах басейну дуже малі й зазвичай не перевищують 0,01 мг/дм³, хоч верхня межа фонових значень може досягти 0,6 мг/дм³. Серед сполук неорганічного азоту найбільші абсолютні величини та амплітуда коливань як середніх, так і фонових концентрацій характерні для нітратів. Фоновий вміст NO₃ – змінюється від аналітичного нуля (в усіх таксономічних одиницях) до сотень міліграмів у літрі. Найбільші концентрації нітратів (до 480,0 мг/дм³) наявні у водах району поширення алювіально-флювіогляціальних відкладів у південно-західній частині межиріччя Сули, Псла, Ворскли. Значна концентрація нітратів обумовлена високим вмістом органічних речовин у чорноземних ґрунтах, доброю аерацією товщі, яка залягає над рівнем ґрунтових вод і, головним чином, хімічною меліорацією ґрунтів. Водночас високий окисний режим у ґрунтах, зоні аерації й ґрунтових водах сприяє інтенсивному перебігу процесів нітрифікації, є причиною незначних концентрацій у ґрунтових водах іонів амонію та нітритів. Незначні на більшій території зони концентрації як три-, так і двовалентного заліза в ґрунтових водах пояснюються скоріше лужною реакцією, ніж високими значеннями Eh, наявністю у водах кисню, відсутністю значних болотних масивів, достатньою аерацією товщі порід над рівнем ґрунтових вод. Звичайні концентрації три- і двовалентного заліза у водах становлять соті частки міліграмів у літрі за максимальних значень, які рідко досягають 1,0 мг/дм³. Однак на певних ділянках басейну середні концентрації дво- і тривалентного заліза підвищуються до 0,2–0,3 мг/дм³ (верхня межа фону до 1,0–2,0 мг/дм³).

Водоносний горизонт у неогенових відкладах представлений в основному різнозернистими пісками та пісковиками різного віку. У межах басейнів річок Псел, Орель і Ворскла водоносний горизонт підстеляється алевролітами та глинами кийівської світи. За хімічним складом переважають гідрокарбонатні натрієві та сульфатні натрієві води з мінералізацією 0,3–13,3 г/дм³ (частіше 1,0–3,0 г/дм³). Води дуже жорсткі (загальна жорсткість 10,0–30,0 мг екв/дм³, рН у межах 6,4–7,9. Водоносний комплекс у відкладах полтавської серії має острівне

поширення, оскільки відклади збереглися від розмиву тільки на підвищених ділянках плато, тобто він відсутній у долинах Дніпра, Прип'яті, Снова, Десни. Живлення горизонту відбувається за рахунок інфільтрації атмосферних опадів. На значній площі води комплексу прісні з мінералізацією до $0,5\text{--}0,7\text{ г/дм}^3$ і жорсткістю $7,0\text{--}11,0\text{ мг-екв/дм}^3$, гідрокарбонатного кальцієвого складу. Водонесний комплекс широко використовується для водопостачання промислових підприємств і невеликих населених пунктів Чернігівської області (с. Ічня, Дмитрівка, Талалаївка тощо).

Водонесний горизонт у палеогенових відкладах. Незважаючи на доволі складний характер розподілу за площею різних типів вод бучацько-канівського горизонту, є низка загальних закономірностей. Формування основних типів вод за нормальних умов залягання горизонту відбувається таким чином. При русі прісних інфільтраційних вод від областей живлення до областей розвантаження вони, збагачуючись хлором і натрієм у результаті розчинення та вилугування морського сольового комплексу і катіонного обміну між кальцієм вод і натрієм порід, зі збільшенням занурення водонесного горизонту переходять із гідрокарбонатних кальцієвих у гідрокарбонато-хлоридні та хлоридно-гідрокарбонатні натрієві й, нарешті, у хлоридні натрієві. Формування хлоридних натрієвих вод відбувається також як результат вилугування соленосних порід у районах соляних куполів і на окремих ділянках унаслідок підживлювання високомінералізованими водами відкладів карбону і тріасу. Живлення бучацько-канівського водонесного горизонту здійснюється за рахунок інфільтрації атмосферних опадів на північно-східному крилі басейну, де водовмісні відклади залягають неглибоко, а на південно-західному крилі западини – за рахунок переливання вод тріщинуватої зони кристалічних порід докембрію, яким властиві більш високі п'єзометричні рівні. Стік напірних вод спрямований у бік долини Дніпра, яка є основною областю розвантаження. Оскільки на значній частині території бучацько-канівський горизонт перекритий товщею водотривких глин кийвської світи, води бактеріологічно не забруднюються. У північно-східній і північно-західній частинах басейну води бучацько-канівських

відкладів прісні, гідрокарбонатно-кальцієві, кальцієво-магнієві, кальцієво-натрієві, рідше – натрієві з мінералізацією до $1,0 \text{ г/дм}^3$, жорсткістю $1,0\text{--}8,0 \text{ мг-екв/дм}^3$. У центральній частині розвинені гідрокарбонатно-хлоридні натрієві, хлоридно-гідрокарбонатні натрієві та хлоридні натрієві води з мінералізацією $3,0 \text{ г/дм}^3$. У південно-східній частині западини розвинені гідрокарбонатно-сульфатні кальцієво-натрієві та сульфатно-гідрокарбонатні натрієво-кальцієві води з мінералізацією $0,5\text{--}1,0$ та $1,0\text{--}3,0 \text{ г/дм}^3$. У Полтавській області води бучацько-канівських відкладів в окремих випадках містять бром, бор та інші мікрокомпоненти і використовуються для розливу як столові, наприклад: у с. Шишаки – «Гоголівська», у с. Семенівка – «Весело-Подільська». Проблемною є підвищена концентрація фтору, яка в районі м. Полтави сягає $3,0\text{--}5,0 \text{ мг/дм}^3$.

Водонесний горизонт у крейдових відкладах. Води тріщинуватої зони мергельно-крейдової товщі турон-маастрихту в північно-східній частині басейну (Чернігівська та Сумська області) перебувають у зоні інтенсивного водообміну, що зумовило формування тут в основному слабкомінералізованих ($0,1\text{--}0,9 \text{ г/дм}^3$) гідрокарбонатних кальцієвих вод. У східній частині в басейні Сіверського Дінця прісні гідрокарбонатні кальцієві води з мінералізацією до $1,0 \text{ г/дм}^3$ розвинені в долинах річок і балок, де мергельно-крейдові відклади виходять безпосередньо на поверхню, або перекриті малопотужним чохлом водопроникних четвертинних утворень. У бік вододільних ділянок унаслідок збільшення потужності перекриваючих їх четвертинних, неогенових і палеогенових відкладів та уповільнення водообміну збільшується мінералізація вод до $1,0\text{--}3,0 \text{ г/дм}^3$ і змінюється їхній хімічний склад від гідрокарбонатно-сульфатного до сульфатного і навіть хлоридного класу. У сеноман-альбському водонесному горизонті зберігається в основних рисах загальний план гідрохімічної зональності, що спостерігається для горизонту бучацько-канівських відкладів, зокрема, майже збігаються площі розвитку гідрокарбонатних кальцієвих слабкомінералізованих вод у бортових частинах басейну, на його північно-східному та південно-західному крилах. Зона хлоридних натрієвих вод, розвинених у центральній частині западини та частково в її південно-західному

крилі, схематично за лінією північніше Гребінки, Лубен, Миргорода, Опошні розділяється на дві частини: північніше цієї лінії розвинені хлоридні натрієві води з мінералізацією 4,0–10,0 г/дм³, південніше – з мінералізацією близько 1,5 г/дм³. Хімічний склад підземних вод юрських відкладів достатньо вивчений лише в бортових частинах басейну, слабше – у його центральній частині, де вони занурюються на велику глибину. У бортових частинах басейну води юрських відкладів, незважаючи на значні глибини їхнього залягання в окремих місцях (до 700,0–800,0 м у районі Харкова), прісні, гідрокарбонатні кальцієві або натрієво-кальцієві з мінералізацією до 0,5 г/дм³. У північно-східній частині западини в юрському горизонті, як і в сеноман-альбському, спостерігається різкий перехід від гідрокарбонатних кальцієвих вод до хлоридних натрієвих, а в західній і частково північнозахідній частинах – типова для басейну зміна типів вод із заходу на схід – з боку схилу в напрямку занурення порід – від гідрокарбонатних кальцієвих через гідрокарбонатно-хлоридні натрієві та хлоридно-гідрокарбонатні натрієві, що розташовуються вузькими смугами на Лівобережжі Дніпра, до хлоридних натрієвих. У центральній частині западини, у смузі, що охоплює Миргород, Лубни, Яготин, Олишівку, розвинені хлоридні натрієві води з мінералізацією в основному 3,0–10,0 г/дм³, а північніше, тобто в межах грабена, на окремих структурах мінералізація зростає до 10,0–50,0 г/дм³, рідше до 96,0 г/дм³ (Ромни) і навіть до 114,0 г/дм³ (Радченкове). Розгляд гідрохімічних особливостей водоносних горизонтів верхньої частини розрізу басейну дозволяє дійти висновку про те, що розподіл різних типів вод в умовах нормального залягання порід є результатом процесів розчинення морського сольового комплексу порід, а також витіснення та заміщення вод морського генезису, що властиве для великих артезіанських басейнів, складених морськими осадовими породами. Заміщення морських сингенетичних вод інфільтраційними в межах западини відбувалося дуже нерівномірно на різних її ділянках і в різних водоносних горизонтах. У результаті лише багаторазових циклів кругообігу води морського походження були повністю заміщені атмосферною водою, а породи колекторів – промиті від солей. Палеогеографічні побудови свідчать про те, що

після середнього сармату, а для основної частини западини й раніше, море не заходило в межі Дніпровсько-Донецької западини. Саме із цього часу почалось витіснення та заміщення морських вод у палеогенових відкладах прісними інфільтраційними. Підземні води, пов'язані з тріасовими, пермськими, кам'яновугільними і девонськими відкладами, містять високомінералізовані води і розсоли з мінералізацією до $300,0 \text{ г/дм}^3$ хлоридного натрієвого та натрієво-кальцієвого складу. Серед високомінералізованих вод і розсолів зони утрудненого і значно утрудненого водообміну виділяють два основні типи: хлоридні натрієві розчинення та вилуговування соленосних відкладів з мінералізацією до $310,0 \text{ г/дм}^3$, уміст кальцію – не більше 2,0–10,0 %-екв, Na/Cl коефіцієнт близько 1, і хлоридні натрієво-кальцієві води морського генезису, метаморфізовані ($\text{Na/Cl} < 1$), відносний вміст кальцію в них становить 10,0–30,0 %-екв. Таким чином, у Дніпровсько-Донецькому артезіанському басейні встановлюється вертикальна гідрохімічна зональність, що виявляється у виділенні в розрізі осадової товщі трьох зон:

- гідрокарбонатних кальцієвих вод, що охоплює в центральній частині басейну водоносні горизонти четвертинних, неогенових і межигірсько-обухівських відкладів, а в межах північно-східного та західного бортів басейну – крейдові, юрські й більш давні відклади;
- гідрокарбонатно-хлоридних натрієвих і хлоридно-гідрокарбонатних натрієвих вод, що охоплює в центральній частині басейну водоносний горизонт бучацько-канівських, а далі на південний захід – крейдових і юрських відкладів;
- хлоридних натрієвих і натрієво-кальцієвих солонуватих, солоних і розсольних вод, що займає в центральній частині басейну значну нижню частину розрізу, починаючи із сеноман-альбських відкладів. Ця зональність порушується в межах соляно-купольних структур і бортових частинах басейну (Хільчевський, Осадчий & Курило 2019).

Причорноморська ВС розміщується у південній частині України. На півночі та північному сході має спільну границю з ВС Українського щита, на

південному заході – з Добрудзьською ВС. На заході вона виходить за межі території України, а на півдні обмежується акваторією Чорного й Азовського морів. З позицій геологічної будови Причорноморська ВС досить складна. Це пояснюється розмаїттям та невитриманістю поширення як водовмісних, так і водотривких відкладів, фаціальною та літологічною мінливістю складу порід, строкатістю якісного складу підземних вод. Потужність зони активного водообміну 50–400 м, здебільшого не перевищує 100–200 м. Підземні води містяться у четвертинних, неогенових, палеогенових, крейдових та докрейдових відкладах. Головними є водоносні горизонти в неогенових відкладах, на локальних ділянках – у палеогенових і крейдових відкладах. Для підземних вод Причорноморської ВС характерна також мінливість мінералізації вод, що призводить до досить широкого розвитку солонуватих і солоних вод. На окремих ділянках мінералізовані води приурочені навіть до наймолодших відкладів, тоді як води горизонтів, що залягають нижче, вирізняються ліпшими показниками якості. Водоносні горизонти, приурочені до крейдових і палеогенових відкладів, вивчені недостатньо і поки що не знайшли широкого застосування. Найбільш вивчені і повсюдно використовувані води неогенових відкладів. Велику роль у водопостачанні сільських населених пунктів відіграють також прісні і солонуваті ґрунтові води четвертинних відкладів (Шестопалов, Лютий & Саніна, 2019).

По багатьох показниках гідрогеологічні умови більшої частини Причорноморської ВС близькі до басейнів передгірських прогинів та западин. Отже, розташування зон водообміну тут пов'язані не тільки з вертикальною геологічною будовою, а із просторовою мінливістю в заляганні водонасичених та слабопроникних порід.

Часто формується зворотна гідрохімічна зональність в водоносних горизонтах від четвертинних до верхньосарматських. З наближенням до морів, з півночі на південь, та з заходу на схід потужність зони активного водообміну скорочується від приблизно 300 м до 50 м та менше в районах, прилеглих до Сивашу (Овчиннікова, 2019).

Води четвертинних відкладів. На території басейну хімічний склад вод у четвертинних відкладах характеризується середніми і фоновими статистично оціненими концентраціями. На відміну від вод у четвертинних відкладах двох північних зон води степової зони характеризуються підвищеними абсолютними та відносними значеннями 4–5 і навіть 6 головних іонів (Хільчевський, Осадчий & Курило 2019). Спостерігається зміна складу вод із просуванням у південних напрямках. У межах північної частини переважають гідрокарбонатно-сульфатно типові кальцієві чи натрієво-кальцієві води; зустрічаються також води гідрокарбонатно-сульфатно-хлоридного кальцієвого складу. У південній частині в четвертинних відкладах поширені води, у складі яких перше місце посідають сульфати, а в самих південних широтах – також хлориди. Серед катіонів переважають Na^+ , K^+ чи Ca^{2+} , рідше – Mg^{2+} . У цій частині поширені води сульфатні натрієво-кальцієві чи кальцієво-натрієві, сульфатно-хлоридно-гідрокарбонатні змішаного катіонного складу, хлоридно-сульфатно-гідрокарбонатні кальцієві та хлоридно-сульфатні змішаного катіонного складу. За мінералізацією води четвертинних відкладів солонуваті (1234,0–2565,0 мг/дм³), а в деяких випадках – солоні (3128,0–3317,0 мг/дм³) (табл. 1.4); за вмістом лужно-земельних металів – дуже тверді (9,0–30,0 ммоль/дм³). Серед солонуватих дуже твердих вод, в яких переважають сульфати чи хлориди, є азональними прісні (650,0 мг/дм³), помірно тверді (4,7 ммоль/дм³) води алювіальних відкладів Нижньодніпровської області.

Хімічний склад ґрунтових вод формується в умовах окисного слабколужного середовища. Однак, на відміну від поверхневих вод, ґрунтові – менш лужні, а окисно-відновний потенціал нижчий. Слабколужна реакція у ґрунтових водах пояснюється тим, що типоморфними елементами степового ландшафту є натрій, кальцій і гідроксильні іони, але це більш властиво для ґрунтів і порід зони аерації, ніж для водовмісних порід. Оскільки формування хімічного складу ґрунтових вод степових ландшафтів мало залежить від ґрунтів і біологічного кругообігу, порівняно з більш вологими землями, то легкорозчинних солей, які визначають типоморфність елементів, у водомістких

породах значно менше. Цим і пояснюється більш висока концентрація водневих іонів у ґрунтових водах і водах дочетвертинних відкладів порівняно з поверхневими.

Таблиця 1.4 – Характеристика хімічного складу підземних вод основних водоносних горизонтів і комплексів Причорноморської ВС (за (Хільчевський, Осадчий & Курило 2019))

Ерагема	Система	Мінералізація, мг/дм ³	Жорсткість, мг-екв/дм ³	Переважаючі іони (за О.О. Алексіним)
кайнозойська	четвертинна	190,0–1000,0 (заплави великих річок); 3000,0–850000,0	8,0–30,0	C ^{Na} , S ^{Na} , Cl ^{Na}
	неогенова	500,0–20000,0; до 100000,0 (куяльницькі відклади)	3,0–80,0	C ^{Na} , S ^{Ca} , S ^{Na} , Cl ^{Na}
	палеогенова	700,0–45000,0	5,0–30,0	C ^{Mg} , S ^{Mg} , Cl ^{Na}
мезозойська	крейдова	переважно 700,0– 5000,0; рідко до 70000,0	6,0–20,0	C ^{Na} , S ^{Na} , Cl ^{Na}
	юрська	400,0–700,0; рідко до 70000,0	4,0–7,0	C ^{Ca} , C ^{Na}
	кам'яновугільна	10000,0–70000,0	15,0–30,0	Cl ^{Ca} , Cl ^{Na}
	силурійська	50000,0–53000,0	25,0–30,0	Cl ^{Na}
	кембрійська	65000,0	30,0	Cl ^{Na}

Середні значення водневого показника відрізняються незначно і становлять 7,4–7,7. Фонові значення рН змінюються від 6,8 до 8,3. Амплітуда коливань у водах середніх концентрацій вільного вуглецю (IV) оксиду становить 19,0–35,0 мг/дм³. Концентрації CO₂ і HCO₃ – лімітуються станом карбонатно-кальцієвої системи, інколи – впливом антропогенних чинників. У ґрунтових водах уміст іонів амонію в 1,5–2,0 рази нижчий, ніж у річкових водах через

меншу забрудненість ґрунтових вод і менший вміст (у 1,5–2,0 рази) слабкоокисних органічних речовин. Середня концентрація NH_4^+ звичайно становлять 0,2–0,3 мг/дм³, коливаючись від 0,1 мг/дм³ до 1,0 мг/дм³. Середня концентрація NO_2 – зазвичай – 0,05–0,1 мг/дм³. Загалом у ґрунтових водах фонові концентрації нітритів коливаються від аналітичного нуля до 0,8 мг/дм³. Практична відсутність біологічного споживання мінеральних сполук азоту, які утворюються внаслідок окиснення органічних речовин чи надходять з інфільтраційними водами, спричинює значне накопичення в ґрунтових водах кінцевого продукту процесу нітрифікації – нітратних іонів. Концентрація NO_3 – у ґрунтових водах перевищує вміст їх у поверхневих водах у десятки разів (від 1,0–4,0 до 80,0 мг/дм³) унаслідок як перебігу процесів нітрифікації, так і антропогенного впливу. Характерною особливістю гідрохімічного режиму в ґрунтових водах басейну є переважний уміст двовалентних форм заліза в умовах нестачі кисню (у 2–10 разів). Середні концентрації кожної форми заліза становлять 0,01–0,1 мг/дм³, а фонові – змінюються від аналітичного нуля до 1,0 мг/дм³. Узагалі слабколужна та лужна реакції ґрунтових вод є причиною того, що в степовій зоні у водах спостерігаються найменші для рівнинної території України концентрації сполук заліза. Уміст розчинених органічних речовин у ґрунтових водах степової зони дещо вищий, ніж у водах лісостепової зони, але нижчий, ніж у водах Полісся. Це можна пояснити впливом антропогенних чинників і малою окисною здатністю водного середовища. Середні концентрації органічних речовин у перерахунку на вуглець становлять 2,6–5,6 мг/дм³ за фонових значень 0,1–16 мг/дм³.

Зона інтенсивного водообміну збільшується з півночі на південь від 50,0 до 250,0 м. Тут компоненти мінерального складу підземних вод надходять до них у невеликій кількості разом з атмосферними опадами, що інфільтрувались. У подальшому підвищення мінералізації та зміна їхнього хімічного складу відбувається у результаті процесів вилугування легкорозчинних сполук із гірських порід, особливо із четвертинних відкладів (загіпсовані леси), іонного обміну, відтиснення та дифузійного переходу порових розчинів з глинистих

водотривких шарів. Після виходу території Причорномор'я з-під рівня моря в неогені й до теперішнього часу відбувається послідовне витіснення із занурених порід морських вод, а також унаслідок їхнього змішування з прісними інфільтраційними водами, вилуговування солей, відновлення сульфатів і катіонного обміну, відбувається формування підземних вод різноманітного складу. При цьому в сарматському водоносному горизонті на крайньому заході чітко простежуються гідрохімічні зони: гідрокарбонатних кальцієво-магнієвих, магнієво-кальцієвих, кальцієво-натрієвих вод; гідрокарбонатно-сульфатних і сульфатно-гідрокарбонатних магнієво-кальцієвих, кальцієво-магнієвих вод; гідрокарбонатних натрієвих вод; гідрокарбонатно-хлоридних і хлоридно-гідрокарбонатних натрієвих, натрієво-кальцієвих, натрієво-магнієвих і хлоридних натрієвих вод.

У водоносних горизонтах, що залягають вище (меотис, понт та ін.), поширені більш строкаті за складом води, що пояснюється іноді гіршими умовами водообміну або більшим взаємозв'язком зі строкатими за складом і мінералізацією ґрунтовими водами суглинків. Для водоносних горизонтів, що залягають нижче палеогену, крейди, які перебувають на більш ранніх стадіях опріснення, характерна менша кількість хімічних типів вод: у верхньоолігоценових і середньоеоценових відкладах містяться переважно хлоридні натрієві води. Дуже впливає на формування мінералізації й хімічного складу підземних вод на території Причорномор'я проникність верхньої частини осадової товщі, головним чином четвертинних, а також водовмісних порід, що залягають нижче; значно впливає і ступінь розчленування рельєфу, який разом із проникністю порід обумовлює інтенсивність водообміну. На північному сході розповсюджені переважно гідрокарбонатні магнієво-кальцієві води з мінералізацією до 0,5–0,6 г/дм³. Прісні води відсутні в районах континентального засолення — на Присиваській рівнині, Керченському півострові, у безстічних западинах. На південному заході розповсюджені хлоридно-гідрокарбонатні та гідрокарбонатно-хлоридні натрієві, магнієві води з мінералізацією до 3,0–5,0 г/дм³. У Присивашші та ділянках південного заходу

зустрічаються сульфатно-хлоридні натрієві води з мінералізацією від 2,5–3 до 5,0–10,0 г/дм³. Найбільша глибина залягання підосви прісних вод (до 800,0 м) спостерігається в артезіанському басейні передгірного прогину Криму. В інших районах вона не перевищує 200,0 м. У середньоміоценових комплексах мінералізація підземних вод, що лежать вище, зростає з віддаленням від гір швидше, ніж у комплексах, що лежать нижче, оскільки нижче від майкопських глин мінералізація вод мало залежить від відстані до гір. Спостерігаються інтрузії морських вод до водоносних горизонтів із прісними водами під впливом інтенсивної експлуатації останніх. Швидкість пересування фронту солоних вод під впливом водовідбору з неоген-четвертинних відкладів у Північно-Сиваській частині становить 200,0–440,0 м/рік.

У зоні *утрудненого водообміну* (нижній сармат – палеоген) на півдні Причорномор'я поширені хлоридні натрієві води з мінералізацією від 5,0–10,0 до 35,0–45,0 г/дм³. Сингенетичні води, що містились у водоносних породах у цій зоні, очевидно в основному витіснені, і формування хімічного складу підземних вод відбувається в результаті промивання гірських порід водами, що надходять з відкладів, які залягають вище, і мають мінералізацію 5,0–10,0 г/дм³. Зона солоних вод розповсюджена найбільш широко, потужність її досягає кількох кілометрів. Склад вод гідрокарбонатно-хлоридний натрієвий. В юрсько-крейдових водоносних комплексах південного крила часто спостерігаються гідрохімічні інверсії, що пов'язані із втручанням прісних інфільтраційних вод, яке відбулось у попередні епохи. У зоні дуже утрудненого водообміну (у приморській частині території) поширені високомінералізовані (50,0–100,0 г/дм³ і більше) хлоридні натрієві та хлоридні натрієво-кальцієві води. Такі розсоли звичайно зустрічаються на глибинах більше 2,0 км, переважно у середньоярських, рідше – у нижньокрейдових відкладах. У них міститься йод і бром. Хлор-натрієвий коефіцієнт близький до одиниці, хлор-бромний – до 300,0. Можна передбачати, що в цій зоні, яка охоплює низи палеогенових відкладів і товщі крейди, що лежать нижче юри, силуру, кембрію, містяться складно-

метаморфізовані та високомінералізовані сингенетичні води давніх морів (Хільчевський, Осадчий & Курило 2019).

Слід зазначити, що кожна з описаних вище водоносних систем характеризується регіональними особливостями формування хімічного складу підземних вод, відповідно, особливостями їх якості та можливостями практичного використання. Нижче наведений огляд сучасних уявлень про таку регіональну гідрогеохімічну специфікацію території України, передусім з позицій формування хімічного складу підземних вод.

1.3 Регіональна гідрогеохімічна специфікація території України

За свідченням А.О. Сухореброго (Сухоребрий, 1999), цілісна уява про гідрогеохімічні умови артезіанського басейну, зокрема про його вертикальну гідрохімічну зональність можлива лише з урахуванням геохімії порових розчинів. Гідрогеохімічна відмінність слабопроникних шарів від водоносних порід створює складну картину гідрогеохімічного розрізу артезіанського басейну, яка значно відрізняється від класичних схем, побудованих на основі лише підземних вод. Вертикальна гідрогеохімічна зональність шаруватої артезіанської структури являє собою сукупність (перешарування) гідрогеохімічних зон підземних вод і порових розчинів, різних за мінералізацією та хімічним складом. В зонах інфільтраційного водообміну платформних артезіанських басейнів з тривалим континентальним режимом (типу Дніпровського) прісні гідрокарбонатні зони підземних вод чергуються по розрізу басейну з солонуватими сульфатними зонами порових розчинів слабопроникних порід. У відносно молодих артезіанських басейнах спостерігається зміна по розрізу солонуватих хлоридних порових розчинів і прісних гідрокарбонатних підземних вод (Рівнинний Крим). Однорідна вертикальна гідрохімічна зональність інфільтраційної водонапірної системи можлива лише в кінці

інфільтраційного етапу при повному розсоленні глинистих порід. Для платформних артезіанських басейнів України характерні різні стадії інфільтраційного етапу з добре вираженою складною вертикальною гідрохімічною зональністю, що відображає різний темп водообміну підземних вод і порових розчинів. В самих глинистих верствах гідрогеохімічний розріз відзначається незакономірними коливаннями мінералізації та вмісту окремих макрокомпонентів порових розчинів, які пов'язані з неоднаковим засоленням глинистих порід і різною інтенсивністю фільтрації по проточних і застійних зонах у слабопроникних шарах. Для інфільтрогенних порових розчинів характерні такі геохімічні особливості: більш високі мінералізація та сульфатність в порівнянні з підземними водами; висока неоднорідність хімічного складу по площині та в розрізі слабопроникних шарів; слабо відновні умови, які сприяють накопиченню в порових розчинах амонійного азоту, сірководню, металів змінної валентності; більш високі в порівнянні з підземними водами концентрації мікрокомпонентів – металів і біогенних елементів. Кислотно-лужні властивості порових розчинів подібні до таких в підземних водах (Сухоребрий, 1999).

Що стосується ґрунтових вод, то в межах території України для них простежується доволі чітка площинна зональність хімічного складу, яка визначається зональністю кліматичною (Рудько, 2015). У північних і західних районах країни поширені переважно гідрокарбонатні кальцієві води, характерні для зони надмірного зволоження. Далі на південний схід вони поступово змінюються водами гідрокарбонатно-сульфатними, сульфатно-гідрокарбонатними та сульфатними. Одночасно змінюється й їх катіонний склад у бік збільшення вмісту магнію і натрію. Ще південніше, на території Причорномор'я та Приазовського кристалічного масиву, ґрунтові води набувають сульфатно-хлоридного й хлоридно-сульфатного складу, причому з катіонів частіше переважає натрій. У Присивашші та у вузькій прибережній смузі Азовського моря поширені хлоридні натрієві води.

У Криму спостерігається протилежне явище: перехід від хлоридних натрієвих вод на півночі до вод змішаного й строкатого складу (переважно хлоридно-сульфатних і сульфатно-хлоридних, а за катіонами – натрієво-магнієвих і магнієво-натрієвих, іноді – гідрокарбонатних кальцієвих) у степовій частині до гідрокарбонатних кальцієвих – у межах Гірського Криму.

Відповідно до зміни іонного складу вод змінюється їх мінералізація від 1 г/дм³ у зонах надмірного й нестійкого зволоження, в Гірському Криму до 1–3 г/дм³ у зоні недостатнього зволоження (більша частина Причорномор'я, Приазовський кристалічний масив, південна частина Донбасу та степовий Крим) і понад 3 г/дм³ в Присивашші.

З інших чинників, що відіграють основну роль у формуванні ґрунтових вод, головним є склад покривних відкладів. На півночі, в зоні значного поширення алювіально-флювіогляціальних відкладів, глинистий покрив майже відсутній, на південь доволі закономірно збільшується потужність четвертинних лесових порід, підвищується ступінь їх засоленості карбонатами й гіпсом, розчинення яких водами, що фільтруються, призводить до збільшення в останніх вмісту гідрокарбонатів, а ще південніше – сульфатів. У Приморській смузі у покривних відкладах підвищений вміст хлоридів і натрію, що пов'язано з випаровуванням, концентруванням, привнесенням їх з атмосфери разом з опадами й пилом солончаків.

Описані загальні закономірності зміни складу ґрунтових вод порушуються на окремих ділянках, що знаходяться в особливих природних умовах. Так, нехарактерні за типом і мінералізацією води формуються в місцях, які різко відрізняються від решти площі за потужністю і літологічним складом відкладів, що виходять на поверхню, у результаті чого погіршуються або поліпшуються умови живлення. Прикладом можуть слугувати оleshківські піски, на площі яких формуються низькомінералізовані гідрокарбонатні кальцієві води, хоча ця ділянка знаходиться в смузі поширення хлоридно-сульфатних натрієвих вод із середньою мінералізацією до 3 г/дм³. На ділянках неглибокого залягання соленосних відкладів (Бахмутська улоговина та ін.) або розвантаження глибоких

горизонтів (наприклад, у долині р. Самара, у районах солянокупольних структур у Дніпровсько-Донецькій западині), навпаки, відбувається засолення ґрунтових вод.

У південних посушливих районах часто зустрічаються випадки поширення в основному водоносному горизонті менш мінералізованих вод, у той час як залягаючий над ним спорадичний горизонт у суглинках має значно більшу мінералізацію. Зокрема, це спостерігається в середній і південній частинах Українського щита, де в кристалічних породах поширені порівняно слабомінералізовані води, лесові породи біля поверхні містять води з мінералізацією 3–5 г/дм³, а часто й більше. Це пов'язано з тим, що підземні води в кристалічних породах значною мірою живляться за рахунок конденсації, в процесі якої до поверхні водоносного горизонту не переносяться солі з верхньої частини зони аерації. Відповідно, зі збільшенням глибини залягання всіх водоносних горизонтів закономірно зростає мінералізація підземних вод.

Варто зазначити, що досі немає єдиної думки щодо шляхів формування складу підземних вод глибинних водоносних горизонтів у кожному з гідрогеологічних регіонів. Різні погляди на процеси формування підземних вод України викладено у працях А.Є. Бабинця (Бабинець, 1961), Б.І. Куделіна, В.М. Шестопалова зі співавт. (Шестопалов, 1981; Шестопалов, Ситников & Лялько, 1988; Шестопалов, Лялько & Дробноход, 1989; Шестопалов, Огняник & Дробноход; 1991; Шестопалов, Руденко & Гудзенко, 2001), Г.Г. Лютого та ін.

Глибока промитість інфільтраційними водами периферійних частин артезіанських басейнів у Дніпровсько-Донецькій, Волино-Подільській та Причорноморській водоносних системах цілком очевидна. Так, прісні низькомінералізовані води гідрокарбонатного кальцієвого, меншою мірою гідрокарбонатно-сульфатного та гідрокарбонатно-хлоридного кальцієво-натрієвого й натрієво-кальцієвого (або змішаного за катіонами) складу виявлено в північно-східній частині Дніпровсько-Донецької ВС до глибини понад 700 м аж до сеноман-альбського і верхньоюрського горизонтів. У західній частині Волино-Подільської ВС низькомінералізовані води в мезозойських і

палеозойських відкладах поширені також до глибини 700 м, а на північному крилі Причорноморської ВС – до глибини 500 м (у неогенових і крейдяних відкладах).

У сильнодислокованих палеозойських відкладах Донецької ВС води сульфатно-хлоридного та хлоридно-сульфатного натрієвого і натрієво-магнієвого, магнієво-натрієвого, а також хлоридно-гідрокарбонатного натрієвого та хлоридного натрієвого складу з мінералізацією до 3–5 г/дм³ майже повсюди залягають на глибині до 700–1000, подекуди до 1500 м.

Глибини промитості басейнів або їх частин прямо залежать від гідравлічних ухилів, що існували після сформування їх як гідрогеологічних регіонів, та які визначаються різницею гіпсометричного положення областей живлення й розвантаження, насамперед – гідравлічних ухилів протягом четвертинного часу.

З цього погляду найкращі умови існують у гірських районах, на Донбасі, а також на окремих ділянках Українського щита і на північному крилі Дніпровсько-Донецької ВС.

У гірших умовах знаходиться північний борт Причорноморської ВС. Середній ухил біля південного схилу Українського щита – в області живлення сарматського горизонту – дорівнює 0,0004–0,0005 тобто на порядок менший. Далі на південь, у Причорноморській низовині, де також відбувається живлення сарматського горизонту, ухил зменшується ще більше. Розвантаження в море глибоких напірних горизонтів дуже перешкоджає потужна товща порід, що залягають вище, багато серед яких є практично водотривами. Про те, що розвантаження тут все ж відбувається, свідчить підвищення рівня хлоридних натрієвих вод високої мінералізації в осьовій частині басейну.

Природно, що за таких значних ухилів нині в усіх гідрогеологічних районах України відбувається порівняно швидке переміщення прісних інфільтраційних вод, які частково метаморфізуються на шляху до областей дренажування. Існування ж давніх седиментаційних морських або порових вод, що утворилися в процесі літифікації глинистих порід, можливо лише в природних

пастках, якими є, наприклад, ізольовані тектонічними порушеннями блоки чи куполи.

На цьому загальному фоні промитості всіх структур, особливо інтенсивної в четвертинний час (після утворення глибоко врізаної гідрографічної мережі), формується склад підземних вод, що рухаються від областей живлення. При цьому всюди зміна гідрохімічних зон загалом подібна при віддаленні від областей живлення і, як правило, зі збільшенням глибини залягання водоносних горизонтів. У північних районах, де в поверхневій зоні поширені гідрокарбонатні кальцієві води, зміна всюди відбувається в напрямку підвищення мінералізації внаслідок збільшення вмісту спочатку сульфатів, потім хлоридів і натрію, а на великих глибинах – кальцію, причому спостерігається поступовий перехід майже з усією гамою проміжних класів вод. Одночасно в підземних водах зростають кількості йоду, броду та рідкісних елементів.

У районах недостатнього зволоження спостерігається складніша картина, що пов'язано з наявністю в поверхневій зоні різноманітних за складом вод, які слугують субстратом для подальших перетворень. Однак і тут найзагальнішою закономірністю є підвищення мінералізації за рахунок хлоридів і натрію. У Дніпровсько-Донецькій ВС, а також низці ділянок Донбасу характерними для зони уповільненого водообміну є гідрокарбонатні натрієві води, що утворюються в результаті швидкої десульфатизації вод, які надходять з областей живлення, у багатому на органіку середовищі.

Хімічний склад підземних вод формується, очевидно, у результаті процесів, що відбуваються одночасно: змішування з рештками метаморфізованих і розбавлення давніх вод, глибше вилуження солей із водовмісних порід, обмінні реакції, особливо за участю газових компонентів, радіоактивного розпаду, підземного випаровування (Басков, 1983). Останній процес великою мірою визначає перетворення підземних вод, що рухаються протягом тривалих періодів часу, на розсоли.

На окремих ділянках, іноді значних за площею, особливо в зоні інтенсивного водообміну, головного значення набуває один із цих процесів,

наприклад: розчинення солей у районах розміщення соленосних і гіпсоносних відкладів Дніпровсько-Донецької западини, Передкарпаття та Закарпаття, формування радонових вод на території Українського щита, змішування прісних вод із висхідними потоками глибокозалягаючих мінералізованих вод у зонах дренажування та ін.

Серед природних факторів, які можуть впливати на процеси формування хімічного складу підземних вод та міграцію в них мікроелементів варто виділити особливості тектонічної будови. Процеси техногенезу можуть накладатися на цей фактор, значно підсилюючи його роль у протіканні гідрогеохімічних процесів. С.М. Левонюк та І.В. Удалов (Левонюк & Удалов, 2018) визначили деякі геоекологічні особливості процесу зміни якості підземних вод під дією як техногенного, так і неотектонічного факторів. Зокрема, він характерний для ділянок «накладання» зон інтенсивного техногенного навантаження на тектонічні структури, які поділені на блоки розривними порушеннями. Водонесні комплекси зони активного водообміну отримують додаткове живлення у межах тектонічних структур, де вони гідравлічно пов'язані із високомінералізованими водами юрських та тріасових відкладів. При цьому трансформація хімічного складу вод активізується в умовах техногенного впливу на підземні води за рахунок таких процесів: інтенсифікація водовідбору підземних вод; зміни гідродинамічних умов водонесних комплексів унаслідок нарощування мережі водозаборів; утворення регіональних депресійних воронок експлуатаційних водонесних комплексів, накладання яких створює синергетичний ефект.

У своїй роботі Є.В. Посохов (Посохов, 1966) розглядає вплив різних типів тектоніки (коливальні, складчасті та розривні тектонічні рухи) на процеси формування хімічного складу підземних вод. Зокрема коливальні рухи, особливо ті, що виражаються у вертикальних опусканнях, створюють винятково сприятливі умови для захоронення і зберігання древніх морських розсолів седиментаційного або інфільтраційного походження. По мірі опускання таких геологічних структур, головним чином, платформних, гідравлічні ухили

заключених в них водоносних горизонтів зменшуються, а швидкості руху вод сповільнюються. На поверхні територій, що опускаються, акумулюються осади різного літологічного складу, формуються потужні товщі різноманітних осадових порід, які, в кінцевому рахунку, повністю ізолюють нижні горизонти розсолів від впливу вод горизонтів, що залягають вище. В результаті негативних рухів зона інтенсивного (вільного) водообміну часто занурюється на багато сотень метрів нижче поверхні землі.

При позитивних вертикальних тектонічних рухах найглибші частини басейну можуть бути залучені до зони інтенсивного водообміну. Цей процес внаслідок повільності тектонічних рухів розвивається поступово. На перших стадіях промивки геологічної структури формується гідрохімічна зональність, що може зникнути після залучення до кругообігу нижніх горизонтів та виносу з них солей.

Вивчення впливу вертикальних тектонічних рухів (епейрогенезу) на підземний стік було розпочато К.І. Маковим на прикладі Дніпровсько-Донецької западини (Маков, 1944). Він вважав, що під час позитивних фаз епейрогенезу у припіднятих частинах суші відбувається опріснення водоносних горизонтів, а в глибоких її частинах – віджимання прісними водами до областей дренавання більш важких солоних вод. У результаті віджимання виникає повільне вікове переміщення прісних вод від областей їх живлення до областей їх циркуляції, а від них – до областей стоку. Негативні фази епейрогенезу створюють в свою чергу завмирання руху за напрямом до областей стоку, а за відсутності останніх викликають утворення напірних вод.

При встановленні шляхів міграції та джерел надходження мікроелементів в межах водоносних систем України до уваги слід брати наявні сучасні дані неотектонічних умов території, оскільки тектонічні порушення можуть безпосередньо впливати на формування якісного складу підземних вод зони активного водообміну. На рис. 1.4 показана карта-схема неотектоніки України зі встановленими тектонічними порушеннями та сумарними амплітудами неотектонічних рухів як фактору, що впливає на активність гідрогеоміграційних

процесів у межах цих порушень. Згідно цих даних, території, досліджені в дисертації (водоносна система Українського щита, Дніпровсько-Донецька водоносна система, а також Причорноморська водоносна система) відносяться до регіонів із наявною сучасною геодинамічною активністю земної кори.

Розривні тектонічні рухи викликають порушення цілісності гірських порід та утворення тріщин. Особливе гідрогеологічне та гідрохімічне значення мають крупні тектонічні розломи, що поширюються на велику глибину та характеризуються значною довжиною та шириною. По таким розломам з глибин виводяться гарячі, інколи газовані мінеральні води та навіть розсоли. Глибинні води проникають до верхніх водоносних горизонтів та утворюють так звані гідрохімічні аномалії. Через посередництво тектонічних розломів здійснюється розвантаження підземних розсолів. Відмічається, що за сучасної епохи циркуляція підземних вод може здійснюватися по тектонічним розривам молодого віку, утвореним під час новітньої стадії орогенезу, або ж по більш давнім розривам, але оновленим під час альпійського періоду. Розривні дислокації древніх стадій орогенезу зазвичай закриті та не доступні для проникнення води. Вони часто слугують водонепроникними підземними екранами, уздовж яких відбувається розвантаження підземних вод. Під впливом новітніх тектонічних рухів древні тектонічні розломи можуть повернути своє втрачене гідрогеологічне значення.

Підземні води, пов'язані з тектонічними розломами, можуть бути представлені різними гідрохімічними типами. Усі вони мають підвищену температуру. В області поширення вивержених порід у тектонічних тріщинах формуються одноманітні слабомінералізовані гідрокарбонатно-натрієві або сульфатно-гідрокарбонатно-натрієві води, так звані акратотерми.

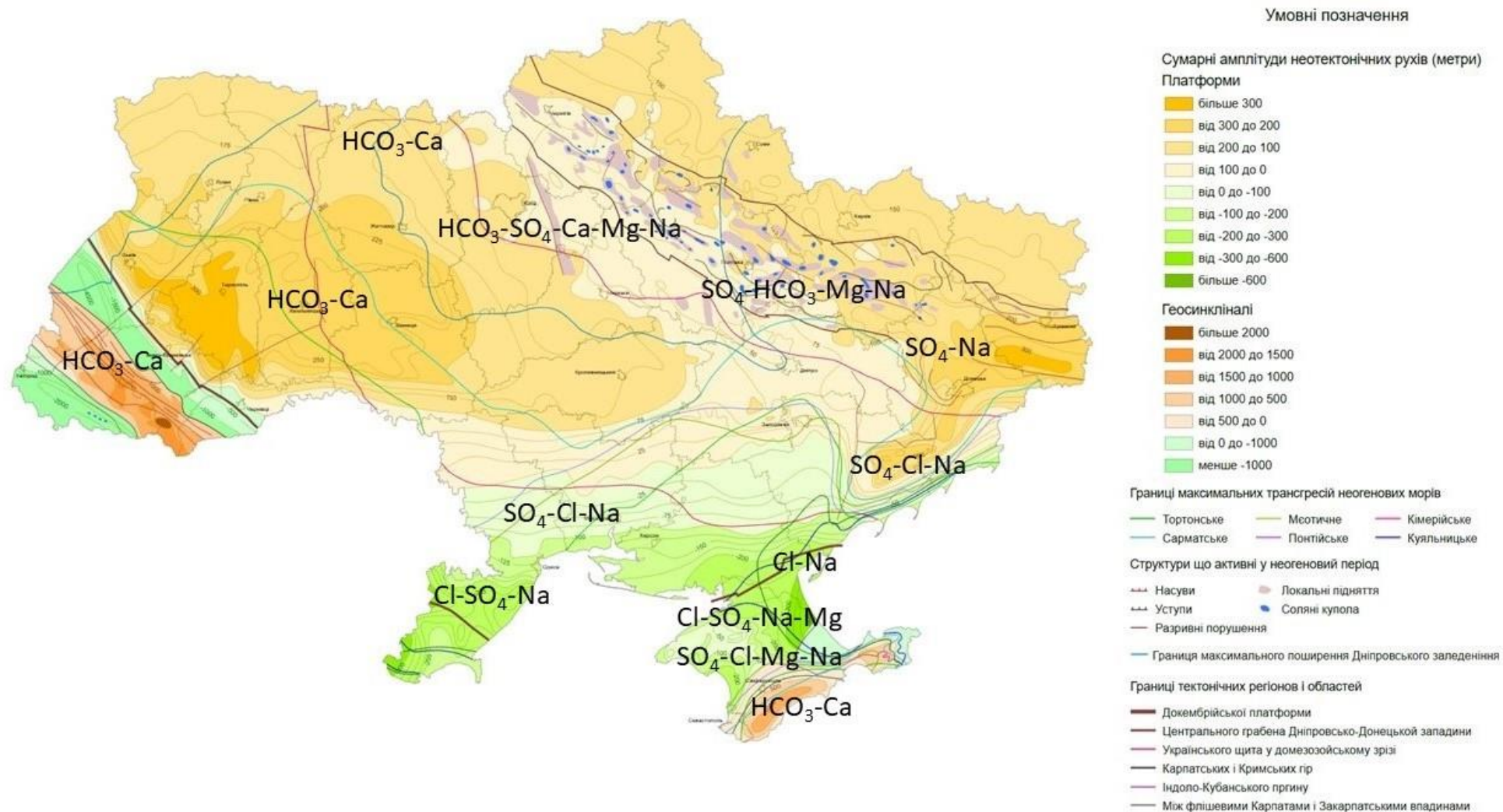


Рисунок 1.4 Карта-схема неотектоніки України (з порталу <https://геомар.land.kiev.ua>) з позначенням усередненого іонного складу ґрунтових вод за даними (Рудько, 2015)

Нові дані щодо хімічного складу акратотерм показують, що в них присутні не гідрокарбонати, а кремнекислоти у формі HSiO_3 , і, відповідно, їх можна називати силікатними натрієвими або силікатно-сульфатними натрієвими. За присутності великої кількості вуглекислоти, що надходить з незастиглих магматичних вогнищ, здатність термальних вод розчиняти різко підвищується, і у цих випадках формуються більш мінералізовані, іноді гідрокарбонатно-натрієві води, типу боржомі.

Якщо зона тектонічного порушення проходить у смузі поширення осадових товщ, то мінералізація і хімічний склад вод, пов'язаних з цією зоною, визначаються літолого-мінералогічним складом порід, що складають ці товщі. Тектонічні розломи, часто пересікаючи ряд водоносних горизонтів, акумулюють в собі води різноманітного складу. У цьому випадку йонний склад вод розломів носить змішаний характер. По тектонічним тріщинам можуть підніматися розсоли з великих глибин. Однак найчастіше води тектонічних порушень за рахунок інтенсивного водообміну є помірно мінералізованими та, володіючи одночасно значними динамічними ресурсами, викликають цікавість з точки зору водопостачання. Води тектонічних порушень, віддзеркалюючи глибинну обстановку, зазвичай відрізняються від інших типів підземних вод як за хімічним, так і за газовим складом.

Найконтрастніші зміни гідрохімічного режиму підземних вод здійснюються в районах прояву солянокупольної тектоніки, оскільки швидкості підйому соляних куполів у порівнянні з іншими видами тектонічних рухів дуже високі. По мірі росту соляного купола та проривання ним нових водоносних горизонтів гідрогеологічні умови та склад підземних вод увесь час змінюються.

На певному етапі розвитку ядро соляного купола, що піднімається, прорвавши лежачий у покрівлі водотривкий шар, може потрапити до сфери впливу глибинних підземних розсолів. Цьому сприяють виникаючі у надсольовій товщі тектонічні розломи та скиди розтягування великої амплітуди. Окремі блоки соляного купола піднімаються з різною швидкістю, що ускладнює тектонічну картину та визначає своєрідний характер гідрогеологічних умов.

Зазвичай поряд з куполом виникає компенсаційна депресія – місце розвантаження підземних вод (Посохов, 1966).

Внаслідок диференційованого росту купола та неоднакової глибини виникаючих при цьому тріщин циркуляція розсолів у різних блоках та горизонтах купола здійснюється з різною швидкістю. Через посередництво розсолів здійснюється винесення окремих мікроелементів з одних частин соленосної товщі та привнесення їх у інші, що може призводити до утворення деяких збагачених тими чи іншими елементами зон. Подібна закономірність була встановлена С.М. Левонюком (Левонюк, 2023) для бучацько-канівського водоносного комплексу центральної частини Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну. При дослідженні якісного складу підземних вод згаданого комплексу в межах водозаборів м. Полтава було встановлення підвищення концентрацій Cl, F, B, Fe, Br, J та величини загальної мінералізації в зоні впливу тектонічних порушень, пов'язаних з Полтавським соляним діапіром.

За якістю підземних вод територію України можна поділити на регіони, для кожного з яких існує відповідна специфікація, обумовлена насамперед геологічними чинниками (Рудько, 2015). Регіональна природна специфікація контролюється як природними умовами, так і їх техногенними змінами (табл. 1.5).

Слід зазначити, що в останні десятиліття дослідники практично не приділяли уваги питанням сприятливого впливу води та її захисним властивостям, бо їх увага була зосереджена переважно на екологічних проблемах забруднення вод. Адже за гострого дефіциту будь-якого елемента навіть відносно мала кількість його у воді може зіграти значну захисну роль: речовини у воді розчинені і знаходяться у формі іонів, тому значно легше адсорбуються в організмі людини, ніж із продуктів харчування, де вони зв'язані в різні сполуки.

Позитивними з цього погляду є дослідження фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води та мінімально необхідного складу питної води, отриманої в результаті очищення (демінералізації) (Рудько, 2015).

Таблиця 1.5 – Регіональна специфікація природного хімічного складу питних підземних вод за оптимальності їх хімічного складу (Рудько, 2015)

Організація геологічного середовища як чинник формування хімічного складу підземних вод	Специфікація
1. Закарпатський внутрішній прогин а) за хімічним складом питні підземні води переважно гідрокарбонатно-кальцієві; б) наявність на території регіонів біогеохімічно активних борних (передгірська зона, Свалявський район), фтористих, кременистих (Берегівський та Ужгородський (передгірська зона) райони), арсенистих (гірська частина, Рахівський район), залізистих вод (західна частина гірської зони, Підгірський район); в) населення регіону традиційно систематично споживає питну воду з численних мінеральних джерел, що мають відповідний хімічний склад	1. Наявність на території біогеохімічних провінцій йоду і фтору 2. Для області- характерна нестача в питній воді фтору, йоду, бром, молибдену, цинку, міді; надлишок кальцію, мангану, сірки 3. У зонах тектонічних порушень підвищений вміст літію, арсену, нікелю, заліза, бору та інших хімічних елементів; у воді окремих джерел ГДК перевищена в число разів: Li – 150, As – 4000, Ni – 2, Fe – 30 4. Низький вміст йоду у воді зумовлює захворювання населення на ендемічний зоб, фтору – на карієс 5. Рекомендується вживати йодовану сіль, фторувати питну воду, споживати продукти з високим вмістом фтору (риба, молоко, чай)

2. Передкарпатський передовий прогин а) основні джерела водопостачання – водоносні горизонти у відкладах четвертинного, неогенового, палеогенового, крейдяного віку; б) калійні соленосні формації та родовища сірки (Зовнішня зона) – чинники підвищеної мінералізації та аномального вмісту стронцію у підземних водах; піщано-глиниста соленосна товща (Внутрішня зона, родовища нафти, кам'яної і калійної солей) – чинник формування вод різного хімічного складу: соленосна моласа – непроникний «екран» для флюїдів, газів і підземних вод	1. Підвищений вміст у ґрунтових водах стронцію, хрому, молібдену, міді за відсутності йоду, фтору, нестачі кальцію 2. У Зовнішній зоні Передкарпатського прогину трапляються йодні, бромні та йодобромні води, приурочені до порід юрського, крейдяного і неогенового віку
3. Карпатська гірськоскладчаста область а) глинистий фліш – геохімічний бар'єр мікроелементів; б) водовмісними є флішові породи палеогенового віку та теригенні породи верхньокам'яного віку; в) існування чітко вираженої гідрохімічної зональності; г) у межах Карпатської гірськоскладчастої області	1. Підвищений вміст стронцію, мангану, барію, збільшена рухливість міді, мінералізація ґрунтових вод близько 250 мг/дм³ 2. Відсутність фтору та йоду

виділяються окремі біогеогідрохімічні райони, пов'язані з відмінністю геохімічних, гідрогеологічних, гідрохімічних, геодинамічних умов	
4. Південно-західна окраїна Східноєвропейської платформи	1. Існування районів з підземними водами, що збагачені кальцієм, та районів, де вміст кальцію незначний 2. Вкрай низький вміст фтору в питній воді, інколи – фтор відсутній повністю 3. У зонах тектонічних порушень (Белз-Милятинська область) питні води збагачені фтором, бромом, йодом 4. Для сірчаної провінції характерними є значний вміст стронцію і нестача фтору
5. Причорноморська западина (Одеська область)	1. Низький фоновий вміст фтору (до 0,4 мг/дм³) 2. Високий вміст хімічних елементів, приурочений до зон тектонічних порушень, зокрема фтору (до 7 мг/дм³) і стронцію
6. Дніпровсько-Донецька западина (Полтавська, Харківська області). Найбільше практичне значення мають підземні води палеогенових (бучацько-канівських) та крейдяних відкладів переважно хлоридного кальцієво-натрієвого хімічного складу. Хімічний склад формується в	Підвищений вміст фтору, заліза загального та показника сухого залишку за невисокого вмісту кальцію і магнію та значної кількості хлоридів

результаті змішування вод із глибинними розчинами в зонах тектонічних порушень.	
7. Донбас	1. Надлишок у питних підземних водах бору, цинку 2. Підземні води приурочені в основному до пісків карбонатно-теригенної формації. Вони переважно гідрокарбонатно-натрієві за складом з мінералізацією до 2 г/дм³. На окремих ділянках у західній частині регіону мінералізація різко підвищується
8. Український щит а) першорядне значення для водопостачання мають тріщинні води інтрузивних комплексів і тектонічних зон масиву (докембрій, палеозой); б) серед осадових порід перспективними є водоносні горизонти в бучацьких (центральна і східна частина УЩ), сарматських (південно-західні райони), флювіогляціальних відкладів (північно-західна частина УЩ); в) для регіону характерна слабка забезпеченість ресурсами підземних вод	1. Мінералізація підземних вод зростає в південному напрямку; в південних районах досягає 3 г/дм³ 2. У водах, що приурочені до кристалічних порід, підвищений сміст радону (у кількостях, що подекуди переважають бальнеологічні норми) 3. Збільшення мінералізації на ділянках розломних зон

Висновки до розділу 1.

1. У першому розділі дисертаційного дослідження здобувачем виконано детальний аналіз наявних літературних джерел щодо актуального стану використання водних ресурсів України, зокрема підземних вод, які забезпечують потреби населення у питному водопостачанні. Згідно оцінки фахівців, підземні води наразі становлять 13,8 % у загальному водоспоживанні держави. Розподіл їх використання в межах міських та сільських селітебних ландшафтів нашої країни не є однорідним – з усіх міст України у 77 містах водопостачання здійснюється винятково з підземних водних джерел, у 161 місті частка використання підземних вод перевищує 50 % від загального споживання води. Це відбувається переважно за рахунок глибинних артезіанських водоносних горизонтів та комплексів, захищених з поверхні водотривкими товщами. Частка використання підземних вод для забезпечення питних потреб у межах сільських населених пунктів зростає, однак в цьому випадку використовуються здебільшого перші від поверхні водоносні горизонти (грунтові води), незахищені з поверхні від техногенного забруднення, і їх якість, як правило, не відповідає вимогам вітчизняних нормативних документів, що несе загрозу для здоров'я місцевого населення, що їх споживає. Здобувач відмічає, що в останні десятиліття дослідники практично не приділяли уваги питанням сприятливого впливу води та її захисним властивостям з огляду на мікроелементний склад. Традиційно в нашій країні підходять до оцінки якості підземних вод, орієнтуючись на величини гранично допустимих концентрацій. При цьому аналізуються у першу чергу макрокомпоненти – катіони та аніони. Однак цей підхід є недостатнім для коректної оцінки стану та якості досліджуваних зразків води. За сучасних умов, коли набули розвитку високоточні лабораторні методи аналізу, виникла необхідність здійснити перехід від існуючої системи оцінки якості питної води за принципом «відповідає – не відповідає» до можливості встановлення кількісних та якісних характеристик шкідливих ефектів для здоров'я населення, обумовлених впливом екологічного стану джерел питного водопостачання. Зважаючи на вищевикладене, здобувач вважає за потрібне

виконувати оцінку якості питних підземних вод з позицій медичної мікроелементології – молодого наукового напрямку, який знаходиться на перетині таких дисциплін як гідрогеологія, геохімія, аналітична хімія та медицина. Це необхідно для встановлення потенційних загроз та ризиків, пов'язаних із вживанням води, незбалансованої за мікроелементним складом.

2. Авторка наводить опис гідрогеологічних структур першого порядку, виділених згідно структурно-гідрогеологічного підходу, запропонованого В.М. Шестопаловим. Цей сучасний принцип гідрогеологічного районування базується на тому, що головною ознакою виділення гідрогеологічних структур є єдність колекторських особливостей водовмісних порід і їхнє співвідношення з роздільними утвореннями, а також наявність підземних вод для задоволення потреб населення. Здобувач надає розлогу характеристику основних гідрогеологічних та гідрохімічних особливостей водоносних систем, які детально розглядаються у спеціальній (розрахунковій) частині дисертаційного дослідження. Для проведення дослідження було обрано наступні гідрогеологічні структури першого порядку – Дніпровсько-Донецька водоносна система, водоносна система Українського щита та Причорноморська водоносна система. Вибір саме цих гідрогеологічних структур обумовлений тим, що на них припадає територія, на якій проживає близько 26,5 млн. людей (за даними на початок 2022 року), що відповідає 65 % населення. Фактично територія цих водоносних систем охоплює площу у 60 % від усієї території нашої держави, а також їй відповідає 70 % прогнозних ресурсів підземних вод України. Ці водоносні системи вивчалися на прикладі Київського родовища підземних вод (Дніпровсько-Донецька водоносна система), Коростишівського родовища підземних вод (водоносна система Українського щита) та Херсонського родовища підземних вод (Причорноморська водоносна система).

3. Ґрунтуючись на працях вітчизняних фахівців, авторкою окреслено особливості регіональної гідрогеохімічної специфікації території України та охарактеризовано принципи районування території нашої держави за регіональними особливостями хімічного складу підземних вод. Також були

описані основні фактори, що чинять вплив на формування хімічного, зокрема мікроелементного складу, глибинних артезіанських та ґрунтових вод. Розглядалися переважно природні фактори, такі як кліматичні особливості території, склад покривних відкладів (для ґрунтових вод), глибина промитості інфільтраційними водами, крутизна гідравлічних ухилів, змішування з рештками метаморфізованих і розбавлення давніх вод, вилуження солей із водовмісних порід, обмінні реакції (за участю газових компонентів, радіоактивного розпаду, підземного випаровування). Особливу увагу приділено неотектонічному фактору (коливальні, складчасті та розривні тектонічні рухи) у процесах геохімічної міграції хімічних елементів та їх сполук між водоносними горизонтами та комплексами. Здобувач підкреслює, що серед вчених досі немає єдиної думки щодо шляхів формування складу підземних вод більш глибоких водоносних горизонтів у кожному з гідрогеологічних регіонів. Таким чином, у роботі розглядаються переважно природні чинники формування хімічного складу (зокрема мікроелементного) підземних вод. Однак авторка наголошує також на суттєвій ролі техногенезу у цих процесах. Зазначається, що трансформація хімічного складу вод активізується в умовах техногенного впливу за рахунок таких процесів: інтенсифікація водовідбору підземних вод; зміни гідродинамічних умов водоносних комплексів унаслідок нарощування мережі водозаборів; утворення регіональних депресійних воронок експлуатаційних водоносних комплексів, накладання яких створює синергетичний ефект.

Описані у розділі регіональні особливості хімічного складу підземних вод послугували для здобувача основою для розробки нових принципів еколого-біогеохімічного районування з позицій медичної мікроелементології, викладених у розділі 4 дисертаційного дослідження.

2 НАУКОВІ ЗАСАДИ МЕДИЧНОЇ МІКРОЕЛЕМЕНТОЛОГІЇ ТА ПІДЗЕМНІ ВОДИ

2.1 Мікроелементи у природних водах та їх біологічна роль

Відомо, що усі неживі і живі тіла на Землі побудовані з хімічних елементів, що належать до періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Зі 105 елементів цієї системи 92 зустрічаються в земній корі, 86 – у складі живих організмів; 84 елементи (чи 56, якщо відняти всі лантаноїди та актиноїди) є металами. З зазначених 56 – 15 елементів є легкими, а 36 належать до важких металів. Також виділяють 5 хімічних елементів, що характеризуються одночасно як металевими, так і неметалевими властивостями з різним ступенем виразності.

На відміну від хімічних елементів, які складають основну масу живої речовини, так званих макроелементів (С, О, Н, N, S, P, Ca, Na тощо), елементи, вміст яких у живих організмах дуже малий і складає 10^{-3} – 10^{-12} %, отримали назву мікроелементи (Ермаков & Тютіков, 2008).

Н.Б. Овчиннікова дає більш розгорнуте визначення для терміну «мікроелемент», відокремлюючи його від терміну «мікрокомпонент» (Овчиннікова, 2019):

«мікроелемент» – у хімічному складі водного розчину – поодинокий хімічний елемент, переважно в іонній формі, більш властивий для усіх природних вод (наприклад, Br^- , I^- , Fe^{2+} , S^{2-} тощо), і який не входить до складу основних (макро-) компонентів (або макроелементів, якими є основні катіони);

«мікрокомпонент» – складний (комплексний) іон або речовина, що утворились на основі мікроелементу (наприклад, FeSO_4^+ , SiO_3^{2-} , MnF^+ , $\text{B}(\text{OH})_3^0$ тощо); термін «мікрокомпонент» може мати на увазі і «мікроелемент», якщо текст повідомлення має загальний характер, а не навпаки (мікроелемент не може замінити мікрокомпонент).

Аналогічним чином відрізняється «макроелемент» і «макрокомпонент». Іони сульфату та гідрокарбонату відносяться до макрокомпонентів, катіони та

іон хлору – до макроелементів. Є ще одне визначення для макроелементів та макрокомпонентів – «основні іони».

«Специфічні компоненти» та «біологічно активні компоненти» – це широко вживані поняття, які не мають поки ще вичерпного визначення, і найчастіше застосовуються у текстах щодо мінеральних вод. Загалом їх визначають як мікродомішки, що сприятливо діють на живий організм. Це можуть бути і мікроелементи, і мікрокомпоненти та інші речовини у хімічному складі води, наприклад органічна речовина. Тому цей термін використовують відповідно до ситуації (Овчиннікова, 2019).

Поряд з екологічним моніторингом рівня важких металів екологічна оцінка мікроелементного складу компонентів НПС в наш час стає невід'ємною частиною охорони природи та раціонального природокористування (Степанов, 1991). На відміну від важких металів, мікроелементи мають чітко виражену біологічну роль, що обумовлене їх участю у фізіологічних процесах живих організмів. Враховуючи той факт, що у процесі інтенсивного агропромислового виробництва з ґрунтового-рослинного комплексу виноситься значна кількість рухомих форм мікроелементів, оцінка мікроелементного стану є хоча й важким, але необхідним заходом, що дозволяє адекватно оцінювати ситуацію та дає можливість обрання тих чи інших шляхів її покращення.

У тканинах людини та інших живих організмів особливе значення мають 16 мікроелементів, які виконують дуже важливу роль як каталізатори життєво важливих процесів: Fe, Cu, Zn, Mn, Co, I, Mo, V, Ni, Cr, F, Se, Si, Sn, B, As. З 16 зазначених мікроелементів 6 є неметалами, 10 – металами, причому, важкими. Для всіх цих елементів, у тому числі важких металів, доведена їх біологічна роль, для деяких (Cr, Sn, V, Ni) значимість в організмі вищих тварин встановлена порівняно нещодавно. Однак не виключено, що їх число надалі виявиться значно більшим. За В.І. Вернадським, біологічна значимість притаманна для всіх хімічних елементів, що зустрічаються в природі. Ним уперше переконливо доведений зв'язок між хімічним складом земної кори і вмістом мікроелементів у живих організмах, а отже – їх ростом, розвитком і фізіологічним станом. Про це

свідчать результати численних спостережень і досліджень, проведених у різних геохімічних провінціях із властивими ендемічними захворюваннями (Скальный & Рудаков, 2004).

За О.П. Авциним (Авцын, Жаворонков, Риш & Строчкова, 1991), біологічно (фізіологічно) значущі хімічні елементи поділяються на: 1) «структурні» (C, O, H, N, Ca, Mg, Na, K, S, P, F, Cl), які на 99 % формують елементний склад організму; 2) есенційні (Fe, I, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Ni, V, Se, Mn, As, F, Si, Li); 3) умовно есенційні; 4) елементи, роль яких мало вивчена або невідома зовсім.

За О.В. Івановим (Іванов, Тафеева, Давлетова & Вавашкин, 2012), низка хімічних елементів (Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Se, Mo, Co, I) є абсолютно необхідною (есенційною) для організму людини, оптимального стану її здоров'я; вони входять до складу загальної регуляторної системи організму та підтримують його гомеостаз. Есенційні хімічні елементи потрапляють до організму людини у складі продуктів харчування і питної води. За літературними даними, внесок мікроелементів в організм людини з питною водою складає від 2–4 до 20–25 % (за даними ВОЗ – 6–8 %).

За даними О.О. Сініциної (Синицына, Плитман, Амплеева, Гильденскиольд & Ряшенцева, 2010), для функціонування організму людини необхідні декілька груп елементів – структурні елементи, які усі є есенційними, тобто життєво-необхідними, мікроелементи та ультрамікроелементи. До структурних елементів відносять основні елементи і макроелементи, в групу мікроелементів входять есенційні елементи, умовно-есенційні, умовно-токсичні елементи та ртуть, а групу ультрамікроелементів поділяють на рідкісноземельні, елементи платинової групи та радіоактивні елементи. Схематично групи вказаних елементів зображено на рис. 2.1.

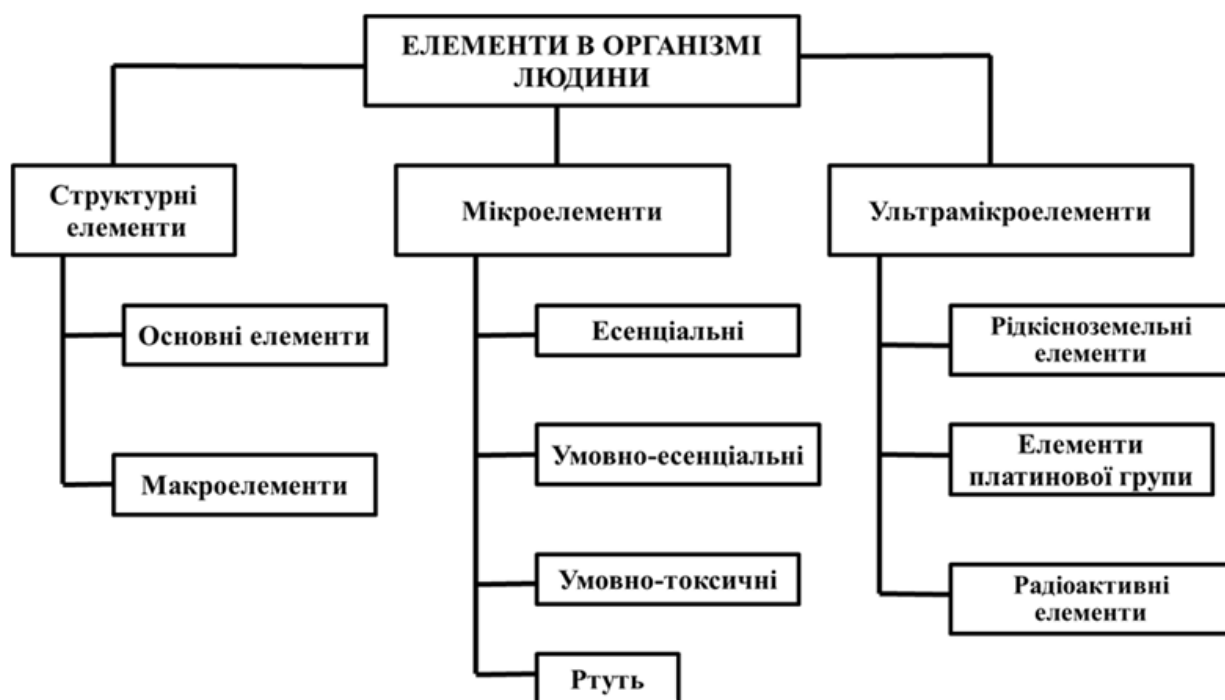


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення груп елементів в організмі людини
(Синицына, Плитман, Амплеева, Гильденскиольд & Ряшенцева, 2010)

О.О. Сініцина (Синицына, Плитман, Амплеева, Гильденскиольд & Ряшенцева, 2010) запропонувала таку класифікацію елементів за ступенем корисності для організму людини: есенційні, тобто життєво-важливі елементи, що містять структурні елементи (H, O, N, C; Ca, Cl, F, K, Mg, Na, P, S), які на 99 % формують елементний склад організму та мікроелементи (Cr, Cu, Fe, I, Mn, Mo, Se, Zn), умовно-есенційні, тобто життєво-важливі, але шкідливі в певних дозах мікроелементи (Ag, Al, Au, B, Br, Co, Ge, Li, Ni, Si, V) та умовно-токсичні мікроелементи і ультрамікроелементи (As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Hg, Ho, In, Ir, La, Lu, Nb, Nd, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, W, Y, Yb, Zr). Що стосується ртуті (Hg), то вона є шкідливою для людини в будь-якій кількості, тому її безумовно можна назвати токсичним елементом.

Згідно з Фармацевтичною енциклопедією (Хижняк & Нагорна, 1995), сучасна класифікація мікроелементів виглядає так: за життєвою необхідністю: 1) есенційні – Fe, I, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Se, Mn; 2) умовно-есенційні – As, B, Br, F,

Li, Ni, V, Si; 3) токсичні – Al, Cd, Pb, Hg, Be, Ba, Vi, Tl; 4) потенційно токсичні – Ge, Au, In, Rb, Ag, Ti, Ti, U, W, Sn, Zr; за імуномодулювальним ефектом: 1) необхідні (есенційні) для імунної системи – Fe, I; 2) Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Se, Mn, Li; 3) імунотоксичні: Al, As, B, Ni, Cd, Pb, Hg, Be, Vi, Tl, Ge, Au; 4) Sn та ін.

Загалом варто відмітити, що наразі єдиної загальноприйнятої класифікації мікроелементів за їх біологічною значимістю для організму людини немає. Тому один і той самий елемент за однією класифікацією може вважатися есенційним, а за іншою – ні.

Порівняння підходів різних фахівців стосовно визначення хімічних елементів як есенційних, представлене у табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Есенційні елементи за сучасними класифікаціями

За О.В. Скальним (16 елементів) (Скальный & Рудаков, 2004)	За О.П. Авциним (15 елементів) (Авцын, Жаворонков, Риш & Строчкова, 1991)	За О.В. Івановим (9 елементів) (Иванов, Тафеева, Давлетова & Вавашкин, 2012)	За О.О. Сініциною (12 елементів) (Синицына, Плитман, Амплеева, Гильденскиольд & Ряшенцева, 2010)
Fe, Cu, Zn, Mn, Co, I, Mo, V, Ni, Cr, F, Se, Si, Sn, B, As	Fe, I, Cu, Zn, Co, Cr, Mo, Ni, V, Se, Mn, As, F, Si, Li	Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Se, Mo, Co, I	H, O, N, C; Ca, Cl, F, K, Mg, Na, P, S

Вибірність абсорбції більшості мікроелементів, їх депонування та селективність виведення демонструють здатність зрілого здорового організму в широких межах підтримувати гомеостаз мікроелементів шляхом ауторегуляції. Проте водночас вибірна концентрація мікроелементів в окремих органах, тканинах і клітинних органелах за їх дефіциту або надлишку призводить до тяжких патологічних наслідків, що підтверджує активну участь мікроелементів у системі регуляції функцій організму (Рудько, 2015).

Нижче наведено дані стосовно впливу на здоров'я людини деяких есенційних, умовно есенційних та токсичних хімічних елементів за (Хижняк & Нагорна, 1995; Зозуля, 1998; Скальный & Рудаков, 2004; Трахтенберг, Луговський & Дмитруха, 2013; Sarkar, Bhagat, Ingole, Rao & Markad, 2015; Guidelines for..., 2022).

Алюміній (Al) не відноситься до есенційних хімічних елементів. Він використовується у коагулянтах в якості основного реагента технології питної водопідготовки, у результаті чого він переважно і з'являється у питній воді. Під час гідролізу алюмінію у воді можуть утворюватися різні гідрокомплекси: розчинні і нерозчинні, мономерні і полімерні, органічні та неорганічні. Накопичуючись у тканинах мозку, печінки, нирок, кісток, алюміній викликає їх функціональні порушення, а також спричиняє порушення в синтезі ряду ферментів, сприяючи видаленню таких біоелементів, як P, Mg, Ca, Na, Fe. Постійне вживання питної води з вмістом алюмінію понад 0,2 мг/дм³ призводить до підвищення вірогідності появи таких захворювань, як енцефалопатія, хвороби Альцгеймера і Паркінсона, анемія, зниження імунної реактивності та ін. (Хижняк & Нагорна, 1995).

Купрум (Cu) є одночасно есенційним хімічним елементом та забруднювачем питної води. Концентрація елементу в питній воді коливається в широких межах: від $\leq 0,005$ до > 30 мг/дм³. Межа виявлення методом ICP-MS – 0,02–0,1 мкг/дм³. Верхня межа прийнятного діапазону перорального споживання у дорослих є невизначеною, але знаходиться в діапазоні кількох (2–3 мг/день). Купрум входить до складу ферментів, що володіють окислювально-відновною активністю і беруть участь у метаболізмі заліза, стимулює засвоєння білків і вуглеводів. Бере участь в процесах насичення тканин організму людини киснем. Клінічні прояви недостатнього споживання виявляються порушеннями формування серцево-судинної системи і скелету, розвитком дисплазії сполучної тканини. У деяких випадках дефіцит купруму за симптомами подібний до хронічної інтоксикації нею. Зазвичай швидкість поглинання, утримання і виведення елементу не призводять до підвищеного його вмісту в організмі. Слабка токсичність купруму пояснюється його проміжним положенням між м'якими і сильними сполуками за характером утворення зв'язків. Однак при хворобах, що викликають порушення механізму рівноваги, тривала абсорбція цього елементу може викликати цироз печінки. Є відомості про вплив купруму на метаболізм новонароджених, які вигодовуються штучно. Зафіксовані гострі

отруєння людей у разі вживання з питною водою міді у дозах 0,14 мг/кг і вище. Нещодавніми дослідженнями було встановлено поріг для впливу купруму в питній воді на шлунково-кишковий тракт, але все ще існує деяка невизначеність щодо довгострокового його впливу на чутливі групи населення (ризик виникнення хвороби Вільсона та інших метаболічних захворювань). Оскільки купрум за високих концентрацій є гостротоксичним для більшості живих організмів, його ГДК для питної води (європейський стандарт – 0,05 мг/дм³, США і СНД – 1,0 мг/дм³, ВООЗ – 2,0 мг/дм³) є вищою за рибогосподарські нормативи, які складають 0,01 мг/дм³.

Нікол (Ni). Потенційно вважається токсичним елементом за високих концентрацій. ВООЗ не класифікує нікол як есенційний елемент, хоча для нього встановлена величина БЗК. Вміст у питній воді зазвичай менший за 25 мкг/дм³, хоча концентрації можуть бути підвищеними (до 5 мг/дм³), якщо джерелом надходження нікелю є антропогенне забруднення або мобілізація з природних родовищ. Допустима добова доза становить 13 мкг/кг маси тіла. Межа виявлення методом ICP-MS – 0,5–5 мкг/дм³.

Хром (Cr). Широко поширений в земній корі. Він може перебувати у воді у різній валентності: від –2 до +6, але переважає тривалентна і шестивалентна форми. Загальні концентрації хрому в питній воді зазвичай низькі (<5 мкг/дм³). Випадки, коли концентрація хрому в джерелах питної води фіксується у концентраціях, вищих за небезпечні для здоров'я, є поодинокими та дуже рідкими. Межа виявлення загального хрому методом ICP-MS становить 0,08–7 мкг/дм³. Допустима добова доза встановлена на рівні 0–0,09 мг/кг маси тіла. Токсичність хрому залежить від його валентного стану. Відомо, що чотирьохвалентний хром є більш токсичним, ніж трьохвалентний. ВООЗ класифікує сполуки чотирьохвалентного хрому як канцерогенні для людини за шляхом вдихання; проте відсутні дані про канцерогенність для людини при пероральному введенні. З точки зору здоров'я людини, хром є есенційним елементом. Він бере участь в регуляції рівня глюкози крові, посилюючи дію

інсуліну. Дефіцит призводить до зниження толерантності організму до глюкози, що може підвищувати ризики виникнення цукрового діабету.

Молибден (Mo) є кофактором багатьох ферментів, що забезпечують метаболізм сірковмісних амінокислот, пуринів і піримідинів. Середнє споживання складає 44–500 мкг/добу. Встановлені потреби на рівні 45–100 мкг/добу. Верхній допустимий рівень споживання визначений у 600 мкг/добу. Фізіологічна потреба для дорослих – 70 мкг/добу.

Ртуть (Hg) не належить до есенційних хімічних елементів. Її широко застосовують при виробництві інсектицидів, фунгіцидів, бактерицидів і фармацевтичних препаратів. Оксиди, хлориди і сульфід ртуті використовують в якості каталізаторів у процесах виробництва синтетичних полімерів. Ртуть широко використовують у термометрах, барометрах, манометрах, утилізація яких є головним джерелом надходження ртуті у НПС. Ртуть та її сполуки надзвичайно токсичні для людини, вони акумулюються в нирках, печінці, головному мозку. Основною мішенню для неорганічної ртуті є нирки. Метилртуть вражає переважно центральну нервову систему. Летальна доза ртуті в разі потрапляння з питною водою становить 75–300 мг/дм³. Симптоми ртутної інтоксикації – атаксія, пригнічення периферійного сприйняття і рефлекс кінцівок.

Плюмбум (Pb). За високих концентрацій вважається токсичним елементом, хоча для нього розроблені величини БЗК. Концентрації в питній воді зазвичай не перевищують 5 мкг/дм³. Негативний вплив плюмбуму на здоров'я людини пов'язаний із широким спектром захворювань, включаючи різні наслідки для розвитку нервової системи, смертність (головним чином через серцево-судинні захворювання), порушення функції нирок, гіпертонію, порушення фертильності та несприятливі результати вагітності. При потраплянні в організм, цей важкий метал вражає нервову систему, кістковий мозок і кров, а також судини і генетичний апарат клітин; впливає на синтез білку і проявляє гонадотоксичну і ембріотоксичну дію. За результатами досліджень на тваринах було встановлено, що плюмбум, який надходить у високій концентрації з кормом, викликає рак

нирок. З цих причин цей елемент та його неорганічні сполуки віднесені до класу можливих канцерогенів для людини. Слід відмітити, що плюмбум справляє негативний вплив навіть за низьких концентрацій при потрапленні в організм протягом тривалого періоду часу, діючи при цьому як хронічна і нейротоксична отрута. Особливо небезпеку він являє для немовлят та дітей молодшого віку, оскільки їх метаболізм у порівнянні з дорослими – прискорений, а так званий гематоенцефалічний бар'єр – розвинений не повністю. Плюмбум та його сполуки є високотоксичними і висококумулятивними як в самих екосистемах, так і в організмі людини та тварин, що пояснює небезпеку його впливу навіть в низьких дозах. Біологічними мішенями для його дії в організмі є кровоносна система, органи центральної та периферичної нервової системи, система органів травлення, органи сечостатевої системи.

Кадмій (Cd). Згідно ВООЗ не відноситься до есенційних хімічних елементів, хоча для нього встановлена величина БЗК. Є ліофільним і халькофільним елементом, гідролізується за будь-яких значень рН. У питній воді рівень кадмію зазвичай нижчий за 1 мкг/дм³. Межа виявлення методом ІСР-MS – 0,01 мкг/дм³. Середньодобове надходження кадмію в організм людини не повинна перевищувати 10–35 мкг. Зазначимо, що значна його кількість надходить в процесі куріння. Поглинання сполук кадмію залежить від розчинності сполук. Нирки є основним органом-мішенню для отруєння цим елементом. Кадмій накопичується, головним чином, у нирках і має тривалий біологічний період напіввиведення в організмі людини, який становить 10–35 років. Він характеризується токсичними і кумулятивними властивостями – викликає хворобу ітай-ітай, що проявляється в розм'якшенні кісток, кальцифікації і пієлонефриті нирок. Оскільки кадмій накопичується в організмі і має тривалий період напіввиведення, вживання забрудненої ним води протягом тривалого часу може призвести до тих чи інших форм кадмієвої інтоксикації. Існують дані щодо канцерогенного і тератогенного впливу цього токсиканту, а в останні роки доведено ще й його генотоксичну дію. Незважаючи на те, що кадмій (наряду зі свинцем) характеризується політропною дією на організм людини, з

біогеохімічної точки зору головним у формуванні патохімічних механізмів його токсикації є конкурентне витіснення з обміну металів-біотиків через порушення їх всмоктування, перерозподіл і пришвидшення елімінації з організму, інгібування різних ферментів унаслідок зв'язування та блокування SH-груп («тіолові отрути»), а також утворення з ними міцніших комплексних сполук.

Незважаючи на те, що свинець та кадмій характеризуються політропною дією на організм, головним у формуванні патохімічних механізмів їхньої токсикації є конкурентне витіснення з обміну металів-біотиків через порушення їх всмоктування, перерозподіл і пришвидшення елімінації з організму, інгібування різних ферментів унаслідок зв'язування та блокування SH-груп («тіолові отрути»), а також утворення з ними міцніших комплексних сполук (Трахтенберг, Луговський & Дмитруха, 2013).

Цинк (Zn) є типовим есенційним хімічним елементом, міститься практично у всіх харчових продуктах і питній воді у вигляді солей або органічних комплексів. Рівень цинку у підземних водах зазвичай не перевищує 0,05 мг/дм³. Допустима добова доза становить 1 мг/кг маси тіла. Добова потреба дорослих людей становить 15–20 мг/добу. Цинк життєво необхідний, оскільки бере участь у біосинтезі нуклеїнових кислот, РНК- і ДНК-полімераз. Встановлено, що цинк – обов'язковий складник ферменту крові, карбоангідрази. Цей фермент міститься в еритроцитах. Загалом цей елемент входить до складу більш як 300 ферментів, бере участь в процесах синтезу і розпаду вуглеводів, білків, жирів, нуклеїнових кислот і в регуляції експресії ряду генів. Недостатнє споживання призводить до анемії, вторинного імунодефіциту, цирозу печінки, статевої дисфункції, наявності вад розвитку плоду. Токсичність цинку для людини залежить від його синергізму або антагонізму з іншими важкими металами, особливо з кадмієм. Підвищена акумуляція важких металів може призводити до дефіциту цинку в організмі людини, що проявляється у пригніченні ферментної активності, а також в уповільненому заживанні ран. Небезпеку гострого інгалаційного отруєння викликають аерозоль металевого цинку, його оксиди і хлориди, що спричиняє литійну пропасницю, а також нудоту, блювоту, хронічну пневмонію.

При потраплянні цинку до організму людини в надлишкових кількостях, спостерігаються спазми в животі і кривавий пронос. Дослідженнями останніх років простежено здатність високих доз цинку порушувати засвоєння купруму і, тим самим, сприяти розвитку анемії.

Арсен (As) є умовно есенційним хімічним елементом. У воді здебільшого присутній у вигляді арсенату (+5), але в анаеробних умовах він, ймовірно, присутній у вигляді арсеніту (+3). Зазвичай арсен присутній у природних водах у концентраціях менше 1–2 мкг/дм³. Однак у підземних водах, особливо в зонах поширення покладів сульфідних мінералів і вулканічних порід, концентрації можуть бути значно вищими (до 12 мг/дм³). Залишається значна невизначеність щодо фактичних ризиків при низьких концентраціях, а доступні дані про спосіб дії не забезпечують біологічної основи для використання лінійної чи нелінійної екстраполяції. Межа виявлення методом ICP-MS становить 0,1 мкг/дм³. Гостра токсичність сполук арсену для людини є переважно функцією швидкості їх виведення з організму. Арсин вважається найбільш токсичною формою, за нею йдуть арсеніти, арсенати та органічні сполуки арсену. Повідомлялося про гостру інтоксикацію арсеном, пов'язану з прийомом колодязної води, що містить дуже високі концентрації (21,0 мг/дм³) цього елементу. Ознаки хронічного арсенизму, включаючи шкірні ураження, такі як гіперпігментація та гіпопігментація, периферична нейропатія, рак шкіри, рак сечового міхура та легенів і захворювання периферичних судин, спостерігалися у популяцій, які вживали забруднену арсеном питну воду. Тим не менш, залишається значна невизначеність і суперечки як щодо механізму канцерогенності, так і щодо форми кривої доза-відповідь при низьких дозах. Міжнародна програма з хімічної безпеки дійшла висновку, що тривалий вплив арсену в питній воді причинно пов'язаний з підвищеним ризиком раку шкіри, легенів, сечового міхура та нирок, а також інших змін шкіри, таких як гіперкератоз і зміни пігментації.

Манган (Mn) є одним із найпоширеніших металів у земній корі, а також типовим есенційним хімічним елементом. Може існувати в 11 ступенях окислення, часто у вигляді хлориду, оксиду та сульфату. Найбільш поширеними

ступеннями окислення цього елементу в природній воді є двовалентний та чотирьохвалентний манган. В природних умовах він є типовим компонентом поверхневих і підземних вод. Хоча у питній воді манган зазвичай має природне походження, антропогенна діяльність також може сприяти підвищенню рівня цього у водних розчинах. Рівні в прісних водах коливаються в широких межах. Зазвичай вони знаходяться в діапазоні 1–200 мкг/дм³. Більш високі рівні зазвичай пов'язані з ґрунтовими водами, озерами та водосховищами в кислих або відновлювальних умовах або ж в аеробних водах з промисловим забрудненням. Є свідчення про дуже високі концентрації (до 10 мг/дм³) мангану у кислих ґрунтових водах. Допустима добова доза становить 0,025 мг/кг маси тіла. Межа виявлення методом ICP-MS – 0,002 мкг/дм³. Манган є незамінним мікроелементом. Бере участь в утворенні кісткової і сполучної тканини, входить до складу ферментів, які задіяні в процесі метаболізму амінокислот, вуглеводів, катехоламінів, необхідний для синтезу холестерину і нуклеотидів. Недостатнє споживання супроводжується уповільненням зростання, порушеннями в репродуктивній системі, підвищеною крихкістю кісткової тканини, порушеннями вуглеводного і ліпідного обмінів. У ряді наукових досліджень наголошено на тому, що кількість мангану в питній воді, що перевищує норму, негативно впливає на протікання вагітності, надає токсичний і мутагенний ефект на організм людини, зокрема на центральну нервову систему (негативні неврологічні ефекти, зокрема зниження когнітивних здібностей). Є свідчення про те, що поглинання та біодоступність мангану, що надходить до організму людини з питною водою, набагато перевищує манган, отриманий від споживання продуктів харчування.

Барій (Ba). Згідно ВООЗ, не є есенційним елементом. До водних розчинів надходить переважно з природних джерел, хоча барій також потрапляє в НПС через промислові викиди та антропогенне використання. Концентрації в питній воді, як правило, нижчі за 100 мкг/дм³, хоча концентрації вище 1 мг/дм³ були зафіксовані у деяких зразках підземних вод. Допустима добова доза барію становить 0,21 мг/кг маси тіла на добу. Межа виявлення методом ICP-MS –

0,004–0,8 мкг/дм³. Наразі немає доказів стосовно того канцерогенного або генотоксичного впливу барію. Є поодинокі свідчення про випадки гострої гіпертензії при вживанні води з підвищеним вмістом барію. Також надмірне споживання цього елемента може викликати виникнення такого захворювання як нефропатія.

Ферум (Fe) є одним із незамінних елементів для організму людини. Це типовий есенціальний хімічний елемент. Регулярне вживання питної води з підвищеним вмістом заліза, може привести до розвитку захворювання, яке носить назву гемохроматоз і характеризується накопиченням сполук заліза в органах і тканинах людини. Оскільки залізо входить до складу різних за своєю функцією білків, в т.ч. ферментів, воно бере участь в транспорті електронів, кисню, забезпечує протікання окислювально-відновних реакцій і активацію перекісного окислення. Недостатнє надходження його до організму людини приводить до анемії, атонії скелетних м'язів, підвищеної стомлюваності, міокардіопатії, атрофічному гастриту. Середнє споживання в різних країнах складає 10–22 мг/добу. Встановлено рівні фізіологічних потреб: для чоловіків 8–10 мг/добу, для жінок 15–20 мг/добу, для дітей – від 4 до 18 мг/добу. Верхній допустимий рівень споживання на сьогодні не встановлений.

Уран (U-238). Уран широко поширений у природі, зустрічається в гранітах та інших родовищах корисних копалин. Присутній у НПС в результаті вимивання з природних родовищ, хвостосховищ, викидів від атомної промисловості, спалювання вугілля та інших видів палива та використання фосфорних добрив, які містять уран. Надходження через питну воду зазвичай надзвичайно низьке, однак за обставин, коли уран присутній у питній воді, більша частина надходження відбувається перорально. Рівні у питній воді, як правило, не перевищують 1 мкг/дм³. Межа виявлення методом ICP-MS становить 0,01 мкг/дм³. Наразі немає достатніх даних щодо канцерогенності урану для людей. Нефрит є основним хімічно індукованим впливом урану на людину. В медичній літературі бракує інформації щодо хронічних наслідків для здоров'я людини через споживання підвищених концентрацій урану з питною водою.

У табл. 2.2 і табл. 2.3 за літературними даними авторкою представлено узагальнення інформації стосовно шляхів надходження, біозасвоюваності та впливу на організм деяких хімічних елементів.

Таблиця 2.2 – Шляхи надходження та біозасвоюваність деяких хімічних елементів організмом людини (Авцын, Жаворонков, Риш & Строчкова, 1991; Андрусишина, 2015; Ахманов, 2006; Оберлис, Харланд & Скальный, 2008; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006; Фетисова, 2004; Шестопапов, Набока, Омельчук & Почекайлова, 2008)

Хімічний елемент	Надходження, %			Біозасвоюваність шлунково-кишковим трактом, %
	Вода	Їжа	Повітря	
As	0,99	98,87	0,14	60–75
Al	54,4	44,35	0,22	5–10
Cd	7,36	92,02	<0,61	4–5
Ca	31,25	68,75	–	25–40
Cr	40,0	59,9	0,001	0,5–1,0
Cu	12,44	87,06	0,5	10–30
Co	3,23	96,74	<0,032	20–95
Fe	0,99	98,80	0,21	7–15
Pb	11,76	86,27	1,96	0,4–0,7
Mg	33,3	66,7	–	30–35
Mn	14,75	85,25	0,05	3–5
Mo	6,25	93,75	<0,03	70–80
Ni	4,07	95,78	0,14	–
Hg	2,44	91,46	6,09	80–90
P	–	~90	–	~60–70
Se	–	~100	–	50–80 (орг.), 5–15 (неорг.)
Si	–	18,95	81,08	1–2
Cl	33,3	66,7	–	~90–100
I	12,5	25	62,5	80–90
Zn	7,09	92,2	<0,71	20–40

Таблиця 2.3 – Аналіз впливу деяких хімічних елементів на стан здоров'я людини

Хімічний елемент	Вплив на здоров'я людини	Джерело
Надлишок елементу		
Алюміній	Захворювання нервової системи (хвороба Альцгеймера)	(Андрусишина, 2015; Макарова, 2012; Оберлис, Харланд & Скальный, 2008; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006; Тулакіна, Новиков, Плитман & Ярошев, 1991; Islam, Karim, Hiduchi, Sakabara, Sekine, 2014)
Арсен	Розлади центральної нервової системи, онкологічні захворювання, шкірні захворювання, анемія, захворювання шлунково-кишкового тракту	(Андрусишина, 2015; Літинська, Астрелін & Толстопалова, 2016; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012)
Берилій	Ураження дихальної, нервової та серцево-судинної систем, шкірні захворювання, захворювання шлунково-кишкового тракту	(Андрусишина, 2015; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006; Шестопалов, Набока, Омельчук & Почекайлова, 2008; Rosborg, Koszisek, Selinus, Ferrante & Jovanonic, 2015)
Бор	Борний ентерит, анемія, захворювання шлунково-кишкового тракту, захворювання серця, шкірні захворювання	(Андрусишина, 2015; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006; Струсевич, Будеев & Гужов, 1985)
Кадмій	Хвороба «ітай-ітай», гіпертонія, дисфункція статевої системи, послаблення імунітету, онкологічні захворювання легень	(Авцын, Жаворонков, Риш & Строчкова, 1991; Андрусишина, 2015; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)

Кальцій	Захворювання серцево-судинної та сечостатевої систем, сечокам'яна хвороба	(Андрусишина, 2015; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Музалевская, Лобковский & Кумрина, 1993; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006; Струсевиц, Будеев & Гужов, 1985; Шестопапов, Набока, Омельчук & Почекайлова, 2008; Guidelines for..., 2022)
Кобальт	Шкірні захворювання (екземи, дерматити)	(Андрусишина, 2015; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)
Кремній	Сечокам'яна хвороба	(Андрусишина, 2015; Ахманов, 2006; Лютай, 1992; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Музалевская, Лобковский & Кумрина, 1993; Шестопапов & Овчинникова, 2003)
Купрум	Захворювання серця (брадикардія, тахікардія), анемія	(Андрусишина, 2015; Ахманов, 2006; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)
Магній	Цироз печінки	(Андрусишина, 2015; Лютай, 1992; Рубенович, Молин, Аксельссон & Риландер, 2000)
Манган	Мутагенний вплив на організм людини	(Макарова, 2012; Фетисова, 2004; Melles & Kiss, 1992)
Молібден	Молібденовий артрит або ендемічна подагра, сечокам'яна хвороба	(Андрусишина, 2015; Ахманов, 2006; Лютай, 1992; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Музалевская, Лобковский & Кумрина, 1993)
Нікол	Шкірні захворювання (екземи, дерматити)	(Андрусишина, 2015; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)

Плюмбум	Порушення обміну речовин, важке ураження центральної нервової системи, захворювання мозку, серця	(Авцын, Жаворонков, Риш & Строчкова, 1991; Андрусишина, 2015; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006; Rosborg, Koszisek, Selinus, Ferrante & Jovanonic, 2015; Waseem, Arshad, Iqbal, Sajjad & Mehmood, 2014)
Ртуть	Захворювання Міномата, шкірні захворювання, захворювання шлунково-кишкового тракту, серця	(Андрусишина, 2015; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006; Magos, 1985)
Селен	Ураження кісткового мозку, печінки, нирок та центральної нервової системи	(Андрусишина, 2015; Білецька, Онул & Стропільська, 2008; Шестопапов, Набока, Омельчук & Почекайлова, 2008)
Стронцій	Порушення функцій опорно-рухового апарату, “уровська хвороба”, сечокам’яна хвороба	(Андрусишина, 2015; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Оберлис, Харланд & Скальний, 2008; 39, Guidelines for..., 2022)
Хлор	Захворювання печінки, серця, нирок, сечокам’яна хвороба	(Андрусишина, 2015; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Музалевская, Лобковский & Кумрина, 1993; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)
Ферум	Печінкові розлади, алергічні реакції, сечокам’яна хвороба	(Авцын, Жаворонков, Риш & Строчкова, 1991; Андрусишина, 2015; Макарова, 2012; Оберлис, Харланд & Скальний, 2008; Guidelines for..., 2022)
Фтор	Флюороз, анемія, бронхіальна астма, захворювання серця	(Андрусишина, 2015; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)

Хром	Шкірні захворювання (екземи, дерматити)	(Андрусишина, 2015; Мокиєнко, Петренко & Гоженко, 2012; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)
Цинк	Захворювання шлунково-кишкового тракту (функціональні розлади, біль)	(Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006; Струсевич, Будеев & Гужов, 1985)
Дефіцит елементу		
Йод	Захворювання щитоподібної залози	(Мудрий, 1999; Оберлис, Харланд & Скальний, 2008; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006; 39, Guidelines for..., 2022)
Калій, кальцій, магній, цинк, хром, йод, манган	Захворювання ендокринної системи (ендемичний зоб, гіпотиреоз, цукровий діабет), захворювання серця, нервової системи, шкірні та онкологічні захворювання, сечокам'яна хвороба	(Андрусишина, 2015; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)
Літій	Психічні захворювання	(Андрусишина, 2015; Мудрий, 1999; Оберлис, Харланд & Скальний, 2008; Guidelines for..., 2022)
Селен	Захворювання нервової системи (полінейропатії), шкірні захворювання	(Андрусишина, 2015; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)
Ферум, купрум	Захворювання серця (артеріальна гіпертензія), ішемічна хвороба), шкірні захворювання (дерматити)	(Андрусишина, 2015; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006; Фетисова, 2004; Nardy, Donato, Monarka & Helatty, 2003)
Натрій	Онкологічні захворювання	(Андрусишина, 2015; Лютай, 1992; Мудрий, 1999; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко,

		Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)
Фтор	Карієс зубів	(Андрусишина, 2015; Проданчук, Мудрий, Великий, Петрашенко, Калашніков, Проценко, Гончаренко & Ситенко, 2006)

На даний час особливої уваги набуває вивчення ендемічних захворювань, які викликані мікроелементами, пов'язаними з геохімічними особливостями об'єктів НПС (води, ґрунту, повітря, рослинності) та визначенні їх ролі у патологіях людини (табл. 2.4) (Жовинский, Кураева & Крюченко, 2004).

В деяких країнах запропоновані норми фізіологічних потреб в енергії і харчових речовинах для різних груп населення (Нормы физиологических потребностей..., 2008), які можна використати для оцінки якості питної води з певними припущеннями. До них належать визначені макроелементи (Ca, P, Mg, K, Na) та мікроелементи (Fe, Zn, I, Cu, Mn, Se, Cr, Mo, F). Встановлені також і рівні фізіологічної потреби цих есенційних хімічних елементів для дорослих (чоловіків, жінок) та дітей у мг/добу, але відомості щодо тієї її частки, яка потрапляє в організм людини з питною водою, у різних авторів суттєво відрізняються.

Таблиця 2.4 – Ендемічні захворювання, які викликані мікроелементами, пов'язаними з геохімічними особливостями об'єктів НПС (Жовинский, Кураева & Крюченко, 2004)

Мікроелементози	Геохімічні фактори	
	Природні екзогенні	Техногенні
Зоб (дефіцит йоду)	+	—
Флюороз (надлишок фтору)	+	+
Карієс (нестача фтору)	+	—
Уровська хвороба (надлишок стронцію)	+	—
Ендемічна подагра (надлишок молібдену)	+	+
Ектопія кришталика (нестача молібдену)	+	—
Гіпогонадизм (дефіцит цинку)	+	—

Хронічна гіперглікемія (низький вміст хрому)	+	–
Хвороба Вільсона-Коновалова (мідний токсикоз)	+	+
Захворюваність органів дихання (надлишок більше 20 хімічних елементів)	+	+
Захворювання крові і кровотворних органів (берилій, радіоактивні хімічні елементи)	+	+
Захворювання шкіри та підшкірної клітковини (радіоактивні та рідкісні хімічні елементи)	–	+
Захворювання органів травлення (важкі метали, нітрати)	–	+
Захворювання кістково-м'язової системи (фтор, стронцій, фосфор та ін.)	+	+
Захворювання нервової системи і органів чуттів (важкі метали, галогени)	–	+

З'ясування впливу окремих хімічних елементів на здоров'я людини, що надходять з питною водою, є вельми непростим питанням, адже при цьому не можна нехтувати сукупною дією окремих груп елементів та їх сполук. Деякі групи елементів можуть спричиняти або антагоністичну дію, або ж, навпаки, підсилювати вплив один одного. Коли хімічні елементи потрапляють до організму у надлишковій кількості в якості техногенних забруднювачів НПС, вони можуть накопичуватися і викликати токсичні ефекти (Скальний & Рудаков, 2004). Деякі органи акумулюють елементи вибірково, у результаті чого наноситься шкода як окремому органу, так і організму в цілому. Наприклад, Cd і Mn накопичуються в нирках, Cu – у тканинах мозку і т.д. В еритроцитах крові людини виявлені елементи, біологічна значимість яких досі не доведена, зокрема Pb. При порушенні фізіологічної норми рівня елементів у тканинах можлива конкуренція за хімічні угруповання і каталітичні центри в макромолекулах, порушення структури і функції останніх. Так, було встановлено конкурентну взаємодію Ni з Ca, Mg, Cu, Zn; Cr з Fe, Mn, Cu; Mn з Mg, Zn; Cu з Zn, Mn, Ni; Zn з Mn, Cu, Cd; Cd з Ca, Cu, Zn. При цьому токсичні ефекти реалізуються переважно завдяки конкурентному механізму з іншими металами. При спільному потраплянні до організму відбувається подвійна взаємодія: між окремими елементами і біосубстратами, а також у вигляді конкуренції елементів за біоліганди. В результаті конкуренції за захоплення транспортних лігандів змінюється часткове співвідношення між легко- і важкорозчинними фракціями

того самого хімічного елемента, що може приводити до зміни його кінетики за присутності конкурента або посилення чи уповільнення виведення з організму. Це, в свою чергу, відбивається на ефекті їх комбінованої дії. Надходячи в організм людини, хімічні елементи з потоком крові розносяться в різні органи і тканини. Характер їхнього розподілу і ступінь накопичення залежать від спорідненості з різними структурами і біохімічними компонентами тканин і органів, міцності утворених комплексів і швидкості їхньої елімінації. Незважаючи на розходження в природній біологічній значимості різних елементів, усі вони при надлишковому надходженні в організм викликають токсичні ефекти, пов'язані з порушенням нормального ходу біохімічних процесів і фізіологічних функцій. Багато хімічних елементів накопичуються в значній кількості в окремих органах і тканинах, що особливо гостро порушує питання про пошуки засобів, що сприятимуть виведенню їхнього надлишку з організму. Останнє, в першу чергу, відноситься до металів, що мають онкогенні властивості, а також викликають генетичні порушення (Скальний & Рудаков, 2004).

Як зазначають В.В. Єрмаков та С.Ф. Тютіков (Єрмаков & Тютіков, 2008) основними функціями елементів є: пластична (структурна), каталітична, конформаційна, детоксикуюча. Формування пулу макро- та мікроелементів та їх метаболізм залежить від багатьох факторів, головним з яких є рівень вмісту хімічних елементів, форма сполук та особливості засвоєння живим організмом. Контролюється цей процес генетично. При цьому засвоєння макро- та мікроелементів відрізняється за механізмами надходження. При надходженні до організму мікроелементів переважають процеси комплексоутворення та участь спеціальних молекул-переносників. Ендогенна фізико-біохімічна роль ряду мікроелементів загальновідома: каталіз біологічно активних речовин, включаючи вітаміни, ферменти, гормони, участь у процесах дихання, нервової провідності, сприйнятті світла, знешкодження ксенобіотиків, надлишку перекисних сполук та вільних радикалів тощо. Більшість мікроелементів присутні у білках у формі комплексних сполук.

Мікроконцентрації багатьох елементів відіграють важливу роль у нормальних метаболічних процесах живих організмів. Есенційні елементи (Co, V, Cr, Mo, Mn, Ni, Zn, Se и др.) входять до складу багатьох металоензимів та беруть участь у біологічних функціях, таких як транспорт кисню, зв'язування вільних радикалів; входять до складу макромолекул, ензимів, гормонів, забезпечуючи нормальну життєдіяльність. Однак за високих концентрацій деякі з них, особливо ті, що відносяться до важких металів, здатні викликати ряд захворювань.

У зв'язку зі збільшенням обсягів техногенного розсіювання металів розуміння факторів біодоступності та механізмів проникнення елементів, метаболізму та виведення є одним з фундаментальних завдань екології, біогеохімії та гідрогеохімії.

Біодоступність є однією з ключових властивостей елементів, що визначають їх проникнення до організму та екотоксичність, залежить не тільки від концентрації елементів у воді, але й від форм їх знаходження, вмісту кальцію, гумусових кислот, рН, температури, комбінацій з іншими металами.

Розчинений органічний вуглець (DOC) здатний інактивувати елементи, що надходять до водного розчину, шляхом їх зв'язування з лігандами аміно-, фульво- та гумінових кислот, що знижує їх токсичність та біодоступність для гідробіонтів.

Без ґрунтового вивчення біогеохімічної міграції елементів, їх взаємодії з абіотичними та біотичними факторами водного середовища, біодоступності та механізмів проникнення металів до живих організмів у природних умовах, без отримання певних даних щодо доз впливу поліелементного забруднення та його ефектів для конкретних організмів важко уявити як адекватну програму моніторингу, так і визначити допустимі впливи.

Біодоступність елементів залежить від ряду умов, які можуть бути згруповані у чотири основні категорії:

- 1) умови водного середовища, які впливають на форму існування конкретного елементу;

- 2) природа іону металу та його здатність до комплексоутворення;
- 3) ступінь небезпеки для НПС (токсичність, біоаккумуляція, різні типи хронічних ефектів тощо);
- 4) вразливість самого організму-рецепієнта.

Концентрації вільних іонів елементів у водному середовищі, що можуть бути засвоєні організмом, часто є нижчими у порівнянні з загальним вмістом елементів і помітно варіюють у залежності від ряду геохімічних факторів.

Наразі в Україні питання біодоступності мікроелементів є недостатньо вивченим. Натомість заслуговують на увагу роботи закордонних дослідників. Наприклад, данська вчена Brittmarie Sandstrom (Sandstrom, 2001) дослідила механізми взаємодії таких мікроелементів як залізо, мідь, кальцій та цинк та їх роль у процесах абсорбції та біодоступності. Зокрема, було виявлено, що дефіцит заліза в організмі людини тісно пов'язаний з нестачею цинку. Аналогічна закономірність була встановлена і для цинку з міддю. Італійські вчені Daniela Cannas зі співавт. (Cannas et al., 2020) показали зв'язок між вмістом у воді деяких мікроелементів, таких як селен, цинк, мідь, залізо та ризиками виникнення низки аутоімунних захворювань.

Нижче наведені основні геохімічні фактори, що визначають форми вмісту елементів та їх біодоступність (табл. 2.5).

Іони металів знаходяться у рівноважному стані у воді з різними неорганічними та органічними сполуками (з амінами, гумусовими кислотами та іншою органікою), а також можуть бути сорбовані у зависах (Bjerregaard & Andersen, 2014). Поверхні неорганічних частинок (наночастинки глини, оксиди мангану та феруму) і органічних неклітинних мікрооб'єктів (сіфонникові водорості, плазмодії, міксоміцети, фікоміцети тощо) мають домінуючі O^- фрагменти. У залежності від спорідненості конкретних іонів елементів з кінцевими від'ємно зарядженими іонами кисню (карбоксильні, гідроксильні групи) на поверхні частинок, рівновага між вільними акваіонами буде порушуватися у бік адсорбованих елементів. Загальне уявлення про форми знаходження елементів (а саме металів) у воді представлене на рис. 2.2.

Таблиця 2.5 – Геохімічні фактори водного середовища, що впливають на форми міграції та біодоступність елементів (Brezonik, King & Mach, 1991)

Основні фактори водного середовища
<i>Загальні умови вод – жорсткість ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)</i>
<i>Іонна сила розчину, температура, pH, Eh</i>
<i>Специфічні умови зв'язування елементів з лігандами:</i>
• концентрація та природа неорганічних лігандів: лужність (HCO_3^-, CO_3^{2-}), F^-, Cl^-, SO_4^{2-}, HS^- (аноксія), CN^- (води, забруднені промисловими відходами); • концентрація та природа органічних лігандів: DOC, вміст гумусових кислот, пептиди, поліамінокарбоксихли тощо.; • концентрація та природа зважених частинок, включаючи наноструктури, на поверхні яких можуть адсорбуватися елементи
<i>Кінетичний фактор:</i>
• час реакції комплексоутворення, що залежить від pH, жорсткості води, природи ліганду та швидкості міграції елементу у воді. Реакції відбуваються достатньо швидко, однак сама швидкість обміну лігандами може бути повільною; • час перебігу окисно-відновних реакцій, який залежить від pH, температури, освітлення та інших факторів: наприклад, окиснення Fe(II) та Mn(II) може не зберігати рівноважний стан під дією світла

Іони металів, пов'язані у комплекси з природними макромолекулами органічної речовини або з сильними синтетичними хелатними агентами, характеризуються низькою біодоступністю, у той час як неорганічні комплекси або іони металів мають більш високу проникну здатність (Dudal & Gérard, 2004; Smith, Balistrierib & Todd, 2015). Однак це положення не можна екстраполювати на усі мікроелементи (Campbell, 1995; Davidson & Costa, 2014). В деяких публікаціях висловлюється сумнів у тому, що вільний іон металу – найдоступніша форма елементу. Наприклад, (Nolan, Fowler & Teyssie, 1991) висунули припущення, що кобальт може поглинатися організмом у складі вітаміну кобаламіну, що зустрічається в невеликих кількостях у природних водах. До того ж, алкіловані форми елементів у водному середовищі, хоча й не знаходяться у домінуючій формі, здатні поглинатися живими організмами. Метилирування ртуті помітно підсилює її токсичність, у той час як органічні форми арсену є менш токсичними, ніж неорганічні (Heath, 2002).

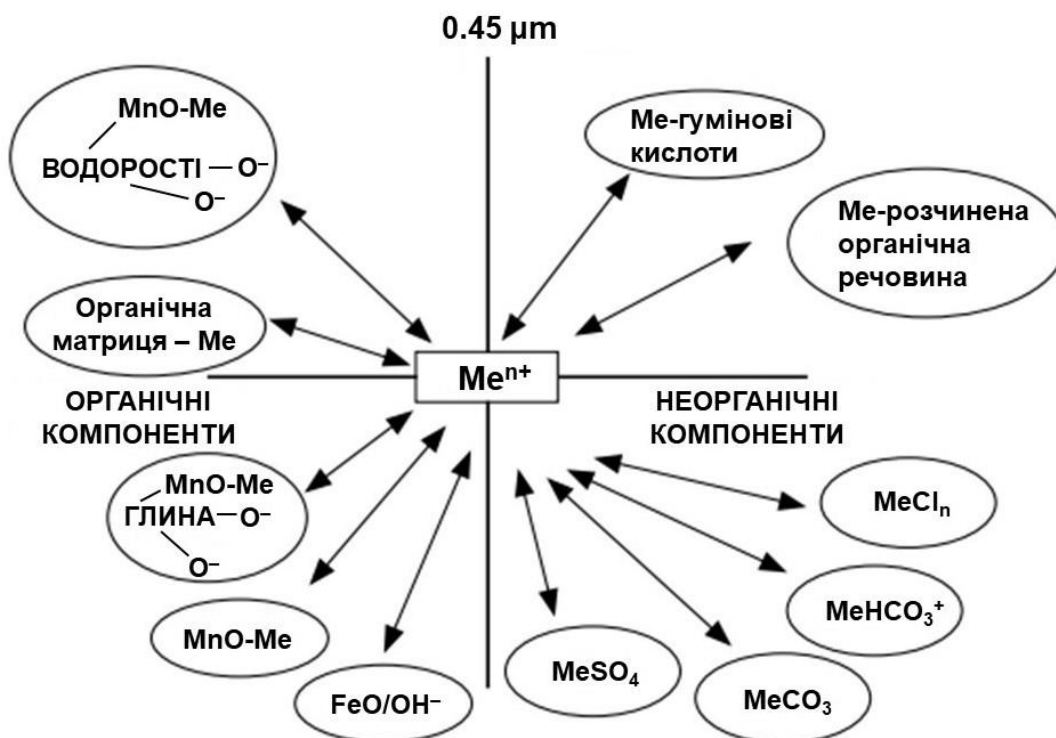


Рисунок 2.2 – Схематичне представлення рівноваги між іонами металів та лігандами органічної та неорганічної природи у водному середовищі: розчинений та нерозчинений стан компонентів відносно фільтру 0.45 μm (Bjerregaard & Andersen, 2014)

Виходячи з вищевказаного, очевидно, що умови водного середовища справляють значний вплив на біодоступність елементів для живих організмів. На відміну від експериментальних робіт, у природніх умовах велика кількість супутніх факторів може підвищувати або знижувати здатність елементів до біоміграції. У природних водних розчинах біодоступність контролюється конкуренцією з іншими катіонами за центри комплексоутворення (Fortin, Couillard, Vigneault & Campbell, 2010; Dam, Hogan, McCullough, Houston, Humphrey & Harford, 2010; Gandhi, Diamond, Huijbregts & Guinée, 2011). Найпоширенішим підходом щодо визначення біодоступності вільних іонів елементів заснований на принципі більш активного їх проникнення до живих організмів. Саме тому в основі ряду моделей закладений принцип розрахунку іонних форм елементів у залежності від параметрів водного середовища (Smith, Balistreri & Todd, 2015).

У роботі (Dinu, 2015) запропонований алгоритм розрахунку форм знаходження елементів з урахуванням фізико-хімічних параметрів природного середовища. Цей підхід заснований на математичному моделюванні хімічних реакцій, що перебігають у природних водах, і спирається на основні закони аналітичної і фізичної хімії: рівняння матеріального балансу; математичне вираження констант рівноваги; рівняння електронейтральності; рівнянь протонних рівноваг; перебіг конкуруючих реакцій. Вихідні дані – це, з одного боку, велика кількість фізико-хімічних параметрів водного середовища (включаючи 10 іонів металів, рН, вміст аніонів органічної та неорганічної природи тощо); з іншого – математичний апарат широкого спектру, що дозволяє послідовно розраховувати константи кислотності органічних кислот, умовні константи стійкості комплексів з металами, частки сильних та слабких кислот у системі тощо. Під час розрахунку є можливість визначати вміст вільних іонів в залежності від умов водного середовища.

З метою передбачення біодоступності елементів знайшла застосування складна модель біотичного ліганду (BLM), огляд якої представлений у роботі (Väänänen, Leppänen, Chen & Akkanen, 2018). BLM містить в собі три найважливіші компоненти: (1) термодинамічний розрахунок форм знаходження елементу (іонні форми та форми, пов'язані у комплекси), (2) здатність біологічних рецепторів зв'язувати іони елементів і (3) токсикологічні властивості металів у залежності від фізико-хімічних властивостей іону. У повній версії для BLM необхідні численні параметри водного середовища, такі як температура, рН, розчинена органічна речовина (DOC), основні катіони (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+), аніони (SO_4^{2-} , Cl^-), лужність та вміст сульфідів. Однак існує і спрощений варіант, коли потрібна інформація лише про температуру, рН, DOC, жорсткість, лужність і співвідношення Ca/Mg . Агентство з охорони навколишнього середовища США використовує спрощену версію BLM для оцінки якості природних вод (U.S. EPA, 2007).

Існує ряд припущень щодо впливу фізико-хімічних особливостей конкретних іонів елементів на ступінь їх біодоступності та токсичності (Голиков,

Саноцкий & Тиунов, 1986; Бингам, Коста & Эйхенбергер, 2000; Brezonik, King & Mach, 1991). Традиційно склалася думка, що токсичність підвищується: (1) по мірі зменшення радіуса елемента у періоді чи групі Періодичної таблиці Менделєєва; (2) по мірі зменшення розміру іону елемента (сполуки); (3) по мірі збільшення розчиненості речовин, що містять токсичний елемент. Однак доказової бази прямого впливу положення елемента у Періодичній системі на його токсичні властивості немає. Більшість авторів (Дабахов, Дабахова & Титова, 2005; Фрумин, 2013; Tekade, Maheshwari & Jain, 2018) говорять про можливу роль тільки іонного радіусу (тобто розміру іонної форми речовини) в хімічній активності елемента, що не є ідентичним атомній вазі елемента та його радіусу.

Вплив фізико-хімічної природи іону елемента на його токсичні властивості достатньо добре доводиться на основі констант рівноваги – комплексоутворення. окисно-відносних процесів, розчинення-осадження. Вважається, що міцність комплексів є тим вищою, чим меншим є радіус центрального іону та аддентів (Väänänen, Leppänen, Chen & Akkanen, 2018). Чим міцнішою є відповідна сполука елемента, тим більш інертною вона є до проникнення та руйнування. Важливу роль при оцінці міцності сполук відіграють координаційна структура та, відповідно, енергія Гіббса (Tekade, Maheshwari & Jain, 2018).

Таким чином, геохімічні фактори справляють вплив на біодоступність елементів за рахунок процесів комплексоутворення у більшій мірі, ніж природа самого іону. У природних водах з низькою мінералізацією та малою кількістю органічної речовини (що у більшості випадків відповідає підземним водам) біодоступність елементів для живих організмів зростає.

На сьогодні існує велика кількість наукових оглядів, присвячених токсичним властивостям різних елементів відносно живих організмів, зокрема людини (Голиков, Саноцкий & Тиунов, 1986; Ермаков & Тютиков, 2008; Moiseenko, Morgunov, Gashkina, Megorskiy & Pesyakova, 2013; Handbook..., 2014). Потенційно токсичні елементи можуть «мімікувати» під елементи, що є необхідними для нормальної життєдіяльності організму, викликаючи порушення

багатьох біохімічних функцій у клітинах. Наприклад, Cd накопичується у мітохондріях, лізосомах та ядрі, викликаючи їх ультраструктурні зміни, вступає в численні хімічні реакції, основними з яких є взаємодія з сульфгідрильними групами білків та ферментів. Надлишок кадмію порушує метаболізм життєво важливих елементів, особливо феруму та кальцію, порушує дію цинкових та інших металоферментів, блокує сульфгідрильні групи ферментів, порушує синтез ДНК. Кадмій легко заміщає залізо та молібден у металфлавопротеїнових комплексах, що призводить до порушення двостадійного процесу окиснення. Плюмбум перешкоджає одному зі ступенів біосинтезу гену, вважається дуже сильним нейротокисном. Токсичність плюмбуму підвищується при нестачі в організмі кальцію та феруму. Плюмбум блокує SH-групи білків, формуючи комплекси з фосфатними групами рибози у нуклеотидів, особливо у цитидину, тим самим швидко руйнує РНК, інгібує ферменти, зокрема карбоксипептидазу. Ртуть блокує активність ряду найважливіших ферментів, зокрема карбоангідрази, карбоксипептидази, лужної фосфатази. Ртуть здатна замінювати кобальт у корриноїдах, порушуючи метаболічні реакції, пов'язані з вітаміном В12 (Davidson & Costa, 2014).

Інтегральна доза впливу хімічних елементів на організм визначається: а) спектром елементів та властивостями їх синергізму (або антагонізму); б) токсикологічними властивостями кожного з них; в) формами знаходження – іонна, зв'язана або зважена; д) здатністю до комплексоутворення або осадження; е) швидкістю біоаккумуляції та проявом миттєвих або віддалених ефектів.

Варто зазначити, що висока варіабельність прояву токсичних властивостей елементів на сьогоднішній день не розглядається у системі нормативів якості природних вод та не враховується при їх моніторингу.

Згадані вище моделі BLM направлені на наближення оцінки ступеня забруднення потенційно токсичними елементами до реальних умов з урахуванням їх біодоступності, форм знаходження та токсикологічних властивостей (Smith, Balistreri & Todd, 2015; Väänänen, Leppänen, Chen & Akkanen, 2018). Проте їх недоліком є те, що вони направлені на оцінку впливу

лише одного елементу. Зважаючи на постійне збільшення обсягів надходження до НПС широкого кола елементів як природного, так і техногенного походження, виникає потреба у розробці методів комплексної оцінки екологічних ризиків.

Водні системи є об'єктами кінцевого стоку елементів, що надходять до НПС. Зважаючи на це, біодоступність є однією з ключових властивостей елементів, що визначають їх проникнення до організму та екотоксичність, і залежить не тільки від концентрації елементів у воді, але й від багатьох геохімічних показників. Іонним формам більшості елементів властива найвища біодоступність за виключенням ліпофільних металорганічних комплексів (наприклад, метилртуті). Розчинені органічні речовини (DOC) вод здатне інактивувати елементи, що потрапляють до водного розчину, за рахунок їх зв'язування з лігандами аміно-, фульво- та гумінових кислот, що знижує їх біодоступність і, відповідно, токсичність для гідробіонтів.

Потенційно токсичні хімічні елементи, зокрема важкі метали, акумулюються в організмі в значно більших концентраціях, ніж у НПС. Як результат – розвиток мікроелементозів (заміщення есенційних елементів, надлишок токсичних сполук) та потенційно токсичний ефект.

Існує підхід, згідно якого визначення комплексоформуючої здатності вод (КЗВ) ґрунтується на виявленні зв'язків між вмістом органічної речовини у воді та кількістю неактивованих елементів (пов'язаних з органічною речовиною). При цьому конкурентний ряд елементів за зв'язування з органічними лігандами визначається відмінностями у спорідненості елементів за координаційні центри. Було виявлено, що найвищою активністю володіє ферум. Цей підхід до визначення КЗВ, розрахунку концентрацій вільних іонів (шляхом натурних досліджень або фізико-хімічних розрахунків) та з урахуванням токсикологічних властивостей кожного елементу деякою мірою узгоджується з концепцією BLM, однак в цих моделях не враховано факт поліелементного забруднення та конкурентного ряду елементів за зв'язування з органічними лігандами.

Відомий німецький дослідник у галузі мікроелементології Манфред Анке (Anke, 2004) зробив спробу систематизувати зв'язки між біологічно активними

хімічними елементами (рис. 2.3). При цьому дослідник враховував роль харчових компонентів (фітат, рівень вуглеводів, органічні кислоти, гумінові кислоти тощо) у засвоєнні макро- та мікроелементів.

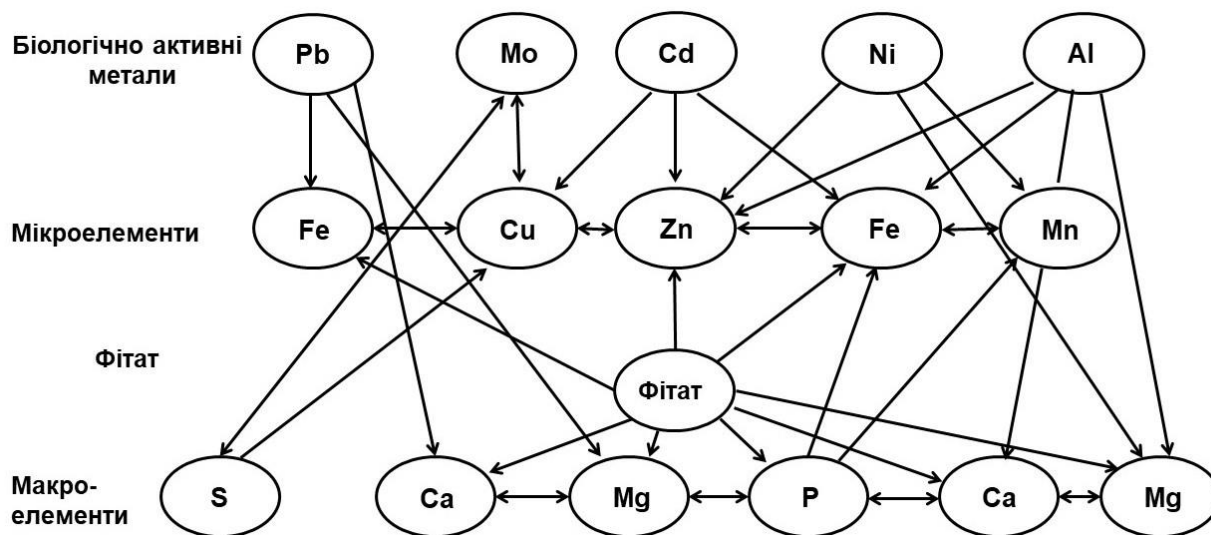


Рисунок 2.3 – Взаємодія між деякими макро-, мікро- та ультрамікроелементами (Anke, 2004)

Підсумовуючи сказане вище, можна стверджувати, що наразі відбувається трансформація наших поглядів та уявлень щодо біологічної ролі, яку мікроелементи відіграють у фізіологічних процесах. Нині серед фахівців навіть немає єдиної думки стосовно превалюючого джерела надходження есенційних елементів до організму людини. У кожній новій редакції Методичних рекомендацій щодо якості питної води, які на регулярній основі видаються ВООЗ, ґрунтуючись на актуальних клінічних дослідженнях, оновлюється інформація про відсоток засвоєння того чи іншого мікроелементу людським організмом, залежно від того, чи надійшов він разом з продуктами харчування, атмосферним повітрям чи питною водою. Наразі встановлено, що для більшості елементів основним джерелом є продукти харчування, однак останні дані свідчать, що, наприклад, Mn надходить переважно з водою (через цей факт у роботі приділено особливу увагу цьому елементу, про що детальніше йде мова у розділі 5, підрозділі 5.2). Також існує думка про те, що саме з води

мікроелементи засвоюються організмом краще, ніж з їжею. У будь-якому разі, безперечним є той факт, що питна вода, яку людина вживає на постійній основі, є вагомим джерелом надходження біологічно значимих елементів. Як було згадано у попередньому розділі, чимала частка регіонів України використовує підземні води як головне джерело питного водопостачання, особливо це є актуальним для сільської місцевості. Зважаючи на це, здобувач вважає за доцільне зосередити увагу на вивченні гідрогеохімії мікроелементів крупних водоносних систем нашої держави, на які припадає лівова частина прогнозних ресурсів підземних вод.

Авторка вважає застарілим підхід, згідно якого концентрації мікроелементів у воді оцінюються лише з точки зору перевищення їх ГДК, регламентованих нормативними документами. Останні публікації ВООЗ свідчать про високу ймовірність виникнення ряду захворювань саме через нестачу есенційних елементів у воді. Раніше врахування цього фактору було вельми складним завданням, оскільки рівень лабораторних вимірювань не дозволяв виявляти хімічні елементи у воді у мікроконцентраціях. Наразі ми спостерігаємо бурхливий розвиток технологій, зокрема в області аналітичних вимірювань. Високоточні методи аналізу, зокрема метод ICP-MS (мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою) дозволяє вирішити цю проблему, адже дає можливість встановлювати концентрації елементів з точністю 10^{-4} – 10^{-5} мг/дм³ з відносно невеликою похибкою $\delta \leq 3 \%$.

Здобувач використовує у своїй роботі власні аналітичні дані, отримані за допомогою мас-спектрометра з подвійним фокусуванням іонного променя «ELEMENT-2» фірми «Thermo Scientific» (корпорація Thermo Electron GmbH (Бремен)), що функціонує на базі Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України.

Варто наголосити також на важливості встановлення форм міграції мікроелементів у природних водних розчинах, адже науковцями було встановлено факт про те, що форма знаходження елементу у воді значною мірою впливає на його біодоступність та біозасвоюємість.

Викладена у даному розділі інформація слугувала для здобувача підгрунтям для проведення власного дослідження гідрогеохімії мікроелементів з позицій медичної мікроелементології за наступними напрямками:

- Визначення потенційних ризиків для здоров'я людини (прийнятний, небезпечний, надзвичайно небезпечний, катастрофічний тощо) у зв'язку з вживанням води, незбалансованої за вмістом мікроелементів.
- Виявлення не тільки перевищень, але й нестачі концентрацій есенційних елементів у воді за допомогою критерію БЗК.
- Аналітичне визначення вмісту мікроелементів у воді за допомогою високоточних лабораторних методів аналізу – ICP-MS.
- Розрахунок форм міграції мікроелементів у воді за допомогою методу термодинамічного моделювання.
- Окреслення кола потенційних ендемічних захворювань у зв'язку нестачею чи надлишком певних мікроелементів у воді.
- Розробка нових принципів еколого-біогеохімічного районування території України з позицій медичної мікроелементології.

2.2 Хімічний склад питних підземних вод і вплив на здоров'я людини

Постійно зростаючий рівень антропогенного забруднення об'єктів НПС (грунтів, природних вод та атмосферного повітря), обумовлюють необхідність проведення постійного моніторингу їх стану. Особливо важливим є встановлення елементного складу питної води та вивчення особливостей його формування на територіях окремих країн в зв'язку зі світовою проблемою забезпечення людства якісною та безпечною питною водою, яка є основою життєдіяльності людини. Актуальним є вирішення цих задач і для різних

гідрогеологічних регіонів України, які відрізняються рядом геохімічних особливостей.

Природні води містять невелику кількість розчинених газів, мінеральних і органічних речовин натурального походження. У воді високої якості загальні концентрації розчинених речовин можуть досягати 102 мг/дм³. Але вода може містити також небажані компоненти, і дані про їх кількість є необхідними, зокрема, для обґрунтування норм щодо якості питної води (Синицына, Плитман, Амплеева, Гильденскиольд & Ряшенцева, 2010). Міжнародні норми, що є гарантією безпеки питної води і регламентують гранично допустимі концентрації елементів та мікроорганізмів в ній, існують в багатьох країнах світу. Разом з тим, згідно з даними ВООЗ, досить поширеним є не лише використання розвинених систем централізованого постачання очищеної питної води згідно встановленим нормам, але і використання для споживання мінералізованої води з підземних джерел, свердловин та колодязів без її попередньої очистки та встановлення елементного складу. У цих випадках наявність мінеральних речовин визначається природною якістю джерела води (Крайнов, Рыженко & Швец, 2004).

Необхідність наявності певної кількості мінеральних речовин у питній воді є важливою для збалансованого вмісту їх в організмі людини, що безпосередньо визначає її здоров'я (Лютай, 1992; Кондратюк, 1989).

Дефіцит або надлишок тих чи інших елементів у питній воді може обумовлювати виникнення ряду захворювань у населення, що її споживає (Скальный & Рудаков, 2004). Дані про можливі патологічні стани організму людини, що обумовлені не лише надлишком, але і дефіцитом есенційних елементів, що нормовані в питній воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості (Синицына, Плитман, Амплеева, Гильденскиольд & Ряшенцева, 2020), свідчать про важливість їх врахування при прогнозуванні ризиків для здоров'я людини.

Слід зазначити, що причиною того, що у більшості людей деякі життєво-важливі мікроелементи знаходяться в дефіциті, а токсичні мікроелементи – в

надлишку, є низька якість питної води і продуктів харчування, а також незадовільний екологічний стан НПС. Зокрема вважається, що населення крупних міст потерпає від надлишку важких металів, які надходять в організм людини з водою. Систематичне вживання неякісної або неконтрольованої за складом питної води може призвести до появи у населення хронічних захворювань, що може вплинути і на здоров'я майбутніх поколінь.

В зв'язку з цим встановлення мікроелементного складу питних підземних вод природного походження у різних гідрогеологічних регіонах України є вкрай необхідним як для її безпечного використання населенням, так і для районування території України за мікроелементним складом питної води природного походження.

Вивченню проблеми забруднення питних підземних вод, а також впливу надлишку чи нестачі мікроелементів на здоров'я населення, що їх споживає, присвячено низку вітчизняних та закордонних публікацій (Авцын & Жаворонков, 1991; Лютай, 1992; Рудько, 2012; Левонюк, 2023; Golekar, Patil & Baride, 2013; Мезенцева, Батиченко & Мезенцев, 2018; Hussain, Habib-Ur-Rehman, Khanam, Sheer, Kebin & Jianjun, 2019). Однак у літературі мало уваги приділяється оцінці відмінностей мікроелементного складу питних підземних вод в межах різних гідрогеологічних регіонів у зв'язку зі структурно-геологічними, а також геохімічними особливостями досліджуваних територій. Слід зауважити, що кількість публікацій, які містять практичні дані щодо багаторічної динаміки показників хімічного складу підземних вод, є незначною.

Дослідження регіональних особливостей питного водопостачання України та з'ясування ролі водного фактору у формуванні неінфекційної захворюваності є надзвичайно актуальним. Зокрема, необхідно встановити роль різних комбінацій компонентів мінерального складу у формуванні здоров'я різних вікових груп споживачів питної води. Потребує подальшої конкретизації роль водного фактору у постачанні організму есенційними мінеральними речовинами. Нарешті, доцільним є визначення ступеня адаптації населення до різних концентрацій у питній воді мінеральних сполук, які нормуються за

органолептичною ознакою, що дозволило б визначити діапазони, прийнятні для створення регіональних стандартів якості питної води. Як відомо, різкий дефіцит або надлишок хімічних елементів у природі призводить до захворювань тварин, рослин і людей. У цьому зв'язку фізіологічна збалансованість мінерального складу питних вод є не тільки показниками їх якості, але й важливим чинником формування здоров'я населення. Серед різних аспектів проблеми якості питної води особливо актуальним є питання хімічного забруднення, балансу есенційних та токсичних важких металів у водному середовищі, оскільки воно є важливим резервуаром їх накопичення.

Хімічні елементи можуть потрапляти у водойми з різних природних і антропогенних джерел різними шляхами. Деякі з них є природними складовими. Наприклад, Zn, Co та Mo завжди присутні в низьких концентраціях у питних водах. Природні джерела надходження хімічних елементів можуть бути пов'язані з процесами ерозії рудних проявів, перенесенням металовмісного пилу вітром, лісовими і степовими пожежами тощо. До антропогенних джерел надходження, основа яких – процеси індустріалізації та урбанізації, належать процеси згоряння палива, видобування корисних копалин, вихлопні гази автотранспорту, депонування твердих побутових відходів, застосування елементів у складі добрив і пестицидів тощо.

Важкі метали у великих концентраціях є одним з небезпечних техногенних забруднювальних речовин водних об'єктів господарсько-питного призначення, а також фактором формування якості питних вод та впливу на стан здоров'я населення. У зв'язку з цим актуальною задачею є вивчення основних джерел надходження хімічних елементів, аналіз розподілу їх у поверхневих і підземних джерелах господарсько-питного водопостачання. Проте, крім елементів антропогенного походження, у водних об'єктах обов'язково присутні важкі метали природного походження, які також визначають якість питних вод і є одним із факторів впливу на стан здоров'я споживачів питної води. Відомо близько сорока різних визначень терміну «важкі метали», і неможливо вказати на одне з них, як на найбільш прийнятне. Відповідно, перелік важких металів

згідно різних визначень включатиме різні хімічні елементи. Критерієм може бути атомна вага понад 50 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi тощо), і тоді до списку потрапляють всі метали, починаючи з ванадію, незалежно від щільності. Іншим критерієм є щільність, яка приблизно дорівнює або більша за щільність заліза (8 г/см^3). Тоді до переліку важких металів потрапляють такі хімічні елементи, як свинець, ртуть, мідь, кадмій, кобальт, а, наприклад, більш легке олово випадає зі списку. Існують класифікації важких металів, які засновані на інших критеріях, наприклад, граничній щільності (5 г/см^3) або атомній вазі. Деякі класифікації роблять винятки для благородних і рідкісних металів, не відносячи їх до важких, деякі виключають некольорові метали (залізо, марганець). Однак у науковій літературі останнім часом усе частіше термін «важкі метали» розглядається не з хімічної, а з медичної та природоохоронної точок зору і, таким чином, при включенні до цієї категорії враховуються не тільки хімічні і фізичні властивості елемента, але також його біологічна активність і токсичність, а також обсяг використання в господарській діяльності. При цьому важливу роль у їх визначенні мають наступні умови: токсичність для живих організмів за певних концентрацій, а також здатність до біоаккумуляції і біомагніфікації. Практично усі важкі метали, що потрапляють під це визначення (за винятком Pb, Hg, Cd, Bi, біологічна роль яких на сьогодні поки лишається нез'ясованою), беруть активну участь у біологічних процесах та входять до складу багатьох ферментів людського організму.

Наразі питне водопостачання в Україні здійснюється за рахунок як поверхневих (70 %), так і підземних джерел (30 %). Більшість поверхневих вод, які використовуються для питних потреб, за гідрохімічними показниками, в основному, належать до II – III класу, значна їх частина взагалі належить до IV класу якості і є проблемною для використання. Нормативні значення концентрацій окремих елементів за вітчизняними нормативами представлені у табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Нормативні значення концентрацій окремих хімічних елементів у питних водах систем централізованого питного водопостачання України (Державні санітарні норми..., 2010; Державний стандарт України, 2014)

Елемент	Норматив
Фізико-хімічні показники безпечності та якості питної води (Державні санітарні норми..., 2010)	
Хімічні показники, що впливають на органолептичні властивості питної води (Державний стандарт України, 2014)	
<i>Залізо загальне (Fe)</i>	$\leq 0,2 \text{ мг/дм}^3$
<i>Манган (Mn)</i>	$\leq 0,05 \text{ мг/дм}^3$
<i>Мідь (Cu)</i>	$\leq 1,0 \text{ мг/дм}^3$
<i>Цинк (Zn)</i>	$\leq 1,0 \text{ мг/дм}^3$
Санітарно-токсикологічні показники нешкідливості хімічного складу питної води (Державні санітарні норми..., 2010)	
Токсикологічні показники нешкідливості хімічного складу питної води (Державний стандарт України, 2014)	
<i>Алюміній (Al)</i>	$\leq 0,2 (0,5) \text{ мг/дм}^3$
<i>Барій (Ba)</i>	$\leq 0,1 \text{ мг/дм}^3$
<i>Берилій (Be)</i>	$\leq 0,002 \text{ мг/дм}^3$
<i>Кадмій (Cd)</i>	$\leq 0,001 \text{ мг/дм}^3$
<i>Кобальт (Co)</i>	$\leq 0,1 \text{ мг/дм}^3$
<i>Арсен (As)</i>	$\leq 0,01 \text{ мг/дм}^3$
<i>Молібден (Mo)</i>	$\leq 0,07 \text{ мг/дм}^3$
<i>Нікол (Ni)</i>	$\leq 0,02 \text{ мг/дм}^3$
<i>Ртуть (Hg)</i>	$\leq 0,0005 \text{ мг/дм}^3$
<i>Свинець (Pb)</i>	$\leq 0,01 \text{ мг/дм}^3$
<i>Селен (Se)</i>	$\leq 0,01 \text{ мг/дм}^3$
<i>Стронцій (Sr)</i>	$\leq 7,0 \text{ мг/дм}^3$
<i>Сурма (Sb)</i>	$\leq 0,005 \text{ мг/дм}^3$
<i>Талій (Tl)</i>	$0,0001 \text{ мг/дм}^3$
<i>Хром загальний (Cr)</i>	$\leq 0,05 \text{ мг/дм}^3$

У 2003 році В.М. Шестопапов та Н.Б. Овчиннікова опублікували статтю (Шестопапов & Овчинникова, 2003), в якій на основі власних даних і з урахуванням підсумків комісії ВООЗ, надали пояснення парадоксальним коефіцієнтам кореляції онкологічної захворюваності зі складом макрокомпонентів питної води. З цією метою автори застосували поняття іонної сили розчину питної води, а також запропонували застосування методу нейронних сіток для вирішення практичного питання передбачення рівня онкологічної захворюваності від складу макрокомпонентів питної води.

Як відомо, існує два принципових шляхи вивчення впливу компонентів, що входять до складу природних вод, на здоров'я людини. Перший полягає у вивченні впливу безпосередньо на людину під час так званого «натурного експерименту». Інший шлях – це вивчення токсикологічної або терапевтичної дії компонента на лабораторних тваринах.

Перший шлях багато у чому пов'язаний з зародженням та розвитком у ХХ столітті нових методів обробки інформації. Оскільки постановка лабораторного експерименту з вивчення впливу води на людину є доволі складним завданням, останнім часом усе більше уваги приділяється обговоренню статистично виявлених зв'язків та залежностей різних компонентів води, що використовується для пиття, та параметрів здоров'я.

У багатьох дослідженнях підтверджується зворотній зв'язок між жорсткістю води та смертністю від серцево-судинних захворювань, прямий зв'язок між жорсткістю та деякими онкологічними захворюваннями. У той же час в інших дослідженнях доводиться протилежне.

В основу дослідження впливу кількісного та якісного складу води на рівень онкологічної захворюваності лягли наступні положення.

1. На думку фахівців багатьох країн, більш ніж 90 % усіх захворювань на рак пов'язане з впливом хімічних та фізичних факторів НПС (Карпенко, Гатаулін, Габдрахимов & Озол, 2000).

2. На сьогодні прийнято вважати, що зміна стану здоров'я людини є відображенням зсувів у механізмах адаптації організму до умов зовнішнього середовища, при цьому теоретичною основою слугує принцип єдності організму та середовища. Термін «адаптація» застосовується у найрізноманітніших областях біології та медицини, включає в себе широке коло явищ, і тому досі немає єдиного уявлення щодо суті процесу та його інтерпретації.

3. Серед великої кількості різних захворювань саме онкологічні відображають ступінь адаптації населення до негативних факторів НПС.

4. Медична статистика за онкологічними захворюваннями фіксується протягом багатьох років. Вони діагностуються з високою точністю, ведеться

суворий облік захворювань. Статистичні показники за онкологічними захворюваннями – найнадійніші дані медичної статистики.

В якості фактору впливу В.М. Шестопалов та Н.Б. Овчиннікова використовували наступні макрокомпоненти хімічного складу води: Na, Ca, Mg, HCO_3 , Cl, SO_4 .

Автори вивчили статистику за онкологічними захворюваннями по різних областях України. Аналіз охопив дані за 1990-1999 роки. Враховуючи розподіл макрокомпонентів підземних вод у різних районах, науковці зробили спробу виявити їх можливий вплив на загальний рівень захворюваності злоякісними пухлинами.

Автори зауважували, що статистичні коливання можуть бути пов'язані не тільки з умовами розрахунків, але й можуть відображати можливий вплив інших екологічних факторів: наявність у воді природних мікрокомпонентів, забруднення та інші особливості води; а також факторів, не пов'язаних безпосередньо з водою – геофізичних та інших.

Для аналізу були обрані сільські райони України. Сільське населення традиційно є менш динамічним у пересуванні, у звичках споживання та способі життя у порівнянні з міським. І, головне, тісніше пов'язане з найближчими джерелами підземного водопостачання.

Авторами були проаналізовані середні кількісні та якісні характеристики макроскладу води, що використовується для забезпечення питного водопостачання. Якісні характеристики являють собою «середній тип» води по району, отриманий за розрахунком формули Курлова за середнім кількісним складом. Було проведено статистичний кореляційний аналіз онкологічної захворюваності з мінералізацією та вмістом макрокомпонентів води. Отримані також коефіцієнти кореляції з показником загальної онкозахворюваності. Усереднені характеристики складу питної води були перераховані в активні концентрації. Мінералізація була замінена на показник іонної сили, що являє собою просту інтегральну функцію від складових макрокомпонентів. Іонна сила, на відміну від мінералізації, враховує електростатичну взаємодію іонів у розчині

води. Врахування цієї взаємодії може пояснити більш тісний зв'язок іонної сили та захворюваності. Автори виявили, що найменший рівень захворюваності відповідає гідрокарбонатним кальцієвим водам з мінералізацією від 223 до 543 мг/дм³ і вмістом кальцію від 30 до 96 мг/дм³. Підвищення іонної сили питної води до значень, менших за 0,021875 та мінералізації – до 1100–1500 мг/дм³ викликає зниження онкозахворюваності до 176–315 люд./100 тис. населення у залежності від складу аніонів питної води. Магній та сульфат-іон суттєво впливають на зниження рівня захворюваності при підвищенні іонної сили. Найвищий рівень захворюваності відповідає хлоридному типу вод, нижчий – гідрокарбонатним водам, ще нижчий – сульфатним водам. Провівши відповідні розрахунки, науковці дійшли висновку, що складність виявлення залежності між онкологічною захворюваністю та складом і вмістом макрокомпонентів у питній воді потребує іншого підходу. Через природну лабільність кількісного та якісного складу питної води вирішити задачу встановлення залежності між онкологічною захворюваністю та якістю питної води із застосуванням лінійних методів апроксимації уявляється нераціональним. На думку науковців, найкращим виходом була б можливість передбачення захворюваності від складу води. Таку можливість можна реалізувати, використовуючи аналіз нейронних мереж, наприклад програму ST Neural Networks. Нейромережі дозволяють моделювати лінійні залежності у випадку великої кількості змінних.

Отже необхідно здійснити перехід від існуючої системи оцінки якості питної води за принципом «відповідає – не відповідає» до можливості встановлення кількісних та/або якісних характеристик шкідливих ефектів для здоров'я населення, обумовлених впливом екологічного стану джерел питного водопостачання (Рой, 2017).

З метою створення безпечних умов життєдіяльності людини доцільним буде виконання інтегральної оцінки ризику для здоров'я населення від впливу забруднюючих речовин, що містяться в питній воді. Це єдиний аналітичний інструмент, що дозволяє науково обґрунтувати і визначити чинники ризику, які становлять загрозу для здоров'я людини, та їх співвідношення, а також

окреслити пріоритети у діяльності щодо мінімізації ризику. При цьому основним завданням є отримання та узагальнення інформації про можливий вплив на здоров'я людини речовин, що забруднюють питну воду, для прийняття відповідних управлінських рішень щодо усунення або зниження загроз здоров'ю людини та оцінювання ефективності технологій, що використовуються (Рой, 2017).

У своїй роботі (Шестопапов & Овчиннікова, 2017) В.М. Шестопапов та Н.Б. Овчиннікова наголошують на тому, що на сьогоднішній день сучасна наука не може дати вичерпну науково обґрунтовану відповідь на запитання про вплив на здоров'я людини хоча б тієї частини складу води, яка представлена неорганічними речовинами природного походження. Зовсім нещодавно (70–90-ті роки ХХ ст.) у багатьох вітчизняних підручниках із санітарної гігієни та екології людини висвітлювалась думка, що вмісту кальцію, магнію та інших природних інгредієнтів складу у воді дуже мало порівняно з їх вмістом у їжі, що такі кількості ніяк не можуть вплинути на стан організму. Стосовно малих кількостей речовин у воді, автори наводять наступний приклад: добова потреба у калії для організму дорослої людини становить приблизно 1,5–2 г; з їжею калій надходить у організм у формі органічних сполук (цитратів, фумаратів, глюконатів); але неорганічна сполука калію – всім відомий ціанід калію – може смертельно нашкодити організму у дозі всього-навсього 0,01 г. Неорганічні природні речовини, які знаходяться у воді ще й у більш активному дисоційованому стані, можуть впливати (і впливають) на біологічний організм дуже помітно. Дослідження впливу складу води на здоров'я людини, що останні п'ять десятиріч проводились у різних країнах і підбиваються у періодичному виданні ВООЗ «Guidelines for Drinking Water Quality» (Guidelines for ... 2022), безперечно свідчать про зв'язок складу природних неорганічних складових води і здоров'я населення.

Наприклад, багатьма дослідниками у різних країнах (Anderson et al., 1975; Dzik, 1989; Leoni, Fabiani L & Ticchiarelli, 1985; Masironi, Pisa & Clayton, 1979; Smith & Cromble, 1987; Zeighami et al., 1985) доводиться зворотний зв'язок між

кардіоваскулярними захворюваннями і жорсткістю питної води, зворотний зв'язок між іншими захворюваннями (у тому числі й онкологічними) і жорсткістю води (Bound et al., 1981; Crawford, Gardner & Sedgwick, 1972; Wigle et al., 1986; Zemla, 1980). Жодного зв'язку не було знайдено іншими вченими (MacKinnon & Taylor, 1980; Sonneborn et al., 1983). Протиріччя між різними дослідженнями стосуються і впливу деяких інших основних компонентів природного складу води на здоров'я людини. Знайомство з цими дослідженнями підтверджує традиційний підхід до складу води, тобто аналізується вплив вмісту саме основних іонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- тощо) без урахування їх форм і комплексів, що утворюються у воді. Такий самий підхід зберігається і до нашого часу. Автори наголошують, що задача виявлення впливу на здоров'я людини одного з іонів складу, коли у воді завжди є й інші складові і дія їх комплексна, – дуже складна і в будь-якому випадку потребує певних зусиль для правильної постановки досліду та його інтерпретації. Такого роду дослідження (впливу питної води) знаходяться на стику гідрогеології, гідрогеохімії, з одного боку, та фізіології і медицини – з іншого. Науковці констатують, що така задача поки не розв'язана, і нині дослідження уперлися в «глухий кут». Причиною такого стану речей є те, що склад води був представлений обмеженим, далеко не таким, яким він є насправді, і не таким, яким може бути поданий у наш час, коли є доступні засоби для його розширення та уточнення. Всім відомий очевидний факт, що живі організми специфічним чином відгукуються на хімічний склад кожної речовини, яка потрапляє у внутрішній обмін. Автори наголошують, що організм людини реагує не просто на валовий вміст якогось іона, а строго на вміст певної речовини. Тому, якщо ми хочемо зрозуміти, як впливає питна вода на організм, які ризики та наслідки очікують здоров'я населення та наступних поколінь при тривалому споживанні води якогось визначеного складу, ми повинні розглядати склад води якомога точніше, а не приблизно.

Науковці роблять висновок, що вивчення впливу питних вод на здоров'я людини потребує перш за все залучення усіх доступних на наш час знань про воду. Зокрема термодинамічний аналіз рівноважного стану води, вивчення

докладного аналізу компонентних форм хімічного складу – це необхідний перший етап.

Збільшена точність хімічного аналізу води, яка досягається за допомогою термодинамічних розрахунків (визначення усіх присутніх речовин, сполук, з'єднань, вільних іонів у питній воді), дозволяє виявити нові кореляційні зв'язки між цими «новими» складовими частинами води та показниками здоров'я людини (Овчиннікова, 2019).

Однією з найбільш актуальних проблем у гігієні водопостачання є нагальна необхідність перегляду та вдосконалення нормативно-правових актів, державних санітарних норм і правил, стандартів та інших нормативних документів у сфері питного водопостачання, у тому числі шляхом розробки регіональних стандартів якості питної води (Ворохта, 2007). Державні санітарні правила та норми (ДСанПіН 2.2.4-171-10) передбачають контроль якості питної води за сімдесяти шести показниками, у тому числі фізіологічної повноцінності, до яких належать загальна мінералізація, загальна жорсткість, загальна лужність, вміст йоду, калію, кальцію, магнію, натрію та фторидів. Сьогодні в усьому світі збільшується інтерес до проблем нормування мінерального складу питних вод та прогнозування їх впливу на здоров'я населення.

Завдяки фундаментальним працям українських вчених – Габовича Р.Д. (Гринзовський, Степаненко & Бардов, 2009), Гончарука Є.Г. (Гончарук, 1975), Омелянця М.І. (Омелянець, 1979) – було створено передумови для широкого впровадження у практику методів профілактики захворювань, зумовлених несприятливим сольовим складом питних вод. Великий внесок у розвиток проблеми вивчення впливу сольового складу питних вод на здоров'я людини також зроблено Рахманіним Ю.А. (Рахманин, Сидоренко & Михайлова, 1998), Donato F. зі співавт. (Donato, Monarca & Premi, 2003), Kousa A. зі співавт. (Kousa, Moltchanova & Viik-Kajander, 2004), які узагальнили науковий досвід попередників та запропонували нові наукові та методологічні підходи до оцінки ролі водного фактора у формуванні індивідуального та громадського здоров'я.

Збільшується інтерес науковців до проблем нормування мінерального складу питних вод та прогнозування їх впливу на здоров'я населення (Мокієнко А.В., 2015). Виконання вимог чинного законодавства України та здобутки національної програми «Питна вода України» передбачає подальший розвиток технологій водопідготовки для забезпечення населення питною водою оптимальної якості у належних обсягах. Перспективи інтеграції України у структури Європейського Союзу тісно пов'язані із уніфікацією системи гігієнічних та екологічних регламентів, втім і досі водному фактору, а саме особливостям впливу мінерального складу питних вод на здоров'я населення, приділялося недостатньо уваги. Особливістю української національної системи санітарно-гігієнічного нормування якості питної води є виділення окремої групи показників фізіологічної повноцінності питної води, що визначають адекватність її мінерального складу біологічним потребам організму. Вони засновані на доцільності для ряду біогенних елементів врахування не тільки максимально допустимих, а й мінімально необхідних рівнів їх вмісту у воді.

Згідно чинних нормативних документів з урахуванням конкретної ситуації та зважаючи на досить різноманітний природний склад води в джерелах водопостачання різних регіонів України, допускаються зміни ряду показників якості води (зокрема для загальної мінералізації, жорсткості, кольоровості, каламутності, вмісту сульфатів та хлоридів). Втім, незважаючи на достатньо велику кількість даних на користь запровадження регіональних стандартів якості питної води, це питання і досі є відкритим (Гринзовський, Степаненко & Бардов, 2009; Красовский, Н.А. Егорова, 1998). Крім того, процедура визначення прийнятних діапазонів вмісту у питній воді сольових компонентів, для яких створюються подібні регіональні стандарти, є невизначеною. Аналіз даних літератури свідчить, що найбільша кількість публікацій за останні 10 років присвячена з'ясуванню ролі питних вод різної загальної мінералізації та жорсткості у розвитку патології і значно менша ролі окремих мікроелементів та їх сполук. Крім того, звертає на себе увагу відносна мала загальна чисельність

цих робіт, яка не відповідає життєвій важливості такого фактора, як питна вода та величезному різноманіттю її якісного складу (Ворохта, 2007).

Гігієнічні та медико-біологічні дослідження питних та близьких до них за хімічним складом підземних мінеральних природних столових вод мають вестися не узагальнено, а відповідно до конкретних регіонів з урахуванням їх природного формування та своєрідності мінеральних композицій. При цьому слід мати на увазі можливу залежність біологічних ефектів хімічних сполук від їх адитивного синергічного або антагоністичного впливу, що могло б допомогти у поясненні суперечності результатів, одержаних різними дослідниками. Тому перспективним є науковий напрямок, що ґрунтується на урахуванні балансу мінеральних компонентів питних вод, їх кількісного співвідношення (Голубев & Зимин, 1994; Архипчук & Гончарук, 2003; Прокопов, Высоцкий & Требелев, 1998). На думку А.В. Мокієнка (Мокієнко А.В., 2015), проведення досліджень регіональних особливостей питного водопостачання та з'ясування ролі водного фактора у формуванні неінфекційної захворюваності є досить актуальним. Зокрема, необхідно встановити вплив різних комбінацій компонентів сольового складу на здоров'я різних вікових груп споживачів питної води. Потребує подальшої конкретизації роль водного фактора у постачанні організму есенційними мінеральними речовинами. Нарешті, є доцільним визначення ступеню адаптації населення до різних концентрацій у питній воді мінеральних сполук, які нормуються за макрокомпонентним складом, із визначенням прийнятних діапазонів для створення регіональних стандартів якості питної води.

Існують різні точки зору про вплив мінералізації води на здоров'я людини. Так, згідно (Прокопов, Высоцкий & Требелев, 1998), знесолена (наприклад, дистильована) вода негативно впливає на життєдіяльність організмів різних трофічних рівнів (рослин, безхребетних і хребетних тварин), а також функціонування їх клітин. Разом з тим, не можна не враховувати той факт, що сьогодні населення значного числа великих міст, зокрема Нью-Йорку, Сіетлу, Бостону, Балтімору, Денверу, Сан-Франциско, більшості міст Сибіру вживають

для пиття воду низького або дуже низького солевмісту (30–90 мг/дм³). Це підтверджується тим, що за найретельнішого медичного контролю не виявлено будь-якого несприятливого впливу води навіть із дуже низьким солевмістом на організм людини. Результати експериментальних досліджень з нормування сольового вмісту питних вод показали, що до оптимального варіанту можна віднести води з мінералізацією 100 мг/дм³ (Эльпинер & Балашов, 1980).

Слід зазначити, що думки щодо мінімального рівня мінералізації питної води досить суперечливі. Наприклад, згідно (Рахманин, Меркурьєва & Кушнерова, 1982), тривале споживання розведеної морської води із солевмістом 105 мг/дм³ і додатковим насиченням бікарбонатними солями кальцію, а також фторуванням не викликало помітних змін стану фосфоліпідного обміну кроликів, тоді як існують дані про те, що вода, яка містить низькі концентрації іонів кальцію (близько 40 мг/дм³) виявляє більш виражений несприятливий вплив, ніж дистильована вода (Кондратюк & Козюра, 1983).

Згідно літературних даних, макроеlementи питної води при тривалому вживанні впливають на здоров'я населення. Так, при незначній жорсткості (0,8–2,0 ммоль/дм³), малому вмісті кальцію (2–15 мг/дм³), магнію (2–10 мг/дм³), дефіциті фтору (0,2–0,3 мг/дм³) більш поширені сечокам'яна хвороба, хронічний пієлонефрит, хронічний холецистит, хронічний гастрит, хронічний коліт, хронічна ішемічна хвороба серця, гіпертонічна хвороба (Новиков, Плитман & Левин, 1980). Показано, що найбільш залежні від гідрохімічного складу питної води ендемічні хвороби, патологія серцево-судинної системи та шлунково-кишкового тракту.

Згідно вищенаведених даних, слід зазначити, що при оцінці впливу мінерального складу питних вод на стан здоров'я необхідно мати на увазі, що цей вплив є фактором малої інтенсивності, який реалізується тільки за умови тривалості і ніколи не буває ізольованим. Тому необхідно виключати вплив забруднень атмосферного повітря, клімато-географічних, професійних і інших факторів. При цьому, дослідження повинні бути комплексними та поетапними (Новиков, Левин & Плитман, 1983).

Аналіз даних наукової літератури свідчить, що питна вода в разі невідповідності показників її мінерального складу гігієнічним нормативам при довготривалому споживанні може приводити до порушень функціонального стану організму та виникненню неінфекційних захворювань населення. Експериментальними дослідженнями на тваринах та епідеміологічними спостереженнями на людях показано, що ефект дії сольового складу питних вод на організм залежить від ступені мінералізації, поєднання солей, часу вживання, а також від стану організму в цілому. Найбільшу кількість публікацій присвячено з'ясуванню ролі питних вод різної загальної мінералізації та жорсткості у розвитку патології і значно меншу – дії комбінацій макро- та мікроелементів на організм. Чисельність останніх робіт не відповідає величезному різноманіттю варіантів мінерального складу питної води, що зустрічаються в природних умовах і впливають на стан здоров'я населення (Мокієнко А.В., 2015).

Як зазначають Т.А. Сафранов зі співавт. (Сафранов, Грабко, Поліщук & Трохименко, 2016), проблема забезпечення якісною питною водою відноситься до числа соціально значущих, оскільки вода безпосередньо впливає на стан здоров'я громадян і визначає ступінь екологічної та епідеміологічної безпеки окремих міст і регіонів України. Збалансованість мінерального складу питних вод є не тільки показниками якості питних вод, але й важливим чинником формування здоров'я населення. З'ясування ролі водного чиннику у формуванні захворюваності населення, встановлення ролі різних комбінацій компонентів мінерального складу питної води у формуванні здоров'я споживачів питних вод є актуальною задачею. Здоров'я населення є інтегральним показником екологічного благополуччя, одним з основних критеріїв якості НПС, а екологічні процеси є провідними детермінантами здоров'я і добробуту людей. Захворювання, що пов'язані з дією НПС умовно поділяють на дві групи: екологічно залежні – захворювання неспецифічного характеру, що виникають на тлі зміненого середовища; при цьому екологічні фактори провокують патогенетичні механізми та ускладнюють її перебіг (зростання загальної захворюваності, серцево-судинної, онкологічної, ендокринної, дитячої

захворюваності, патології вагітності тощо); та екологічно зумовлені – захворювання специфічного характеру, коли екологічні фактори є етіологічним чинником захворювання (ендемичні захворювання, природно-вогнищеві інфекції, захворювання зумовлені дією хімічних речовин, радіації, біологічних алергенів) (Бардов, Федоренко & Білецька, 2013).

Стабільність хімічного складу організму людини – одна з найважливіших та обов'язкових умов його нормального функціонування. Відхилення вмісту макро- і мікроелементів в організмі від норми, зумовлене фізико-географічними, антропогенними та іншими факторами, призводить до порушення здоров'я людини. До екологічно зумовлених захворювань належать «біогеохімічні ендемії» або мікроелементози – це захворювання (симптоми), які обумовлені недостатністю, надлишком або дисбалансом мікроелементів в організмі.

В сучасних умовах зростаючого антропогенного перетворення природи відбувається еволюція хімічного елементного складу речовини. Біогенна міграція хімічних елементів змінюється у часі. Вона прагне до максимального прояву у певних межах, які відповідають гомеостазу біосфери як основній властивості її стійкого розвитку. Сучасний стан біосфери характеризується постійним зростанням ентропії. При цьому удосконалення цивілізації у процесі переходу біосфери в ноосферу пов'язане зі стадією «адаптації». Вона полягає у наближенні технологій виробництва та використання матеріалів до такого стану міграції речовини та трансформації енергії, яке вписуватиметься у відносно природні біогеохімічні цикли. За таких умов проблема еволюції хімічного елементного складу є центральною проблемою в галузі геохімічної екології та біогеохімії.

Завдяки широким дослідженням у галузі геохімічної екології тварин та людини стало можливим виділення мікроелементозів у особливу групу захворювань, пов'язаних з ендогенними, екзогенними та техногенними факторами.

Сам термін «мікроелементози» був уперше сформульований А.П. Авциним та А.А. Жаворонковим (Авцын, Жаворонков, Риш & Строчкова,

1991). Цей науковий напрям став результатом розвитку геохімічної екології, сформованої В.В. Ковальським (Ковальский, 1982). Загальноприйнятим на даний час є виділення захворювань, що характеризуються мікроелементною нестачею (гіпомікроелементози) та надлишком (гіпермікроелементози).

При оцінці мікроелементозів важливу роль відіграє концентраційний фактор. Для більшості необхідних (есенційних) та умовно необхідних мікроелементів існує діапазон фізіологічно нормальних (допустимих) концентрацій, вище або нижче яких можливе виникнення мікроелементозів, пов'язаних як з надлишком, так і нестачею одного або цілої групи мікроелементів у біогеохімічному харчовому ланцюзі. При цьому розвиток мікроелементозів при порушенні гомеостазу спостерігається у певної групи тварин чи людей і, як правило, не перевищує 5–10 % від загальної чисельності популяції і залежить від багатьох факторів.

Як зазначають В.В. Єрмаков та С.Ф. Тютіков (Ермаков & Тютиков, 2008), діагностика мікроелементозів на сьогоднішній день ускладнюється високими темпами техногенезу таксонів біосфери. В умовах антропогенезу необхідно контролювати не тільки зміни складу продуктів харчування, але й середовища існування живих організмів, одним з яких є гідросфера. При цьому важливо відслідковувати адаптаційні можливості людини та тварин. Автори відмічають надзвичайну складність цієї задачі, однак наголошують на необхідності пошуку шляхів її вирішення.

Наразі існує два підходи щодо оцінки екологічного статусу мікроелементів. Один із них включає удосконалення методів вивчення середовища проживання організмів та оцінку екологічного стану територій (геохімічний «формальний» підхід). Інший пов'язаний з удосконаленням методів вивчення реакцій організмів на екстремальні геохімічні та інші фактори, включаючи загальнобіологічні та медичні аспекти. Біогеохімічна індикація мікроелементозів об'єднує ці два підходи в єдине ціле (Ермаков & Тютиков, 2008).

Використання науково обґрунтованої системи критеріїв та параметрів моніторингу мікроелементозів дозволяє виявляти біогеохімічні провінції та ендемії, отримувати реальну та об'єктивну інформацію щодо екологічної ситуації на територіях, особливостей хімічного елементного складу організмів та компонентів НПС, що необхідно для прийняття своєчасних та ефективних рішень стосовно профілактики мікроелементозів.

Дослідження збалансованості мінерального складу питних вод на здоров'я людини дозволяють обґрунтувати роль цього чинника в формуванні здоров'я населення окремих територій України.

В наш час достовірно встановлена залежність характеру впливу багатьох хімічних елементів (Co, Zn, Cu, F, Mn, Se) на окремі системи організму та на сам організм у цілому від дози (Ермаков & Тютіков, 2008). У природних умовах, незважаючи на складність хімічного складу геохімічного середовища, зазвичай провідну роль у виникненні ендемічних захворювань відіграє один хімічний елемент, що знаходиться в середовищі в особливо дефіцитній або надлишковій кількості. В ряді випадків на виникнення ендемії може вплинути одночасний низький або підвищений вміст кількох хімічних елементів або їх сполук, наприклад Co та I, Co та Cu, Cu, Mn та I, Sr та Ca тощо. У таких випадках ефект дії мікроелементів може визначатися паралельним порушенням декількох обмінних процесів, в кожному з яких один елемент відіграє провідну роль. Як правило, етіологічна роль хімічних елементів у патогенезі біогеохімічних ендемій має складний характер. Для розуміння реакцій організмів на фактори геохімічного середовища необхідно з'ясувати основні точки прикладення хімічних елементів до біогеохімічних процесів та встановити їх ланки, що залучають цілий організм до реакцій на нестачу або надлишок певних елементів, тобто встановити причинні залежності та пояснити значення кожної стадії у інтегральному прояві реакції організму.

У відношенні корекції мікроелементозів, на думку В.В. Єрмакова та С.Ф. Тютікова (Ермаков & Тютіков, 2008), слід приділяти увагу також і нанотехнологіям. Характерною рисою наноматеріалів є їх розмір, що не

перевищує одного чи декількох нм. Такі розміри співставні з діаметром рибосом та ДНК. При цьому розміри бактерій вимірюються у межах 100–10 000 нм, вірусів – 20–30 нм, білків – 2–100 нм, товщина мембран клітин становить 1–100 нм.

Реакції організмів на екстремальні геохімічні фактори середовища являють собою результуючі прояви величезної кількості факторів, їх взаємозв'язку. Іноді проявляється так званий ефект ультрамалих доз. Крім того, слід мати на увазі еколого-генетичний контроль обміну мікроелементів. Саме тому проблема оцінки нестачі мікроелементів набуває особливої актуальності.

В.В. Єрмаков та С.Ф. Тютіков (Єрмаков & Тютіков, 2008) зазначають, що сучасні техногенні процеси змінюють локальний хімічний склад біокосних систем, причому у значній мірі. Як відповідь на техногенне навантаження, живі організми активують ендogenous фізіологічні процеси, що сприяють їх адаптації та виживанню. Тому у випадку з геохімічними факторами ми зіштовхуємося з загальнобіологічними тенденціями – мікроеволюційними процесами. Сучасний рівень біогеохімічної індикації мікроелементозів залежить від розвитку методів аналізу речовини. Незважаючи на впровадження ICP-MS мас-спектрометрії та інших фізико-хімічних методів, наразі ми не маємо ефективних способів визначення галогенів, кобальту та мангану у біоматеріалах. Слабко впроваджуються дистанційні методи дослідження, а також біохімічні та клінічні технології діагностики мікроелементозів тварин та людей.

Таким чином, можна констатувати факт, що численні спроби науковців встановити залежність між гідрохімічними особливостями питних вод та показниками захворюваності населення, яке ці води вживає, не дають однозначного результату. Розбіжності у встановлених різними дослідженнями закономірностей, які подекуди протирічать одне одному, говорять про складність виокремлення гідрохімічного фактору серед інших чинників, які впливають на фізіологічні процеси. Це питання неможливо вирішити без комплексного підходу і потребує залучення фахівців не тільки з області гідрогеології, геохімії, але і фізіології та медицини. Вплив мінерального складу

води на здоров'я людини, як було зазначено вище, є фактором малої інтенсивності, він не є ізольованим та реалізується протягом тривалого періоду часу, йому притаманна інерційність, що ще більше ускладнює вирішення поставленої задачі. Крім того, високі темпи техногенезу, які наразі проявляються в усіх компонентах геологічного середовища, створюють додаткові труднощі при діагностиці мікроелементозів.

Перераховані фактори, на думку авторки, зумовлюють потребу у застосуванні іншого підходу при оцінці впливу хімічного складу води, зокрема мікроелементного, на організм людини. Це – прогнозування виникнення патологій за допомогою використання методів обрахунку потенційних ризиків (більш детально ця методика описана у розділі 4, підрозділі 4.2 дисертаційного дослідження).

Здобувач наголошує на необхідності використання європейського досвіду при виконанні екологічних оцінок стану підземних джерел водопостачання. Головним нормативним документом на заході наразі є Водна рамкова директива ЄС, вимог яких Україна зобов'язалася дотримуватися. В основі цього документу є підхід, згідно якого робиться наголос на необхідності збереження водного джерела у тому природному стані, в якому воно перебувало протягом останніх десятиліть, і до якого не одне покоління місцевого населення встигло адаптуватися. Європейський принцип не вимагає строгої відповідності концентрацій хімічних елементів у воді заданому діапазону значень. Враховуються локальні гідрогеохімічні особливості конкретного регіону, до яких люди фізіологічно пристосувалися у процесі еволюції. Тому авторка підкреслює необхідність у перегляді та вдосконаленні вітчизняних нормативно-правових актів, державних санітарних норм і правил, стандартів та інших нормативних документів у сфері питного водопостачання, у тому числі за рахунок розробки регіональних стандартів якості питної води. У цьому ключі важливим є встановлення фонових концентрацій мікроелементів, особливо біологічно значимих, у питних підземних водах окремих гідрогеологічних регіонів України. Авторкою було виконано таке дослідження для Дніпровсько-

Донецької ВС та ВС Українського щита (представлено у розділі 4, підрозділі 4.1 дисертаційного дослідження).

Висновки до розділу 2.

1. Оскільки часто в науковій літературі зустрічаються розбіжності між різними авторами при вживанні терміну «мікроелемент», «есенційний елемент» тощо у цьому розділі здобувач надає детальне тлумачення вживаної у фахових публікаціях термінології. За літературними даними авторкою систематизовано наявну на сьогоднішній день інформацію стосовно класифікації мікроелементів, біологічна роль яких клінічно доведена, та описано вплив на здоров'я людини деяких есенційних, умовно есенційних та потенційно токсичних хімічних елементів. Також виконане узагальнення інформації стосовно шляхів надходження та біозасвоюваності організмом деяких хімічних елементів.

Ця інформація є необхідною для подальшого застосування у роботі критерію біологічно значима концентрація (БЗК), запропонованого М.В. Барвишем та О.А. Шварцем у 2000 році (Барвиш & Шварц, 2000). Для підземних вод, поширених в Україні (а саме сеноман-келовейського водоносного комплексу та байоського водоносного горизонту в межах бортової частини Дніпровського артезіанського басейну), цей критерій вперше було застосовано К.С. Злобіною (Злобіна, 2013). При використанні цього підходу нижньою межею біологічно значимої концентрації є величина, за якої надходження елемента в організм з питною водою складає 5 % від загального середньостатистичного надходження. При цьому вважається, що щодоби споживається 2 л питної води.

Таким чином, в межах селітебних територій, де населення для забезпечення питного водопостачання використовує переважно підземні води, використання цього критерію є виправданим для оцінки їх якості та встановлення потенційних ризиків для здоров'я людей, що вживають таку воду на регулярній основі.

За літературними даними, авторка наводить інформацію щодо біодоступності мікроелементів. Варто відмітити, що наразі це питання є недостатньо вивченим, однак достеменно встановлено, що біодоступність суттєво залежить від форми знаходження елемента у питній воді. Як правило, елементи найкраще засвоюються організмом у вільній, іонній формі. Дослідники встановили, що неорганічні природні речовини, які знаходяться у воді активному дисоційованому стані, помітніше впливають на біологічний організм.

Однак у природних водних розчинах один і той самий елемент може існувати у вигляді комплексних сполук, поєднуючись як з органічними, так і з неорганічними лігандами. Форми існування елемента у воді значною мірою залежать від рН, Eh водного середовища, мінералізації, вмісту основних катіонів та аніонів. Докладніше це питання розглянуто у розділі 5.

2. Авторка торкається питання нормування концентрацій мікроелементів у воді, придатній для питного споживання, а також встановлення кореляційних зв'язків між хімічним складом підземних вод та показниками захворюваності населення. Зроблено висновок про те, що через природну мінливість та комплексність кількісного та якісного складу питної води задача встановлення залежності між показниками захворюваності та якістю питної води із застосуванням лише лінійних методів апроксимації (встановлення кореляційних зв'язків із застосуванням коефіцієнту Пірсона) є важкодосяжною. На думку фахівців, найкращим виходом була б можливість передбачення захворюваності від складу води. Авторка пропонує застосувати для цього методику оцінки ризиків (детальніше описано у розділі 4, підрозділі 4.2).

Здобувач дає тлумачення таким широко вживаним у науковій літературі в галузі геохімічної екології термінам як «біогеохімічні ендемії» або мікроелементози. Наголошується на тому, що на даний час особливої уваги набуває вивчення ендемічних захворювань, які викликані мікроелементами, пов'язаними з геохімічними особливостями об'єктів НПС, зокрема підземних вод, та визначенні їх ролі у патологіях людини. Зважаючи на існування так званого ефекту ультрамалих доз, проблема оцінки нестачі мікроелементів

набуває особливої актуальності. Для вирішення цієї проблеми авторкою було застосовано високоточний аналітичний метод – мас-спектрометрії з індуктивно зв’язаною плазмою (ICP-MS).

Як зазначається у працях фахівців, гігієнічні та медико-біологічні дослідження питних підземних вод мають вестися не узагальнено, а відповідно до конкретних регіонів з урахуванням їх природного формування та своєрідності мінеральних композицій. Це обумовило необхідність виділення авторкою для дослідження ряду регіонів України, яким відповідають області поширення крупних гідрогеологічних структур першого порядку (водоносних систем), таких як Дніпровсько-Донецька, Причорноморська та водоносна система Українського щита.

Відмічається, що використання науково обґрунтованої системи критеріїв та параметрів моніторингу мікроелементозів дозволяє виявляти біогеохімічні провінції та ендемії. Для реалізації такого підходу, базуючись на закордонному досвіді, здобувачем було розроблено та запропоновано нові підходи щодо проведення еколого-біогеохімічного районування (докладніше описано у розділі 4, підрозділі 4.3).

3 ЕКОЛОГО-ГІДРОГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОШИРЕННЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ В УМОВНО ЧИСТИХ ТА АНТРОПОГЕННО ПОРУШЕНИХ СЕЛІТЕБНИХ ЛАНДШАФТАХ УКРАЇНИ

За загальноприйнятим визначенням (Чебанова, 2017), селітебні ландшафти – це антропогенні ландшафти населених пунктів: міст і сіл з їх будовами, вулицями, дорогами, садами і парками. Крім того, селітебний ландшафт може бути охарактеризований як: а) вид антропогенного ландшафту, що являє собою заселену місцевість з концентрованою забудовою; б) відведені під житлову забудову ландшафтні комплекси; в) місцевість із залишками будівель і споруд колишніх поселень людей.

Селітебні ландшафти мають лише їм притаманні ознаки: відносяться до каркасних антропогенних ландшафтів, інтегрують у собі всі прояви антропогенезу, в них докорінно змінено всі геокомпоненти, вони формують складні парадинамічні та парагенетичні системи, функціонують як цілісні природно-суспільні утворення.

В дисертаційному дослідженні представлені результати вивчення особливостей хімічного складу, зокрема мікроелементного, питних підземних вод, що використовуються населенням ряду регіонів України для задоволення господарсько-питних потреб. Під селітебним ландшафтом у даному випадку розуміється територія, в межах якої населення проживає компактно та вживає для пиття воду переважно з одного джерела. Таким чином, усі досліджені території було згруповано за ступенем техногенних змін і розділено на умовно чисті та антропогенно порушені ландшафти України. Крім того, враховувалася також приуроченість територій до водоносних систем у відповідності до сучасних принципів гідрогеологічного районування.

3.1 Умовно чисті селітебні ландшафти України

3.1.1 Еколого-геохімічний стан поверхневих і підземних вод міста Києва

Для багатьох міст України характерною є складна екологічна обстановка, обумовлена наявністю і концентрацією підприємств чорної та кольорової металургії, теплоенергетики, хімії та нафтохімії, гірничодобувної промисловості, цементних заводів. Другою не менш небезпечною екологічною проблемою є стан каналізаційного господарства та очистка стічних вод. Практично в усіх містах України каналізаційні системи потребують заміни або капітального ремонту. Часті прориви каналізаційних колекторів є постійними джерелами небезпечного забруднення міського середовища, а іноді призводять до спалаху інфекційних захворювань. У переважній більшості міст України споруди з очистки загальноміських стічних вод перевантажені. Виняток не становлять навіть найкрупніші міста – Київ та Харків. У багатьох містах існуючі потужності очисних споруд в декілька разів нижчі, ніж потрібно. Приблизно половина міських стічних вод скидаються у водні об'єкти недостатньо очищеними, із них біля 15 % – взагалі без очищення. Без усякої очистки скидається до 70 % промислових стічних вод (Прокопук & Погорєлова, 2017). До екологічно небезпечних об'єктів м. Києва наразі віднесені наступні підприємства: завод з переробки твердих побутових відходів «Енергія» (переробляє близько 20 % всіх столичних відходів, ТОВ «Євро-Реконструкція» (підприємство експлуатує Дарницьку теплоелектроцентрально (ТЕЦ), що визнана одним з головних забруднювачів повітря у столиці), Бортницька станція аерації (на станції проходять очищення усі господарсько-побутові стічні води, а також промислові стічні води після попереднього їх очищення на самих підприємствах).

Метою дослідження було здійснення попередньої оцінки еколого-геохімічного стану поверхневих та ґрунтових вод м. Києва на прикладі озер Сонячне, Нижній Тельбін, Вирлиця, а також заплави долини р. Дніпро (острів

Водників), окреслення основних екологічних проблем обраних компонентів НПС та пошук шляхів їх вирішення. У роботі використано результати власних польових та лабораторних досліджень, а також звітні матеріали (Кошлякова, Кошляков & Швайка, 2022).

Водозбір з р. Дніпро, його заплави, а також русла колишніх річок за гідрографічними особливостями можливо розподілити на 4 основні групи. До першої, найбільш багаточисельної, слід віднести озера генетично пов'язані із заплавою Дніпра. Це більшість лівобережних водойм, таких як озеро Тельбін, озеро Нижній Тельбін, Вирлиця та інші. До другої групи слід віднести озера, що утворилися в історичних руслах малих річок, які раніше протікали по території міста та найближчих околиць. Третя група включає ставки, що розташовані на постійно діючих та пересихаючих водостоках. Четверту групу складають безстічні озера та кар'єри. Водойми і водотоки Дарницького району перетворені у водні об'єкти переважно дощового живлення, тому якість їх води залежить від якісного складу поверхневого стоку (Шевченко & Безотосний, 2017). Типові проблеми поверхневих водойм м. Києва можна проілюструвати на прикладі озер Нижній Тельбін та Сонячне.

Озеро Нижній Тельбін. Водойма за якісними властивостями води, донних відкладів та рослинності відноситься до стабільно забрудненої промисловими відходами. Забруднюючі речовини у Нижній Тельбін були привнесені стічними водами Дарницького меліоканалу з Дніпровсько-Деснянської промзони. Незважаючи на те, що після 1990 року деякі підприємства припинили чи перепрофілювали свою діяльність, дані опробування води, мулу та рослинності свідчать, що забруднення у водоймі зберігається на дуже небезпечному рівні та загрожує природному середовищу. У цілому вода має нормальну мінералізацію ($0,1\text{--}0,5\text{ мг/дм}^3$), помірно жорстка ($5,0\text{--}5,5$), помірно лужна ($7,2\text{--}8,0$), за типом вода гідрокарбонатно-хлоридно-сульфатна кальцієво-натрієво-магнієва. За хімічним складом вода в озері гідрокарбонатно-сульфатно-хлоридна кальцієво-натрієво-магнієва, перевищення рівнів забруднення води спостерігається по важких металах (барій – 5 ГДК, свинець – до 3,5 ГДК, марганець – до 8,3 ГДК,

титан – до 7,7 ГДК). Крім того спостерігаються стабільні значні перевищення ГДК забруднення донних відкладів, наприклад, по свинцю до 100 ГДК. За якісними властивостями води, донних відкладів та рослинності водойму можна віднести до стабільно забрудненої з усіма рисами промислового забруднення, а рівень забруднення свідчить про тривалий і стійкий характер. Водойма Нижній Тельбін не відповідає вимогам до водойм II категорії водокористування, отже не може бути придатною для культурно-побутового використання й тим більш для рекреаційного. Дана водойма викликає занепокоєння ще й тому, що вона безпосередньо має зв'язок із Дніпром (Шевченко & Безотосний, 2017).

Озеро Сонячне. Знаходиться в густо заселеній селітебній зоні Дарницького району, за своїм походженням змішаного генезису, а на формування його долини в сучасному стані вплинуло намівання території при будівництві житлового масиву Позняки. Живиться озеро за рахунок підземних вод та атмосферних опадів. Вода озера Сонячне характеризується помірним стабільним забрудненням. За хімічним складом вода озера гідрокарбонатно-сульфатно-хлоридна кальцієво-магнієво-натрієва. Перевищення ГДК спостерігається по барію, марганцю та магнію. Органічне забруднення (сполуки азоту) носить суто сезонний характер – підвищене влітку. Погіршення якісного складу поверхневих водойм та водотоків може призвести до непередбачених санітарно-епідемічних наслідків.

За оздоровчий сезон 2016 р. в рамках проведення державного соціально-гігієнічного моніторингу була досліджена 101 проба води поверхневих водойм. Результати мікроелементного аналізу досліджуваних проб проілюстровано у вигляді діаграми (рис. 3.1).

З метою оцінки забруднення поверхневих водойм було визначено кратність перевищення ГДК за основними мікроелементами. Для озера Сонячне кратність перевищення ГДК за Ва становить 1,2–2,0, за Mn – 1,7–2,6, за Sb – 3,0–6,2. Для озера Нижній Тельбін кратність перевищення ГДК за Al – 6,0–7,0, за Fe – 3,0–4,0, за As – 0,8–0,9, за Mn – 0,5–1,0, за Ba – 1,6–1,8, за Sb – 3,5–4,6.

На підставі оцінки кратності перевищення ГДК можна класифікувати забрудненість обстежених водойм за хімічними показниками води (вмістом окремих елементів) наступним чином: озеро Сонячне належить до помірно забруднених, а озеро Нижній Тельбін – до забруднених водойм (Шевченко & Безотосний, 2017).

Додатково у 2021 році було досліджено загальний хімічний склад та вміст мікроелементів у зразках води з 20 колодязів глибиною до 17 м, що розкривають приповерхневі води (верховодку). Колодязі знаходяться в межах заплави р. Дніпро (о-в Водників) (Кошлякова, Кошляков & Швайка, 2022).

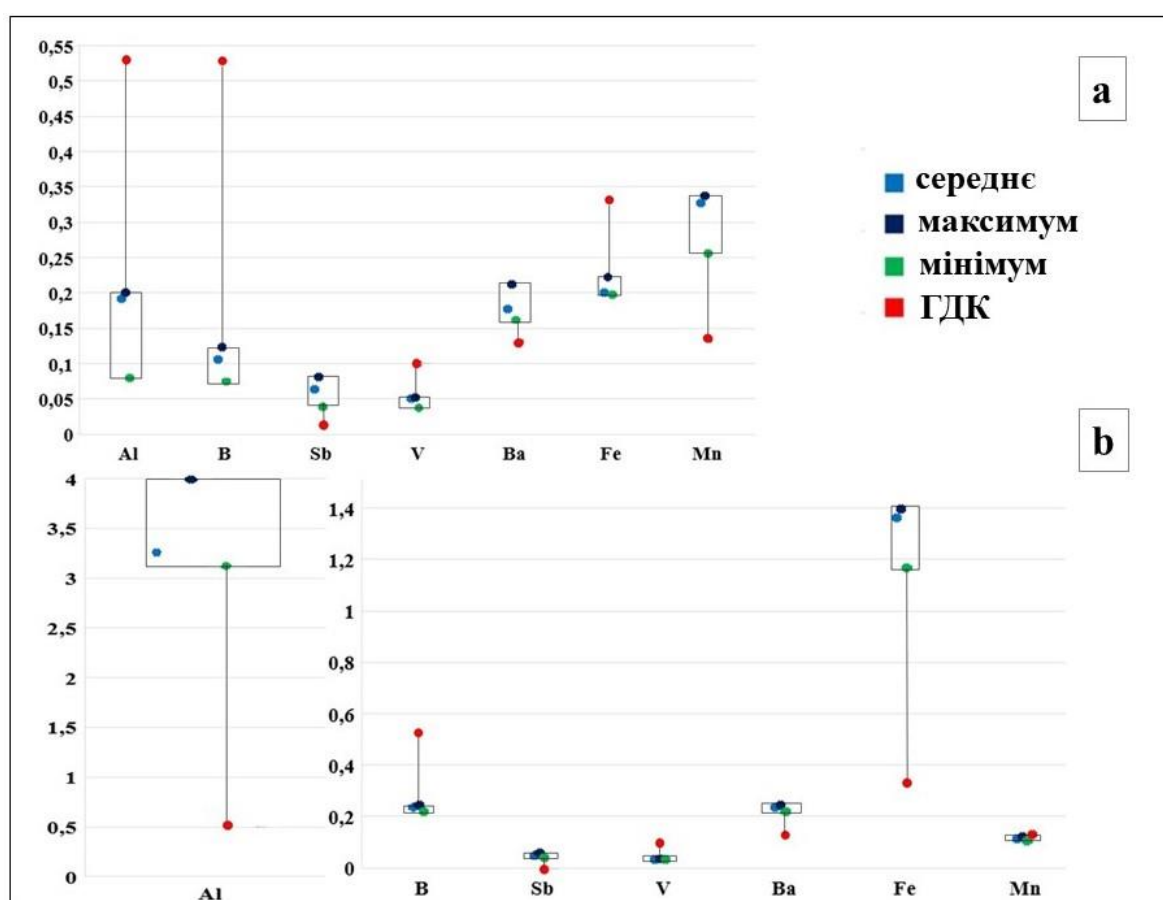


Рисунок 3.1 – Діаграма вмісту мікроелементів у досліджених поверхневих водах м. Києва: а) озеро Сонячне, б) озеро Нижній Тельбін

За своїм хімічним складом досліджувані приповерхневі води є гідрокарбонатно-сульфатно-хлоридними натрієво-кальцієвими, перевищення рівнів забруднення води спостерігається по окремим елементам (барій – до 1,6

ГДК, марганець – до 5 ГДК, залізо – до 16,3 ГДК, перманганатна оксинюваність – до 2,6 ГДК, нітрати та нікель – на рівні ГДК).

Порівняння хімічного складу поверхневих та приповерхневих вод м. Києва дало змогу виявити, що найбільші концентрації заліза та марганцю характерні для верховодки, що обумовлено тісним гідравлічним зв'язком з р. Дніпро, а також особливостями геологічної будови водовмісної товщі (водоносний горизонт у відкладах канівської і бучацької серій еоцену, регіонально витриманий в межах досліджуваної території, також характеризується підвищеними концентраціями заліза).

У червні 2023 року додатково було проведено пробовідбір зразків води з окремих бюветів Дарницького району м. Києва та озера Вирлиця. Картографічна схема з точками пробовідбору зразків поверхневих та підземних вод зображена на рис. 3.2.



Рисунок 3.2 – Картографічна схема розташування точок пробовідбору зразків води: 1 – о. Вирлиця поблизу міського пляжу, 2 – о. Вирлиця поблизу заводу «Енергія», 3 – бювет на вул. Харківське шосе, 168-і, 4 – бювет у Парку партизанської слави, 5 – бювет на вул. Ревуцького, 5/7, 6 – бювет на вул.

З гідрогеологічної точки зору досліджувана територія належить до північно-західного схилу Дніпровсько-Донецької водоносної системи. Обстежені свердловини, розташовані на вул. Ревуцького та Харківському шосе, експлуатують водоносний комплекс у відкладах іваницької світи середньої та верхньої юри і загорівської, журавинської, буромської світ нижньої та верхньої крейди (далі за текстом – сеноман-келовейський водоносний комплекс), який приурочений до пісків, пісковиків з прошарками вапняків, кременів, глин, алевритів, мергелів. Свердловина, розташована у парку Партизанської слави, експлуатує водоносний горизонт у відкладах орельської світи середньої юри (далі за текстом – байоський водоносний горизонт), приурочений до пісків різнозернистих із прошарками глин та лінзами бурого вугілля.

На попередньому етапі дослідження було досліджено загальний хімічний склад досліджуваних поверхневих та підземних вод та виконали порівняльний аналіз. Результати загального хімічного аналізу зразків води представлений у табл. 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.1 – Загальний хімічний та мікроелементний склад води з озера Вирлиця

Найменування показника, мг/дм ³	о. Вирлиця поблизу заводу «Енергія»	о. Вирлиця поблизу міського пляжу	(Соколова & Анисова, 1999)	Клас якості води за (Державний стандарт України, 2007)
pH	8,34	8,32	не нормується	3
Жорсткість, мг-екв/дм ³	3,4	3,1	не нормується	2
Ca	30,06	30,06	180	не нормується
Mg	23,1	19,4	40	2
Лужність, мг-екв/дм ³	2,3	2,3	не нормується	2
HCO ₃ ⁻	140,3	140,3	не нормується	не нормується
Cl ⁻	92,3	85,2	300	2
SO ₄ ²⁻	91,2	48	100	2
Fe(загальне)	0,07	0,11	0,1	2
Сухий залишок	353,3	420	не нормується	1
(Na+K) ⁺	78,2	59,8	170	не нормується
V	0,000259	0,000295	0,001	1
Cr	0,000167	0,000169	0,07	1

Mn	0,012968	0,016189	0,01	2
Co	0,000049	0,000051	0,01	1
Ni	0,000546	0,000568	0,01	1
Cu	0,001643	0,00249	0,001	2
Zn	0,00524	0,005218	0,01	1
Cd	0,000022	0,000031	0,005	1
Tl	0,000002	0,000001	не нормується	1
Pb	0,000272	0,000237	0,006	1

Таблиця 3.2 – Загальний хімічний склад зразків підземних вод з досліджених бюветів (медіанний вміст)

Найменування показника, мг/дм ³	Значення показника	Гранично допустима концентрація (ГДК) за (Державний стандарт України, 2014)	Гранично допустима концентрація (ГДК) за (Державні санітарні правила..., 2010)	Клас якості води за (Державний стандарт України, 2007)
pH	7,06	6,5–8,5	6,5–8,5	1
Жорсткість, мг-екв/дм ³	7,0	7	10	2
Ca	94,2	130	не нормується	не нормується
Mg	31,6	80	не нормується	4
Лужність, мг-екв/дм ³	8,0	6,5	не нормується	4
HCO ₃ ⁻	485	не нормується	не нормується	не нормується
Cl ⁻	7,1	150	350	1
SO ₄ ²⁻	12	150	500	1
Fe(загальне)	0,2	відсутність	1	1
NO ₃ ⁻	2,3	50	10	2
Сухий залишок	468,3	1000	1500	1
(Na+K) ⁺	29,9	≈92	не нормується	не нормується

Іонний склад поверхневих та підземних вод у вигляді діаграми Пайпера зображено на рис. 3.3. Мікроелементний склад досліджених підземних вод графічно представлений на рис. 3.4–3.6.

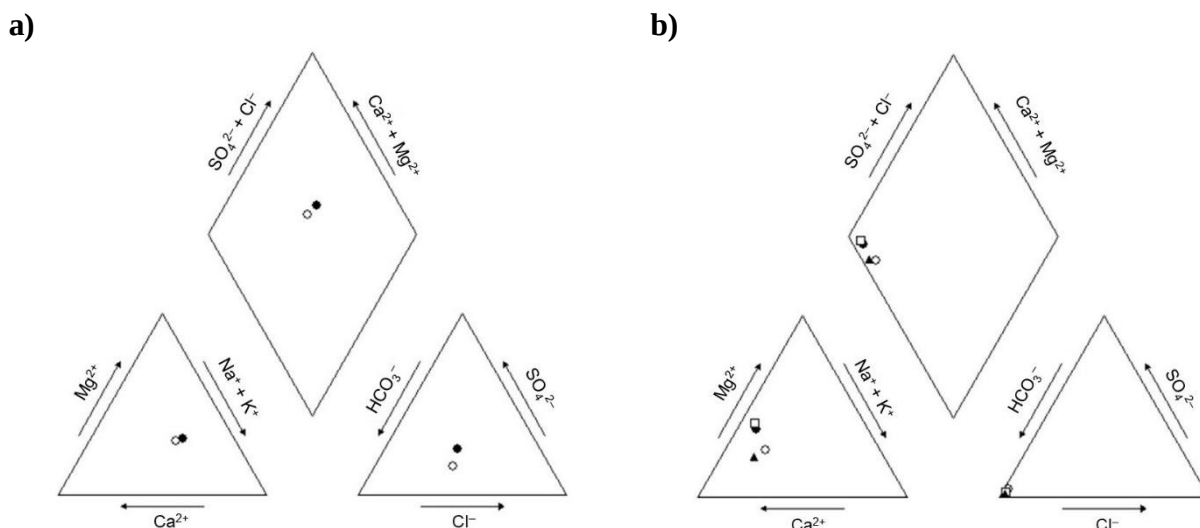


Рисунок 3.3 – Діаграма Пайпера, що відображає загальний хімічний склад досліджених поверхневих та підземних вод: а) поверхневі води: ● – о. Вирлиця поблизу заводу «Енергія», ○ – о. Вирлиця поблизу міського пляжу; б) підземні води: ● – бювет на вул. Харківське шосе, 168-і, ○ – бювет у Парку партизанської слави, □ – бювет на вул. Ревуцького, 5/7, ▲ – бювет на вул. Ревуцького, 11

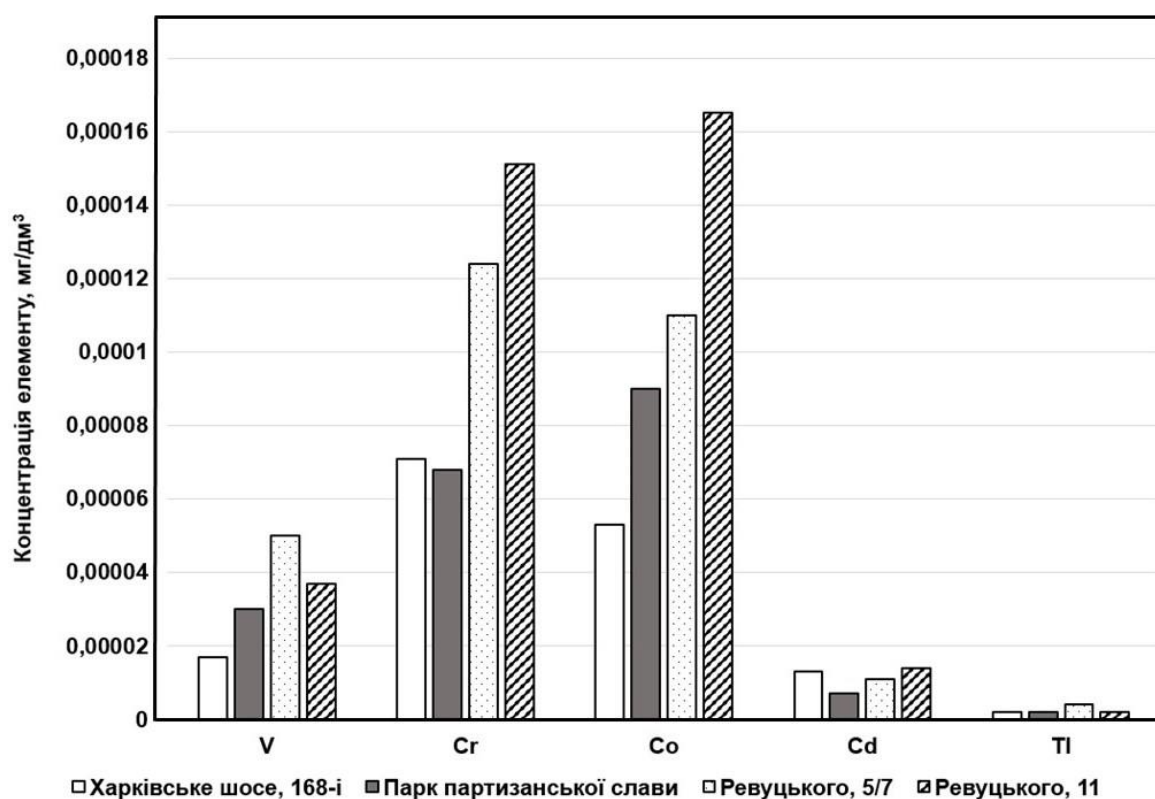


Рисунок 3.4 – Графік вмісту V, Cr, Co, Cd та Tl у досліджуваних підземних водах

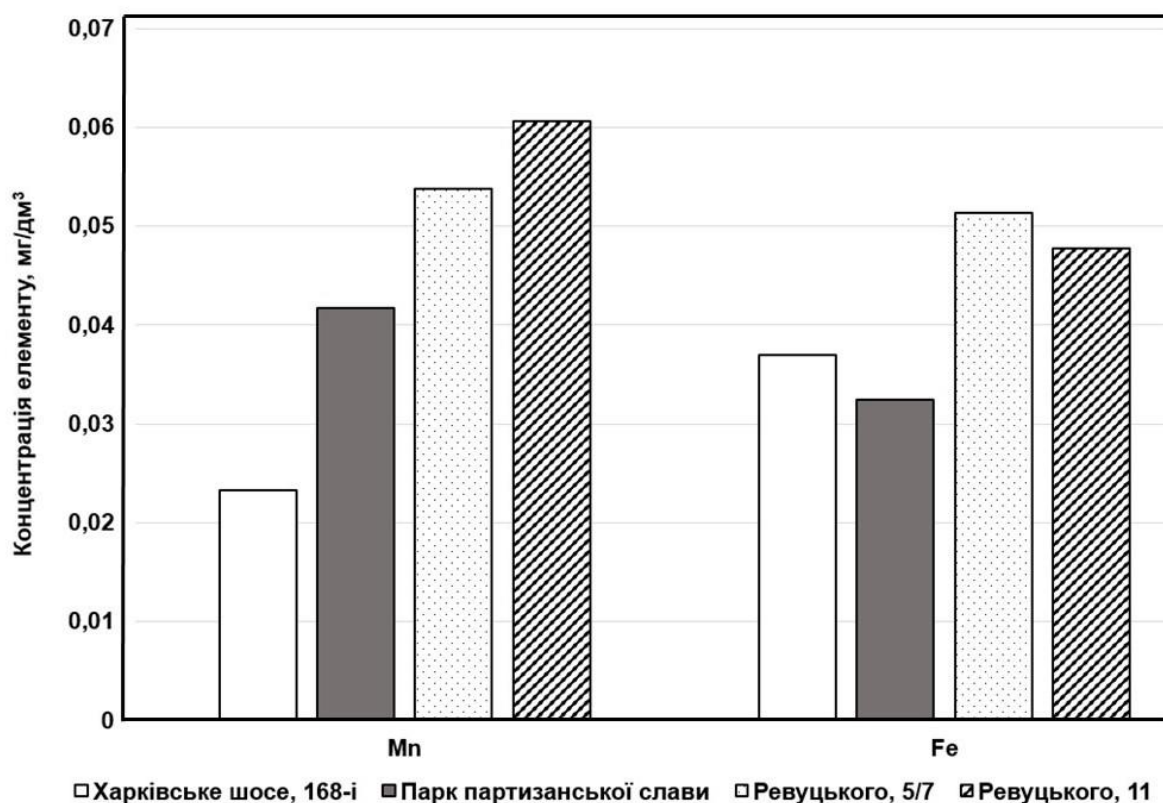


Рисунок 3.5 – Графік вмісту Mn та Fe у досліджуваних підземних водах

Для усереднених показників загального хімічного складу води з о. Вирлиця та бюветних свердловин було складено формулу Курлова (табл. 3.3).

Порівняльний аналіз обстежених поверхневих та підземних вод дозволив виявити наступні особливості:

Озеро Вирлиця. За хімічним складом вода є гідрокарбонатно-хлоридною магнієвою натрієво-калієвою. Результати оцінки якості води (згідно ДСТУ 4808:2007 «Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання») за блоком загальносанітарних хімічних показників характеризували досліджені поверхневі води за середніми значеннями блокового індексу ($I_{\text{П сер.}} = 2$, клас 2) як «добрі», чисті води прийнятної якості. Суттєвих відмінностей у хімічному складі зразків, відібраних на різних ділянках, не спостерігається. Виключенням є вміст сульфатів, вміст яких поблизу заводу «Енергія» майже удвічі більший, ніж поблизу міського пляжу, а також концентрація загального феруму, вміст якого

поблизу пляжу знаходиться на межі ГДК. Перевищення допустимих концентрацій зафіксовано для мангану та купруму.

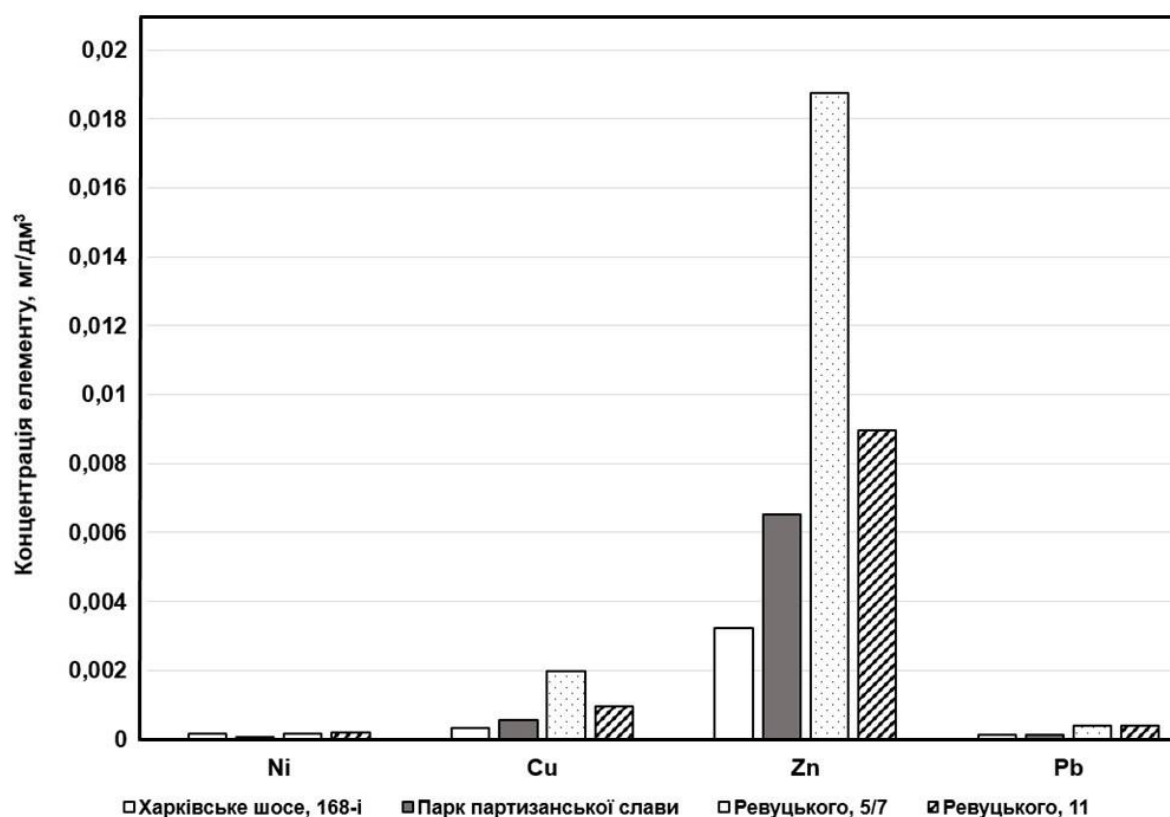


Рисунок 3.6 – Графік вмісту Ni, Cu, Zn та Pb у досліджуваних підземних водах

Таблиця 3.3 – Формула Курлова, складена для досліджуваних поверхневих та підземних вод

о. Вирлиця	Підземні води
$\frac{Cl40\ HCO_3\ 37\ SO_4\ 23}{(Na + K)48\ Mg28\ Ca24}\ pH\ 8,3$	$\frac{SO_4\ 59\ HCO_3\ 40\ Cl\ 11}{Ca55\ Mg30\ (Na + K)15}\ pH\ 7,06$

Підземні води. За хімічним складом води є гідрокарбонатно-сульфатними магнієво-кальцієвими. За блоком загальносанітарних хімічних показників за середніми значеннями блокового індексу ($I_{П\text{сер.}} = 2$, клас 3) є «добрими», чистими з ухилом до класу «задовільних», слабо забруднених вод прийнятної якості. Перевищень ГДК за макро- та мікроелементами не зафіксовано, натомість є перевищення допустимих нормативів за показником лужності, величина

жорсткості – на рівні гранично допустимого значення. Найвищі вмісти мікроелементів, зокрема важких металів, фіксуються у бюветах, що розташовані на вул. Ревуцького, найменші – на Харківському шосе. Підвищені, у порівнянні з іншими бюветами, вмісти V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn та Pb у свердловинах, розташованих на вул. Ревуцького, авторка пов’язує з близьким розташуванням озера Сонячне, яке гідравлічно пов’язане з техногенним озером Гарячка, що в свою чергу являє собою шламонакопичувач Дарницької ТЕЦ.

3.1.2 Особливості розподілу Pb, Mo, Cu та Zn у водах артезіанських водоносних горизонтів (у межах Київського родовища питних підземних вод)

З метою визначення особливостей розподілу ряду мікроелементів у питних підземних водах, поширених в межах Дніпровско-Донецької ВС, були досліджені артезіанські водоносні горизонти Київського родовища підземних вод, які використовуються для питного водопостачання, а саме – водоносний комплекс у відкладах іваницької світи середньої та верхньої юри і загорівської, журавинської, буромської світ нижньої та верхньої крейди (далі за текстом – сеноман-келовейський комплекс) та водоносний горизонт у відкладах орельської світи середньої юри (далі за текстом – байоський водоносний горизонт) (Кураєва, Кошлякова & Злобіна, 2020). Для дослідження було обрано такі еколого-формуючі мікроелементи як Pb, Mo, Cu та Zn. За класифікаціями, викладеними у Розділі 2, Mo, Cu та Zn є есенційними хімічними елементами (і в одночас – важкими металами), Pb належить до умовно токсичних мікроелементів. Відтак, усі ці елементи можна віднести до еколого-формуючих, тобто таких, які є представницькими при визначенні екологічної обстановки конкретної території.

При виконанні роботи авторкою було застосовано комплекс аналітичних методів: атомно-адсорбційний (для визначення Pb, Zn та Cu), метод абсорбційної

спектрофотометрії (Мо), а також мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS).

За допомогою статистичних методів було оброблено результати хімічного аналізу води для 123 бюветних свердловин, 68 з яких експлуатують сеноман-келовейський водоносний комплекс, а 55 – байоський водоносний горизонт. Результати статистичної обробки представлено на рис. 3.7–3.11 та у табл. 3.4.



Рисунок 3.7 – Гістограма розподілу Pb у бюветній воді м. Києва

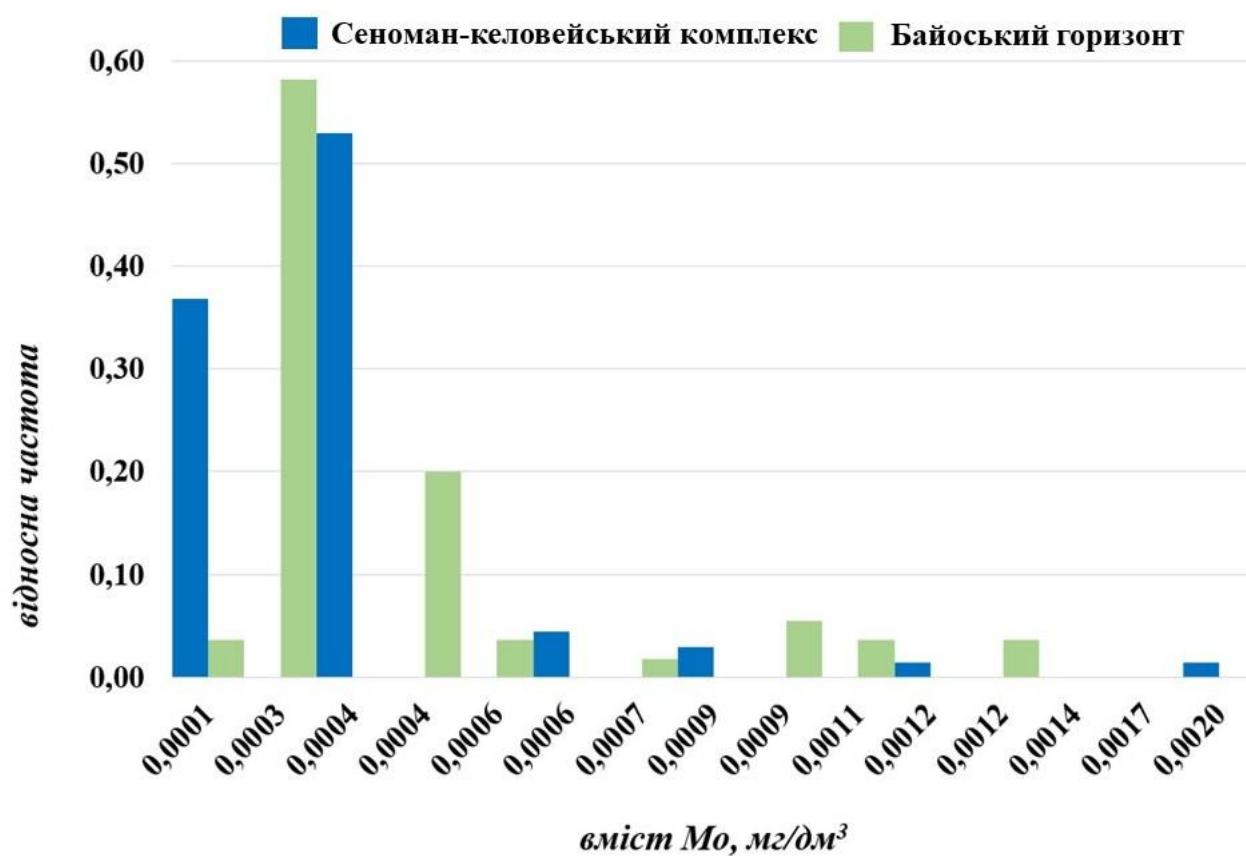


Рисунок 3.8 – Гістограма розподілу Мо у бюветній воді м. Києва

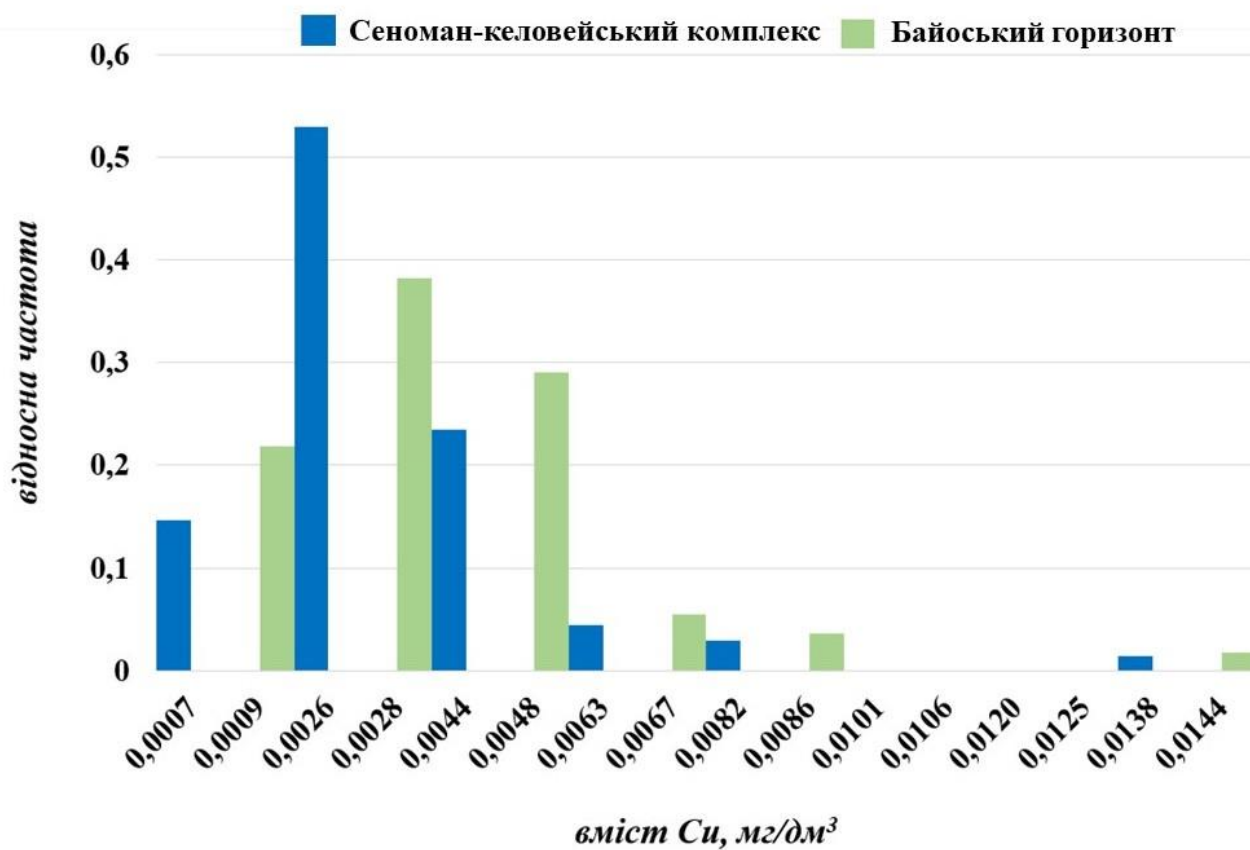


Рисунок 3.9 – Гістограма розподілу Си у бюветній воді м. Києва

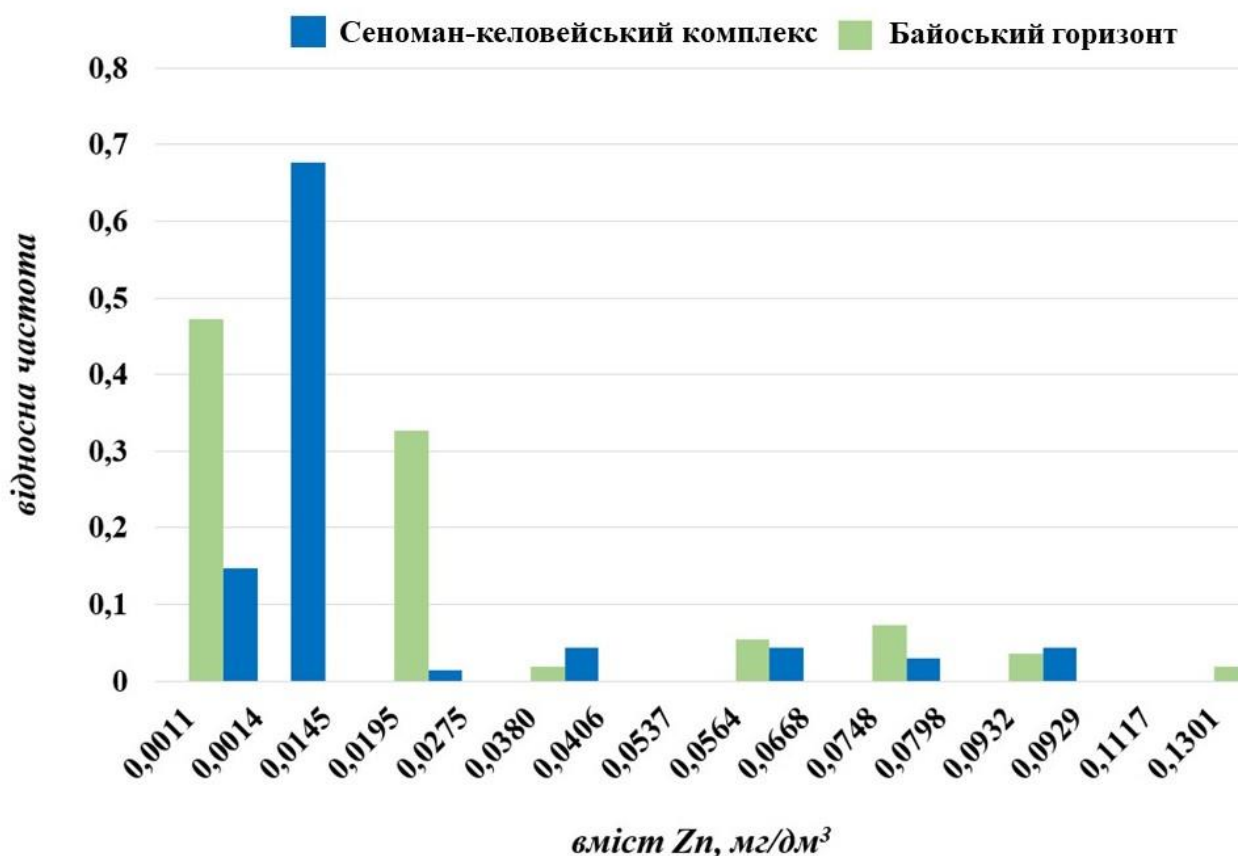


Рисунок 3.10 – Гістограма розподілу Zn у бюветній воді м. Києва

У результаті проведених досліджень та розрахунків було виявлено, що у більшості випадків для вибірок мікроелементів закон розподілу встановити не вдалося. Логнормальний закон було встановлено для Cu у сеноман-келовейському водоносному комплексі та для Mo, Cu та Zn у байоському водоносному горизонті. Логнормальний закон вказує на те, що на концентрацію досліджуваного показника у воді переважно впливає один чинник (техногенного або природного походження) (Девис, 1990). Неможливість встановлення закону розподілу для решти вибірок можна пояснити нерівномірністю розподілу точок відбору проб по площі або територіальною приналежністю бюветів до різних геоморфологічних районів м. Києва. У середньому, концентрації важких металів у байоському водоносному горизонті є більшими, ніж у сеноман-келовейському комплексі, що залягає вище. Ймовірно це може бути пов'язане з природним чинником – у водовміщуючих породах байоського горизонту зустрічаються лінзи бурого вугілля (чорного лігніту), яке потенційно може містити домішки

важких металів у своєму складі. Також свинець може надходити за рахунок висхідної фільтрації з водоносного горизонту у відкладах дронівської і сребрянської світ нижнього тріасу, що залягає на глибинах 300–350 м і характеризується строкатим хімічним складом (Кураєва, Кошлякова & Злобіна, 2020).

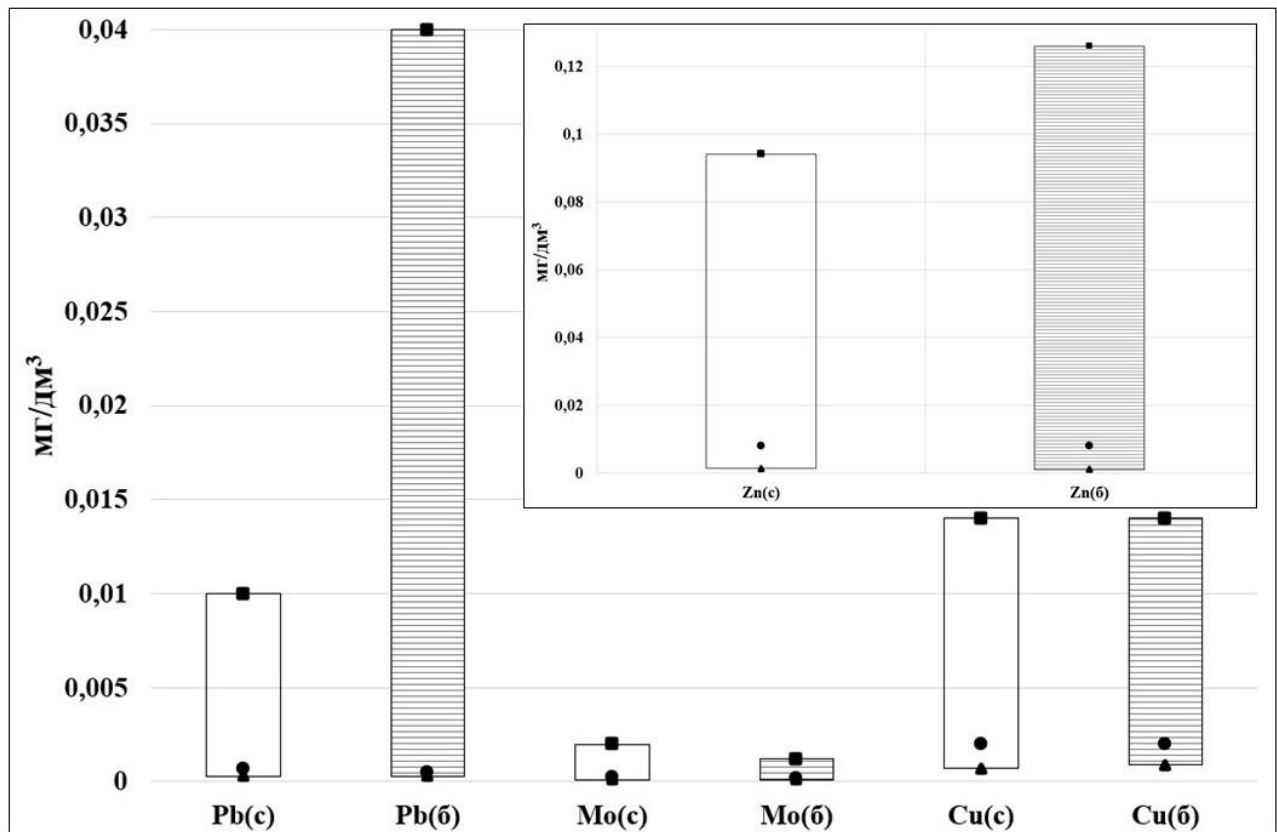


Рисунок 3.11 – Діаграми вмісту важких металів у бюветній воді м. Києва: (с) – сеноман-келовейський водоносний комплекс, (б) – байоський водоносний горизонт, ■ – максимальний вміст, ▲ – мінімальний вміст, ● – медіана.

У трьох досліджуваних бюветах було виявлено перевищення ГДК за свинцем. Це свердловини, що розташовано у провулку Василя Жуковського, на вулиці Маршала Тимошенка та у житловому масиві Корчувате. За картою забруднення ґрунтів м. Києва важкими металами (Сидоренко & Приходько, 2006) ці бювети розташовано на ділянках міста з незначним та середнім рівнем сумарного забруднення, зокрема свинцем. Варто відмітити, що усі три бювети геоморфологічно знаходяться у долині р. Дніпро (на його правому березі), яка

належить до зони поширення підземних вод, умовно захищених від забруднення з поверхні. Це обумовлено тим, що у цій зоні в геологічному розрізі виклинюються два потужних водотривких шари – водотривка товща строкатих та червоно-бурих глин міоцен-пліоцену та водотривка товща мергелів київської та обухівської світ еоцену, а також водоносні горизонти четвертинних, алювіально-делювіальних відкладів, алювіальних відкладів середнього неоплейстоцену та олігоцен-міоценових відкладів. Окрім того, уздовж долини р. Дніпро в сеноман-келовейському водоносному комплексі спостерігаються великі локальні воронки депресії.

Таблиця 3.4 – Результати статистичного аналізу даних щодо вмісту важких металів у бюветній воді м. Києва

<i>сеноман-келовейський комплекс</i>	Середнє, мг/дм ³	Медіана, мг/дм ³	Мода, мг/дм ³	Максимум, мг/дм ³	Мінімум, мг/дм ³	ГДК (за ДержСанПІН 2.2.4-171-10)
Pb	0,0014	0,0007	0,0007	0,01	0,0003	0,01
Mo	0,0003	0,0003	0,00025	0,002	0,0001	0,07
Cu	0,0033	0,003	0,002	0,014	0,0007	1
Zn	0,0198	0,01	0,008	0,094	0,0014	1
<i>байоський горизонт</i>						
Pb	0,002	0,001	0,0005	0,04	0,0003	0,01
Mo	0,0004	0,0003	0,0002	0,001	0,0001	0,07
Cu	0,004	0,003	0,002	0,014	0,001	1
Zn	0,024	0,012	0,008	0,126	0,001	1

Примітка. Кількість проб (N) = 123.

У результаті проведеного дослідження авторкою виявлені гідрогеохімічні особливості питних підземних вод бортової частини Дніпровсько-Донецької ВС (на прикладі Київського родовища підземних вод). За результатами статистичної обробки результатів хімічного аналізу бюветних вод м. Києва за вмістом окремих мікроелементів було встановлене незначне перевищення ГДК за свинцем в окремих свердловинах. Окрім того, було виявлено, що середні концентрації важких металів у підземній воді більш глибокого, байоського водоносного горизонту, є вищими за аналогічні значення вищезалягаючого сеноман-келовейського водоносного комплексу. Авторка припускає, що у даному випадку існує взаємодоповнюючий вплив природних та антропогенних

чинників факторів, що впливає на вміст цих мікроелементів у глибинних водоносних горизонтах Дніпровсько-Донецької ВС. До природних чинників можна віднести літологічний склад водовміщуючої товщі, а саме наявність лінз бурого вугілля у байоському водоносному горизонті та виклинювання перекриваючих водотривких шарів уздовж р. Дніпро. До антропогенних – забруднення ґрунтів важкими металами та інверсії потоку підземних вод, що приурочені до локальних воронок депресії в сеноман-келовейському водоносному комплексі. Отримані результати пропонується використати для встановлення фонових значень вмісту Pb, Mo, Cu та Zn в артезіанських водоносних горизонтах Київського родовища питних підземних вод (Кураєва, Кошлякова & Злобіна, 2020).

3.1.3 Мікроелементний склад питних підземних вод на території Коростишівського району Житомирської області у системі гідрогеохімічного моніторингу

Для водоносної системи Українського щита була досліджена динаміка зміни мікроелементного складу питних підземних вод на прикладі Коростишівського району Житомирської області. Вибір території досліджень обумовлений тим, що, згідно тенденцій динаміки різних видів захворювань, населення Житомирської області, поряд з Кіровоградською, Миколаївською, Харківською та Херсонською областями, відноситься до регіонів із переважанням негативних рис динаміки показників захворюваності (Мезенцева, Батиченко & Мезенцев, 2018). Для цих областей характерне зростання кількості випадків злоякісних новоутворень, серцево-судинних захворювань та хвороб органів дихання.

При виконанні дослідження використано результати власних польових досліджень, а також звітні матеріали щодо експлуатаційних запасів

Коростишівського родовища питних підземних вод (Кошлякова, Кураєва, Кошляков, Олексенко, Швайка & Проскурка, 2022).

Досліджувана територія розташована в північно-західній частині гідрогеологічної області тріщинних вод Українського щита (згідно сучасного районування – до водоносної системи Українського щита) і характеризується наявністю комплексу переважно піщанистих осадових порід незначної потужності (до 20 м), багатоповерховим заляганням водоносних горизонтів в умовах вільного водообміну. Зразки води зі свердловин та колодязів відбиралися в межах Коростишівського району Житомирської області, до якого приурочене Коростишівське родовище питних підземних вод. Загалом господарсько-питне і виробничо-технічне водопостачання у самому м. Коростишів здійснюється за рахунок експлуатації водоносних горизонтів у відкладах бучацького регіоярису еоцену ($P_2b\epsilon$) і в тріщинуватій зоні кристалічних порід та їх кори вивітрювання (PR_1). Останній водоносний горизонт має найкращі показники якості води у досліджуваному регіоні, його гідрогеологічні характеристики добре вивчені і детально описані у літературі (Гребенюк & Цимбал, 2020). Водоносний горизонт у тріщинуватій зоні кристалічних порід і їх кори вивітрювання (PR_1) є регіонально витриманим по площі. Тріщинні води не приурочені до якого-небудь стратиграфічного комплексу, а незалежно від складу і віку водовмісних порід утворюють єдину гідравлічно зв'язану систему. Кристалічні породи залягають на глибині 5,0–25,8 м і представлені гнейсами, кристалосланцями і гранітами. В покрівлі кристалічних порід залягає їх кора вивітрювання потужністю від 5–10 м до 20 м, яка представлена каоліном і жорствою, зі збереженою структурою материнської породи. В місцях, де кора вивітрювання розмита, в покрівлі водоносного горизонт у тріщинуватій зоні кристалічних порід і їх кори вивітрювання залягають водоносні горизонти в алювіальних відкладах голоцену і середнього неоплейстоцену, утворюючи шарувату гідравлічну систему. Формування хімічного складу підземних вод водоносного горизонту в тріщинуватій зоні кристалічних порід та їх кори вивітрювання, головним чином, визначається фізико-географічними чинниками, де провідну роль відіграє

процес вилуговування порід. Води вилуговування утворюються в зоні вільного водообміну. Малопотужна кора вивітрювання кристалічних порід складена жорствяно-глинистою породою з монтморилонітом, гідрооксидами заліза та нонтронітом. З останнім пов'язано збагачення води сполуками нікелю. Формування ізотопів радіоактивних елементів у воді може відбуватися в зоні зачеплених вивітрюванням кристалічних порід. Тут утворюються гідрооксики заліза, які осідають на стінках тріщин і адсорбують уран і радій із водних розчинів. При подальшому розпаді радію утворюється радон.

Мешканці довколишніх сіл здебільшого споживають воду з присадибних криниць або свердловин, що експлуатують водоносний горизонт в алювіальних відкладах 1–2 надзаплавних терас верхнього неоплейстоцену ($a^{1-2}P_{III}$), та приватних свердловин, пробурених на водоносний горизонт у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їх кори вивітрювання (PR_1). Варто відмітити, що водозабірна ділянка Коростишівського МКП «Водоканал» розташована в зоні розвантаження підземних вод, де р. Тетерів відіграє роль потужної природної дрени. Крім того, в межах розповсюдження водоносного горизонту в алювіальних відкладах голоцену, поверхневі води є джерелом формування експлуатаційних запасів підземних вод основного водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід і їх кори вивітрювання (Кошлякова, Кураєва, Кошляков, Олексенко, Швайка & Проскурка, 2022).

У комплексі моніторингових досліджень якості підземних вод регіону з метою більш детального вивчення мікроелементного складу із залученням сучасних, більш чутливих, лабораторних методів, у липні 2020 та у серпні 2021 року було проведено відбір проб зразків води зі свердловин та криниць Коростишівського району Житомирської області, які використовуються місцевим населенням для питного водопостачання. Кожного року відібиралося по 15 зразків води з криниць та по 10 зразків зі свердловин, розташованих на присадибних ділянках приватних будинків. Глибина криниць коливалася в межах 10–15 м, свердловин – 10–20 м. Результати мікроелементного аналізу зразків води представлені у Табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Узагальнені результати мікроелементного аналізу зразків підземних вод (середні арифметичні) із зазначенням величин біологічно значущих концентрацій (БЗК)

Елемент, мг/дм ³	Вид водозабірної споруди				БЗК (Барвиш & Шварц, 2000), мг/дм ³
	Криниця		Свердловина		
	Середнє значення, мг/дм ³				
	2020 рік	2021 рік	2020 рік	2021 рік	
Li	0,000922	0,004662	0,001555	0,004949	0,025
V	0,001036	0,001099	0,000122	0,000209	0,025
Cr	0,003326	0,004038	0,001729	0,002891	0,00175
Mn	0,000824	0,004389	0,000633	0,002043	0,05
Co	0,000008	0,000131	0,000017	0,00014	0,0075
Ni	0,000211	0,015931	0,000864	0,017301	0,0075
Cu	0,000197	0,001318	0,012659	0,018194	0,025
Zn	0,009309	0,091527	0,023665	0,074792	0,3
Sr	0,312244	0,386823	0,178328	0,21342	0,05
Cd	0,000023	0,000101	0,000081	0,000055	0,0025
Ba	0,063614	0,080914	0,065276	0,085503	0,02
Pb	0,000085	0,000906	0,000249	0,001582	0,01

Примітка – кількість проб (N) = 25

За методикою М.В. Барвиша та О.А. Шварца (Барвиш & Шварц, 2000) було визначено величини біологічно значимих концентрацій (БЗК) основних фізіологічно значущих елементів для досліджуваних питних підземних вод. Порівняння БЗК з вмістом мікроелементів, визначених при виконанні дослідження, надало змогу виявити особливості: у досліджуваних водах спостерігається надлишок таких елементів, як Sr та Ba. У достатній кількості присутній Cr. Натомість було виявлено недостатню кількість таких елементів, як Li, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd та Pb. Варто відмітити, що у 2021 році (у порівнянні з 2020 роком) концентрація Ni та Zn у обстежених водозабірних спорудах значно зросла – концентрація Ni зросла у 75 разів у колодязях та у 20 разів у свердловинах, концентрація Zn зросла у 9 разів у колодязях та у 3 рази у свердловинах. Ймовірно це явище пов'язано з тим, що водоносний горизонт в алювіальних відкладах, який експлуатується обстеженими колодязями, гідравлічно тісно пов'язаний з р. Тетерів, є незахищеним з поверхні, а відтак більше піддається забрудненню, ніж водоносний горизонт у тріщинуватій зоні

кристалічних порід і їх кори вивітрювання, на який пробурені свердловини. Загалом, порівнюючи результати мікроелементного аналізу, виконаного у 2020 та 2021 роках, можна говорити про наявність тенденції до збільшення концентрацій досліджуваних мікроелементів у підземних водах, однак ця гіпотеза потребує уточнення за рахунок подальших моніторингових спостережень.

Що стосується макроелементного складу, за літературними даними (Гребенюк & Цимбал, 2020), підземні води горизонту, приуроченого до тріщинуватої зони кристалічних порід та їх кори вивітрювання є прісними, мають гідрокарбонатний, хлоридно-гідрокарбонатний тип. За аніонним складом води кальцієві і магнієво-кальцієві. Мінералізація змінюється від 0,3 до 0,6 г/дм³. Загальна твердість знаходиться в межах 2,1–10,8 ммоль/дм³. Значення рН становить 6,8–7,5. Вміст заліза загального коливається від 0,2 до 7,0 мг/дм³, що є характерним для тріщинно-жильних вод кристалічного щита. На ділянках незахищених від поверхневого забруднення, спостерігається підвищений вміст нітратів (від 76 до 379,40 мг/дм³), хлору (354–404 мг/дм³), сухого залишку (до 1,5 г/дм³). Хімічний склад води можна виразити узагальненою формулою:

$$M_{0,34-0,72} \frac{HCO_3 39-70 SO_4 8-39 Cl 18-30}{Ca 60-64 Mg 20-24 (Na+K) 9-15} \text{ рН } 6,6-7,6 \quad (3.1)$$

У воді відмічається слабкий жовтуватий відтінок, що може бути обумовлено наявністю солей заліза. Мікробіологічні показники характеризуються відсутністю бактеріального забруднення: загальне мікробне число не перевищує 11 КУО/см³, бактерії групи кишкової палички відсутні. Феноли, пестициди, СПАР і нафтопродукти у воді практично відсутні.

Результати загального хімічного аналізу, виконаного для відібраних у 2020–2021 рр. зразків води, у порівнянні з гранично допустимими концентраціями (ГДК) згідно Державних санітарних норм та правил «Гігієнічні вимоги до води

питної, призначеної для споживання людиною» (ДСанПіН 2.2.4-171-10), представлені у табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Результати загального хімічного аналізу зразків підземних вод

Показник хімічного складу	Вид водозабірної споруди				ГДК за (Державні санітарні норми..., 2010)
	Колодязь		Свердловина		
	Середнє значення				
	2020 рік	2021 рік	2020 рік	2021 рік	
рН	6,95	6,68	7,22	7,05	6,5-8,5
Лужність	1,6	2,1	4,9	5,1	не нормується
Жорсткість, мг-екв/дм³	3,8	4,5	6,9	6,8	10
Кальцій, мг/дм³	56,11	56,1	96,2	94,2	не нормується
Магній, мг/дм³	12,16	20,7	25,54	25,5	не нормується
НСО ₃ ⁻ , мг/дм³	97,6	128,1	289,9	311,1	не нормується
Сульфати, мг/дм³	28,8	96,0	24	72,0	500
Залізо загальне, мг/дм³	0,03	0,04	0,05	0,07	1
Нітрати, мг/дм³	52,77	30,5	39,1	27,5	50
Хлориди, мг/дм³	42,6	48,3	39,1	49,7	350
Сухий залишок, г/дм³	0,224	0,313	0,304	0,378	1,5
Na+K сумарно, мг-екв/дм³	18,4	37,17	9,2	37,7	не нормується

Примітка – кількість проб (N) = 25

Загалом досліджені зразки підземних вод за своїм макроелементним складом відповідають нормативам ДСанПіН 2.2.4-171-10 для питної води з колодязів, каптажів та джерел. Виключенням є вміст нітратів, концентрація яких у колодязях станом на 2020 рік перевищувала ГДК.

Авторкою було проаналізовано динаміку змін таких показників хімічного складу досліджуваних підземних вод: загальна мінералізація, вміст іонів Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ та Cl⁻. Період спостережень за коливаннями концентрацій вказаних показників охоплював березень 2017 – грудень 2019 рр. (Гребенюк & Цимбал,

2020). Відомо, що інтенсивність водовідбору, яка визначає гідродинамічні умови взаємодії поверхневих та підземних вод, є одним з головних чинників зміни їх хімічного складу. Було виявлено значиму кореляцію між концентраціями Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- та їх нормованими показниками за величиною водовідбору. Коефіцієнти кореляції Пірсона R склали, відповідно: для Mg^{2+} $R=0,82$; для SO_4^{2-} $R=0,63$; для Cl^- $R=0,76$ (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Коефіцієнти кореляції Пірсона між показниками загального хімічного складу води та їх нормованими за величиною водовідбору значеннями (водоносний горизонт у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання, с. Високий Камінь)

Коефіцієнт кореляції Пірсона R	Нормований показник мінералізації	Нормований показник Ca	Нормований показник Mg	Нормований показник SO ₄	Нормований показник Cl
Мінералізація	0,11				
Ca		0,07			
Mg			0,82		
SO ₄			0,63		
Cl		0,76			

З метою встановлення закономірностей зміни досліджуваних показників хімічного складу підземних вод у зв'язку з водовідбором, було побудовано графіки коливань нормованих показників за період 2017-2019 рр. (рис. 3.12–3.14).

Отримані результати показали, що у водоносному горизонті тріщинуватої зоні кристалічних порід і їх кори вивітрювання при збільшенні водовідбору підвищується вміст мінеральних речовин, що свідчить про істотну роль антропогенного чинника при формуванні хімічного складу досліджуваних підземних вод (Кошлякова, Кураєва, Кошляков, Олексенко, Швайка & Проскурка, 2022).

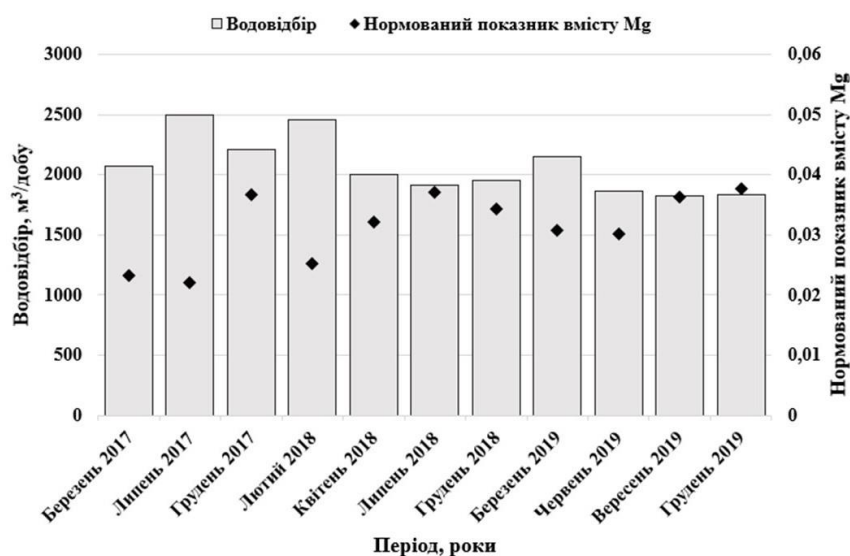


Рисунок 3.12 – Нормовані показники вмісту Mg та водовідбору з водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їх кори вивітрювання в період 2017–2019 рр.

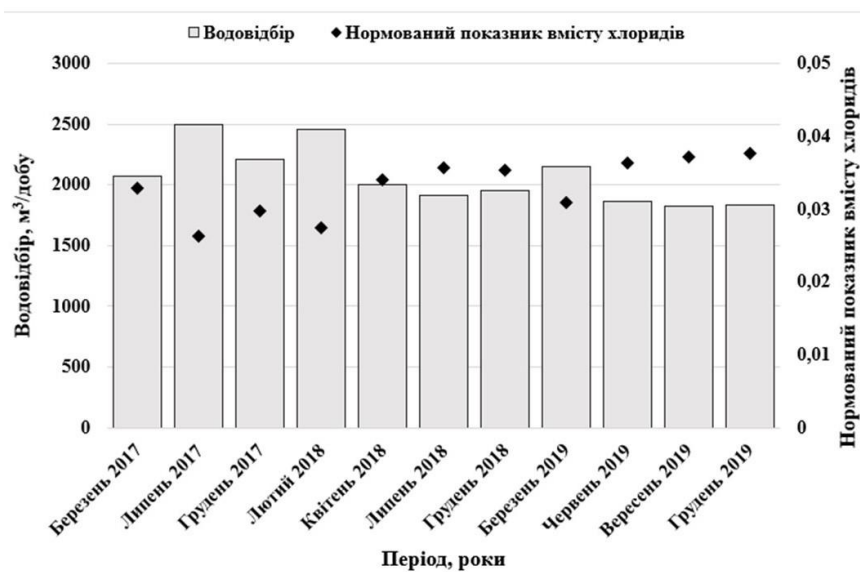


Рисунок 3.13 – Нормовані показники вмісту хлоридів та водовідбору з водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їх кори вивітрювання в період 2017–2019 рр.

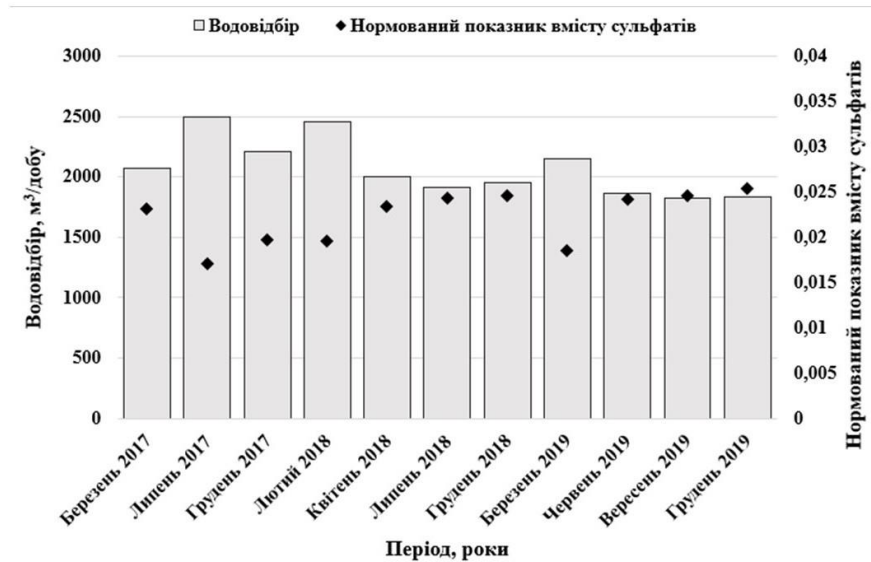


Рисунок 3.14 – Нормовані показники вмісту сульфатів та водовідбору з водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їх кори вивітрювання в період 2017–2019 рр.

У результаті проведеного дослідження було виявлено наступні особливості хімічного складу питних підземних вод на території Коростишівського району Житомирської області:

1. Досліджені зразки підземних вод з водоносних горизонтів в алювіальних відкладах 1–2 надзаплавних терас верхнього неоплейстоцену ($a^{1-2}P_{III}$) та у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їх кори вивітрювання (PR_1) за своїм макроелементним складом відповідають нормативам ДСанПіН 2.2.4-171-10 для питної води з колодязів, каптажів та джерел. Виключенням є вміст нітратів, концентрація яких у криницях станом на 2020 рік незначною мірою перевищувала ГДК (52,77 мг/дм³ у порівнянні з нормативом у 50 мг/дм³).

2. Проаналізовано динаміку змін величини загальної мінералізації, вмісту іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} та Cl^- у водоносному горизонті тріщинуватої зони кристалічних порід та їх кори вивітрювання за період березень 2017 – грудень 2019 рр. за експлуатаційними свердловинами Коростишівського МКП «Водоканал». Оскільки статистичний розподіл даних у вибірках, що розглядалися, відповідає нормальному закону, були обраховані коефіцієнти

кореляції Пірсона. Виявлено високу позитивну кореляцію між концентраціями Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- та їх нормованими показниками за величиною водовідбору. Коефіцієнти кореляції Пірсона R ($K_{кор}$) склали, відповідно, для $Mg^{2+} - K_{кор} = 0,82$; для $SO_4^{2-} - K_{кор} = 0,63$; для $Cl^- - K_{кор} = 0,76$. Отримані результати показали, що при збільшенні водовідбору з досліджуваного водоносного горизонту підвищується вміст мінеральних речовин, що свідчить про істотну роль антропогенного чинника при формуванні хімічного складу досліджуваних підземних вод.

3. Порівняння БЗК з вмістом мікроелементів та окремих мікроелементів, визначених при виконанні дослідження, надало змогу виявити особливості: у досліджуваних водах спостерігається надлишок таких елементів, як Sr та Ba. У достатній кількості присутній Cr. Натомість було виявлено недостатню кількість таких елементів, як Li, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd та Pb. Варто відмітити, що у 2021 році (у порівнянні з 2020 роком) концентрація Ni та Zn у обстежених водозабірних спорудах значно зросла – концентрація Ni зросла у 75 разів у колодязях та у 20 разів у свердловинах, концентрація Zn зросла у 9 разів у колодязях та у 3 рази у свердловинах. Ймовірно це явище пов'язано з тим, що водоносний горизонт в алювіальних відкладах, який експлуатується обстеженими колодязями, гідравлічно тісно пов'язаний з р. Тетерів, є незахищеним з поверхні, а відтак більше піддається забрудненню, ніж водоносний горизонт у тріщинуватій зоні кристалічних порід і їх кори вивітрювання, на який пробурені свердловини. Загалом, порівнюючи результати мікроелементного аналізу, виконаного у 2020 та 2021 роках, можна говорити про наявність тенденції до збільшення концентрацій досліджуваних мікроелементів у підземних водах, однак ця гіпотеза потребує уточнення за рахунок подальших моніторингових спостережень.

4. Зважаючи на те, що місцеве населення вживає досліджувану воду постійно, і вона є основним джерелом надходження біологічно значущих хімічних елементів до організму, на даній території існують ризики виникнення ряду мікроелементозних захворювань. Зокрема, виявлені надлишкові концентрації Sr та Ba можуть спричинити виникнення так званої Уровської

хвороби (хвороби Кашина-Бека), що проявляється важкими ураженнями кістково-суглобового апарату – викривлення кісток, їх підвищена крихкість, болі у суглобах (Авцын, Жаворонков, Риш & Строчкова, 1991). Нестача Mn може негативно впливати на процеси формування кісткової і сполучної тканини, викликати дисбаланс у вуглеводному і ліпідному обміні, супроводжуватися порушеннями в репродуктивній системі. Cu є одним з найважливіших незамінних мікроелементів, необхідних для життєдіяльності людини. Він бере участь у метаболізмі Fe, процесах насичення тканин організму людини киснем, стимулює засвоєння білків і вуглеводів. Клінічні прояви недостатнього споживання можуть виявлятися у вигляді порушень формування серцево-судинної системи і скелету, розвитку дисплазії сполучної тканини. Zn життєво необхідний для людини, оскільки бере участь у біосинтезі нуклеїнових кислот, РНК- і ДНКполімераз, є обов'язковим складником ферменту крові, який міститься в еритроцитах. Дефіциту цього елемента в організмі людини може проявлятися у пригніченні ферментної активності, а також в уповільненому заживанні ран, може викликати анемію, вторинний імунодефіцит, цироз печінки та статеву дисфункцію.

Таким чином, встановлені особливості мікроелементного складу підземних вод, що використовуються для питного водопостачання населення Коростишівського району Житомирської області, дозволили окреслити коло ймовірних негативних наслідків для здоров'я. Отримані результати можуть бути корисними для обґрунтування необхідності коригування раціону місцевих мешканців за рахунок додаткового використання вітамінно-мінеральних комплексів (Кошлякова, Кураєва, Кошляков, Олексенко, Швайка & Проскурка, 2022).

3.1.4 Гідрогеохімічні особливості підземних вод тріщинуватих кристалічних порід Українського щита

Для водоносної системи Українського щита було досліджено гідрогеохімічні особливості підземних вод зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (на прикладі Вінницької області) та водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (на прикладі Житомирської області) (Koshliakova & Kuraieva, 2023).

Протягом 2020 року було здійснено пробовідбір зразків води зі свердловин, розташованих на присадибних ділянках населених пунктів с. Вінницькі Хутори та с. Високий Камінь, які розташовані в межах Вінницької та Житомирської областей відповідно (рис. 3.15). Глибина свердловин коливалася в межах від 10–20 м (с. Високий Камінь) до 25–35 м (с. Вінницькі Хутори). Усього було відібрано 20 зразків води (по 10 зразків з кожної області дослідження).



Рисунок 3.15 – Схематичні карти з розташуванням свердловин, з яких відбиралися зразки води: (а) с. Вінницькі Хутори, (б) с. Високий Камінь

На попередньому етапі дослідження авторка дослідила загальний хімічний склад досліджуваних вод та виконала порівняльний аналіз. Результати загального хімічного аналізу зразків води представлений у табл. 3.8–3.9.

Таблиця 3.8 – Загальний хімічний склад зразків води з підземних вод зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори Вінницької області)

Найменування показника	Значення показника	Гранично допустима концентрація (ГДК) за (Державний стандарт України, 2014)	Гранично допустима концентрація (ГДК) за (Державні санітарні правила..., 2010)	Клас якості води за (Державний стандарт України, 2007)
pH	7,51	6,5–8,5	6,5–8,5	2
Жорсткість, мг-екв/дм ³	6,6	7	10	2
Кальцій, мг/дм ³	74,1	130	не визначають	не визначають
Магній, мг/дм ³	35,3	80	не визначають	4
Лужність, мг-екв/дм ³	3,4	6,5	не визначають	2
НСО ₃ ⁻ , мг/дм ³	207,4	не визначають	не визначають	не визначають
Хлориди, мг/дм ³	32	150	350	1
Сульфати, мг/дм ³	100,8	150	500	1
Залізо загальне, мг/дм ³	<0,05	відсутність	1	1
Сухий залишок, г/дм ³	0,277	1	1,5	1
Na+K сумарно, мг/дм ³	12,6	≈92	не визначають	не визначають

Примітка. Загальна кількість зразків – 10.

З метою візуалізації загального хімічного складу досліджуваних підземних вод було побудовано діаграму Пайпера (рис. 3.16) та складено формулу Курлова (табл. 3.10).

Порівняльний аналіз дозволив виявити наступні особливості:

- Підземні води зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори) за своїм складом є сульфатними гідрокарбонатними магнієвими кальцієвими. Згідно вітчизняних нормативних вимог перевищень ГДК не зафіксовано. Результати оцінки

якості води (згідно ДСТУ 4808:2007 «Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання») за блоком загальносанітарних хімічних показників характеризували досліджені підземні води за середніми значеннями блокового індексу ($I_{\text{п сер.}}=1,75$, клас 2, підклас 1–2) як перехідні за якістю від «відмінної» дуже чистої до «доброї», чистої. Якщо порівнювати отримані результати з даними обстеження цих підземних вод за 2016 (Шунков & Єзловецька, 2016), то можна говорити про відносне погіршення якості води за 4 роки, адже раніше її якість за середніми значеннями відповідала 1 класу («відмінна», дуже чиста з ухилом до класу «доброї», чистої води бажаної якості).

- Підземні води водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь) за своїм складом є гідрокарбонатними магнієвими кальцієвими. Згідно вітчизняних нормативних вимог перевищень ГДК не зафіксовано. Винятком є лише показник загальної жорсткості, величина якого фактично відповідає величині ГДК згідно нормативу ДСТУ 7525:2014 Державний стандарт України «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості». Результати оцінки якості води за блоком загальносанітарних хімічних показників характеризували досліджені підземні води за середніми значеннями блокового індексу ($I_{\text{п сер.}}=1,63$, клас 2, підклас 1–2) як перехідні за якістю від «відмінної» дуже чистої до «доброї», чистої.

Таким чином, за блоком загальносанітарних хімічних показників досліджувані підземні води з двох різних областей подібні, відповідають одному й тому ж класу якості. Співвідношення катіонів у складі також є однаковим. Відмінності спостерігаються у аніонному складі. У зразках води з Вінницької області домінуючу роль відіграють сульфати (їх концентрація у чотири рази більша за виявлену у підземних водах Житомирської області) (Koshliakova & Kuraieva, 2023).

Таблиця 3.9 – Загальний хімічний склад зразків води з водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь Житомирської області)

Найменування показника	Значення показника	Гранично допустима концентрація (ГДК) за (Державний стандарт України, 2014)	Гранично допустима концентрація (ГДК) за (Державні санітарні правила..., 2010)	Клас якості води за (Державний стандарт України, 2007)
pH	7,22	6,5–8,5	6,5–8,5	2
Жорсткість, мг-екв/дм ³	6,9	7	10	2
Кальцій, мг/дм ³	96,2	130	не визначають	не визначають
Магній, мг/дм ³	25,54	80	не визначають	3
Лужність, мг-екв/дм ³	4,9	6,5	не визначають	2
НСО ₃ ⁻ , мг/дм ³	289,9	не визначають	не визначають	не визначають
Хлориди, мг/дм ³	39,1	150	350	1
Сульфати, мг/дм ³	24	150	500	1
Залізо загальне, мг/дм ³	0,05	відсутність	1	1
Сухий залишок, г/дм ³	0,304	1	1,5	1
Na+K сумарно, мг/дм ³	9,2	≈92	не визначають	не визначають

Примітка. Загальна кількість зразків – 10.

На наступному етапі дослідження було вивчено мікроелементний склад зразків досліджуваних підземних вод. Загалом було проаналізовано 10 мікроелементів (табл. 3.11). Вибір даних хімічних елементів обумовлений тим, що Всесвітньою організацією охорони здоров'я для них розроблено нормативи. Це дає змогу оцінити підземні води з точки зору потенційних ризиків для здоров'я населення, що їх споживають. Також була надана характеристика кожного з досліджених мікроелементів з точки зору їх користі або токсичної дії на здоров'я людини.

Було виконано порівняльний аналіз мікроелементного складу підземних вод з величинами біологічно значимих концентрацій (БЗК), обрахованих за методикою (Барвиш & Шварц, 2000), а також з нормативами ВООЗ (Guidelines

for ..., 2022). Графічно результати порівняльного аналізу представлені у вигляді відповідних діаграм (Рис. 3.17–3.19).

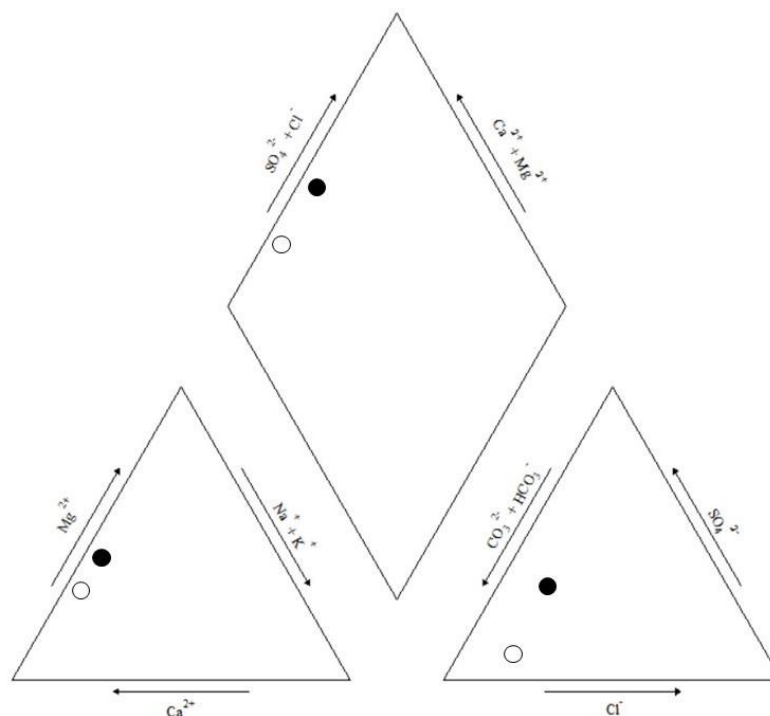


Рисунок 3.16 – Діаграма Пайпера, що відображає макрокомпонентний склад досліджуваних підземних вод: ● – підземні води зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори), ○ – водоносний горизонт у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь)

Таблиця 3.10 – Формула Курлова, складена для досліджуваних підземних вод

підземні води зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори)	водоносний горизонт у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь)
$\frac{HCO_3 53 SO_4 33 Cl 14}{Ca 53 Mg 41 (Na + K) 6} pH 7,5$	$\frac{HCO_3 75 Cl 17 SO_4 8}{Ca 66 Mg 29 (Na + K) 5} pH 7,2$

Таблиця 3.11 – Мікроелементний склад зразків досліджуваних підземних вод

Мікроелемент, мг/дм ³	підземні води зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори)	водоносний горизонт у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь)	БЗК за (Барвиш & Шварц, 2000)	ГДК (за ВООЗ)
Cr	0,000493	0,001729	0,00175	0,05
Mn	0,018749	0,000633	0,05	0,08
Ni	0,001442	0,000864	0,0075	0,07
Cu	0,002122	0,012659	0,025	2
Zn	0,001703	0,023665	0,3	3
As	0,000037	0,000008	–	0,01
Cd	0,000008	0,000081	0,0025	0,003
Ba	0,026083	0,065276	0,02	1,3
Pb	0,000041	0,000249	0,01	0,01
U-238	0,000047	0,000048	–	0,03

У результаті аналізу особливостей мікроелементного складу досліджуваних підземних вод були встановлені наступні закономірності:

- Перевищень нормативів, встановлених ВООЗ, для досліджуваних мікроелементів, у обстежених зразках підземних вод не зафіксовано. Натомість спостерігаються істотні відхилення від величин БЗК.
- У зразках підземних вод зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори) зафіксовано нестачу у воді таких есенційних елементів як Cr, Mn, Cu та Zn. При цьому вміст Cu у цьому водоносному горизонті у 6 разів менший, ніж у обстежених підземних водах Житомирської області, та у 12 разів менший за БЗК. Аналогічні співвідношення притаманні і для Zn. Вміст цього елементу майже у 14 разів менший, ніж у Житомирській області, та на багато порядків менший за БЗК (рис. 3.15). Концентрація Ba відповідає встановленій для нього величині БЗК. Нижчі за БЗК величини важких металів – Ni, Cd, Pb.

- У зразках підземних вод з водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь) зафіксовано нестачу у воді таких есенційних елементів, як Mn, Cu та Zn. При цьому вміст Mn у цьому водоносному горизонті у 30 разів менший, ніж у обстежених підземних водах Вінницької області, та на кілька порядків менший за БЗК (рис. 3.15). Концентрація Cr відповідає встановленій для нього величині БЗК. Концентрація Ba втричі перевищує БЗК. Нижчі за БЗК величини важких металів – Ni, Cd, Pb.

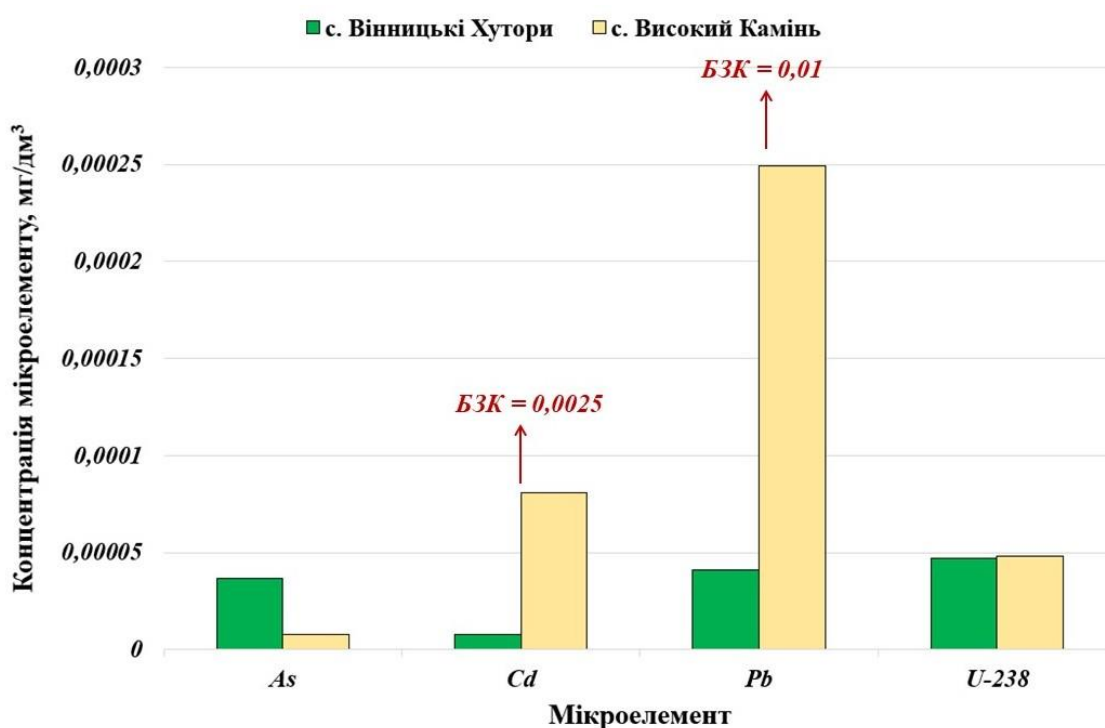


Рисунок 3.17 – Діаграма концентрацій As, Cd, Pb та U-238 у підземних водах зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори) та водоносному горизонті у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь); БЗК – біологічно значима концентрація мікроелементів за (Барвиш & Шварц, 2000)

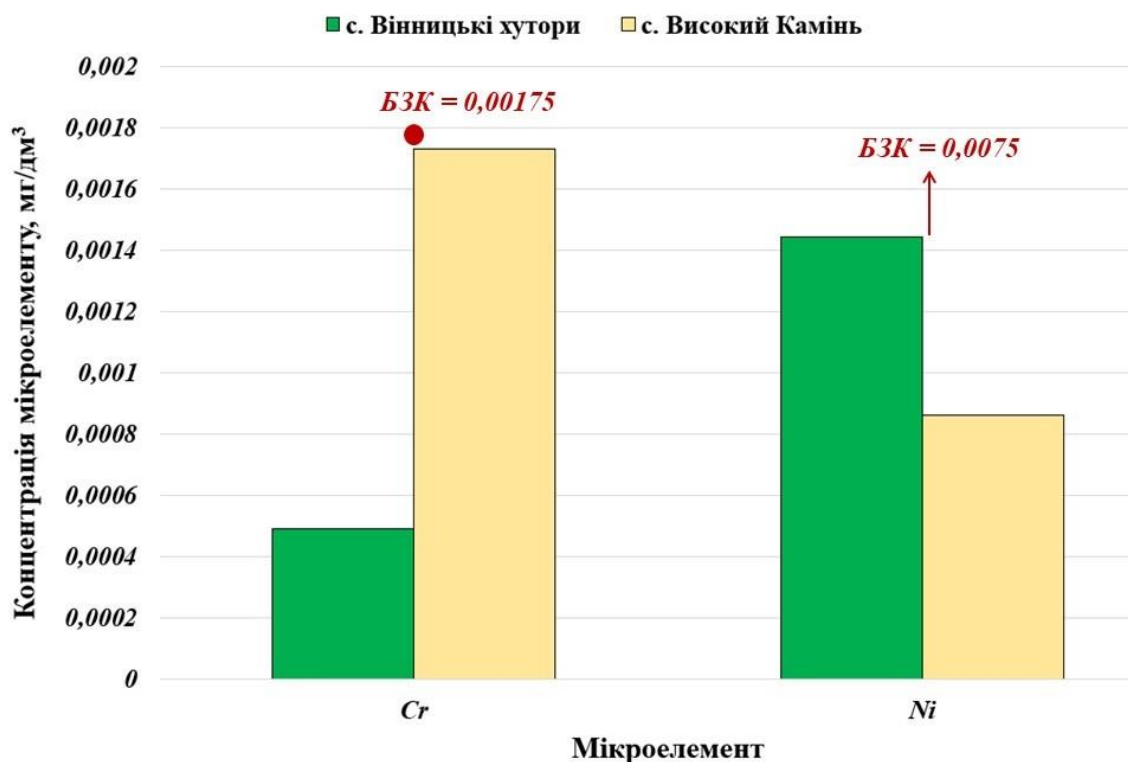


Рисунок 3.18 – Діаграма концентрацій Cr та Ni у підземних водах зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори) та водоносному горизонті у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь); БЗК – біологічно значима концентрація мікроелементів за (Барвиш & Шварц, 2000)

Проаналізувавши отримані результати, можна дійти таких висновків. Обстежені підземні води тріщинуватих кристалічних порід Українського щита з різних областей України мають подібний мікроелементний склад. Оскільки перевищень ГДК за потенційно токсичними (за високих концентрацій) важкими металами (Ni, Cd, Pb) не було зафіксовано, пов'язані з ними ризики для місцевого населення відсутні. Натомість високий вміст Ва у водах Житомирської області потенційно може бути пов'язаний з виникненням таких захворювань як нефропатія та гостра гіпертензія.

Варто наголосити на високих ризиках виникнення геохімічних ендемій в межах обстежених областей при регулярному вживанні досліджених підземних вод.

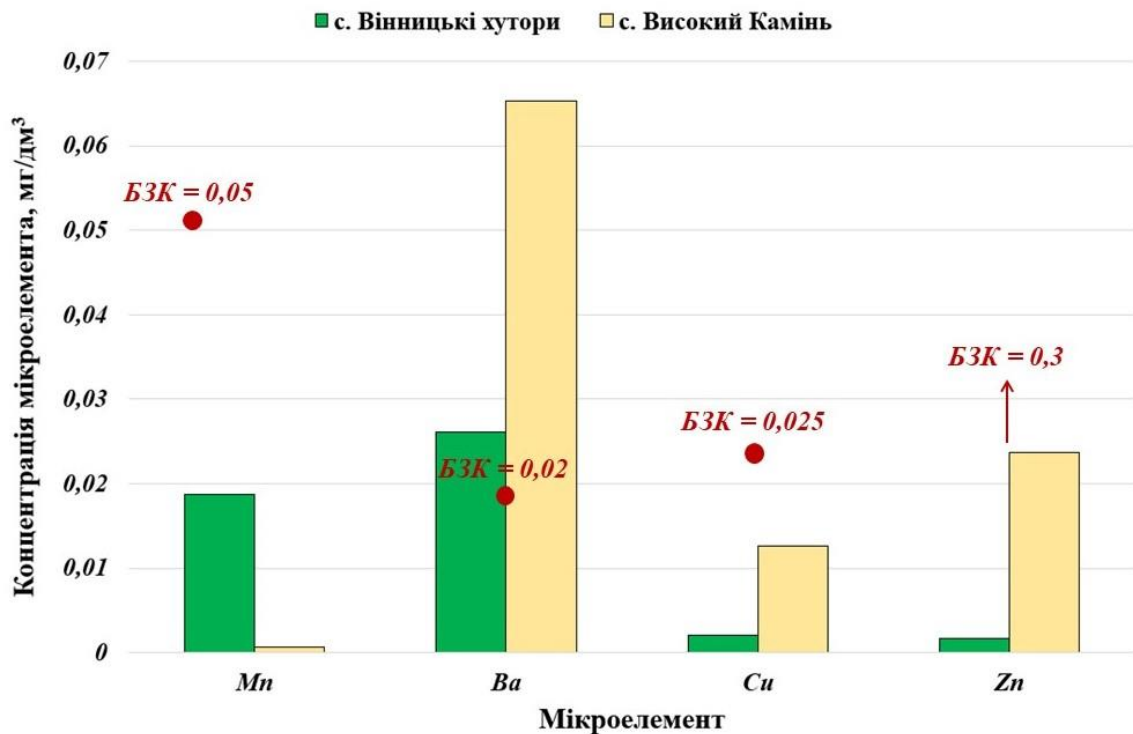


Рисунок 3.19 – Діаграма концентрацій Mn, Ba, Cu та Zn у підземних водах зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (с. Вінницькі Хутори) та водоносному горизонті у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (с. Високий Камінь); БЗК – біологічно значима концентрація мікроелементів за (Барвиш & Шварц, 2000)

Вони пов'язані з суттєвим дефіцитом у воді таких життєво важливих елементів як Cr (у Вінницькій області), Mn, Cu і, особливо Zn, вміст якого критично низький. Через брак цих елементів існує загроза виникнення мікроелементозних захворювань, що характеризуються порушеннями в репродуктивній системі, підвищеною крихкістю кісткової тканини, порушеннями вуглеводного і ліпідного обмінів. Ці ризики набувають особливого значення, зважаючи на те, що за даними ВООЗ (Guidelines for ..., 2022), деякі з досліджених есенційних елементів (зокрема Mn) у більшій мірі надходить до організму людини не з продуктами харчування, а саме з водою. Для решти елементів встановлена частка потрапляння в організм з водою становить 20–50 % у порівнянні з їжею. При регулярному вживанні досліджуваних підземних вод також існує небезпека виникнення порушень при формуванні серцево-судинної

системи і скелету у дітей, розвитку дисплазії сполучної тканини (дефіцит Cu). Критично низькі концентрації Zn можуть призвести до розвитку анемії, вторинного імунодефіциту, цирозу печінки, статевої дисфункції, наявності вад розвитку плоду.

Таким чином, встановлені особливості мікроелементного складу підземних вод тріщинуватих кристалічних порід Українського щита дали змогу окреслити коло потенційних ризиків для здоров'я населення, яке постійно використовує їх для господарсько-питних потреб (Koshliakova & Kuraieva, 2023).

3.2 Антропогенно порушені селітебні ландшафти України

3.2.1 Особливості хімічного складу ґрунтових вод Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області

Об'єктом представленого дослідження є ґрунтові води Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області, які приурочені до середньо- і верхньочетвертинних лесових суглинків (Q_{2-3}). Предметом дослідження є особливості хімічного складу ґрунтових вод, що використовуються для забезпечення господарсько-питних потреб місцевого населення. Авторка ставила за мету дослідити хімічний склад досліджуваних підземних вод, оцінити їх якість та придатність для питного використання, окреслити коло ризиків для здоров'я місцевих мешканців-споживачів води, а також з'ясувати причини змін хімічного складу за 42 роки експлуатації (з 1978 до 2020 року) (Кошлякова, Верховцев, Луньов, Тищенко & Шкапенко, 2023).

У структурно-геологічному плані Саксагансько-Сурський рудний район знаходиться в південно-західній частині Українського щита (УЩ). В основі геологічного розрізу території залягають породи кристалічного фундаменту, представлені гранітоїдами, переважно мігматитами (AR_2), що залягають на глибинах 70–80 м. У верхній частині кристалічних порід розвинута кора

вивітрювання, яка представлена глинистими каолінами потужністю, головним чином, від 1 до 10 м, досягаючи максимального значення у 42 м (лінійна кора вивітрювання). Глибина залягання каоліну кори вивітрювання становить, переважно, 69–77 м (Верховцев, Тищенко & Фаррахов, 2020). Схематична геологічна карта нижнього структурного поверху з позначенням точок пробовідбору зразків води, складена за (Сукач, Ісаков & Курочка, 2006) представлена на рис. 3.20.

Верхній структурний поверх складають осадові відклади палеогену, неогену і четвертинної системи. Палеогенові відклади поширені в палеодепресіях, неогенові і четвертинні покривають усю площу. Палеогенові осадові утворення залягають на корі вивітрювання кристалічних порід і представлені піщаними, вуглистими, глинистими відкладами бучацького ярусу ($P_2 b\check{c}$), до яких приурочені локальні поклади уранової руди; перекриваються піщано-глинистими відкладами неогену і четвертинного віку.

В основі розрізу бучацької товщі залягають піски, що вміщують прошарки бурого вугілля, вуглих глин и алевритів. Завершують розріз вуглисті глини і вторинні каоліни. Продуктивний на уран (рудний) горизонт являє собою перешарування пісків, глин, бурого вугілля, вторинного каоліну і порід змішаного складу, які є перехідними між основними літологічними типами (глинисто-піщаними, піщано-каолінистими).

Неогенові відклади представлені полтавською світою і сарматським ярусом міоцену. Морські осади полтавської світи ($N_1 pl$) перекривають бучацькі відклади палеогену і представлені дрібно-, середньозернистими пісками з прошарками пісковиків. Потужність товщі полтавських пісків становить 25–28 м. Глибина їх залягання від поверхні 40–42 м.

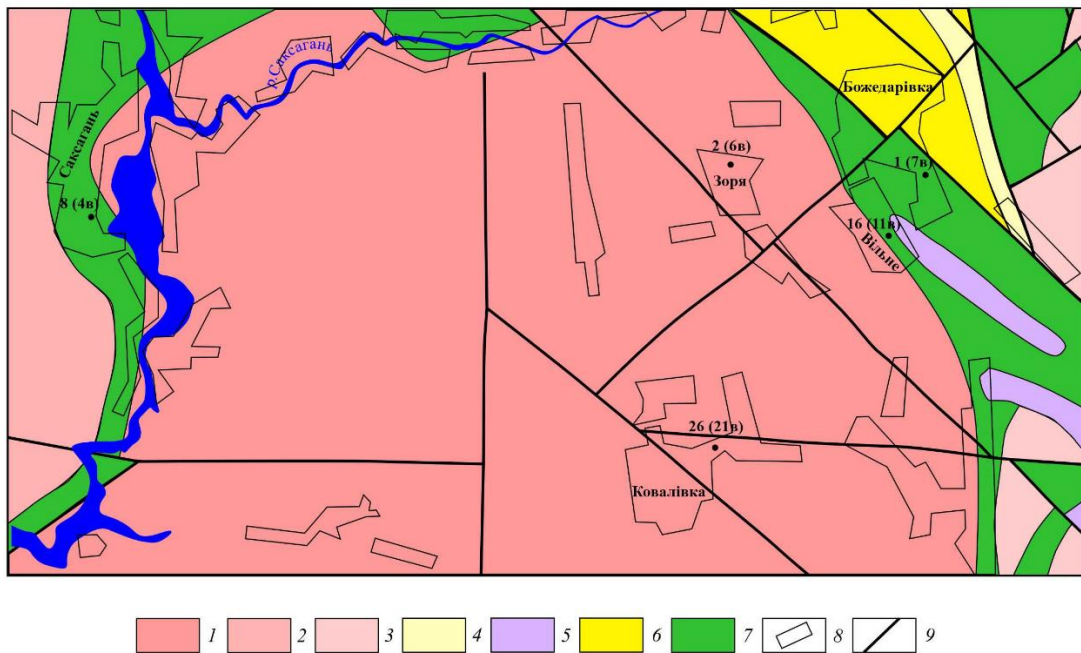


Рисунок 3.20 – Схематична геологічна карта нижнього структурного поверху території досліджень з позначенням точок пробовідбору зразків води (складена за (Сукач та ін., 2006)): 1 – демуринський комплекс (граніти дрібнозернисті біотитові, порфіробластичні), 2 – саксаганський комплекс (плагіограніти і плагіомігматити), 3 – сурський комплекс (плагіограніти), 4 – теплівська товща (джеспіліти хлорит-карбонат-магнетитові, кумінгтоніт-хлорит-магнетитові, сланці кварц-серицит-хлоритові та карбонат-кварц-хлоритові), 5 – варварівський комплекс (серпентиніти), 6 – михайлівська світа білозерської серії (сланці філітовидні кварц-(серицит)-(біотит)-хлоритові, метапісковики, прошарки магнетит-(карбонат)-(амфібол)-хлоритових кварцитів, 7 – сурська світа конкської серії (метабазальти, метадолерит-базальти, сланці актинолітові, хлорит-актинолітові), 8 – кордони населених пунктів, 9 – розривні порушення

Відклади сарматського ярусу (N_{1s}) представлені сірими, зеленувато-сірими, строкатими глинами з прошарками піску, що залягають на глибинах 29–33 м. Потужність шару сарматських глин складає 8–11 м. Глини сарматського ярусу покриті нерозчленованими верхньонеогеновими і нижньочетвертинними відкладами (N_2-Q_1), що представлені товщею червоно-бурих, темно-бурих глин і суглинків потужністю 14–18 м. З денної поверхні і до глибини 15 м поширені середньо- і верхньочетвертинні лесові суглинки (Q_{2-3}), які покриті сучасним

грунтового-рослинного шару (Q_4). Грунтового-рослинний шар представлений чорноземом звичайним мало гумусним потужністю від 0,5 м до 1 м (Верховцев, Тищенко & Фаррахов, 2020).

За сучасним гідрографічним районуванням території України досліджувана територія розташована у Нижньобузько-Дніпровській області недостатньої водності зони недостатньої водності рівнинної частини України. Загалом Дніпропетровська область повністю розташована в межах басейну Дніпра. Середня щільність річкової мережі становить – $0,27 \text{ км/км}^2$, забезпеченість водними ресурсами складає 460 тис. $\text{м}^3/\text{км}^2$ площі, проте на місцевий стік припадає лише 20 тис. $\text{м}^3/\text{км}^2$ (Верховцев, Тищенко & Фаррахов, 2020). Річки Дніпропетровської області відзначаються значним рівнем забруднення. Для вод Дніпра та Самари характерний високий вміст (з перевищенням гранично допустимих концентрацій) сульфатів, сульфідів, оксидів заліза та важких металів внаслідок інтенсивних промислових скидів. Малі річки регіону більш забруднені сільськогосподарськими стоками, внаслідок чого спостерігається підвищений вміст йонів амонію та нітратів. В майбутньому область може зазнавати вододефіциту, оскільки існуючі можливості збільшення водоспоживання практично вичерпані, а збільшення обсягів забору води з Дніпра загрожує як екологічному стану річки, так і функціонуванню господарського комплексу місцевостей, розташованих нижче за течією. За даними (Екологічний паспорт..., 2020), в середній за водністю рік водні ресурси у Дніпропетровській області становлять 52,8 млрд м^3 , з них на підземні води припадає 0,381 млрд м^3 . Якщо відслідкувати динаміку використання підземних вод у Дніпропетровській області протягом 2017–2019 років, то тенденція до збільшення водоспоживання не спостерігається: 2017 рік – 142,2 млн м^3 , 2018 рік – 128,5 млн м^3 , 2019 рік – 144,8 млн м^3 . Водночас спостерігається скорочення обсягів скидання забруднених зворотних вод у підземні водоносні горизонти: 2017 рік – 0,435 млн м^3 , 2018 рік – 0,563 млн м^3 , 2019 рік – 0,153 млн м^3 .

Згідно сучасного гідрогеологічного районування (Шестопалов, Лютий & Саніна, 2019), підземні води досліджуваної території належать до водоносної системи Українського щита, що охоплює території Житомирської, Вінницької, Кіровоградської, і частково – Рівненської, Хмельницької, Київської, Дніпропетровської, Черкаської, Одеської, Миколаївської, Запорізької та Донецької областей. Територія поширення Українського щита є найменш водозбагаченим регіоном нашої держави. Із загальних прогнозних ресурсів підземних вод України цій водоносній системі належить лише 7,2 %. Більшу частину складають ресурси підземних вод у зоні тріщинуватості кристалічних порід архею-протерозою (1164,7 тис. м³/добу), решта – у відкладах палеогену (1130,7 тис. м³/добу), а також у четвертинних (981,5 тис. м³/добу), неогенових (702,4 тис. м³/добу), крейдових (435,2 тис. м³/добу) і юрських відкладах (12,0 тис. м³/добу) (Стан підземних вод..., 2020).

У гідрогеологічному розрізі цієї водоносної системи виділяють два структурні поверхи (Шестопалов, Лютий & Саніна, 2019). Нижній поверх складений метаморфізованими дислокованими породами магматичних і метаморфічних утворень архею-протерозою, верхній – осадовими відкладами мезо-кайнозою. Кора вивітрювання кристалічних порід безпосередньо визначає умови їхнього взаємозв'язку з водоносними горизонтами і комплексами осадових відкладів, що залягають вище та, відповідно, умови живлення. Водоносні горизонти верхнього структурного поверху в осадових відкладах, що вирізняються невитриманими поширенням і потужністю, найчастіше приурочені до вододільних ділянок і розмиті в долинах річок (Шерстюк & Носова, 2016). За відсутності витриманих у розрізі слабопроникних відкладів, між водоносними горизонтами є гідравлічний зв'язок. Водовмісні породи представлені переважно пісками, меншою мірою, вапняками, мергельно-крейдовими відкладами, пісковиками з доволі низькими фільтраційними властивостями. Порови й порово-тріщинні води приурочені тут до порівняно малопотужних осадових порід мезо-кайнозою, які плащоподібно залягають на еродованій поверхні кристалічного фундаменту. Ці води переважно є безнапірними і слабонапірними.

Досліджені ґрунтові води приурочені до середньо- і верхньочетвертинних лесових суглинків (Q_{2-3}) і активно використовуються мешканцями сіл Божедарівка, Зоря, Вільне, Саксагань, Ковалівка, Новогурівка та Новожитлівка для забезпечення господарсько-питних потреб. Глибина колодязів, з яких відбираються підземні води, становить, в середньому 6–8 м.

Варто відмітити, що лесовидні суглинки містять велику кількість легкорозчинних солей, тому для ґрунтових вод, що формуються в них, характерною є підвищена мінералізація у порівнянні з підземними водами, приуроченими до більш глибоких, неогенових та архей-протерозойських відкладів (Кошлякова, Верховцев, Луньов, Тищенко & Шкапенко, 2023).

При виконанні польових робіт в межах досліджуваної території у 2020 році було обстежено 5 колодязів, що експлуатують ґрунтові води, приурочені до середньо- і верхньочетвертинних лесових суглинків (Q_{2-3}) і використовуються мешканцями сіл Божедарівка, Зоря, Вільне, Саксагань та Ковалівка для забезпечення господарсько-питних потреб (рис. 3.20).

На першому етапі дослідження було виконано порівняння основних показників якості хімічного складу ґрунтових вод станом на 2020 рік (за медіанними значеннями) з величинами гранично допустимих концентрацій (ГДК) згідно вітчизняних нормативних документів та вимог Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ), а також встановлено клас якості води (табл. 3.12).

За своїм хімічним складом досліджувані ґрунтові води є хлоридно-сульфатними магнієво-натрієвими, що проілюстровано формулою Курлова:

$$M1,4 \frac{SO_4 63 Cl 36}{Na 49 Mg 27 Ca 24} pH 7,5 \quad (3.2)$$

Порівняння показників хімічного складу досліджуваних підземних вод було виконано за ДСТУ 7525:2014, адже він нормує ширший спектр показників для води нецентралізованого питного водопостачання, однак варто відмітити, що для оцінки в даному випадку найкраще підходить документ ДСанПіН 2.2.4-171-

10, адже у ньому окремо розроблені ГДК для води з колодязів та каптажів джерел, що відповідає водозабірним спорудам, які розглядаються у статті. Таким чином, згідно ДСанПіН 2.2.4-171-10 зафіксовано перевищення нормативних значень виключно за сульфатами. Згідно ДСТУ 7525:2014, станом на 2020 рік фіксується перевищення ГДК за мінералізацією (на 40 %), загальною жорсткістю (на 60 %), концентраціями кальцію (на 35 %), нікелю (майже удвічі), свинцю (у шість разів), а також вмістом сульфатів (більш, ніж удвічі). Варто відмітити, що перевищення ГДК за нікелем згідно вітчизняного нормативного документу не є критичним, оскільки максимально допустима його концентрація згідно ВООЗ становить 0,07 мг/дм³. Така ж ситуація і з цинком, граничне значення для якого у питній воді згідно ВООЗ є досить високим – 3 мг/дм³.

Таблиця 3.12 – Хімічний склад досліджуваних підземних вод станом на 2020 рік (за медіанними значеннями)

Найменування показника	Значення показника	ГДК за (Державний стандарт України, 2014)	ГДК за (Guidelines for..., 2022)	Клас якості води за (Державний стандарт України, 2007)	ГДК за (Державні санітарні правила..., 2010)
Мінералізація, г/дм ³	1,4	1	1	3	
Загальна жорсткість, ммоль/дм ³	11,2	7	–	4	10
pH	7,5	6,5–8,5	6,5–8,5	2	6,5–8,5
Cl, мг/дм ³	227	250	250	1	350
SO ₄ , мг/дм ³	540	250	250	4	500
HCO ₃ , мг/дм ³	8	–	–	–	–
Ca, мг/дм ³	175	130	–	–	–
Mg, мг/дм ³	117	80	–	4	–
Na+K сумарно, мг/дм ³	413	≈92	–	–	–
Mn, мг/дм ³	0,027	0,05	0,08	1	–
Ni, мг/дм ³	0,038	0,02	0,07	2	–
Pb, мг/дм ³	0,06	0,01	0,01	3	–
Zn, мг/дм ³	0,047	–	3	1	–

Примітка. Загальна кількість зразків – 5.

Оскільки досліджувані підземні води активно використовуються місцевим населенням для задоволення питних потреб, їх якість оцінювалася згідно вітчизняного нормативного документу ДСТУ 4808:2007 «Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання». Цей документ передбачає виконання оцінки якості підземних вод – джерел питного водопостачання – за гігієнічними та екологічними критеріями. При виконанні лабораторних досліджень було охоплено не повний спектр показників хімічного складу води, тому оцінку її якості було виконано за блоком II загальносанітарних хімічних і блоком VII токсикологічних показників, а також за узагальненим індексом.

Таким чином, результати оцінки якості води за блоком загальносанітарних хімічних показників характеризували досліджені підземні води за середніми значеннями блокового індексу ($I_{II\text{ сер.}}=2,83$, клас 3, підклас 3(2)) як «задовільні», слабо забруднені води з ухилом до класу «доброї», чистої води.

За блоком токсикологічних показників хімічного складу досліджені підземні води за середніми значеннями блокового індексу ($I_{VII\text{ сер.}}=1,75$, клас 2, підклас 1–2) характеризуються як перехідні за якістю від «відмінної» дуже чистої до «доброї», чистої води.

За узагальненим інтегральним індексом якості води $I_{\text{інтегр. сер.}}=2,29$, клас 3, підклас 2(3)) досліджені підземні води оцінюються як «добрі», чисті води з ухилом до класу «задовільної», слабо забрудненої води прийнятної якості.

З метою виконання деталізованого порівняльного аналізу макрокомпонентного складу та вмісту окремих мікроелементів у ґрунтових водах, відібраних з колодязів обстежених населених пунктів Саксагансько-Сурського рудного району у 2020 році, було побудовано діаграму Пайпера (рис. 3.21) та графіки вмісту важких металів (рис. 3.22).

Серед п'яти обстежених населених пунктів за величиною загальної мінералізації найгірші показники зафіксовано у с. Зоря ($2,4\text{ г/дм}^3$). Натомість найменша мінералізація ($1,2\text{ г/дм}^3$) ґрунтових вод характерна для с. Саксагань.

За величиною загальної жорсткості найвищий показник у с. Ковалівка (15,57 ммоль/дм³). У той самий час для сіл Божедарівка та Вільне цей показник нижчий за ГДК – 4 ммоль/дм³. Відповідно, за цим показником вода в населених пунктах є цілком придатною для питного водоспоживання (Кошлякова, Верховцев, Луньов, Тищенко & Шкапенко, 2023).

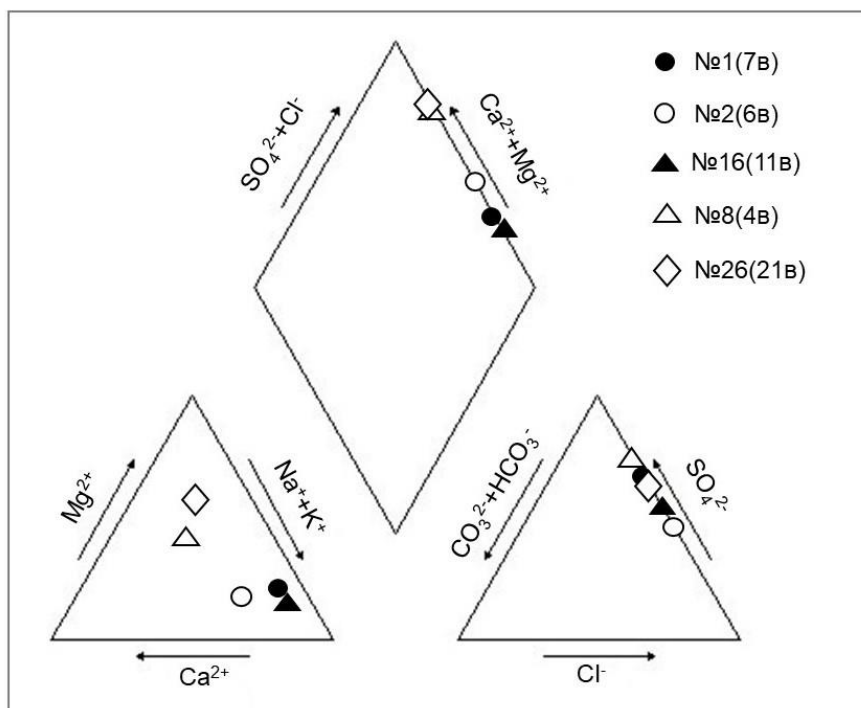


Рисунок 3.21 – Діаграма Пайпера, що відображає макрокомпонентний склад досліджуваних підземних вод станом на 2020 рік: №1 (7в) – колодязь у с. Божедарівка, №2 (6в) – колодязь у с. Зоря, №16 (11в) – колодязь у с. Вільне, №8 (4в) – колодязь у с. Саксагань, №26 (21в) – колодязь у с. Ковалівка

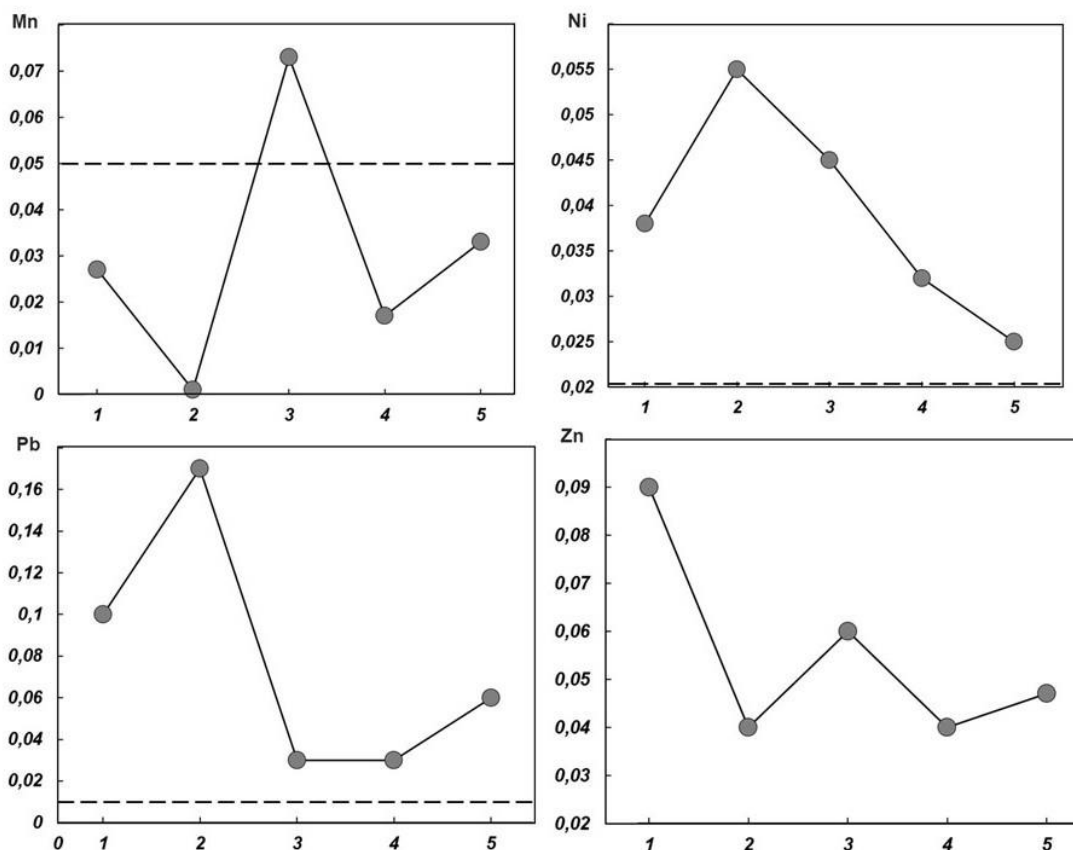


Рисунок 3.22 – Графіки вмісту (мг/дм³) мікроелементів у досліджуваних підземних водах станом на 2020 рік: 1 – колодязь №1 (7в) у с. Божедарівка, 2 – колодязь №2 (6в) у с. Зоря, 3 – колодязь №16 (11в) у с. Вільне, 4 – колодязь №8 (4в) у с. Саксагань, 5 – колодязь №26 (21в) у с. Ковалівка, штрих пунктиром позначена величина гранично допустимої концентрації згідно ДСТУ 7525:2014

За вмістом сульфатів найвища концентрація характерна для с. Зоря (680 мг/дм³). У решти населених пунктів цей показник також суттєво перевищує допустимі норми.

Найгірші значення за вмістом кальцію у досліджуваних водах також притаманні с. Зоря (262 мг/дм³). Натомість для сіл Божедарівка та Вільне цей показник нижчий за ГДК, і становить 50 мг/дм³. Таким чином, за цим показником вода в згаданих населених пунктах відповідає нормативам щодо питного водоспоживання.

Стосовно вмісту важких металів, найвищі концентрації нікелю фіксуються у с. Зоря (0,06 мг/дм³), а свинцю – у с. Зоря та с. Божедарівка (на рівні 0,1 мг/дм³,

що на порядок перевищує максимально допустиму концентрацію для питної води).

На наступному етапі дослідження було виконано порівняльний аналіз хімічного складу досліджуваних ґрунтових вод станом на 2020 рік з гідрогеохімічними даними, отриманими у 1978 році під час проведення геолого-розідувальних робіт, які здійснювалися Дніпропетровською КГРЕ тресту «Дніпрогеологія» при виконанні досліджень хімічного і радіаційного стану підземних вод на території, прилеглій до Новогурівської ділянки уранових руд. Зразки води було відібрано з колодязів мешканців сіл Новогурівка, Новожитлівка та Зоря.

Порівнювалися такі показники хімічного складу підземних вод, як мінералізація, загальна жорсткість, вміст сульфатів та хлоридів. Вибірка даних з результатами хімічного аналізу води за 1978 рік охоплює 55 значень, за 2020 рік – 15 значень. Було побудовано гістограми розподілу вказаних показників на два періоди часу (рис. 3.23–3.26). Отримані результати дали змогу оцінити трансформацію хімічного складу досліджуваних ґрунтових вод за 42 роки експлуатації.

Було встановлено наступні закономірності:

Мінералізація. Показник зменшився за медіанними значеннями з $2,9 \text{ г/дм}^3$ до $1,4 \text{ г/дм}^3$. Максимальні величини також суттєво зменшилися з $12,5 \text{ г/дм}^3$ до $2,4 \text{ г/дм}^3$.

Загальна жорсткість. Показник зменшився за медіанними значеннями з 27 ммоль/дм^3 до $11,2 \text{ ммоль/дм}^3$. Максимальні величини також суттєво зменшилися з 97 ммоль/дм^3 до $5,6 \text{ ммоль/дм}^3$.

Сульфати. Вміст зменшився за медіанними значеннями з 1096 мг/дм^3 до 540 мг/дм^3 . Максимальні величини також суттєво зменшилися з 5963 мг/дм^3 до 680 мг/дм^3 .

Хлориди. Концентрація зменшилася за медіанними значеннями з 324 мг/дм^3 до 227 мг/дм^3 . Максимальні величини суттєво зменшилися з 2038 мг/дм^3 до 600 мг/дм^3 .

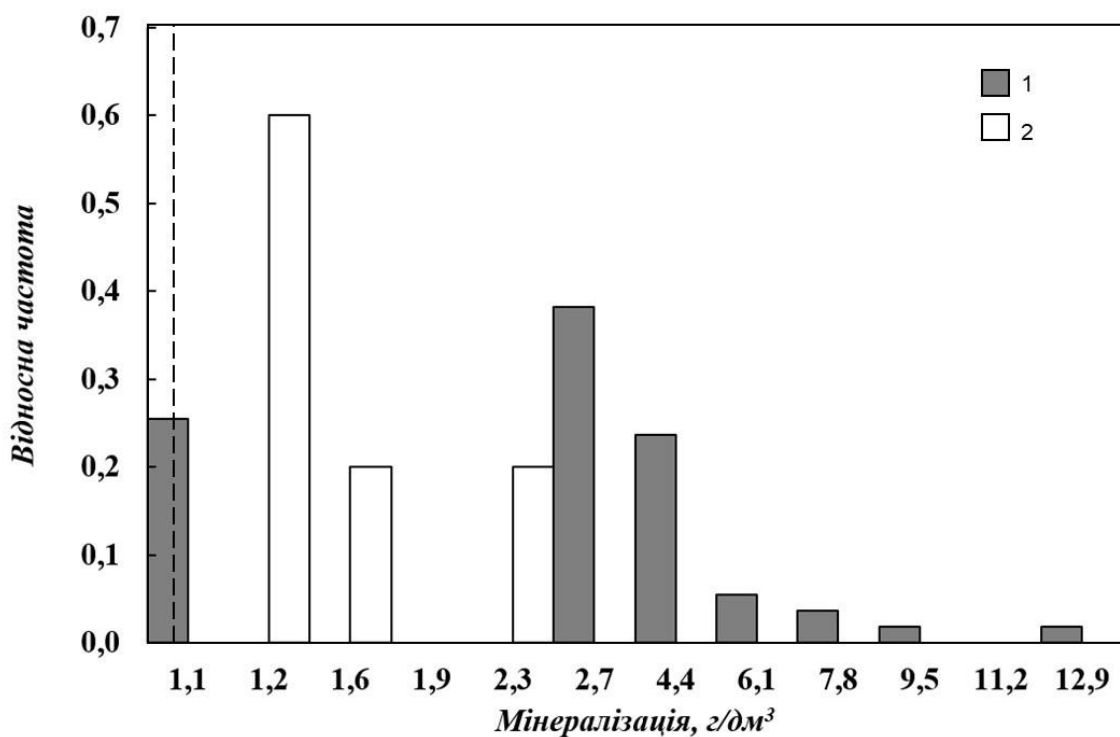


Рисунок 3.23 – Гістограма розподілу мінералізації у досліджуваних підземних водах: 1 – станом на 1978 рік, 2 – станом на 2020 рік, штрих пунктиром позначена величина гранично допустимої концентрації згідно ДСТУ 7525:2014

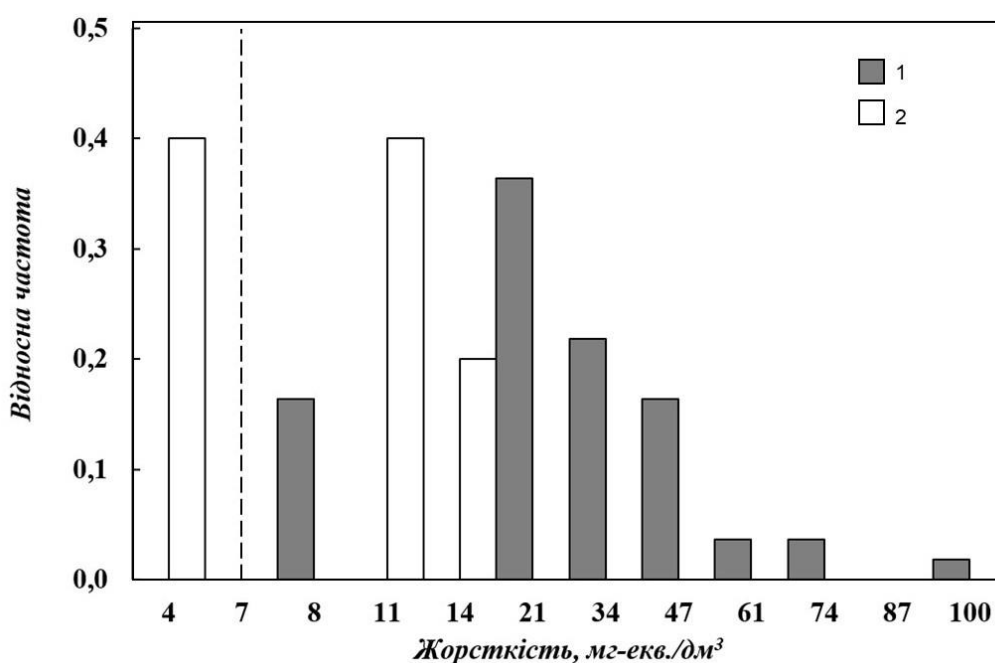


Рисунок 3.24 – Гістограма розподілу жорсткості у досліджуваних підземних водах: 1 – станом на 1978 рік, 2 – станом на 2020 рік, штрих пунктиром позначена величина гранично допустимої концентрації згідно ДСТУ 7525:2014

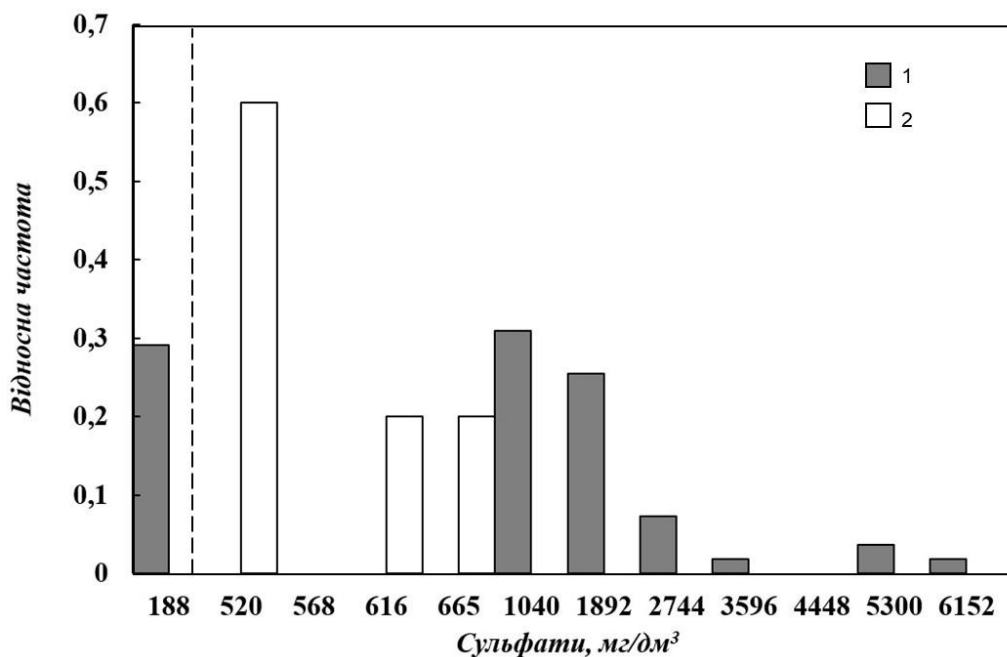


Рисунок 3.25 – Гістограма розподілу сульфатів у досліджуваних підземних водах: 1 – станом на 1978 рік, 2 – станом на 2020 рік, штрих пунктиром позначена величина гранично допустимої концентрації згідно ДСТУ 7525:2014

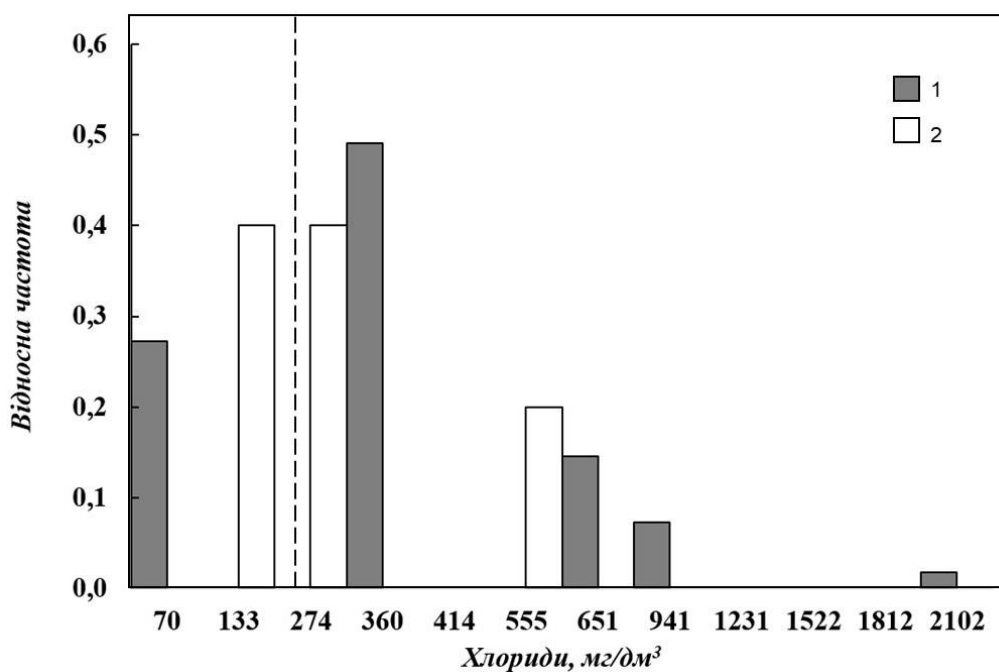


Рисунок 3.26 – Гістограма розподілу хлоридів у досліджуваних підземних водах: 1 – станом на 1978 рік, 2 – станом на 2020 рік, штрих пунктиром позначена величина гранично допустимої концентрації згідно ДСТУ 7525:2014

Проведений порівняльний аналіз, побудови та розрахунки дозволили виявити наступне. За 42 роки експлуатації хімічний склад досліджуваних ґрунтових вод значно покращився за окремими показниками. Проте, незважаючи на це, вони досі не відповідають вимогам нормативних документів щодо якості питної води, а їх регулярне вживання місцевими мешканцями для задоволення господарсько-питних потреб несе загрозу для їх здоров'я. Варто також відмітити, що різночасові вибірки, які порівнювалися, містять суттєво різну кількість даних. Крім того, лабораторні методи аналізу, які використовувалися у 1978 році, мали іншу точність та похибку, ніж у 2020 році. Однак попри це отримані результати дають змогу відстежити загальну закономірність щодо відновлення стану ресурсів досліджуваних ґрунтових вод до природнього. Ймовірно це пов'язано зі зменшенням рівня техногенного навантаження на водне середовище за ці роки через значний спад темпів промислового освоєння уранових та залізних руд в межах Дніпропетровської області загалом і Саксагансько-Сурського рудного району зокрема.

Проаналізувавши результати обрахунків гідрохімічних даних, біло виявлено ознаки метаморфізації хімічного складу досліджуваних ґрунтових вод. Зокрема, підвищені у порівнянні з фоновими величинами показники мінералізації, загальної жорсткості, концентрацій кальцію, нікелю свинцю та сульфатів, на думку авторки, можуть бути пов'язані більшою мірою не з техногенними факторами, а природними умовами території дослідження, що узгоджується з результатами, отриманими іншими авторами, що досліджували підземні води даного регіону. Зокрема, за даними (Шерстюк & Носова, 2016) високий вміст сульфатів у ґрунтових водах може бути пов'язаний з перетіканням води із суміжного водоносного горизонту, приуроченого до неогенових відкладів (N_{1pl}), а хлоридний тип підземних вод зумовлений надходженням хлоридних вод з р. Саксагань, що характеризується високим ступенем забруднення через скидання в неї стічних вод підприємств металургійно-гірничої галузі.

Таким чином, у результаті проведеного дослідження було з'ясовано, що ґрунтові води Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області, приурочені до середньо- і верхньочетвертинних лесових суглинків (Q_{2-3}) є хлоридно-сульфатними магнієво-натрієвими та за узагальненим інтегральним індексом якості води оцінюються як «добрі», чисті води з ухилом до класу «задовільної», слабо забрудненої води прийнятної якості.

Натомість ці води не відповідають вимогам вітчизняних нормативних документів, а також нормам, встановлених ВООЗ для питної води, за окремими показниками: мінералізація, загальна жорсткість, вміст кальцію, свинцю та сульфатів.

Серед усіх обстежених населених пунктів найскладніші гідрогеохімічні умови спостерігаються у с. Зоря. У зразках води з цього населеного пункту найвищі показники мінералізації, вмісту сульфатів, кальцію та важких металів (нікелю і свинцю).

Порівняльний аналіз, виконаний для двох різночасових вибірок гідрохімічних даних за основними показниками хімічного складу підземних вод дав змогу виконати оцінку трансформації досліджуваних ґрунтових вод за 42 роки експлуатації.

Було виявлено, що якість досліджуваних ґрунтових вод значно покращилася, що є свідченням відновлення їх стану до природнього. Ймовірно це пов'язано зі зменшенням рівня техногенного навантаження на водне середовище за ці роки через значний спад темпів промислового освоєння уранових та залізних руд в межах Дніпропетровської області загалом і Саксагансько-Сурського рудного району зокрема. Попри це досліджені води і досі не відповідають вимогам вітчизняних нормативних документів щодо якості питної води. Їх регулярне споживання місцевими мешканцями для задоволення господарсько-питних потреб несе загрозу для здоров'я. Особливе занепокоєння викликає високий вміст свинцю (ушестеро перевищує ГДК).

Отже, навіть за умов поступового відновлення хімічного складу досліджених ґрунтових вод до природнього стану та скорочення обсягів скидання

забруднених зворотних вод у підземні водоносні горизонти, масштаби техногенного забруднення сполуками важких металів все ще є надзвичайно високими, що зумовлює потребу у негайному втручанні місцевої влади та державних органів нагляду з природокористування (Кошлякова, Верховцев, Луньов, Тищенко & Шкапенко, 2023).

3.2.2 Еколого-гідрохімічні дослідження південної ділянки Балахівського родовища графіту

Встановлення базового екологічного стану ключових компонентів НПС у зоні впливу гірничих підприємств є вкрай важливим науковим завданням. Графітова продукція підприємств України за якістю відповідає світовому стандарту і експортується в інші країни. Саме тому розробка графітової сировини дає можливість забезпечити економічну стабільність держави. У той же час при розробці корисних копалин може погіршуватися екологічний стан НПС. Особливо вразливими є водні ресурси – поверхневі водотоки і водойми, а також підземні води. Як відомо, наразі переважна більшість водоспоживачів України для забезпечення господарсько-питних потреб використовує поверхневі джерела. Населення 40 % території нашої держави споживає воду, яка не відповідає вимогам вітчизняних нормативних документів. За даними ООН, станом на 2022 рік за якістю питної води Україна займає 66 рядок в рейтингу із 180 країн світу. При цьому щорічно в басейни українських річок скидається близько 9,6 млрд м³ недостатньо очищених стічних вод, з них 2,9–4,0 млрд м³ мають перевищення допустимих концентрацій токсичних сполук у своєму складі. Варто відмітити, що лівова частина цих стоків належить підприємствам гірничо-металургійної галузі.

Необхідно знайти баланс між економічно доцільним видобутком мінеральної сировини та збереженням природних вод як ресурсу питного

водопостачання місцевого населення. З цієї точки зору є потреба у проведенні моніторингових досліджень для визначення фонових показників об'єктів НПС ще на етапі проектної розробки родовища. Це надасть можливість у подальшому відслідковувати зміни у водних об'єктах вже під час роботи гірничого підприємства.

Моніторингові польові дослідження проводилися восени 2022 р., взимку 2022–2023 рр, навесні та влітку 2023 р. (Верховцев & Тищенко, 2023). Під час польових обстежень відбиралися і аналізувалися проби води з поверхневих (річки) і підземних (колодязі) джерел (Кошлякова, Кураєва, Верховцев & Тищенко, 2024).

В адміністративному відношенні Південна ділянка Балахівського родовища графіту (місце реалізації планованої діяльності) розташована в Олександрійському районі Кіровоградської області, поблизу с. Балахівка – на території Балахівської селищної ради (рис. 3.27).

Фізико-географічні особливості території. Район родовища представляє собою степову рівнину з незначним нахилом на південний схід. Абсолютні відмітки поверхні змінюються від 90,0 м на південному сході до 170,0 м на північному заході родовища. Територія планованої діяльності в орографічному відношенні є слабо горбистою степовою рівниною з абсолютними відмітками від +130 м в долинах річок до +170 м на підвищеннях. В районі родовища поверхня порушена кар'єрами, відвалами, зонами обвалення шахт, відстійниками, штучними водоймами та іншими техногенними формами, які суттєво змінили природний рельєф місцевості. У гідрографічному відношенні район робіт являє собою басейн р. Інгулець з великою кількістю річок і балок. Найбільш крупними з них є: Бешка, Овнянка, Верблюжка, Кам'янка і балка Водяна.

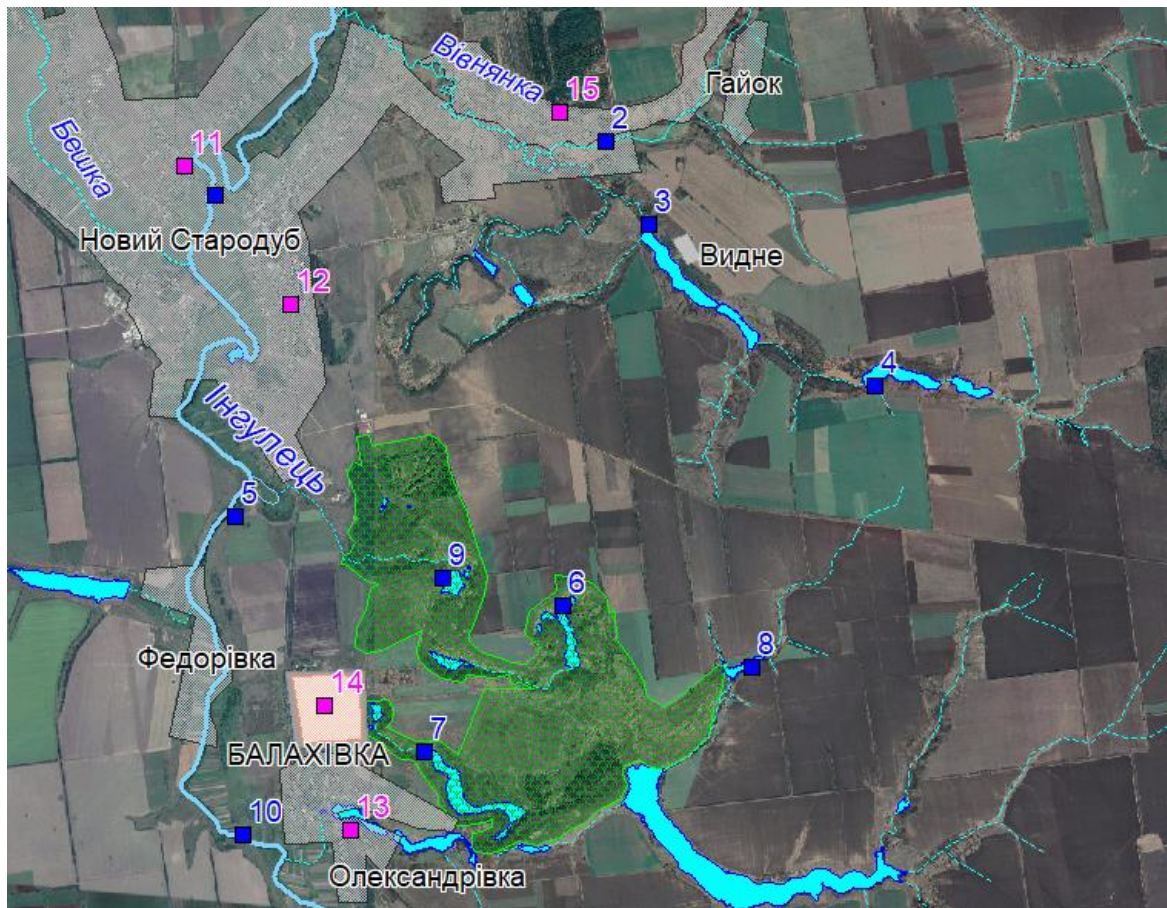


Рисунок 3.27 – Схематична карта території досліджень з позначенням точок відбору зразків поверхневих та підземних вод

Геологічне середовище. Балахівське родовище геоструктурно приурочене до північної частини Західно-Інгулецької зони розломів, Західно-Інгулецької структурно-фаціальної зони між Інгільським та Середньопридніпровським мегаблоками УЩ. Пластоподібні поклади графітових руд повторюють у плані простягання вміщуючих порід. Рудовміщуючою є товща верхньої підсвіти родіонівської світи інгуло-інгулецької серії нижнього протерозою. У геологічній будові родовища беруть участь кристалічні породи верхньої та нижньої підсвіти родіонівської світи. Вуглець-карбонат теригенні утворення амфіболітової фації верхньої підсвіти характеризуються також наявністю на контактах мармурів і кальцифірів з гранітами кіровоградського комплексу зональних магnezіальних скарнів, що несуть рідкіснометалеve та поліметалічне зруденіння. За своїм первісним генезисом світа є типовою асоціацією осадових порід, утворених у

мілководному басейні за умов гумідного клімату. Наявність графітвміщуючих гнейсів ще більше підтверджує їх первинно-осадове походження.

Гідрогеологічні умови. З точки зору гідрогеологічного районування територія належить до водоносної системи Українського щита. У гідрогеологічному розрізі виділяють два структурні поверхи (Шестопалов, Лютий & Саніна, 2019). Нижній поверх складений метаморфізованими дислокованими породами магматичних і метаморфічних утворень архео-протерозою, верхній – осадовими відкладами мезо-кайнозою. Гідрогеологічні умови цієї структури насамперед визначаються особливостями підземних вод зони тріщинуватості кристалічних порід докембрійського фундаменту, складеного різноманітними метаморфічними та магматичними утвореннями, серед яких переважають гнейси, граніти і мігматити. Геофільтраційні властивості кристалічних порід зумовлені їх вкрай нерівномірною енто- та екзогенною тріщинуватістю за площею та на глибину, що також визначає нерівномірний ступінь їхнього обводнення. Загалом найбільш обводнені зони приурочені до понижених ділянок сучасного рельєфу, що збігаються із розвиненою гідрографічною мережею й великими балками. Потужність зон інтенсивної тріщинуватості часто не перевищує 20 м від поверхні кристалічних порід на вододілах та 50 м у долинах річок і становить зазвичай 80–100 м від сучасної поверхні. Кора вивітрювання кристалічних порід безпосередньо визначає умови їхнього взаємозв'язку з водоносними горизонтами і комплексами осадових відкладів, що залягають вище та відповідно умови живлення. Специфіка кори вивітрювання зумовлює її подвійну гідрогеологічну роль. У певних умовах залежно від літологічної будови вона є або водоносним горизонтом, або водотривом. Регіональні закономірності свідчать, що повний розріз і більша потужність кори вивітрювання спостерігаються на вододільних ділянках. До прируслових частин її потужність зменшується, подекуди до повного розмивання. Водоносні горизонти верхнього структурного поверху в осадових відкладах, що вирізняються невитриманими поширенням і потужністю, найчастіше приурочені до вододільних ділянок і розмиті в долинах

річок (Шерстюк & Носова, 2016). За відсутності витриманих у розрізі слабопроникних відкладів між водоносними горизонтами є гідравлічний зв'язок. Водовмісні породи представлені переважно пісками, меншою мірою, вапняками, мергельно-крейдяними відкладами, пісковиками з доволі низькими фільтраційними властивостями. Порові й порово-тріщинні води приурочені тут до порівняно малопотужних осадових порід мезо-кайнозою, які плащоподібно залягають на еродованій поверхні кристалічного фундаменту. Ці води переважно є безнапірними і слабонапірними.

В межах досліджуваній території поширені три водоносні горизонти, які перебувають у тісному гідродинамічному зв'язку між собою: водоносний горизонт у відкладах четвертинної системи (Q), водоносний горизонт у відкладах сарматського регіоярису верхнього міоцену (Nis), водоносний горизонт у зоні тріщинуватості кристалічних порід і їх кори вивітрювання (PRi). Четвертинний водоносний горизонт не має суцільного поширення; приурочений до шару лесовидних суглинків, потужністю 8,0–15,0 м, які підстеляються червоно-бурими суглинками і пліоценовими червоно-бурими глинами, які характеризуються низькими фільтраційними властивостями. Водоносний горизонт у відкладах сарматського регіоярису верхнього міоцену приурочений до шару пісків і характеризуються суцільним площинним поширенням і активним водообміном з нижнім горизонтом кори вивітрювання. Потужність шару пісків змінюється від 0,5 м до 7,0 м, піски дрібнозернисті і різнозернисті, на окремих ділянках з значною кількістю домішки гравію кристалічних порід. Глибина залягання рівнів підземних вод 26,0–30,0 м, усереднений коефіцієнт фільтрації – 0,018 м/добу. Водоносний горизонт у зоні тріщинуватості кристалічних порід і їх кори вивітрювання є напірним, залягає на глибині 100–150 м; на ділянці родовища обводнені гнейси різноманітного складу; коефіцієнти фільтрації – 0,08...0,45 м/добу, середній – 0,231 м/добу.

Живлення підземних водоносних горизонтів відбувається шляхом інфільтрації опадів осадовими горизонтами. Розвантаження відбувається в гідромережу – р. Інгулець і його притоки, густу яружно-балкову мережу з

тимчасовими водотоками, але, очевидно, за обсягом найбільше – у численні штучні водойми (кар'єрні ставки та запруды), зокрема – у відпрацьований і затоплений Балахівський кар'єр, де до 2004 р. видобувалося буре вугілля.

Гідрогеологічні умови території сприятливі для відкритої розробки родовищ корисних копалин, зокрема – графіту. Безпосередньо в межах ліцензійної площі Південної ділянки Балахівського родовища графіту виділені два водоносних горизонти, які є потенційним джерелом водоприпливу до кар'єру: ненапірний в неогенових пісках та напірний в тріщинуватій зоні кристалічних порід (величина напору до 20 м).

Для уточнення раніше отриманої інформації про геоекологічні та гідрохімічні показники НПС на території планованої діяльності і поблизу неї, у період з осені 2022 року до літа 2023 року було проведено комплекс польових натурних вишукувань для визначення фонових показників (базового стану) якості НПС (Кошлякова, Кураєва, Верховцев & Тищенко, 2024).

На попередньому етапі дослідження було досліджено загальний хімічний склад досліджуваних вод та виконано порівняльний аналіз. Результати загального хімічного аналізу зразків води представлений у табл. 3.13 та 3.14.

З метою візуалізації загального хімічного складу досліджуваних вод було побудовано діаграму Пайпера (рис. 3.28) та складено формулу Курлова (табл. 3.15).

Було встановлено, що за своїм хімічним складом поверхневі води є сульфатно-гідрокарбонатними магнієво-кальцієво-натрій-калієвими, підземні – гідрокарбонатно-сульфатними магнієво-кальцієво-натрій-калієвими. Таким чином, спостерігається подібність за катіонним складом, натомість за співвідношення аніонів води відрізняються. У поверхневих водах переважає сульфат-іон, у підземних – гідрокарбонат.

За нормативними документами у поверхневих водах зафіксоване перевищення допустимих значень за Ca, Mg, SO₄, Na та K, у підземних – за Ca, SO₄, мінералізацією, Na та K.

Таблиця 3.13 – Загальний хімічний склад зразків води з поверхневих джерел

Найменування показника	Значення показника (медіанне)	ГДК за (Гігієнічні нормативи..., 2022)	ГДК за (Соколова & Анисова, 1999)	Клас якості води за (Державний стандарт України, 2007)
pH	8,1	6,5-8,5	не нормується	2
Жорсткість, мг-екв/дм ³	3,7	не визначають	не нормується	2
Кальцій, мг/дм ³	126	200	180	не визначають
Магній, мг/дм ³	51,6	50	40	3
Лужність, мг-екв/дм ³	6,6	не визначають	не нормується	4
Гідрокарбонати, мг/дм ³	430,2	не визначають	не нормується	не визначають
Хлориди, мг/дм ³	159,8	350	300	3
Сульфати, мг/дм ³	329	500	100	4
Залізо загальне, мг/дм ³	0,05	0,3	0,1	2
Сухий залишок, г/дм ³	1,5	1	не нормується	4
Na+K сумарно, мг/дм ³	247,2	не визначають	170	не визначають

Примітка. Загальна кількість зразків – 10.

Таблиця 3.14 – Загальний хімічний склад зразків підземних вод

Найменування показника	Значення показника (медіанне)	Гранично допустима концентрація за (Державний стандарт України, 2014)	Гранично допустима концентрація за (Державні санітарні правила..., 2010)	Клас якості води за (Державний стандарт України, 2007)
pH	7,5	6,5–8,5	6,5–8,5	2
Жорсткість, мг-екв/дм ³	6,05	7	10	2
Кальцій, мг/дм ³	156,3	130	не визначають	не визначають
Магній, мг/дм ³	72,9	80	не визначають	4
Лужність, мг-екв/дм ³	6,2	6,5	не визначають	3
Гідрокарбонати, мг/дм ³	378,3	не визначають	не визначають	не визначають
Хлориди, мг/дм ³	117	150	350	1

Сульфати, мг/дм ³	324	150	500	2
Залізо загальне, мг/дм ³	0,06	відсутність	1	1
Сухий залишок, г/дм ³	1,2	1	1,5	3
Na+K сумарно, мг/дм ³	194	≈92	не визначають	не визначають

Примітка. Загальна кількість зразків – 5.

Таблиця 3.15 – Формула Курлова, складена для досліджуваних вод

Поверхневі води	Підземні води
$1,5 \frac{HCO_3 38,5 SO_4 37 Cl 24,5}{(Na + K) 46,7 Ca 27,3 Mg 26} pH 8,1$	$1,2 \frac{SO_4 41,4 HCO_3 38,3 Cl 20,3}{(Na + K) 38 Ca 35 Mg 27} pH 7,5$

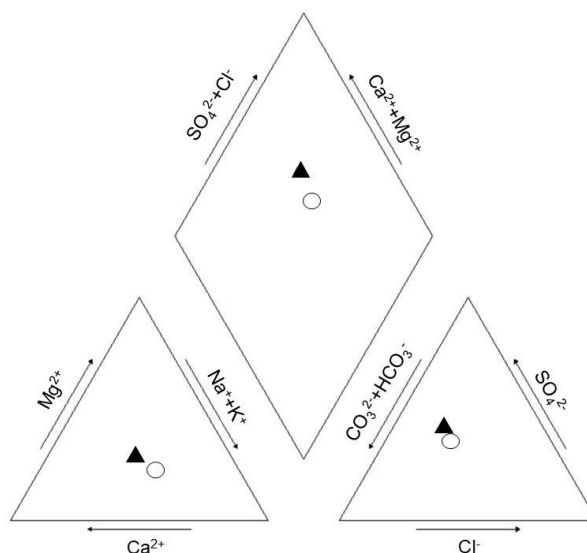


Рисунок 3.28 – Діаграма Пайпера, що відображає макроеlementний склад досліджуваних вод: ○ – поверхневі води, ▲ – підземні води

За ДСТУ 4808:2007 була оцінена якість досліджених вод. За блоком загальносанітарних хімічних показників поверхневі води за середніми значеннями блокового індексу ($I_{\text{Ісер.}}=2,1$, клас 2, підклас 2) можна охарактеризувати як «добрі», чисті води прийнятної якості.

Відповідно, підземні води за середніми значеннями блокового індексу ($I_{\text{Ісер.}}=2,3$, клас 2, підклас 2) так само можна охарактеризувати як «добрі», чисті води прийнятної якості.

На наступному етапі дослідження було вивчено мікроелементний склад зразків досліджуваних підземних вод. Загалом було проаналізовано 9

мікроелементів (табл. 3.16). Вибір даних хімічних елементів обумовлений тим, що Всесвітньою організацією охорони здоров'я для них встановлена біологічна роль. Це дає змогу оцінити підземні води з точки зору потенційних ризиків для здоров'я населення, що їх споживають. Для еколого-геохімічної оцінки якості досліджених підземних вод було застосовано критерій біологічно значимої концентрації (БЗК) (Злобіна, 2013). За методикою (Барвиш & Шварц, 2000) було розраховано біологічно значимі концентрації цих елементів.

Таблиця 3.16 – Мікроелементний склад зразків досліджуваних вод

Мікроелемент, мг/дм ³	Поверхневі води	Підземні води	БЗК за (Барвиш & Шварц, 2000)	ГДК за (Гігієнічні нормативи..., 2022)	ГДК за (Guidelines for..., 2022)
V	0,002394	0,0019	0,025	0,1	не нормується
Cr	0,0004315	0,000152	0,00175	0,5	0,05
Mn	0,034549	0,083247	0,05	0,1	0,08
Co	0,000189	0,000131	0,0075	0,1	не нормується
Ni	0,002067	0,000351	0,0075	0,1	0,07
Cu	0,001447	0,000849	0,025	1	2
Zn	0,009122	0,00728	0,3	1	3
Cd	0,000456	0,000439	0,0025	0,001	0,003
Pb	0,000193	0,000048	0,01	0,03	0,01

Було з'ясовано, що для обстежених поверхневих та підземних вод за ГДК перевищень не фіксується. Натомість для підземних вод концентрація мангану знаходиться на межі допустимого значення. Що стосується біологічно значимих концентрацій, то в обстежених підземних водах зафіксована нестача таких елементів як V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd та Pb.

У результаті проведених моніторингових досліджень були отримані наступні результати. Поверхневі та підземні води Балахівської ділянки мають переважно високу мінералізацію, що відповідає регіональним даним. В досліджених водах домінують сульфати або гідрокарбонати. За катіонним складом води є переважно кальцієво-натрієві чи магнієво-натрієві. За блоком загальносанітарних хімічних показників поверхневі та підземні води характеризуються як «добрі», чисті води прийнятної якості.

Якість води в р. Інгулець на момент відбору проб незадовільна за вмістом нітратів і близька до незадовільної за вмістом кисню і його хімічним споживанням. Важливо відмітити, що на обстеженій ділянці вниз за течією якість води не зазнає суттєвих змін, що дозволяє констатувати, що забруднення річки відбувається вище с. Новий Стародуб і води, які надходять сюди, уже мають у своєму складі шкідливі домішки і є досить мінералізованими, а місцеві скиди на якість води в Інгульці помітно не впливають.

З отриманих результатів проб води можна констатувати, що якість води в цілому гірша у досліджених свердловинах в с. Олександрівка, с. Пустельникове, смт Балахівка та с. Новий Стародуб, ніж у р. Інгулець і р. Вівнянка й, навіть, у більшості водойм – як в кар'єрних озерах, так і ставках-запрудах.

За нормативними документами у поверхневих водах зафіксоване перевищення допустимих значень за Ca, Mg, SO₄, Na та K, у підземних – за Ca, SO₄, мінералізацією, Na, K та Mn. За величиною БЗК зафіксовано нестачу у підземних водах таких елементів як V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd та Pb. Варто зауважити, що основні гідрохімічні показники, такі як мінералізація, лужність, жорсткість, вміст головний іонів – аніонів (сульфатів, гідрокарбонатів, хлоридів) та катіонів (кальцію, магнію, натрію та калію), мають природне походження і не належать до забруднюючих речовин; їх кількісні параметри визначаються геохімічними особливостями місцевості та геологічними умовами залягання водоносних горизонтів.

Для подальших досліджень стану та якості підземних вод на території потенційного впливу підприємства з видобування графіту на Балахівському родовищі, яке планується створити, необхідне улаштування спостережних свердловин на щонайменше два водоносні горизонти за межами населених пунктів на ліцензійній площі, або у місцях наближених до неї

Проведені еколого-гідрохімічні дослідження дали змогу встановити фонові показники базового стану якості НПС обстеженої території. Також у подальшому необхідно проводити спостереження за змінами хімічного складу поверхневих та підземних вод Південної ділянки Балахівського родовища графіту

при безпосередній роботі гірничо-видобувного підприємства (Кошлякова, Кураєва, Верховцев & Тищенко, 2024).

3.2.3 Зміни хімічного складу питних підземних вод Херсонського родовища за даними тривалих спостережень у довоєнні часи

Забезпечення водної безпеки України є важливим стратегічним завданням, адже від стану водних ресурсів країни залежить розвиток усіх галузей економіки. Споживачі 40 % території нашої країни використовують воду, яка не відповідає вимогам вітчизняних нормативних документів. За даними ООН, станом на 2022 рік Україна посідала 66 місце серед 180 країн за якістю питної води. В сучасних умовах збройної російської агресії та подальшого повоєнного відновлення проблема забезпечення населення якісною питною водою набуває ще більшої актуальності. Після руйнування Каховської ГЕС, водозливної греблі та спрацювання Каховського водосховища питання забезпечення водою українського півдня постало ще гостріше. Найбільш болючою ця проблема є саме для Херсонської області.

Централізоване водопостачання міста Херсон забезпечується зокрема з підземного джерела – Херсонського родовища питних підземних вод за допомогою артезіанських свердловин. За свідченням Охріменко О.В. зі співавт. (Охріменко, Біла & Ляшенко, 2019) основним джерелом водопостачання міста Херсона є верхньосарматський водоносний горизонт, який використовується населенням міста з 19 століття. У той час вода мала мінералізацію від 246 до 854 мг/дм³. Але по мірі збільшення водопостачання відбулося порушення технології експлуатації артезіанських свердловин. На сьогоднішній день 76 % водозабірних споруд у Херсоні експлуатуються з перевищенням нормативного терміну, 30 % свердловин подають воду з відхиленням від державних стандартів за солевмістом. Крім того при експлуатації конкретного водоносного шару

відбувається притік небажаних інгредієнтів з інших горизонтів по всій площі депресії. Для артезіанських вод Херсона головними такими інгредієнтами є катіони та аніони легкорозчинних солей металів, а інколи – амоніаку, нафтопродуктів, сполук нітрогену. За даними (Щербак, 2014; Охріменко, Біла & Ляшенко, 2019) прогресивне погіршення якості питної води в Херсоні відбувається протягом кількох останніх десятиріч. Особливо небезпечним чинником є просачування сильно забруднених вод з верхнього шару в продуктивний водоносний горизонт. Забруднення неогенового шару під Херсоном стає вже зараз небезпечним для його використання як джерела питних вод. Крім того, з середини 90-х років минулого століття з'явилися незаконно пробурені свердловини в приміських зонах Херсона. Враховуючи недотримання правил спорудження, розміщення, вимог санітарних норм, такі свердловини також справляють негативний вплив на екологічний стан підземної гідросфери (Кошлякова & Кошляков, 2024).

Іншою проблемою Херсону є підтоплення території, що загрожує безпеці проживання населення, негативно впливає на стан підземних комунальних мереж житлових і промислових будівель, транспортної мережі. Це явище обумовлено як природними чинниками, так і негативними наслідками діяльності людини. Це – безстічний рельєф з природними подовими пониженнями (район залізничного вокзалу, Млини, Північний, Текстильників), відсутність природних дренажів, що пов'язано зі знищенням ярів. Значно загострили цю проблему збільшення площі забудови, зменшення зелених зон, витікання води з водопровідних та каналізаційних мереж при аваріях, порушення нормальної роботи систем дощової каналізації, останнім часом – наслідки військових дій.

Перелічені вище чинники свідчать про необхідність проведення моніторингових досліджень за якістю підземних вод, які слугують джерелом водопостачання для населення Херсону. Аналіз змін основних показників хімічного складу підземних вод у часі дасть змогу оцінити потенційні ризики для здоров'я споживачів та вийти на прогностичні оцінки стану досліджуваної гідрогеологічної системи.

Проблема погіршення якості питних підземних вод міста Херсона розглядається у низці публікацій останніх років. Зокрема, дисертаційне дослідження О.В. Щербак було присвячене регіональній оцінці просторово-часових закономірностей зміни еколого-гідрогеологічних умов верхньоміоценового водоносного комплексу в зв'язку з проблемою екологічної безпеки питного водопостачання на території Херсонської області (Щербак, 2015). Авторка звернула увагу на тенденцію до скорочення ресурсів питних підземних вод на території південних та південно-східних областей України, де під впливом комплексу природних та техногенних факторів розвивається процес регіонального засолення прісних підземних вод, в тому числі і основних експлуатаційних водоносних горизонтів. Найбільших масштабів цей процес набув в межах саме Херсонської області, де, за попередньою оцінкою, відбулося зменшення ресурсів прісних підземних вод на 20 % з часів регіональної оцінки. Охріменко О.В. зі співавт. (Охріменко, Біла & Ляшенко, 2019) представили результати гідрохімічного аналізу водопровідної води з різних районів міста Херсон, а також навели критерії якості та показники фізіологічної повноцінності мінерального складу досліджуваної питної води. Автори виявили, що якість питної води відповідає стандартам лише в окремих районах міста, а найкращі показники має вода, яка постачається зі свердловини на Карантинному острові, тому на перспективу для забезпечення м. Херсона екологічно чистою питною водою необхідно облаштовувати водозабори на лівобережжі області. Науковий інтерес становлять також публікації В.О. Малєєва та В.М. Безпальченко (Малєєв & Безпальченко, 2020), а також Л. Василюк і О. Непші (Василюк & Непша, 2018). Автори розглядали питання щодо водопостачання та водовідведення в населених пунктах Херсонщини та запропонували першочергові заходи з реформування водного господарства області. Наголошувалося на тому, що стратегія водопостачання та водовідведення в Херсонській області повинна спиратися на основні положення Водного кодексу України та нормативні акти Євросоюзу.

Загалом слід зауважити, що кількість публікацій, які містять практичні дані щодо багаторічної динаміки показників хімічного складу підземних вод, є незначною (Кошлякова & Кошляков, 2024).

Зважаючи на складні природні умови живлення та розповсюдження продуктивних водоносних горизонтів Херсонського родовища, вкрай необхідно впровадити систему моніторингових досліджень. За відсутності такої системи, виходом є залучення архівних та фондових даних за попередні роки. Історія експлуатації окремих свердловин, що використовуються для централізованого водопостачання населення міста, сягає понад 50 років. Також виникає необхідність оцінки ризиків для здоров'я населення з точки зору споживання води неприйнятної якості.

Обстежений водозабір Херсонського родовища підземних вод на правобережжі Дніпра складається зі 144 свердловин: ділянка «Кіндійська-I» – 9, «Кіндійська-II» – 34, «Верхньо-Антонівська» – 12, «Херсонська-I-II» – 89. При цьому 76% свердловин експлуатуються з перевищенням нормативного терміну, що складає 24 роки (Охріменко, Біла & Ляшенко, 2019). Абсолютна більшість свердловин каптують водоносний горизонт у відкладах верхньосарматського підрегіоарусу верхнього міоцену, за винятком деяких свердловин в прибережній частині Дніпра в межах ділянок «Кіндійська-I», «Кіндійська-II», «Верхньо-Антонівська», які експлуатують суміжні водоносні горизонти у відкладах верхнього сармату та меотис-понтичного віку, а також чотирьох свердловин ділянки «Кіндійська-I», які були переобладнані на водоносний горизонт у відкладах середнього сармату. Хімічний склад підземних вод є досить неоднорідним по площі Херсонського родовища. Переважають води хлоридно-гідрокарбонатного магнієво-кальцієво-натрієвого складу з мінералізацією до 1 г/дм³, зустрічаються води з мінералізацією до 3 г/дм³ сульфатно-хлоридного та хлоридного складу. За складністю геологічної будови родовище належить до II групи – зі складними умовами (Лизогуб, 2021).

Досліджені свердловини пробурені у 1957–2018 роках. Глибини становлять від 21,1 до 127,0 м.

Підземні води більшості свердловин відповідають ДСанПіну 2.2.4-171-10 «Вимоги до питної води, призначеної для споживання людиною». По деяким свердловинам ділянок «Кіндійська-І», «Кіндійська-ІІ», «Верхньо-Антонівська», а також свердловинам, розташованим в межах західної, північної та південної (історична частина міста) ділянок «Херсонська-І», «Херсонська-ІІ» відмічаються відхилення в сторону перевищення в підземних водах допустимих концентрацій хлоридів, сульфатів, загальної жорсткості, сухого залишку та вмісту азотних сполук.

Особливістю регіонального водозабору полягає в тому, що він знаходиться безпосередньо в межах промислово-міської агломерації м. Херсона.

У геоструктурному відношенні територія досліджень відноситься до Причорноморської западини. Кристалічний фундамент залягає на глибині близько 1800 м. Причорноморська западина виповнена мезозой-кайнозойськими відкладами. Водовмісними породами є практично усі пористі та тріщинуваті різновиди порід. Більшість із них (крім понтичних і четвертинних) залягають нижче сучасного базису ерозії. Найбільший інтерес являє собою товща від четвертинних і неогенових відкладів (зона активного водообміну), яка містить підземні води, придатні для використання в господарчо-питних цілях та перший від поверхні регіонально витримани шар, до відкладів верхнього олігоцену, представлених переважно глинистими породами, які знизу обмежують зону активного обміну (Лизогуб, 2021).

Середньосарматський підрегіолярс (N_{1s2}). Відклади середнього сармату поширені по всій території, згідно залягають на породах нижнього сармату. Представлені в нижній частині розрізу темно-сірими, чорними глинами. Вище глин залягає пачка дрібнозернистих пісків потужністю до 40 м. Верхню частину шару складають вапняки світло-сірі, органогенно-уламкові, іноді доломітизовані. Загальна потужність середньосарматських відкладів збільшується з півночі на південь від 45,4 до 86,2 м.

Верхньосарматський підрегіолярс (N_{1s3}). Відклади верхнього сармату поширені повсюдно. Розрізи порід невитримані, відмічаються часті фаціальні

заміщення та перешарування вапняків, мергелів та глин. Рідше зустрічаються піски. Вапняки білі, світло-сірі пелітоморфні, органогенні, оолітові, черепашкові; глини зеленувато-сірі, щільні, в'язкі; мергелі світло-сірі, вапняковисті. Загальна потужність верхньосарматських відкладів збільшується з півночі на південь та південний схід і змінюється з 21,4 до 60 м. Глибина залягання покрівлі 21,5–65 м.

Меотичний регіоярус (N_{1m}). Відклади меотичного регіоярусу поширені по всій території за виключенням долини р. Дніпро. Залягають вони з перервою на верхньосарматських відкладах. Літологічно відклади представлені породами відкритого морського басейну: вапняками світло-сірими, білими, жовтувато-сірими органогенними, уламковими, оолітовими, рідше мергелями світло-сірими, глинами зеленувато-сірими, піщанистими. Потужність меотичних відкладів збільшується з північного сходу на південний захід від 7 до 28,3 м.

Понтичний регіоярус (N_{1p}). Відклади понтичного регіоярусу поширені майже по всій території. Виключення складають ділянки на сході району, які розмиті кімерійською трансгресією, та долина р. Дніпро. Залягають породи понтичного регіоярусу з перервою на меотичних відкладах. Генетично відклади представлені породами мілководного морського басейну: вапняками-черепашниками жовтого, бурувато- та сірувато-жовтого кольору, перекристалізованими, кавернозними. Покрівля вапняків понтичного ярусу заглиблюється з півночі на південь. Максимальна потужність досягає 9 м.

В гідрогеологічному відношенні територія відноситься до Причорноморського артезіанського басейну пластових напірних вод, який завдяки частому чергуванню пластів колекторів з водотривкими шарами містить велику кількість водоносних горизонтів.

Водоносні горизонти у відкладах меотичного та понтичного регіоярусів верхнього міоцену ($N_{1m}+N_{1p}$) на території району досліджень не поділені водотривкими шарами і утворюють спільну водоносну систему. Водовмісні породи представлені органогенно-детритусовими, оолітовими вапняками бурувато- сірувато-жовтого кольору, тріщинуватими, кавернозними.

Водоносний інтервал напірно-безнапірний. Залягає на глибині від 15 до 41 м. Потужність водоносного інтервалу коливається від 8,5 до 32,6 м. Існують окремі ділянки, де водоносний горизонт залягає першим від поверхні і не перекритий водотривкими відкладами. За хімічним складом води хлоридно-сульфатні, сульфатно-хлоридні з мінералізацією від 1 до 4,6 г/дм³. На території м. Херсона цей водоносний горизонт до початку 70-х років використовувався як колектор для скиду відпрацьованих та госпфекальних вод. Обмежено використовується для технічного водопостачання.

Водоносний горизонт у відкладах верхньосарматського підрегійорусу верхнього міоцену (Ns₃). Водовмісні породи представлені вапняками білими, світло-сірими, пелітоморфними, оолітовими, тріщинуватими. В підшві горизонту зустрічаються глини й мергелі того ж віку потужністю 1,5–4 м. В місцях їх відсутності має зв'язок з середньосарматським водоносним горизонтом. Потужність водоносного інтервалу змінюється від 13 до 26 м і збільшується в південному напрямку. Глибина залягання покрівлі до 46 м. Абсолютні відмітки покрівлі від 20 до 0 м. Внаслідок експлуатації Херсонського родовища підземних вод у даному водоносному горизонті утворилася депресійна воронка. Води різного хімічного складу – гідрокарбонатні, гідрокарбонатно-хлоридні, хлоридно-гідрокарбонатні, хлоридні, хлоридно-сульфатні з мінералізацією від 0,2–0,5 г/дм³ на ділянках заплави до 0,5–2,3 г/дм³ і більше на іншій території. Найбільші значення фонові мінералізації припадають на ті ділянки, де з поверхні глини повністю відсутні, або яким властива висока проникливість верхньопліоцен-нижньоплейстоценових глин. Це сприяє попаданню до нього через буферні меотис-понтичні шари разом з атмосферними, техногенними водами та розвантаженням ґрунтових вод розчинених солей з лесовидних суглинків та «сухих» вапняків понтичного регіорусу, а також різного роду забруднень. Тип води при цьому змінюється з гідрокарбонатного, хлоридно-гідрокарбонатного на хлоридний, сульфатно-хлоридний. Живлення водоносного горизонту відбувається за межами родовища на схилі Українського кристалічного щита, а також на території поширення

Олешківських пісків, в ярах і балках (де він виходить на поверхню) за рахунок атмосферних опадів, перетоків із нижче- і вищезалягаючих водоносних горизонтів, річкових вод Дніпра.

Водоносний горизонт у відкладах середньосарматського підрегіоярису верхнього міоцену (N_1S_2) поширений в підшві верхньосарматського, часто без роздільного водотривкого шару. Літологічно представлений переважно пісками дрібнозернистими, глинистими, на півночі в покрівлі шару вапняками. За своїми якісними характеристиками підземні води мають площинну зональність. В заплаві Дніпра та прибережній зоні це води гідрокарбонатного, хлоридно-гідрокарбонатного натрієвого складу з мінералізацією 0,2–0,7 г/дм³. З віддаленням від берегової лінії зростає їх мінералізація до 1,3–2,8 г/дм³, хімічний склад змінюється на хлоридний, сульфатно-хлоридний, суттєво зростає доля кальцію та магнію в катіонному складі.

На першому етапі дослідження було обрано ключові показники фізіологічної повноцінності складу питної води, а саме – основні катіони та аніони – HCO_3 , SO_4 , Cl , Na , K , Ca , Mg , а також NH_4 , F , сухий залишок, загальну жорсткість, рН та перманганатну окиснюваність. Для цих показників було виконане порівняння з величиною водовідбору в часі. Часовий проміжок, протягом якого вивчався зв'язок, охоплював понад 10 років – з 2009 до 2020 рр. Окрім побудов, були обраховані коефіцієнти кореляції Пірсона. Результати представлені на рис. 3.29 і 3.30, а також у табл. 3.17.

Було виявлено низьку кореляцію між величиною водовідбору та вмістом хлоридів, сульфатів та сухим залишком, середню – між величиною водовідбору і загальною жорсткістю, вмістом амонію та величиною рН, високу – між величиною водовідбору і перманганатною окиснюваністю та вмістом фтору.

Варто відмітити, що у спеціалізованій літературі часто простежується лінійна залежність між величиною водовідбору та вмістом фтору у підземних водах, що можна пояснити ключовою роллю техногенного чинника у концентруванні цього мікроелементу підземною гідросферою. Зокрема, у дисертаційному дослідженні С.М. Левонюка (Левонюк, 2023) містяться

відомості про встановлену лінійну залежність вмісту характерних показників у складі вод бучацько-канівського водоносного комплексу водозаборів м. Полтава (Cl, F, Fe_{заг.}, Br, B, J, загальна мінералізація) від величини загального водовідбору в зоні впливу тектонічних порушень та виявлену пряму позитивну кореляцію між цими параметрами (коефіцієнти кореляції Пірсона $r = 0,70,9$).

З метою виконання оцінки зміни загального хімічного складу досліджуваних підземних вод у часі було побудовано діаграму Пайпера (рис. 3.31).

Було встановлено, що протягом досліджуваного періоду часу відбулися зміни у загальному хімічному складі підземних вод – у катіонному складі відбувся перехід від кальцієво-магнієвого складу до натрієво-калієвого, у аніонному – від хлоридно-гідрокарбонатного до гідрокарбонатно-хлоридного (Кошлякова & Кошляков, 2024).

На наступному етапі дослідження було застосовано класичний підхід, згідно якого концентрації компонентів хімічного складу досліджуваних вод порівнювалися з гранично допустимими значеннями. Результати представлені у табл. 3.18. Було зафіксовано перевищення ГДК для таких показників як: сухий залишок, загальна жорсткість, SO₄, Cl та Na.

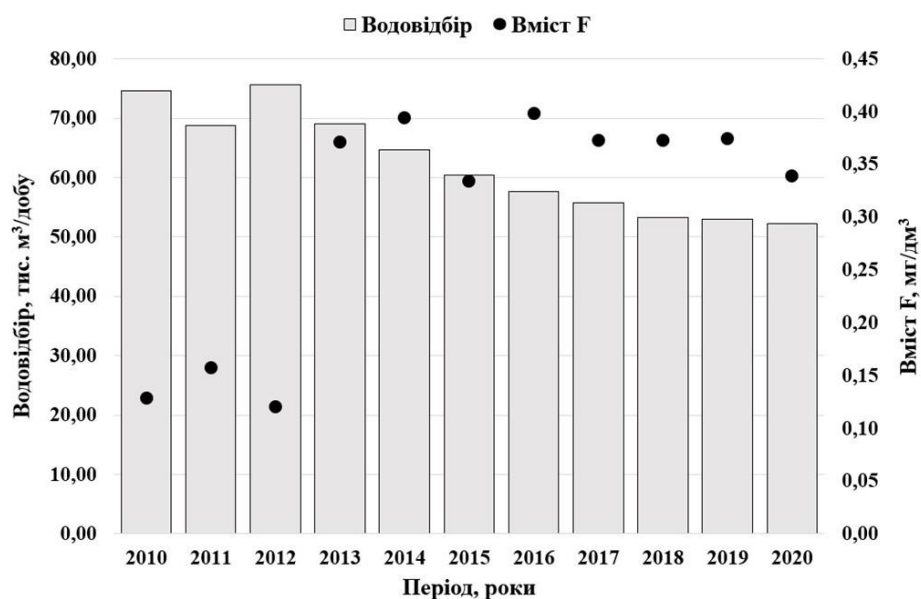


Рисунок 3.29 – Графік залежності величини водовідбору та вмісту фтору у досліджуваних підземних водах у період 2010–2020 рр.

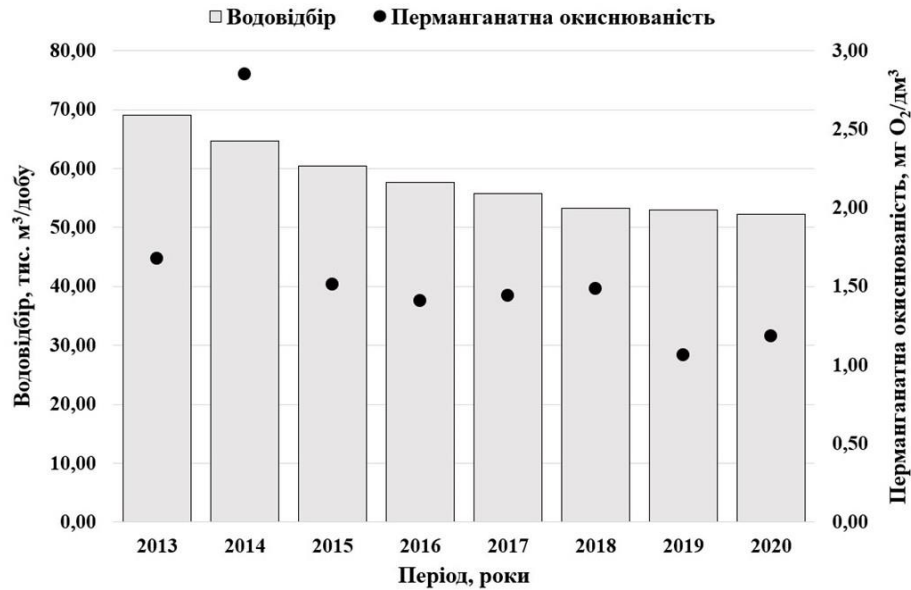


Рисунок 3.30 – Графік залежності величини водовідбору та перманганатної окиснюваності у досліджуваних підземних водах у період 2013–2020 рр.

Таблиця 3.17 – Коефіцієнти кореляції Пірсона (R) між величиною водовідбору та основними показниками хімічного складу досліджуваних підземних вод

Коефіцієнт кореляції Пірсона (R)	Сухий залишок	Загальна жорсткість	Перманганатна окиснюваність	pH	NH ₄	Cl	SO ₄	F
Водовідбір	0,18	0,5	0,65	-0,4	0,42	0,25	0,14	-0,77

Проаналізувавши отримані результати, авторка дійшла висновку, що підземні води у відкладах верхнього сармату, що експлуатуються більшістю обстежених свердловин, на території м. Херсона мають складну спрямованість змін хімічного складу, в залежності від умов їх формування, які визначаються комплексом природних та техногенних чинників. Ключову роль тут відіграють (Лизогуб, 2021):

1. Наявність в покрівлі водоносного горизонту водотривких шарів, їх фільтраційні властивості.
2. Для крайових ділянок родовища – якісний склад підземних вод за його межами.
3. Для історичної центральної частини міста – наслідки від скиду госпфекальних вод до відкладів меотису-понтю.

4. Відсутність централізованої каналізації в межах приватного сектору.
5. Живлення поверхневими водами р. Дніпро.
6. Конструктивні особливості свердловин.
7. Експлуатаційні навантаження на водоносний горизонт.

Усі перераховані вище чинники надають території родовища чітко вираженої площинної, а в деяких випадках і вертикальної, гідрохімічної зональності підземних вод.

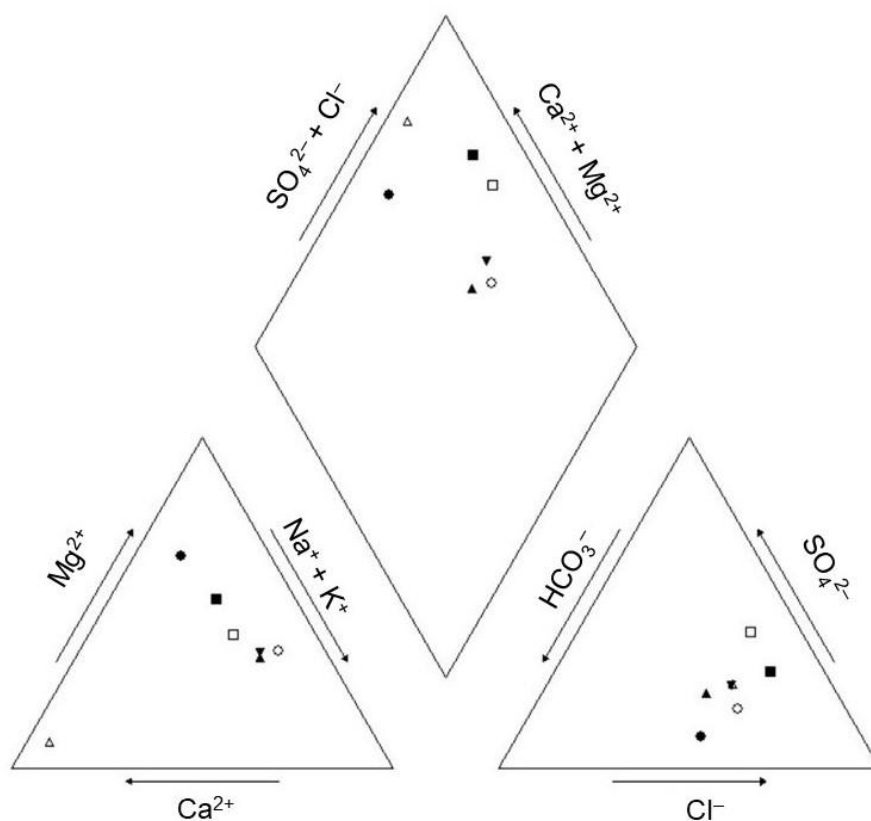


Рисунок 3.31 – Діаграма Пайпера, що відображає співвідношення основних катіонів та аніонів у досліджуваних підземних водах: ● – 2009 р., ○ – 2010 р., ■ – 2011 р., □ – 2012 р., ▲ – 2013 р., ◇ – 2015 р., ▼ – 2018 р.

Таблиця 3.18 – Порівняння величин основних показників хімічного складу досліджуваних підземних вод з гранично допустимими концентраціями (ГДК) згідно актуальних нормативів

Показник хімічного складу	Діапазон значень	ГДК за (Державний стандарт України, 2014)	ГДК за (Держані санітарні правила..., 2010)
Сухий залишок, мг/дм ³	260–3224	1000	1000
Загальна жорсткість, мг-екв/дм ³	3,9–23,7	7	7
pH	7,5–8,2	6,5–8,5	6,5–8,5
Перманганатна окиснюваність, мгО ₂ /дм ³	1,1–2,9	5	5
НСО ₃ , мг/дм ³	143–348	не нормується	не нормується
SO ₄ , мг/дм ³	19–856	250	250
Cl, мг/дм ³	38–709	250	250
Ca, мг/дм ³	31–832	не нормується	не нормується
Mg, мг/дм ³	44–132	не нормується	не нормується
Na+K, мг/дм ³	62–347	200	200
Mn, мг/дм ³	0,01–0,02	0,05	0,05
F, мг/дм ³	0,12–0,42	0,7	0,7

Основною причиною особливостей поведінки таких показників хімічного складу досліджуваних підземних вод, як F та перманганатна окиснюваність (їхня висока кореляція з величиною водовідбору) авторка вважає умови природної захищеності верхньосарматського водоносного горизонту від можливої фільтрації з поверхні. Покривні суглинки містять в собі легкорозчинні солі. На забудованих територіях роль поверхневого стоку зменшується в сторону збільшення обсягів вертикальної фільтрації. Там, де сформувався горизонт ґрунтових вод, роздільний шар пліоцен-нижньонеоплейстоценових глин є досить надійним, заважає потраплянню розчинених солей та забруднень до експлуатаційного горизонту. На ділянках, розташованих на схилах Дніпра, наявність такого шару не заважає забрудненню підземних вод, адже водотривкі глини тут мають значно меншу потужність. Крім того, вони є не настільки щільними внаслідок вивітрювання, а отже, є більш проникними.

Потрапляючи до меотис-понтичного водоносного горизонту, фільтраційні води підвищують його природний рівень, додатково розчиняючи солі у відкладах понту. Через роздільний шар меотичних глин, який є малопотужним, а іноді зовсім відсутнім, ці води надходять до водоносного горизонту у верхньосарматських відкладах, значно погіршуючи його якість з точки зору умов водопостачання. Загалом спостерігається тенденція до підтягування більш мінералізованих вод до водозабірних споруд внаслідок тривалої експлуатації свердловин. Також на формування якісного складу досліджуваних вод значний вплив має наявність в минулому так званих поглинаючих колодязів, через які здійснювалося скидання госпфекалій та інших забруднених вод до відкладів понту. Якість ліквідаційного тампонажу таких колодязів є низькою.

У результаті проведеного дослідження було встановлено, що продуктивні водоносні горизонти Херсонського родовища питних підземних вод за якісним складом характеризуються строкатістю та неоднорідністю. При вивченні багаторічної динаміки, враховуючи коливання величини водовідбору, виявлено високу позитивну кореляцію між величиною цього показника та перманганатною окиснюваністю, а також високу негативну кореляцію між водовідбором та вмістом фтору. Виявлено, що у довоєнний час відбулися зміни у загальному хімічному складі підземних вод – у катіонному складі відбувся перехід від кальцієво-магнієвого до натрієво-калієвого, у аніонному – від хлоридно-гідрокарбонатного до гідрокарбонатно-хлоридного. У багаторічному розрізі зафіксовано перевищення ГДК для таких показників як: сухий залишок, загальна жорсткість, SO_4 , Cl та Na .

Варто відмітити, що, зважаючи на підрив Каховської ГЕС, гідродинамічна та гідрогеохімічна обстановка регіону зазнала суттєвих змін, що потребує комплексу додаткових досліджень. Представлені результати можуть бути корисними для встановлення фонових довоєнних показників в межах досліджуваної території (Кошлякова & Кошляков, 2024).

Висновки до розділу 3.

1. Порівняльний аналіз поверхневих (на прикладі озер Сонячне, Вирлиця та Нижній Тельбін) та підземних вод (приповерхневі та бюветні води) м. Києва дозволив виявити ряд гідрохімічних особливостей. Для озера Сонячне кратність перевищення ГДК за Ва становить 1,2–2,0, за Mn – 1,7–2,6, за Sb – 3,0–6,2. Для озера Нижній Тельбін кратність перевищення ГДК за Al – 6,0–7,0, за Fe – 3,0–4,0, за As – 0,8–0,9, за Mn – 0,5–1,0, за Ва – 1,6–1,8, за Sb – 3,5–4,6. досліджувані приповерхневі води є гідрокарбонатно-сульфатно-хлоридними натрієво-кальцієвими, перевищення рівнів забруднення води спостерігається по окремим елементам (барій – до 1,6 ГДК, марганець – до 5 ГДК, залізо – до 16,3 ГДК, перманганатна оксинюваність – до 2,6 ГДК, нітрати та нікель – на рівні ГДК). Порівняння хімічного складу поверхневих та приповерхневих вод м. Києва дало змогу виявити, що найбільші концентрації заліза та марганцю характерні для верховодки, що обумовлено тісним гідравлічним зв'язком з р. Дніпро, а також особливостями геологічної будови водовмісної товщі (водоносний горизонт у відкладах канівської і бучацької серій еоцену, регіонально витриманий в межах досліджуваної території, також характеризується підвищеними концентраціями заліза). Найвищі вмісти мікроелементів, зокрема важких металів, фіксуються у бюветах, що розташовані на вул. Ревуцького, найменші – на Харківському шосе. Підвищені, у порівнянні з іншими бюветами, вмісти V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn та Pb у свердловинах, розташованих на вул. Ревуцького, авторка пов'язує з близьким розташуванням озера Сонячне, яке гідравлічно пов'язане з техногенним озером Гарячка, що в свою чергу являє собою шламонакопичувач Дарницької ТЕЦ.

2. Встановлені гідрогеохімічні особливості питних підземних вод бортової частини Дніпровсько-Донецької ВС (на прикладі Київського родовища підземних вод). За результатами статистичної обробки результатів хімічного аналізу бюветних вод м. Києва за вмістом окремих мікроелементів було виявлено незначне перевищення ГДК за свинцем в окремих свердловинах. Окрім того, було виявлено, що середні концентрації важких металів у підземній воді більш глибокого, байоського водоносного горизонту, є вищими за аналогічні значення

вищезалягаючого сеноман-келовейського водоносного комплексу. Авторка припускає, що у даному випадку існує взаємодоповнюючий вплив природних та техногенних факторів, що впливає на вміст цих мікроелементів у глибинних водоносних горизонтах Дніпровсько-Донецької ВС. До природних чинників можна віднести літологічний склад водовміщуючої товщі, а саме наявність лінз бурого вугілля у байоському водоносному горизонті. До техногенних факторів – забруднення ґрунтів важкими металами, виклинювання перекриваючих водотривких шарів уздовж р. Дніпро, інверсія гідродинамічного потоку підземних вод, приурочених до локальних депресійних лійок у сеноман-келовейському водоносному комплексі. Отримані результати можуть бути використані для встановлення фонових значень вмісту Pb, Mo, Cu та Zn у артезіанських водоносних горизонтах Київського родовища підземних вод.

3. Для водоносної системи Українського щита була досліджена динаміка зміни мікроелементного складу питних підземних вод на прикладі Коростишівського району Житомирської області. Проаналізовано динаміку змін величини загальної мінералізації, вмісту іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} та Cl^- у водоносному горизонті тріщинуватої зони кристалічних порід та їх кори вивітрювання за період березень 2017 – грудень 2019 рр. за експлуатаційними свердловинами Коростишівського МКП «Водоканал». Виявлено високу позитивну кореляцію між концентраціями Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- та їх нормованими показниками за величиною водовідбору. Отримані результати показали, що при збільшенні водовідбору з досліджуваного водоносного горизонту підвищується вміст мінеральних речовин, що свідчить про істотну роль антропогенного чинника при формуванні хімічного складу досліджуваних підземних вод. Порівняння біологічно значимих концентрацій з вмістом окремих мікроелементів, визначених при виконанні дослідження, надало змогу виявити особливості: у досліджуваних водах спостерігається надлишок таких елементів, як Sr та Ba. У достатній кількості присутній Cr. Натомість було виявлено недостатню кількість таких елементів, як Li, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd та Pb. Окреслено коло ймовірних негативних наслідків для здоров'я місцевих

мешканців-споживачів води, зокрема ризику виникнення урвської хвороби (хвороби Кашина-Бека).

4. Досліджено гідрогеохімічні особливості підземних вод зони підвищеної тріщинуватості докембрійських кристалічних порід (на прикладі Вінницької області) та водоносного горизонту у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання (на прикладі Житомирської області). Обстежені підземні води тріщинуватих кристалічних порід Українського щита з різних областей України мають подібний мікроелементний склад. Оскільки перевищень ГДК за потенційно токсичними (за високих концентрацій) важкими металами (Ni, Cd, Pb) не було зафіксовано, пов'язані з ними ризики для місцевого населення відсутні. Натомість високий вміст Ва у водах Житомирської області потенційно може бути пов'язаний з виникненням таких захворювань як нефропатія та гостра гіпертензія. Варто наголосити на високих ризиках виникнення геохімічних ендемій в межах обстежених областей при регулярному вживанні досліджених підземних вод. Вони пов'язані з суттєвим дефіцитом у воді таких життєво важливих елементів як Cr (у Вінницькій області), Mn, Cu і, особливо Zn, вміст якого критично низький. Через брак цих елементів існує загроза виникнення мікроелементозних захворювань, що характеризуються порушеннями в репродуктивній системі, підвищеною крихкістю кісткової тканини, порушеннями вуглеводного і ліпідного обмінів.

5. Досліджено ґрунтові води Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області, які приурочені до середньо- і верхньочетвертинних лесових суглинків (Q_{2-3}). Виявлено ознаки метаморфізації хімічного складу досліджуваних ґрунтових вод. Зокрема, підвищені у порівнянні з фоновими величинами показники мінералізації, загальної жорсткості, концентрацій кальцію, нікелю свинцю та сульфатів, ймовірно за все, можуть бути пов'язані більшою мірою не з техногенними факторами, а природними умовами території дослідження, що узгоджується з результатами, отриманими іншими авторами, що досліджували підземні води даного регіону.

6. Досліджено поверхневі та підземні води, поширені в межах південної ділянки Балахівського родовища графіту. За нормативними документами у поверхневих водах зафіксоване перевищення допустимих значень за Ca, Mg, SO₄, Na та K, у підземних – за Ca, SO₄, мінералізацією, Na, K та Mn. За величиною БЗК зафіксовано нестачу у підземних водах таких елементів як V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd та Pb. Варто зауважити, що основні гідрохімічні показники, такі як мінералізація, лужність, жорсткість, вміст головний іонів – аніонів (сульфатів, гідрокарбонатів, хлоридів) та катіонів (кальцію, магнію, натрію та калію), мають природне походження і не належать до забруднюючих речовин; їх кількісні параметри визначаються геохімічними особливостями місцевості та геологічними умовами залягання водоносних горизонтів. Проведені еколого-гідрохімічні дослідження дали змогу встановити фонові показники базового стану якості НПС обстеженої території.

7. Проведено еколого-геохімічне дослідження Херсонського родовища підземних вод за даними тривалих спостережень у довоєнні часи. Встановлено, що продуктивні водоносні горизонти Херсонського родовища питних підземних вод за якісним складом характеризуються строкатістю та неоднорідністю. При вивченні багаторічної динаміки, враховуючи коливання величини водовідбору, виявлено високу позитивну кореляцію між величиною цього показника та перманганатною окиснюваністю, а також високу негативну кореляцію між водовідбором та вмістом фтору. Виявлено, що у довоєнний час відбулися зміни у загальному хімічному складі підземних вод – у катіонному складі відбувся перехід від кальцієво-магнієвого до натрієво-калієвого, у аніонному – від хлоридно-гідрокарбонатного до гідрокарбонатно-хлоридного. У багаторічному розрізі зафіксовано перевищення ГДК для таких показників як: сухий залишок, загальна жорсткість, SO₄, Cl та Na.

4 НАУКОВІ ЗАСАДИ ЕКОЛОГО-БІОГЕОХІМІЧНОГО РАЙОНУВАННЯ ТЕРИТОРІЇ УКРАЇНИ

4.1. Визначення фонових концентрацій біологічно значимих мікроелементів у питних підземних водах Дніпровсько-Донецької ВС та ВС Українського щита

Під фоновим якісним станом підземних вод розуміють гідрохімічний режим підземних вод, що склався у віддаленні від досліджуваної області забруднення, але в аналогічних з нею гідрогеологічних умовах. Встановлення фонових показників якості підземних вод у зв'язку з вивченням забруднення і оцінкою його масштабів є актуальним завданням (Хільчевський, 1999).

Фоновим вважають вміст хімічних елементів або забруднюючих речовин у атмосферному, ґрунтовому або водному середовищі, що відповідає або близький до його природного складу.

У разі відсутності даних про фонові концентрації для підземних водних об'єктів замість фонових величин використовуються відповідні ГДК для вод господарсько-питного водопостачання (Носачова & Шаблій, 2020).

Встановлення показників вмісту мікроелементів, у тому числі важких металів та есенційних елементів, часто фіксується на рівні досягнення або не досягнення гранично допустимої концентрації. Тому, з точки зору гідрогеохімії, невирішеним залишається питання визначення фонового (природного) вмісту мікроелементів (Злобіна, 2013).

За даними С.М Левонюка (Левонюк, 2023), саме визначення геофонового вмісту компонентів є одним із ключових під час моделювання змін гідрогеохімічних особливостей підземних вод та встановлення причин даних змін. Зарубіжні науковці при визначенні реального стану якісного складу вод вважають доречніше порівнювати поточний вміст компоненту саме із локальним геофоном замість різних діючих стандартів, нормативів та ін.

За свідченням К.С. Злобіної (Злобіна, 2013), у більшості публікацій стосовно вмісту мікроелементів у питних підземних водах, зокрема в межах Київського родовища, наводяться дані про межі коливання вмісту мікроелементів, але, на жаль, з недостатньою чутливістю, тому за цими даними розрахунок фонових значень уявляється неможливим. В такому випадку можливо оцінити тільки орієнтовний інтервал значень.

У практиці геохімічних досліджень поширеною практикою є використання в якості фонових показників значення медіани досліджуваної вибірки. Це обумовлюється тим, що цей статистичний показник дозволяє послабити вплив аномальних значень, та частково позбавитися випадкових помилок бази даних (об'єктивні і суб'єктивні похибки аналітичних досліджень).

Таким чином, при розрахунку фонових концентрацій мікроелементів у досліджуваних питних підземних водах Дніпровсько-Донецької ВС та ВС Українського щита авторкою було використано медіанні значення. Результати розрахунків представлені у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Фонові значення мікроелементів у питних підземних водах основних водоносних систем України

мікроелемент, мг/дм ³	Дніпровсько-Донецька ВС		ВС Українського щита	ГДК (ВООЗ)
	сеноман- келовейський комплекс	байоський горизонт	горизонт у тріщинуватій зоні кристалічних порід та їхньої кори вивітрювання	
V	0,00002	0,000007	0,00065	0,1
Cr	0,0000605	0,00007	0,00228	0,05
Mn	0,03855	0,011	0,00067	0,08
Fe	0,049502	0,032407	0,01124	1,0
Co	0,0000415	0,00002	0,000045	—

Ni	0,000163	0,0002	0,00087	0,1
Cu	0,0003675	0,0002	0,01043	1,0
Zn	0,007475	0,001	0,037095	5,0
Cd	0,000012	0,00001	0,00005	0,001
Pb	0,00025	0,0001	0,00024	0,03

Отримані результати свідчать про відсутність техногенного забруднення досліджуваних підземних вод, оскільки розраховані фонові концентрації мікроелементів коливаються в межах 0,00001-0,05 та не перевищують гранично допустимих концентрацій, та можуть слугувати підґрунтям для проведення еколого-біогеохімічного районування території України.

4.2 Оцінювання потенційного ризику для здоров'я людини, пов'язаного із вживанням питної води незадовільної якості

Як зазначає В.В. Єрмаков та С.Ф. Тютіков (Єрмаков & Тютіков, 2008), на сьогоднішній день уся суть фізичних та хімічних методів екологічного моніторингу зводиться до порівняння рівнів забруднення компонентів природно-територіальних комплексів, що оцінюються, зі встановленими гранично допустимими концентраціями. Однак сучасна система нормативів не здатна забезпечити екологічну безпеку, тобто захистити НПС від негативних впливів природного та антропогенного генезису.

Суттєвими недоліками системи гранично допустимих концентрацій є: неможливість оцінки вторинних ефектів та взагалі пролонгованої дії забруднювачів на живі організми; відсутність обліку послаблюючого або, навпаки, погіршуючої дії природних факторів; а також повне випадіння з розгляду антагоністичних та синергічних зв'язків поллютантів. Крім того, навіть

за високої інформативності при виділенні забруднених територій це пов'язано в високою трудомісткістю та високою вартістю проведення робіт. У зв'язку із цим слід надавати перевагу використанню біоіндикації, оскільки вона дозволяє відстежувати безпосередні реакції живих організмів на ті чи інші впливи.

Серед методів біоіндикації виділяють біогеохімічну, оскільки у цьому випадку, як правило, контролюють процеси макро- та мікроелементів, а також їх рівні вмісту у середовищі та організмах, які корелюють з критичними концентраціями, існуючими нормативами та критеріями.

Суть біогеохімічної індикації полягає у відслідковуванні змін хімічного елементного складу та інших параметрів біологічних об'єктів та систем в умовах різних станів та змін умов середовища проживання організмів (рис. 4.1).

В наш час розвивається новий напрям геохімічної науки – геохімія людини. Цей напрям передбачає виявлення взаємозв'язків хімічного складу органів та тканин мешканців окремих регіонів з геохімічними умовами їх проживання. Для вирішення цієї проблеми необхідно, крім накопичення фактичного матеріалу з хімічного елементного складу органів людини, провести науково обґрунтовану класифікацію елементів, виявити особливості їх розподілу у різних середовищах, включно з функціональними системами організму. Особливий інтерес викликає виявлення закономірностей розподілу рідкісноземельних та радіоактивних елементів, а також створення біогеохімічної моделі, що враховує як нормальні, так і патологічні стани.



Рисунок 4.1 – Біогеохімічна індикація за (Ермаков & Тютіков, 2008): БГХ – біогеохімічний, МЕ – мікроелемент, Кб – коефіцієнт біологічного поглинання

З метою оцінки екологічного стану біогеоценозів використовують різні параметри та критерії: система концентраційних коефіцієнтів переходу хімічних елементів у бінарних та більш складних системах, співвідношення ізотопів вуглецю, азоту, кисню та сірки, сумарний показник забруднення, гранично допустима концентрація, максимально допустимий рівень, ступінь антропогенного навантаження, популяційні та економічні характеристики тощо. При діагностиці мікроелементозів, виділенні біогеохімічних провінцій або екологічно несприятливих територій фахівці усе частіше звертаються до інтегрованих системних способів дослідження. Воно полягає у вивченні специфічних патологій, використанні морфологічних тестів, включно з дією токсикантів, цитогенетичну оцінку. У зв'язку з цим роль комплексного вивчення дії геохімічних та інших факторів в умовах біогеохімічних провінцій та «фонових» територій постійно зростає.

Враховуючи центральне місце біогеохімічних циклів у екосистемі, які об'єднують усі її блоки в єдине ціле в результаті біогенної міграції хімічних елементів та трансформації енергії, біогеохімічний підхід до оцінки екологічного

стану територій може бути корисним при виявленні зон ризику, екологічного лиха та кризи. В основу біогеохімічних критеріїв покладені еколого-біогеохімічна концепція залежності життєдіяльності організмів від концентрацій, співвідношень та форм міграції хімічних елементів у середовищі, заснована на комплексному врахуванні даних з хімічного складу організмів та біокосних систем, критичних концентрацій мікроелементів, токсикологічних та гігієнічних параметрів, реального існування патологічних реакцій організмів як на надлишок, так і нестачу біологічно активних хімічних елементів та їх сполук. У відповідності до закону резистентності концентраційні фактори середовища співвідносяться з екологічним станом територій (зона відносно задовільного стану, ризику, кризи та лиха). Застосування біогеохімічних критеріїв передбачає знання параметрів експозиції джерела забруднення, його поширення та локалізації, а також даних щодо стану здоров'я людини.

Біогеохімічна оцінка стану природно-техногенних екосистем важлива при екологічних порушеннях, обумовлених зміною хімічного складу НПС природного та техногенного характеру, що супроводжуються проявом захворювань людини та тварин, пов'язаних з нестачею або надлишком окремих хімічних елементів або їх асоціацій у середовищі існування та продуктах харчування. За необхідності біогеохімічна оцінка територій проводиться у системі їх загальної екологічної оцінки.

Біогеохімічна індикація мікроелементозів ґрунтується переважно на виявленні зв'язків живих організмів та середовища їх існування через хімічний елементний склад (Ермаков & Тютиков, 2008). Особливості хімічного елементного складу біокосних систем та тканин живих організмів лежать в основі критеріальної біогеохімічної оцінки ризику прояву мікроелементозів. Це один з головних факторів, однак він повинен бути пов'язаний з організмами причинно-наслідковим зв'язком. Таким чином, рівень вмісту біологічно активних макро- та мікроелементів у середовища (в нашому випадку – водному) – є важливим фактором оцінки біогеохімічного благополуччя території.

Як зазначається в роботі (Ермаков & Тютіков, 2008), на сьогодні простежується тенденція комплексної, а також інтегральної оцінки екологічного стану біогеоценозів, ландшафтів та селітебних територій.

При діагностиці мікроелементозів та виявленні біогеохімічних провінцій або екологічно неблагополучних територій спеціалісти часто застосовують інтегровані системні способи досліджень. До такого методу належить вивчення специфічних патологій.

Як стверджує В.В. Єрмаков та С.Ф. Тютіков (Ермаков & Тютіков, 2008) у зв'язку із нестачею науково обґрунтованих критеріїв оцінки функціонування ендемічних біогеоценозів наразі є потреба у проведенні досліджень з визначення біогеохімічних параметрів (концентрації та співвідношення біологічно активних мікроелементів, їх потоки у екосистемах, добове споживання, деталізація біогеохімічних трофічних ланцюгів, коефіцієнти переходу мікроелементів). Особливу увагу при цьому слід приділити ранжуванню біогеохімічних параметрів та критеріїв у залежності від ступеня прояву ендемічних захворювань, взаємодії мікроелементів у процесах їх міграції в НПС та організмах, питанню корекції мікроелементозів, біогеохімічному прогнозуванню оцінки стану ендемічних територій. Надзвичайно важливим є вивчення комплексних гіпер- та гіпомікроелементозів. Використання науково-обґрунтованої системи критеріїв та параметрів при проведенні моніторингу мікроелементозів дозволить отримувати достовірну та об'єктивну інформацію щодо екологічного стану територій, особливостей хімічного елементного складу організмів та середовища їх існування з метою прийняття своєчасних ефективних рішень з профілактики. Від знань тенденцій та закономірностей функціонування біосистем, взаємовідношень організмів у природних процесах, що забезпечують стійке функціонування крупних біогеоценозів на нашій планеті, залежить направленість шляхів еволюції екосистем та біосфери у цілому.

На даний час можна вважати реалізованими більшу частину біотехнологій для виявлення та корекції мікроелементозів та при оцінці екологічного стану територій.

За наявності даних щодо живої речовини та вмісту мікроелементів реальним є створення відповідних геоінформаційних систем, а також проведення біогеохімічного моделювання процесів, що відбуваються у природно-техногенних комплексах. Однак реакції організмів на екстремальні геохімічні фактори вивчені недостатньо. При аналізі патології людини досі переважає загальна захворюваність, і в дуже рідкісних випадках – специфічна діагностика мікроелементозів.

Зважаючи на варіабельність елементного складу відносно здорових організмів та співвідношення його з патологічними станами передусім важко ранжувати концентраційний фактор відносно ступеня екологічного стану (норма, ризик, криза).

У зв'язку з обмеженням тривіальних підходів до оцінки небезпеки для здоров'я людини з боку НПС та неможливості встановлення прямих причинно-наслідкових зв'язків виникла необхідність використання сучасних методів оцінки шкоди здоров'ю – методів аналізу ризику. Це дозволить оцінити реальну загрозу для здоров'я людини та обґрунтувати необхідність розробки відповідних превентивних заходів.

Методика 1. Оцінка ризику для здоров'я населення при впливі хімічних речовин, що забруднюють питну воду, здійснюється за допомогою моделі оцінки неканцерогенного ризику безпороговим методом, яка використовує величини безпечних доз, які є індивідуальною характеристикою кожної речовини (Рой, 2017):

$$Risk = 1 - \exp\left(\frac{\ln(0,84)}{\Gamma_{DK} \cdot K_3}\right) \cdot C, \quad (4.1)$$

де *Risk* – імовірність розвитку неспецифічних токсичних ефектів при хронічній інтоксикації (від 0 до 1) (Рой, 2017);

C – середня щоденна концентрація речовини, що надходить в організм людини з питною водою протягом життя. Для оцінки ефектів, пов'язаних із тривалим впливом речовин, використовується середнє значення концентрацій за 3 роки;

ГДК – гранично допустима концентрація речовин;

K_3 – коефіцієнт запасу, який приймається залежно від вираженої ймовірності віддалених наслідків (Рой, 2017). Приймається з урахуванням табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Безпека питної води за хімічними показниками (Яремко, 2005)

Хімічний показник	Показник шкідливості	Клас небезпеки
Алюміній	Санітарно-токсикологічний	2-й
Барій	Санітарно-токсикологічний	2-й
Берилій	Санітарно-токсикологічний	2-й
Бор	Санітарно-токсикологічний	2-й
Ферум	Органолептичний	3-й
Кадмій	Санітарно-токсикологічний	2-й
Манган	Органолептичний	3-й
Купрум	Органолептичний	3-й
Молібден	Санітарно-токсикологічний	2-й
Арсен	Санітарно-токсикологічний	2-й
Нікол	Санітарно-токсикологічний	3-й
Нітрати	Органолептичний	3-й
Ртуть	Санітарно-токсикологічний	1-й
Плюмбум	Санітарно-токсикологічний	2-й
Селен	Санітарно-токсикологічний	2-й
Стронцій	Санітарно-токсикологічний	2-й
Сульфати	Органолептичний	4-й
Фториди	Санітарно-токсикологічний	2-й
Хлориди	Органолептичний	4-й
Хром	Санітарно-токсикологічний	3-й
Цинк	Органолептичний	3-й

При аналізі отриманих величин оцінки хронічного неканцерогенного ризику прийнятний рівень беруть менше 0,05. Дане значення є показником достовірного ефекту токсичної дії. Для аналізу одержаних величин неканцерогенного ризику використовується рангова шкала за рівнями ризику, представленими в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Характеристика величин неканцерогенних ризиків (Рой, 2017)

Величина ризику	Рівень небезпеки	Опис
До 0,05	Прийнятний	Відсутні несприятливі медико-екологічні тенденції
0,05–0,16	Викликає занепокоєння	Виникає тенденція до зростання неспецифічної патології
0,16–0,5	Небезпечний	Виникає достовірна тенденція до зростання неспецифічної патології при появі одиничних випадків специфічної патології
0,5–0,84	Надзвичайно небезпечний	Виникає достовірне зростання неспецифічної патології при появі значної кількості випадків специфічної патології, а також тенденція до збільшення смертності населення
0,84–1	Катастрофічний	Забруднення НПС в даному разі перейшло в інший якісний стан (поява випадків хронічного отруєння, зміна структури захворюваності, достовірна тенденція до зростання смертності та ін.)

Сумарний ризик оцінюється тільки в групах однотипного токсичного впливу. Крім того, на рівні малих концентрацій тривалий вплив речовин однонаправленої дії, що входять до складу питної води, характеризується однотипним неспецифічним впливом (Рой, 2017). З урахуванням цього сумарний неканцерогенний безпороговий ризик, який дасть можливість оцінити якість питної води комплексно, визначається за формулою, оскільки очікуване значення сумарного ризику перевищує 0,001:

$$Risk_{\text{сум}} = 1 - (1 - Risk_1) \cdot (1 - Risk_2) \cdot \dots \cdot (1 - Risk_n), \quad (4.2)$$

де $Risk_{\text{сум}}$ – ризик від комбінованого впливу речовин;

$Risk_1, Risk_2, Risk_3$ – ризики від впливу кожної окремої речовини.

При цьому, чим ближче до одиниці величина сумарного ризику, тим імовірність настання негативних наслідків буде вища (Рой, 2017).

Методика 2. Для оцінки можливих наслідків від споживання питної води використовується величина скорочення тривалості життя LLE (Loss of Life

Expectancy), запропонована у роботі (Bernard, 2003). Дана величина залежить від імовірності прояву небезпечної події (або стану чи впливу) *Risk* і середньої величини залишку життя людини *L*:

$$LLE = Risk \cdot L, \quad (4.3)$$

де *L* – середня величина залишку життя людини, роки.

Методика 3. Оцінка ризику загрози здоров'ю людини внаслідок впливу порогових доз токсикантів неканцерогенного характеру проводиться відповідно до методики, що рекомендована Агентством із захисту навколишнього середовища США (Kammen D.M. and Hassenzaht, 1999). Згідно з (Клімкіна, 2015) розраховується середньодобове надходження токсиканту з питною водою *m* (мг/дм³), віднесене до 1 кг маси тіла людини:

$$m = C \cdot V \cdot f \cdot T_p / P \cdot T, \quad (4.4)$$

де *C* і *V* – концентрації забруднювача в питній воді, мг/дм³;

V – інтенсивність надходження забруднювача в організм, л/добу, приймається рівною 2 літри води на добу;

f – кількість днів у році, протягом яких відбувається вплив токсиканту;

T_p – кількість років, протягом яких відбувається вплив токсиканту;

P – середня маса тіла дорослої людини, що приймається рівною 70 кг;

T – усереднений час впливу токсиканту, приймається рівним 30 років, що складає 10950 діб.

При цьому індекс небезпеки *HQ* (Hazard Quotient) визначається за формулою:

$$HQ = m / HD, \quad (4.5)$$

де *HD* – порогова потужність дози, значення якої наведені в (Клімкіна, 2015). Оцінка ризику загрози здоров'ю відповідно *HQ* здійснюється згідно з критеріями, поданими в (Клімкіна, 2015). Якщо в питній воді містяться кілька токсикантів, то повний індекс небезпеки *HQ_t* дорівнює сумі індексів небезпеки окремих токсикантів:

$$HQ_t = HQ_1 + HQ_2 + HQ_3 + \dots + HQ_n, \quad (4.6)$$

Якщо $HQ_t < 1$, то небезпеки немає – ризик загрози здоров'ю відсутній або зневажливо малий; якщо $HQ_t = 1$, це гранична величина, яка не потребує термінових заходів, однак не може розглядатися як досить прийнятна; якщо $HQ_t > 1$ – ймовірність розвитку шкідливих ефектів зростає пропорційно збільшенню HQ_t (Клімкіна, 2015).

Методика 4. У дисертаційній роботі А.В. Кононенко (Кононенко, 2019) опробувана методика оцінки радіаційного ризику, що ґрунтується на використанні даних про забруднення підземних вод природними радіонуклідами (^{226}Ra , ^{222}Rn). Згідно цієї методики здійснюється розрахунок індивідуального і колективного радіаційного ризиків для здоров'я населення за формулами Г.Д. Коваленко (Коваленко, 2001):

$$r = rE \cdot E, \quad (4.7)$$

де rE – коефіцієнт ризику; E – еквівалентна доза. Зв'язок між колективною дозою (S) і ризиком, який в даному випадку виражається очікуваним числом ефектів (R) в групі, визначається співвідношенням:

$$R = rE \cdot S \quad (4.8)$$

Коефіцієнт ризику виникнення стохастичних ефектів на одиницю індивідуальної або колективної дози для населення приймається рівним $rE = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ Зв}^{-1}$ (Коваленко, 2001). Розраховано, що опромінення людини від споживання питної води, що містить ^{222}Rn ($150,0\text{--}240,0 \text{ Бк/дм}^3$) становить $5,0\text{--}8,0 \text{ мЗв/рік}$. Ймовірність прояву стохастичних ефектів у цьому випадку становитиме $58,4 \cdot 10^{-5}$. При опроміненні колективною дозою $50\text{--}80 \text{ чол. Зв}$ у $4\text{--}6$ чоловік можуть виникнути стохастичні ефекти (фатальний і не фатальний рак або серйозні спадкові ефекти).

Д.О. Крисінська та Л.П. Клименко (Крисінська & Клименко, 2021) запропонували виконувати оцінку рівня екологічної безпеки систем питного водопостачання із застосуванням ризик-орієнтованих методів. Автори наголошують на тому, що наявна система аналізу і контролю нормованих показників якості питної води, яка заснована на диференційованому визначенні їх концентрації та зіставленні з нормованими значеннями, не завжди є

ефективною, оскільки не враховує негативні ефекти для організму людини внаслідок проявів наслідків небезпеки (захворюваність, інвалідність, смертність тощо).

Для обчислення значень екологічних ризиків авторами використано методи математичного моделювання та прогнозування з реалізацією моделей з використанням програмних комплексів Microsoft Office Excel 2013 та Curve Expert). Науковці дійшли висновку, що найефективнішим є використання методики розрахунку екологічного потенційного ризику, який є головним інструментом оцінювання екологічної безпеки.

Розвиток системних методів аналізу стану екологічних систем на сучасному етапі є актуальним завданням. Методи оцінювання ризику виходять на перше місце, завдяки тому, що сучасне законодавство щодо техногенної та екологічної безпеки визначає необхідність аналізу ризиків. Сьогодні в різних країнах світу загальноприйняті методи оцінювання ризику застосовують у багатьох сферах моніторингу НПС: екологічному, соціально-гігієнічному, кризовому моніторингу тощо. У цьому аспекті методологію оцінювання ризику можна розглядати як один з основних, системотвірних елементів моніторингу НПС. Загальноприйнятою шкалою оцінювання екологічного ризику є така, що базується на вимірюванні прояву ризику від тієї чи іншої діяльності, де під терміном «ризик» визначаються кількісні показники, такі як: величина збитку від подій, явищ (це різні економічні збитки, кількість захворювань, травм, смертей тощо) та ймовірність виникнення цих подій або явищ. У роботі (Душкин & Тихонюк-Сидорчук, 2004) під екологічним ризиком розуміють ймовірність несприятливих для НПС наслідків, будь-яких змін природних об'єктів і факторів. Ризик розглядають як ймовірність виникнення надзвичайних подій у певний проміжок часу, виражена кількісними параметрами. Частіше розглядають техногенний аспект екологічного ризику – ймовірність виникнення техногенних аварій, що здатні завдати істотної шкоди НПС або здоров'ю людей. Одні ризики конкретні, інші не можуть бути конкретно визначені. У теоретичній частині дослідження (Крисінська & Клименко, 2021) екологічний ризик розглядається у

двох аспектах: потенційному та реальному. Проте під час формування комплексного методу оцінювання екологічної безпеки питного водопостачання перевага надається потенційному екологічному ризику.

У публікації (Душкин & Тихонюк-Сидорчук, 2004) роз'яснюється зміст понять потенційного та реального екологічного ризику так. Потенційний екологічний ризик – це явище небезпеки порушення стосунків живих організмів з НПС внаслідок дії природних чи антропогенних чинників. Реальний екологічний ризик утворюється потенційним з урахуванням ймовірної частоти його реалізації. За характером прояву екологічний ризик може бути раптовим (техногенна аварія, землетрус тощо) і повільним (зсув, підтоплення, ерозія тощо). У табл. 4.4 наведено комплексну класифікацію екологічних ризиків, запропоновану в роботі (Душкин & Тихонюк-Сидорчук, 2004).

У джерелі (Орел, Мальований & Орел, 2013) автори визначають, що традиційно в англійській літературі здійснюється розподіл понять ризиків погіршення здоров'я людини (human health risk) і ризиків порушення стану НПС (environmental risk). У російсько- та україномовній літературі ці поняття об'єднуються за загальною назвою «екологічний ризик», оскільки, зазвичай, стан НПС цікавить нас у плані його впливу на здоров'я та благополуччя людини.

У табл. 4.5 наведено характеристики видів ризику, які сформовано з використанням праць (Душкин & Тихонюк-Сидорчук, 2004; Орел, Мальований & Орел, 2013).

Для оцінювання потенційного ризику для здоров'я людини, пов'язаного із забрудненням питної води, можна використати модель оцінювання потенційного ризику:

$$R = 1 - \exp(\ln(0,84)/MAC \cdot C_s) \cdot C_r, \quad (4.9)$$

де: R – ймовірність розвитку токсичних ефектів;

C_s – концентрація речовини у питній воді, мг/дм³;

MAC – гранично допустима концентрація, мг/дм³;

C_r – коефіцієнт запасу (для всіх речовин – 10, для свинцю – 3, для канцерогенних речовин – 100).

Таблиця 4.4 – Класифікація екологічних ризиків (Крисінська & Клименко, 2021)

Назва ризику	Об'єкт ризику	Особливості ризику
Індивідуальний	Живий організм	Ризик захворюваності чи смертності людини, тварини, рослини
Груповий	Скупність живих організмів	Ризик захворювання чи смерті сукупності живих організмів – популяції тварин чи рослин, людського соціуму (територіального, професійного, родинного тощо)
Екосистемний	Екологічна система	Ризик часткової чи повної втрати функціональності екологічної системи
Природний абіотичний	Природна складова	Ризик часткової чи повної втрати цілісності чи функціональності будь-якої природної складової екосистеми, крім організму та популяції
Господарський	Штучна абіотична складова система	Ризик часткової чи повної втрати функціональності підприємства, споруди, механізму, транспортного засобу тощо

Таблиця 4.5 – Характеристики видів ризику (Крисінська & Клименко, 2021)

Вид ризику	Об'єкт ризику	Джерело ризику	Наслідки
Ризик для здоров'я людини	Людина	Умови життєдіяльності людини	Хвороба, травма, інвалідність, смерт
Техногенний	Технічні системи	Технічна недосконалість, порушення правил експлуатації	Аварія, катастрофа
Ризик порушення НПС	Екологічні системи	Антропогенне втручання у НПС, техногенні надзвичайні ситуації	Антропогенні екологічна катастрофи, стихійні лиха
Соціальний	Соціальні групи	Надзвичайна ситуація, погіршення якості життя	Групові травми, захворювання, збільшення смертності
Економічний	Матеріальні ресурси	Підвищена небезпека виробництва або НПС	Збільшення затрат на безпеку, збитки від недостатньої захищеності

Межі потенційного ризику у запропонованій методиці визначають так:

- 0-0,02 – прийнятний;
- 0,021-0,16 – задовільний;
- 0,161-0,50 – незадовільний;
- 0,51-0,84 – небезпечний;
- 0,85-1 – надзвичайно небезпечний

Як стверджують В.М. Прибилова та А.М. Качан (Прибилова & Качан, 2017), завдяки застосуванню сучасної методології оцінки ризику на сьогоднішній день можна з достатньою вірогідністю визначити небезпеку з урахуванням реальних дозових навантажень, з якими зіштовхується кожна людина, беручи до уваги ряд факторів експозиції, наприклад, дози речовин, а також вік споживача води та тривалість впливу сполук на організм. Автори оцінювали потенційний ризику для здоров'я населення, який обумовлюється вживанням підземної води із різних водоносних комплексів без проведення спеціальної попередньої підготовки.

У контексті здоров'я людини поняття ризику у науковій медичній літературі виникло в середині ХХ століття. В 50–70-х роках ХХ століття в світі почали з'являтися наукові підрозділи в медичних установах, що займалися виявленням факторів ризику захворювань неінфекційної природи. Усі сучасні визначення терміну ризик та спроби пояснити дане поняття є умовними. Але ризик можна визначити як вірогідність розвитку несприятливого та негативного «ефекту у індивідуума або групи людей при впливі певної дози та концентрації небезпечного агенту в конкретних умовах».

У наш час накопичено безліч даних (М. Anke, 1979-2000; Л.Р. Ноздрюхіна, 1977–1980; Ю.Е. Саєт, 1990; А.О. Войнар, 1953–1962 та ін.), що підтверджують залежність елементного складу живих організмів, зокрема людини, від вмісту елементів у середовищі проживання, тобто склад внутрішнього середовища організму зазнає впливу від зовнішнього. У циклі робіт А.В. Скального та співавторів показано, що підвищений вміст у воді, ґрунті, атмосферному повітрі макро- і мікроелементів узгоджується з підвищенням рівня елементів у волосі,

сечі, крові людей. Тому на сьогоднішній день найважливішим фактором контролю негативної зміни НПС є контроль (моніторинг) надходження хімічних елементів в організм людини та його своєчасна корекція.

За відповідними методиками оцінки ризику для здоров'я населення науковцями (Прибилова & Качан, 2017), за формулами 1 і 2 були визначені кількісні показники ризику: середньодобова доза надходження та коефіцієнт небезпеки як показники токсичного ефекту хімічних компонентів в результаті постійного споживання підземних вод без проведення спеціальної процедури її очищення.

Середньодобова доза надходження хімічної речовини на протязі всього життя людини разом з питною водою розраховується за допомогою наступної формули:

$$СДД = \frac{[C \times V \times ED \times EF]}{[BW \times AT \times 365]} \quad (4.10)$$

де: СДД – середньодобова доза надходження хімічної речовини протягом життя, мг/кг×доба; С – концентрація речовини в питній воді, мг/дм³;

V – величина споживання води, 2 дм³/добу;

ED – тривалість впливу, 30 років;

EF – частота впливу, 350 днів/рік;

BW – маса тіла людини, 70 кг;

AT – період усереднення експозиції, 30 років;

365 – кількість днів в одному році.

Ризик можливого розвитку неканцерогенних ефектів оцінювався за показниками коефіцієнтів небезпеки. Коефіцієнтом небезпеки (КН) є відношення впливаючої дози або концентрації хімічної речовини до його безпечного (референтного) рівня впливу. Він розраховується за такою формулою:

$$КН = \frac{СД_д}{П_д} \quad (4.11)$$

де ПД – порогова (референтна) доза, мг/кг×доба.

Згідно з відповідною методологією оцінки ризику для здоров'я населення, автори (Прибилова & Качан, 2017) за вищенаведеними формулами визначили кількісні показники ризику: порогова (референтна) доза (ПД), середньодобова доза надходження (СДД) та коефіцієнт небезпеки як показники токсичного ефекту хімічних компонентів в результаті постійного споживання підземних вод без проведення спеціальної процедури її очищення.

При впливі компонентів, що містяться у підземній воді на одні й ті ж органи та системи організму людини найбільш вірогідним типом їх комбінованої дії є сумація. Значення величин індивідуальних та сумарних коефіцієнтів небезпеки неканцерогених ефектів для окремих органів і систем людини від дії хімічних речовин у воді водоносних горизонтів що досліджувались науковцями в межах Харківської області показали недопустимі рівні (більше 1) для всіх водоносних горизонтів на території досліджень. В структурі органів та систем, що підлягають небезпеці шкідливої дії хімічних речовин води переважають захворювання нирок, шлунково-кишкового тракту, центральної нервової, а також серцево-судинної системи.

Автори (Прибилова & Качан, 2017) відмічали чітку тенденцію – води горизонтів що залягають глибше характеризуються меншими коефіцієнтами небезпеки в силу їх більшої захищеності від потрапляння шкідливих речовин з поверхню. Загалом вони дійшли висновку про те, що рівень ризику неканцерогених ефектів для здоров'я населення Харківської області, обумовленого вживанням підземної води з різних водоносних горизонтів та комплексів без попередньої водопідготовки не є допустимим. До пріоритетних речовин, що містяться в підземній воді відносяться талій, ртуть, кадмій, свинець, миш'як, барій, стронцій, залізо та марганець. Споживання води без попередньої водопідготовки викликає небезпеку ураження нирок, шлунково-кишкового тракту ЦНС, захворювання серцево-судинної системи тощо.

Варто відмітити, що розуміння ризиків від впливу хімічних речовин у НПС ускладнюється багатьма факторами, такими як мінливість та сприйнятливність населення, тривалі затримки між критичним впливом і проявами хвороби, а

також фоновий вплив НПС. Існують також методологічні проблеми у визначенні відповідних ризиків за умов певних фонових впливів НПС, оскільки він може змінити базові показники здоров'я або вплинути на реакцію цільової хімічної речовини. Більш детально методологія оцінки ризиків представлена у роботі (Кошарна, 2023).

В даному дослідженні при оцінці ризику вживання досліджених питних підземних вод було використано модель оцінки неканцерогенного ризику безпороговим методом, запропоновану І.О. Роєм (Рой, 2017). Отримані результати представлені у табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Результати оцінки неканцерогенного ризику вживання питних підземних вод за безпороговим методом

Київське родовище підземних вод	Коростишівське родовище підземних вод	Херсонське родовище підземних вод
Mo Risk = 0,99 Cu Risk = 0,99 Zn Risk = 0,98 Pb Risk = 1	Mn Risk = 0,99	F Risk = 0,68 Mn Risk = 0,99

У результаті проведених обрахунків було виявлено, що за F рівень небезпеки є надзвичайно небезпечним, а за Mo, Cu, Zn, Pb та Mn – катастрофічним (Кошлякова & Кошляков, 2024). Отримані результати можуть бути корисними при виділенні відповідних провінцій при проведенні еколого-біогеохімічного районування.

4.3 Сучасні підходи щодо проведення еколого-біогеохімічного районування

Біогеохімічне (зокрема) районування території виконується з метою виявлення ендемічних захворювань. В основі цього районування лежить

«реакція» живої речовини на характер геохімічного середовища, яка проявляється у вигляді ендемічних захворювань (у цьому полягає основна відмінність біогеохімічного районування від геохімічного) (Попенко, 2014). Біогідрогеохімічне районування є важливою складовою біогеохімічного районування.

Актуальність такого районування обумовлена тим, що нормальний розвиток організму можливий тільки при певному споживанні хімічних елементів, яке забезпечується внаслідок наявності в організмах механізмів регуляції. Усі життєво важливі (есенціальні) елементи споживаються з зовнішнього середовища організмами, незалежно від їх концентрації, тільки в певних співвідношеннях. Натомість мікроелементи накопичуються в організмах пропорційно їх вмісту в НПС. При тривалому порушенні співвідношення між мікроелементами виникають різні захворювання, які називають ендемічними, а саме явище – біогеохімічними ендеміями (Попенко, 2014). У рослин ендемічні захворювання проявляються в ланцюгу: ґрунт–рослина; у тварин–ґрунт–рослина–тварина. У людини можливі два варіанти:

- ґрунт–рослина–людина;
- ґрунт–рослина–тварина–людина.

Біогеохімічні ендемії частіше всього виникають при нестачі або надлишку деякого порогового значення концентрації мікроелементу або порушення співвідношення зв'язаних із ним інших мікроелементів.

Відомі два підходи до біогеохімічного районування (Кошлякова, 2022).

- За А.П. Виноградовим (Виноградов, 1935–44) основою поділу біосфери є біогеохімічна провінція, виділяються зональні та інтразональні біогеохімічні провінції.
- За В.В. Ковальським (Ковальский, 1982) враховується не просто надлишок або нестача елемента, а його пороговий інтервал концентрацій, при яких забезпечується нормальний розвиток організму, при цьому виділяються на регіони та субрегіони.

Схема біосферних таксонів представлена на рис. 4.2.

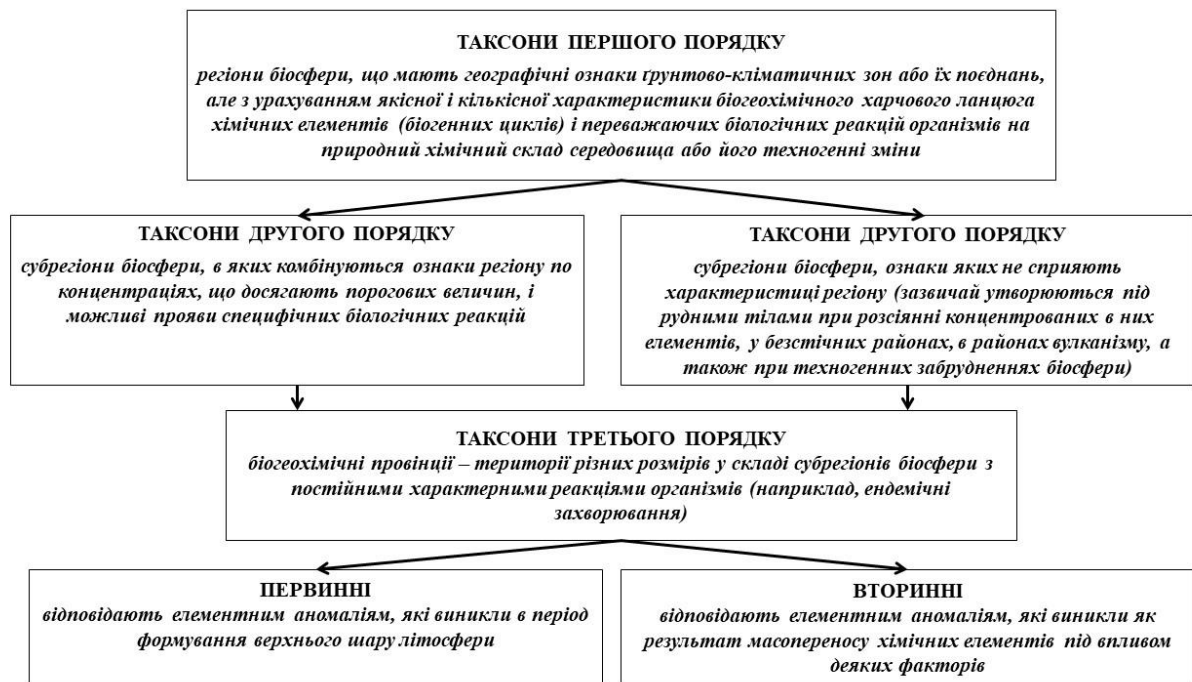


Рисунок 4.2 – Схема біосферних таксонів різного порядку, складена за (Виноградов, 1935–44; Ковальський, 1982)

Основні ознаки біосферних таксонів – характеристика біогеохімічних ланцюгів живлення (рис. 4.3). Починаючи із хімічного складу вивержених та осадових порід, геохімічні аномалії розподілу хімічних елементів транслуються через ґрунти, воду, повітря та мікрофлору ґрунтів, хімічний склад рослин, кормів, харчових продуктів, раціони людини та тварин. Проте ці аномалії відіграють визначальну роль не самі по собі, взяті окремо, а у функціонуванні біогеохімічних циклів хімічних елементів та форм їх сполук.

Кожен регіон біосфери поділяють на субрегіони – менші за територією площі, які, в свою чергу, включають кілька біогеохімічних провінцій. Розрізняють субрегіони, у яких комбінуються ознаки регіону з концентраціями, які сягають порогових величин, співвідношеннями хімічних елементів та можливому прояву специфічних біологічних реакцій, та субрегіони, ознаки яких не відповідають загальній характеристиці регіону. Вони, як правило, утворюються над рудними тілами при розсіюванні концентрованих в них хімічних елементів, у безстічних регіонах, в районах вулканізму, при

техногенному забрудненні. В екстремальних умовах субрегіонів є чітко виражені ознаки біологічних реакцій організмів, викликаних надлишком чи нестачею елементів.



Рисунок 4.3 – Біогеохімічні ланцюги живлення за В.В. Ковальським (Дорохов, Павлюк & Федішин, 2004)

Іншими словами, біогеохімічні провінції – це області на поверхні Землі, в яких у відповідь на геохімічні фактори (нестачу чи надлишок певних хімічних елементів у довкіллі) у живих організмів виникають певні біологічні реакції.

Наразі описано біогеохімічні провінції з аномальним розподілом більш ніж 30 хімічних елементів (Se, P, B, F, C, N, Si, Li, Mg, Ca, Al, Hg, As, Pb, Cu, Zn, Fe та ін.).

Таким чином, біогеохімічне районування базується на спеціальних біосферних таксонах різного порядку (Дорохов, Павлюк & Федішин, 2004):

- біогеохімічні регіони біосфери (таксони I порядку);
- біогеохімічні субрегіони біосфери (таксони II порядку);
- біогеохімічні провінції (таксони III порядку).

На основі таксонометричного біогеохімічного поділу територій у 1954 р. В.В. Ковальський створив першу схему-карту біогеохімічного районування території СРСР, яка удосконалювалася з часом по мірі одержання нових даних

аж до 1982 р. Вона включала понад 30 субрегіонів біосфери і 130 біогеохімічних провінцій.

Уявлення про біогеохімічні провінції наразі трансформувалися. Відповідно до сучасних поглядів, вони є таксонами біосфери, складовими частинами субрегіонів, тому розглядаються не географічно ізольовані біогеохімічні провінції, а типові первинні та вторинні у зв'язку з потенційними та фоновими провінціями. Завдяки цьому у межах субрегіонів біосфери районування проводиться по принципу географічної неперервності.

Об'єднання за цим принципом субрегіонів біосфери в регіони дає конкретне уявлення про біогеохімічну гетерогенність, мозаїчність біосфери.

Це явище добре ілюструється картами чи картосхемами біогеохімічного районування, які показують відмінності в межах субрегіонів біосфери, відмінності характеристик типових біогеохімічних провінцій, первинних і вторинних, а також потенційних і фонових. Так, в межах субрегіону біосфери може бути більше однієї типової провінції, як потенційної, так і фонові (Дорохов, Павлюк & Федішин, 2004).

Прикладом може слугувати карта геохімічних аномалій на території Європи, представлена на рис. 4.4. Вона одержана із застосуванням програмного комплексу Пангея. Такі карти є як інструментом пошуку рудних копалин, так і дослідження біогеохімічних аномалій на території рудних виходів.

Крім того, при біогеохімічному районуванні використовують дані геохімічної екології, яка базується на уявленні про єдність середовища та життя. Ця концепція є основною методологічною умовою для аналізу системної організації біосфери на всіх рівнях її еволюції.

За генезисом виділяють два типи біогеохімічних провінцій (Дорохов, Павлюк & Федішин, 2004):

- зональні,
- азональні.

Зональні корелюють з певними зонами у вигляді окремих ареалів чи областей ґрунтового покриву. Цей тип виникає через дефіцит певного елемента

порівняно з його середнім вмістом в літосфері. Так, зони дерново-підзолистих та підзолистих ґрунтів, які смугою простяглися практично через всю Євразію, конгруентні біогеохімічним провінціям із недостатнім вмістом I, Cu, Co, Ca та ін. Схожі біогеохімічні провінції з характерними ендеміями відсутні в суміжній чорноземній зоні. Це вважається наслідком високої міграційної рухомості іонів I, Ca, Co, Cu та ін., які легко вимиваються із підзолистих ґрунтів. Схожі провінції спостерігаються в зоні залягання аналогічних ґрунтів Південної півкулі.

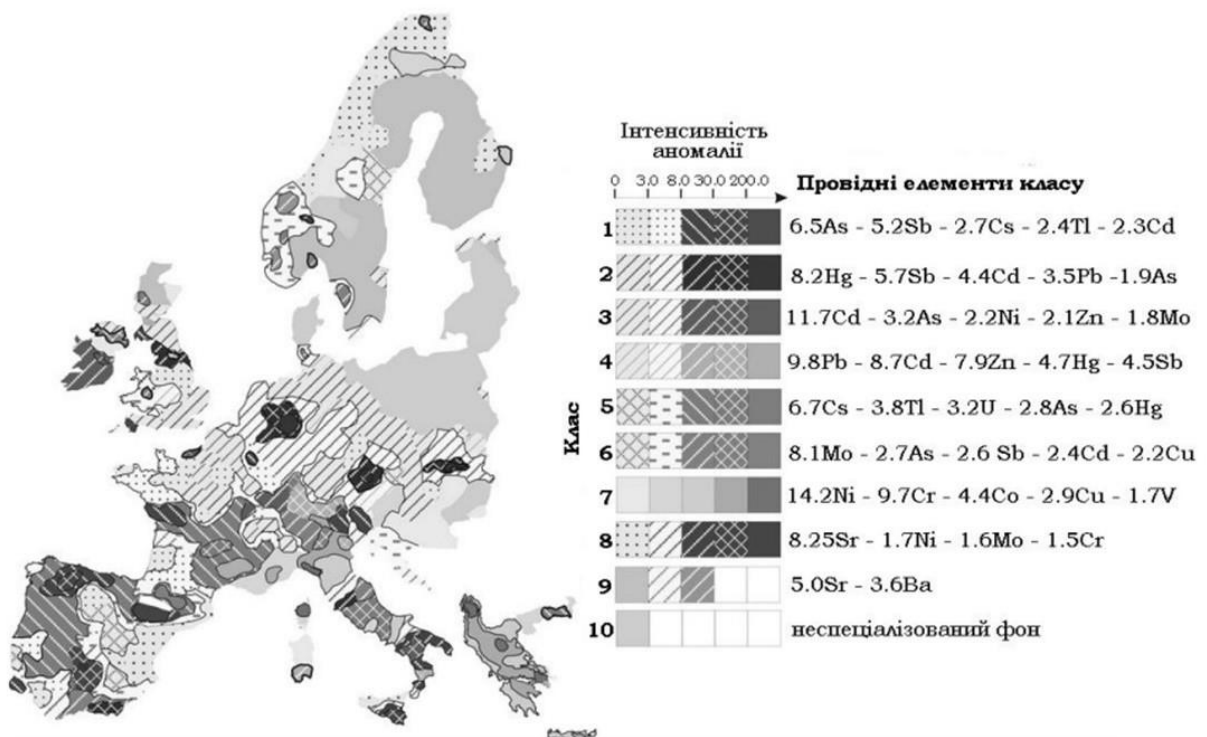


Рисунок 4.4 – Комп’ютерна модель геохімічних аномалій Європи (Дорохов, Павлюк & Федішин, 2004)

Азональні біогеохімічні провінції та зв’язані з ними ендемічні райони зустрічаються в будь-яких зонах. Вони виникають на фоні первинних чи вторинних областей розсіювання родовищ рудних копалин, сольових відкладів, вулканогенних порід тощо. Прикладом можуть слугувати:

- борні біогеохімічні провінції та ендемії тварин та рослин у безстічних областях;

- фторні біогеохімічні провінції та ендемії людей та тварин в областях вулканічної активності, покладів фторapatиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ флюориту CaF_2 ;
- молібденові біогеохімічні провінції та ендемії (молібденозис) – в районах молібденових родовищ тощо.

Цей тип провінцій переважно корелює із надлишком хімічних елементів у середовищі (Дорохов, Павлюк & Федішин, 2004):

За походженням біогеохімічні провінції поділяють на *первинні* та *вторинні*. Первинні відповідають елементним аномаліям, які виникли в період формування верхнього шару літосфери; вторинні – як результат масопереносу хімічних елементів під впливом деяких факторів.

Біогеохімічні провінції також ділять на *природні* та *техногенні*. В першому випадку вони зумовлені мозаїчністю розподілу хімічних елементів у компонентах екосистем, у другому – результатами антропогенної діяльності.

За ступенем вираженості біогеохімічні провінції поділяють на:

- *типові*;
- *потенційні (приховані)*,
- *передбачувані*,
- *фонові*.

Такі градації пов'язані із вмістом аномально розподіленого хімічного елемента в природних об'єктах провінції, направленістю та інтенсивністю процесів його концентрування в довкіллі або зниження вмісту. Варто зауважити, що вказана класифікація – досить умовна. Існують такі субрегіони біосфери, які включають усі перелічені вище різновиди біогеохімічних провінцій за ступенем вираженості (Дорохов, Павлюк & Федішин, 2004).

Ґрунтуючись на вищезгаданих підходах, на сьогодні в межах України виділяють п'ять біогеохімічних зон.

- Лісоболотна – займає 19 % території, включає в себе територію Полісся (дерново-підзолисті ґрунти).

- Лісостепова – 34 %, включає Тернопільську, Рівенську, Вінницьку, Чернівецьку, Львівську, Хмельницьку області – характеризується сірими лісовими ґрунтами та чорноземами.
- Північностепова та Південностепова – 40%. Південностепова зона включає Херсонську та Миколаївську області, Північностепова – Одеську, Дніпропетровську, Донецьку, Кіровоградську (чорноземи).
- Лісолукова – 7 % території, включає Закарпаття, гірський Крим.

Також в Україні виділяють дві інтразональні провінції: Криворізька та Азово-Чорноморська, їх границі пов'язані з родовищами залізної руди (Попенко, 2014).

Слід зазначити, що для Лісоболотної та Лісостепової зон характерне ендемічне захворювання – зоб ендемічний.

Ідеї О.П. Виноградова знайшли свій подальший розвиток у роботах українських вчених (Войтенко, 2019; Жовинський, Кураєва & Крюченко, 2016; Жовинський & Крюченко, 2018; Крюченко, Папарига & Осадчук, 2009). Зокрема, Н.О. Крюченко зі співавторами (Жовинський & Крюченко, 2018) дослідили вміст фтору, йоду, кобальту і міді в поверхневих і підземних водах, а також у ґрунтах Закарпаття. Ґрунтуючись на даних щодо захворювання ендемічним зобом і карієсом, дослідники виділили для цього регіону біогеохімічні провінції.

Важливо звернути увагу також про сучасні підходи щодо біогеохімічного районування, які розроблені закордонними фахівцями (Кошлякова, 2022).

Протягом останніх десятиліть збільшилася кількість наукових інструментів та підходів, які дозволяють фахівцям з екологічної геохімії вивчати біогеохімічні процеси на регіональному рівні. Такий вид досліджень має вирішальне значення для оцінки масштабів взаємодії різних компонентів НПС, а також впливу людини на нього та глобальні зміни. Вивчення біогеохімічних процесів у великих масштабах є складним завданням, оскільки є ризик великих помилок та невизначеності при розробці відповідних моделей. Американські дослідники зазначають (Burke, 2000), що наразі є велика потреба у таких дослідженнях, а відносно молодий стан біогеохімії і наші обмеження у

врахуванні похибок та невизначеностей дають сильний поштовх для майбутньої роботи з екологічної біогеохімії ландшафтного та регіонального масштабів.

Біогеохімія ландшафтного чи регіонального масштабу – це розділ біогеохімії, який зосереджується на дослідженні великомасштабної просторової зміни потоків і розподілу хімічних елементів. Застосування принципів екології екосистем до таких великих масштабів є непростим завданням, тому що увесь спектр складних геохімічних процесів врахувати в цих масштабах неможливо. Біогеохімічні процеси в таких масштабах є важливими детермінантами регіональної та глобальної динаміки геосистем, які найкраще характеризують взаємодію атмосфери, біосфери та економічних процесів, які пов'язані з виробництвом продуктів харчування та використанням природних ресурсів (Koshliakova, 2022).

У ландшафтній або регіональній біогеохімії закордонні вчені найчастіше використовують три основні підходи (Burke, 2000; Xiaosi, Geng, Huang, Zhenxue, Nam-Chil & Wenzhen, 2018; Testa, Piñones & Castro, 2021):

Системний аналіз або структурний підхід. Дослідження спрямовані на виявлення закономірностей у розподілі і потоці елементів в межах існуючих ландшафтів або регіонів. З метою вивчення біогеохімічних процесів при цьому типі досліджень часто застосовують поняття про просторову та тимчасову мінливість, яка спостерігається у великих масштабах. Наприклад, в межах одного типу ландшафту або одного регіону може відмічатися істотна мінливість у хімічному складі ґрунтових розчинів, їх температурі, типі ґрунтових відкладів. Усі ці чинники справляють істотний вплив на первинну продуктивність, розкладання ґрунтових відкладів, на вміст органічної речовини та газовий склад. Ландшафт являє собою експериментальну базу, в межах якої дослідники можуть відслідковувати, як вищезгадані фактори впливають на потік і розподіл хімічних елементів. Такий підхід є простішим, ніж проведення експериментальних робіт в лабораторних умовах. Однак при застосуванні такого підходу є суттєві складнощі – висока мінливість біогеохімічних процесів (пов'язана з мікрокліматом і типами ґрунтових відкладів) істотно проявляється в межах

усього ландшафту, а це, в свою чергу, ускладнює виділення якогось одного ключового чиннику впливу.

Просторово точний аналіз. Базується на вивченні біогеохімічних зв'язків між компонентами ландшафту. У даному випадку окремі складові ландшафту вважаються просторово залежними один від одного, тобто зміни в одному місці впливають на потік і розподіл хімічних елементів в іншому. Вода є ключовим середовищем для транспортування елементів між окремими компонентами ландшафту, тому цей тип дослідження часто пов'язаний із вивченням взаємодії між ґрунтовим та водним середовищами. Вітер також може бути важливий фактором впливу, особливо при вивченні процесів ерозії ґрунтів. Цей підхід принципово відрізняється від вищезгаданого структурного підходу, оскільки досліджувані біогеохімічні процеси в даному випадку є «просторово точними» або ж відображають просторовий перерозподіл в межах одного ландшафту або між ландшафтами та регіонами.

Метод екстраполяції. Полягає у екстраполюванні наших уявлень про біогеохімічні таксони нижчого порядку на більші масштаби рівня ландшафтів та регіонів. Ландшафти та регіони відповідають масштабам, в межах яких проявляється багато потужних чинників впливу, як природних (пожежі, повені тощо), так і антропогенних (наприклад, різноманітні заходи із землекористування). Для оцінки впливу таких чинників на перебіг біогеохімічних процесів та на чутливість біогеохімічних таксонів застосовують просте емпіричне моделювання або імітаційний аналіз (Burke, 2000).

Таким чином, розуміння основ вчення про біогеохімічне районування та біогеохімічні провінції необхідне для вивчення проблем ряду дисциплін, таких як медична геологія та медична географія, геохімія ландшафтів, ґрунтознавство, екологічна хімія. Ідея про трансляцію аномального розподілу хімічних елементів у земній корі, ґрунтовому покриві, природних водах на організм людей та тварин є практичною основою для прогнозування, діагностики та лікування ендемічних захворювань, зумовлених надлишком, недостатчею чи незбалансованістю вмісту хімічних елементів у довкіллі (Дорохов, Павлюк & Федішин, 2004).

Імплементація закордонних підходів щодо ландшафтного біогеохімічного районування до традиційних вітчизняних є перспективною, оскільки викладені вище принципи дають змогу інтерпретувати обмежену геохімічну інформацію на рівень регіонального масштабу з урахуванням можливих похибок та невизначеностей. Зокрема, при виділенні біогеохімічних провінцій, ґрунтуючись на встановленні зв'язку між мікроелементним складом питних підземних вод та захворюваністю населення, можна застосовувати принцип екстраполяції з використанням емпіричного моделювання, адже, як правило, на практиці опробувати щільною мережею спостережень велику територію (яка відповідає наприклад водоносній системі першого порядку), є технічно складним завданням. Фактично такий підхід відповідатиме індуктивному методу наукового пізнання, коли на підставі знання про окреме робиться висновок про загальне, і встановлюється обґрунтованість висунутого припущення чи гіпотези (Кошлякова, 2022; Koshliakova, 2022).

Також варто зазначити, що, набувши статус кандидата на членство у Європейському Союзі 23 червня 2022 року, Україна стала учасником програми захисту НПС LIFE (головною метою якої є збереження природи та клімату), що передбачає отримання грошей та інших ресурсів для ліквідації довгострокових наслідків російської агресії й захисту НПС загалом. У зв'язку із цим використання європейського досвіду та підходів набуває особливої актуальності.

Будь-яке районування передбачає використання певних критеріїв. На думку В.В. Єрмакова (Єрмаков, 2003), дієвим інструментом для проведення біогеохімічного районування можуть слугувати так звані біогеохімічні (еколого-біогеохімічні) критерії. В основі таких критеріїв лежать результати епідеміологічних, санітарно-гігієнічних та біогеохімічних досліджень з позиції подальшого встановлення ступеню екологічного ризику та відомих дискретних станів деградації екосистем (норма, ризик, криза та лихо). На відміну від інших, біогеохімічні критерії носять системний характер. Визначення ступеню екологічного ризику для здоров'я людини, а також факторів, що обумовлюють його стан на певних територіях, разом з використанням біогеохімічних

принципів екологічного нормування, дозволяють отримувати узагальнені кількісні оцінки, що можуть використовуватися при регіональній екологічній оцінці територій.

Як зазначає В.В. Єрмаков (Єрмаков, 2003), одне з основних положень геохімічної екології відображає граничні або критичні концентрації хімічних елементів та біогеохімічну модель гомеостазу. Саме цей принцип лежить в основі еколого-біогеохімічних критеріїв, що представлені графічно на рис. 4.5.

Рисунок відображає узагальнену біогеохімічну модель регуляторних фізіологічних функцій організму на рівні окремих ланок циклу в залежності від умов геохімічного середовища. Абсциса являє собою концентраційну характеристику середовища проживання (вміст одного чи більше хімічних елементів, коефіцієнт біологічного накопичення – Кб, фактор збагачення – Ке відносно живильного розчину, дієти, культурного середовища тощо). По осі ординат відкладені кількісні параметри стану регуляторних процесів або ступінь патологічного стану організму (ріст, споживання продуктів харчування, активність ферментів, синтезу біологічно активних сполук, морфологічні зміни або патологічні стани, захворювання). Нижні та верхні межі концентрацій відображають умови дефіциту та надлишку елементів. Між цими межами є нормальні регуляції гомеостазу. Слід відмітити, що граничні концентрації не є абсолютними значеннями. Вони являють собою інтервали концентрацій у реальних умовах різних регіонів. Крім того, цей рисунок відображає загальний закон розподілу, відомий в екології під назвою закону мінімуму Ю. Лібіха або закону біологічної резистентності Ламотта (Ковальський, 1982; Єрмаков, 2003; Єрмаков & Тютіков, 2008; Dreux, 1974).

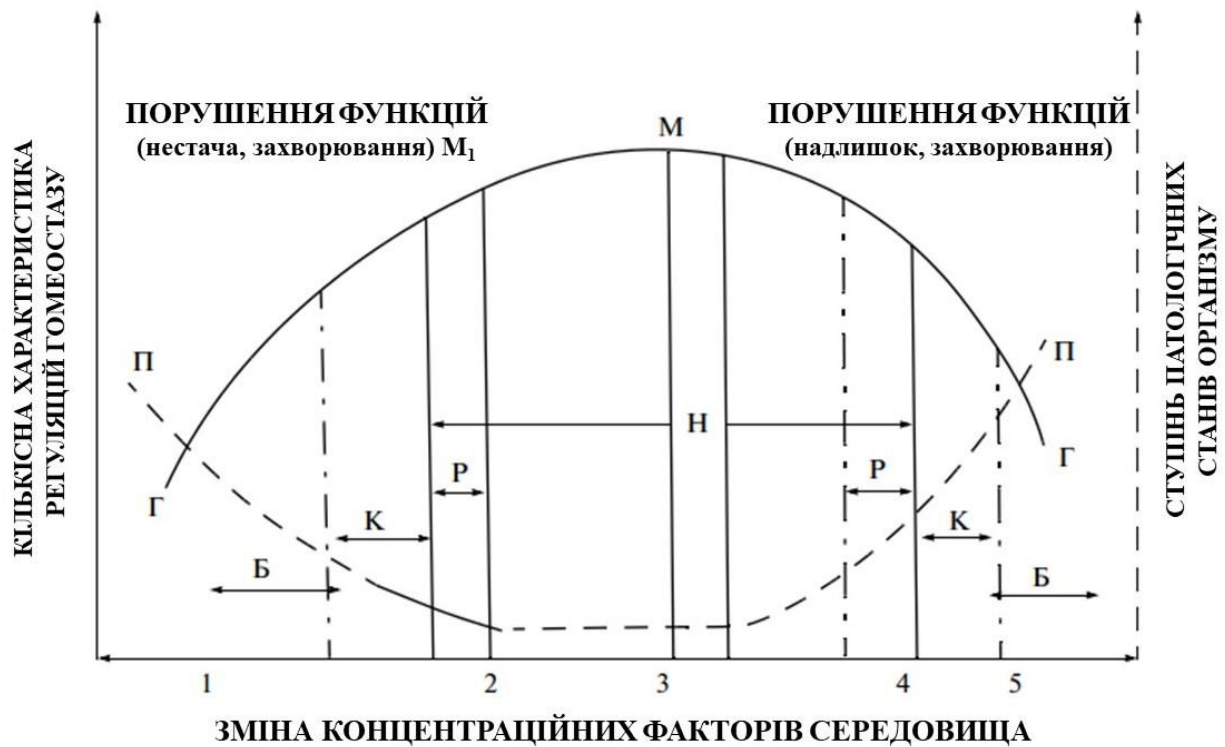


Рисунок 4.5 – Залежність регуляторних фізіологічних функцій організму (Г) та ступеня його патологічних станів (П) від концентраційних факторів середовища (Ковальський, 1982; Ермаков & Тютиков, 2008; Dreux, 1974): 1 – стан нестачі хімічних елементів; 2 – нижня критична (гранична) концентрація (межа), 3 – інтервал нормальних концентрацій (ємність гомеостазу, що відповідає відносно задовільному екологічному стану середовища (Н); 4 – верхня критична (гранична) концентрація; 5 – умови надлишку хімічних елементів або їх сполук; М – потенційна середня оптимальна потреба організму в хімічних елементах; М₁ – ймовірне значення фізіологічної мінімальної потреби в хімічних елементах; Б, К, Р – інтервали концентрацій хімічних елементів та їх співвідношень, що відповідають зонам екологічного лиха, кризи та ризику.

Як відмічає В.В. Єрмаков (Єрмаков, 2003), критичні концентрації макро- та мікроелементів уточнюються в залежності від надходження нової інформації, в основному пов'язаної з взаємодією природних та техногенних факторів міграції хімічних елементів. Вони являють собою інтервали концентрацій хімічних елементів в реальних умовах різних регіонів. Так само, як і інші критерії (гомеостаз заліза, енергії, харчування), вони входять до системи математичного

модельовання (Нефедов, Ясайтис & Новосельцев, 1991; Панин, 2002; Ратушный, 2006; Сусликов, 2000; Каспаров & Саноцкий, 1986; Ильин & Сысо, 2001; Moghissi, Narland, Congel & Eckerman, 1980) і є близькими до санітарно-гігієнічних підходів. Таким чином, оцінка потенційного ризику для здоров'я у системі гігієнічного моніторингу при оцінці якості НПС відображає нормальниймовірний розподіл частоти ефектів, пробітаналіз, та використовується для визначення гострої токсичності хімічних речовин. Однак вона може бути використана також і в ряді інших випадків.

$$Risk = (1/\sqrt{2\pi} \int_{-00}^{(a+b\lg(C))} e^{-t/2} dt, \quad (4.12)$$

Де C – концентрація, що чинить вплив; a та b – емпіричні коефіцієнти; t – час події.

Криві розподілу концентрацій мікроелементів відносно біологічних реакцій являють собою дві сполучені між собою логістичні криві, що описуються відповідними рівняннями. Їх диференціювання дає 1-ші похідні – критичні концентрації для зон ризику, а 2-гі похідні (дві) – критичні концентрації для зон кризи та лиха. Біогеохімічні критерії є складовою загальних критеріїв оцінки екологічного стану територій, що потребують регіонального ранжування (Виноградов, Орлов & Снакин, 1993; Ermakov, Degtyarev, Safonov, Tjutikov & Krechetova, 2007). В узагальненому виді біогеохімічні критерії відображають динамічні моделі ранжування ступеня порушеності екосистем за глибиною та незворотністю, запропоновані Б.В. Виноградовим (Виноградов, Орлов & Снакин, 1993) та іншими авторами (Ермаков, Башкин & Снакин, 2003). Калібровочні зв'язки $Y(X)$, як правило, є нелінійними та мають форму логістичної кривої і описуються функцією Річардса:

$$Y(X) = a_1 / (1 + b \exp(-|\alpha + \beta X + \gamma X^2 + \dots mX^n|)) + a_0, \quad (4.13)$$

де a_1 – координата верхньої асимптоти логістичної кривої ($X_{\max}$), a_0 – нижньої ($X_{\min}$), коефіцієнти b , α , β , γ описують положення та крутизну логістичної кривої. Як правило, $n \leq 3$, а коефіцієнти при $X \leq 0$. У даному випадку максимум першої похідної dY/dX відповідає координаті $Y(X_c)$ центра зони кризи або зони критичних порушень, максимум другої похідної d^2Y/dX^2 – координаті $Y(X_r)$ – центру зони ризику або зони гранично допустимих порушень, а мінімум за останньою координатою $Y(X)$ – центру зони екологічного лиха або зони незворотніх порушень. Тут максимум першої похідної відповідає координаті гранично допустимих порушень, а максимум та мінімум другої похідної, відповідно, відповідають ординаті допустимих та критичних порушень.

Формальне розбиття цієї залежності аналітичним шляхом відбувається шляхом аналізу диференційних похідних. Технологія нормування дискретних станів деградації екосистем (норми, ризику, кризи та лиха) ґрунтується на багаторічних стаціонарних та напівстаціонарних дослідженнях динаміки порушення та відновлення порушених екосистем та вимірюваннях показників у залежності від ступеня антропогенної трансформації в однакових вихідних екологічних умовах (Ермаков, Башкин & Снакин, 2003).

Приклади такої логістичної кривої, що ґрунтується на реальних даних, наведені у роботах (Ермаков, Башкин & Снакин, 2003; Ermakov & Jovanovic, 2010).

Біогеохімічна оцінка зон несприятливої екологічної обстановки здійснюється у випадку видимих порушень локальних циклів хімічних елементів та проявів патологій у тварин та людей, пов'язаних з дефіцитом або надлишком біологічно активних хімічних елементів у середовищі проживання організмів. Методологія вивчення відповідних реакцій організму у різних геохімічних умовах забезпечують реальну можливість наукового обґрунтування або розробки рекомендацій для більш раціонального розвитку сільського господарства, охорони НПС та розробки профілактичних засобів з попередження біогеохімічних ендемій (міопатії, ендемічний зоб, анемії, Урівська хвороба, Кешанська хвороба, деякі форми раку та інші мікроелементози).

Використання науково-обґрунтованої системи критеріїв та параметрів моніторингу мікроелементозів дозволяє виявляти біогеохімічні провінції та ендемії, отримувати реальну та об'єктивну інформацію щодо екологічної ситуації на територіях, про особливості хімічного елементного складу організмів та компонентів НПС, що необхідно при прийнятті сучасних та ефективних рішень стосовно профілактики мікроелементозів.

В.В. Єрмаков та С.Ф. Тютіков (Єрмаков & Тютіков, 2008) наголошують на тому, що при вивченні біогеохімічних провінцій азонального характеру доцільно використовувати методи ландшафтної геохімії, особливо в межах басейнів річок, а також здійснювати спеціальні реабілітаційні заходи з профілактики і лікування мікроелементозів із залученням відповідних фахівців. Початкове виявлення провінцій може здійснюватися як на основі геохімічних і техногенних аномалій, так і за поширенням мікроелементозів або ендемічних захворювань. Однак у подальшому необхідно прагнути до комплексного рішення біогеохімічних проблем. Кореляційні зв'язки між рівнями вмісту хімічних елементів та їх асоціацій та патологічними станами організмів вимагають ретельного вивчення, оскільки від цього залежить доцільність та ефективність профілактичних заходів.

При еколого-біогеохімічному районуванні виникає низка важливих питань, пов'язаних з урахуванням впливу підземних вод на умови проживання та стан здоров'я людей, у першу чергу питання використання підземних вод з метою питного водопостачання. Першим кроком до вирішення цього питання повинно бути біогідрогеохімічне районування території на основі всього обсягу наявної гідрогеологічної (гідрогеохімічної, гідрогеодинамічної тощо) інформації.

Узагальнивши власні аналітичні дані (детальний аналіз особисто отриманої авторкою гідрогеохімічної інформації представлений у розділі 3 дисертаційного дослідження) та наявні результати вивчення мікроелементного складу питних підземних вод низки регіонів України, виконані іншими авторами (Злобіна, 2013; Прибилова & Качан, 2017; Лизогуб, 2021), здобувачем було

виконане схематичне біогідрогеохімічне районування території нашої держави відповідно до кластеризації міських агломерацій за захворюваністю на серцево-судинні та онкологічні хвороби (рис. 4.6 та 4.7).

Дані щодо динаміки показників захворюваності населення було взято з монографії Н.І. Мезенцевої зі співавт. (Мезенцева, Батиченко & Мезенцев, 2018). Автори цієї праці виконали ранжування регіонів України за захворюваністю населення шляхом побудови карт самоорганізації Кохонена. Згідно цього поділу, Вінницька область відноситься до 1 кластеру (показники захворюваності на серцево-судинні хвороби – середні, на онкологічні захворювання – низькі та нижче середнього), Херсонська область відноситься до 2 кластеру (показники захворюваності на серцево-судинні хвороби – низькі та нижче середнього, на онкологічні захворювання – вище середнього та високі), Житомирська – до 3 кластеру (показники захворюваності на серцево-судинні хвороби – низькі та нижче середнього, на онкологічні захворювання – низькі та нижче середнього), Харківська – до 4 кластеру (показники захворюваності на серцево-судинні хвороби – вище середнього, на онкологічні захворювання – середні), Київська – до 6 кластеру (показники захворюваності на серцево-судинні хвороби – середні та вище середнього, на онкологічні захворювання – середні та нижче середнього).

Здобувач виділила на картографічних схемах п'ять селітебних ландшафтів, яким відповідають крупні міські агломерації (Київська, Житомирська, Вінницька, Харківська та Херсонська) та зазначила перевищення або нестачу вмісту мікроелементів у підземних водах кожного з регіонів, які використовуються місцевим населенням для задоволення потреб питного водопостачання.

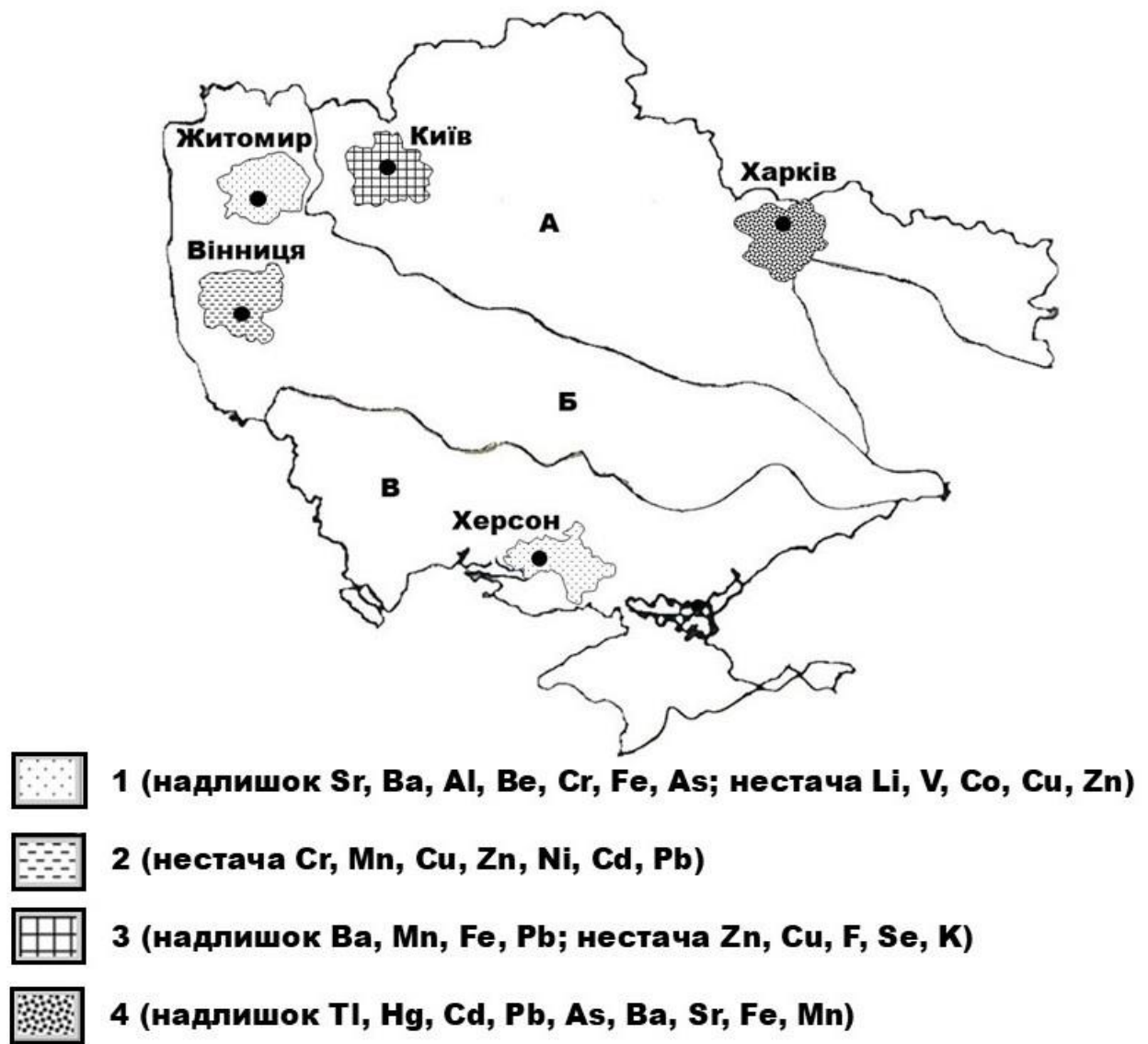


Рисунок 4.6 – Картографічна схема біогідрогеохімічного районування території України відповідно до кластеризації міських агломерацій за захворюваністю на серцево-судинні хвороби (із зазначенням надлишку та нестачі мікроелементів у питних підземних водах). А – Дніпровсько-Донецька водоносна система, Б – водоносна система Українського щита, В – Причорноморська водоносна система. Показники захворюваності на серцево-судинні хвороби: 1 – низькі та нижче середнього, 2 – середні, 3 – середні та вище середнього, 4 – вище середнього

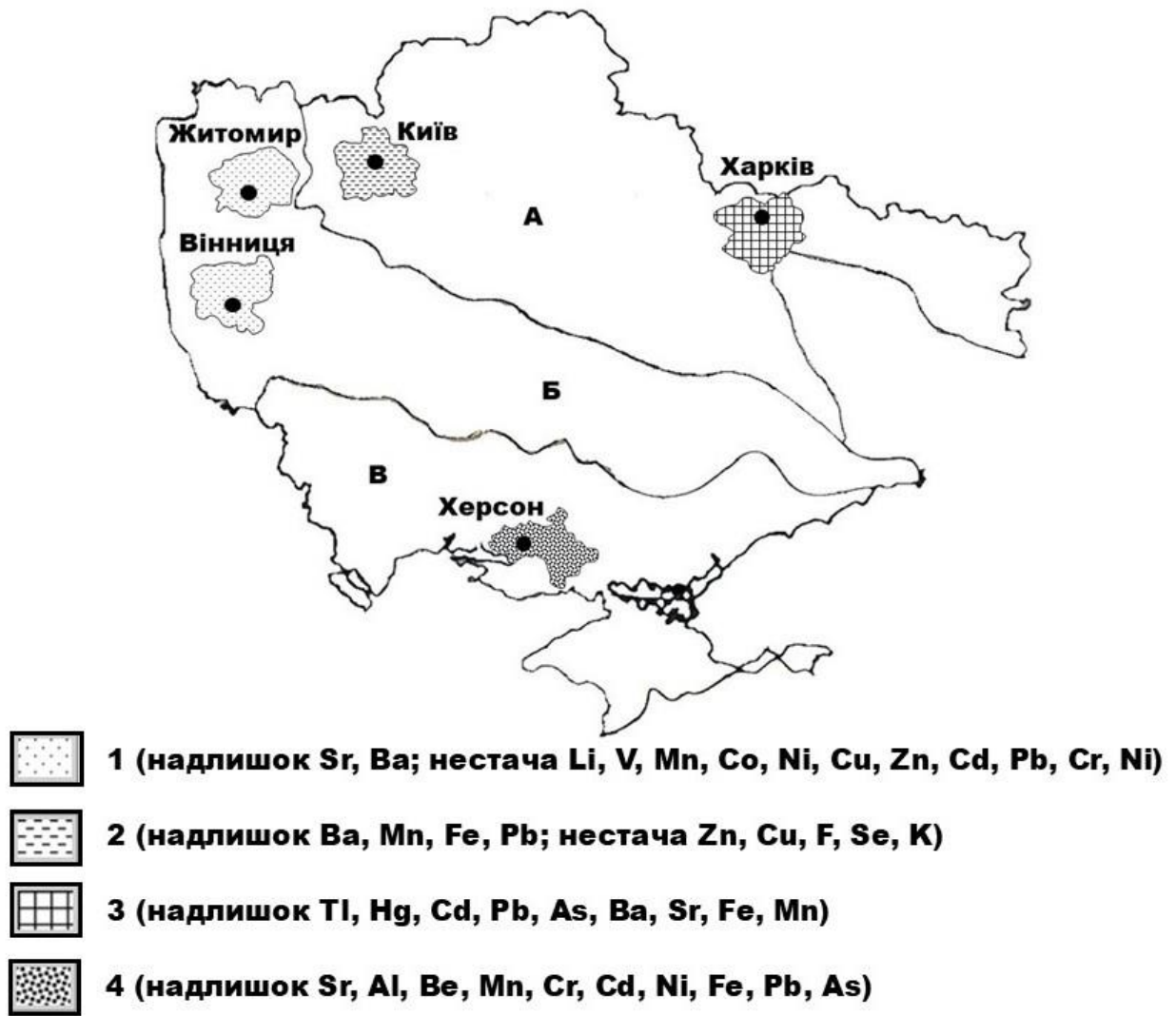


Рисунок 4.7 – Картографічна схема біогідрогеохімічного районування території України відповідно до кластеризації міських агломерацій за захворюваністю на онкологічні хвороби (із зазначенням надлишку та нестачі мікроелементів у питних підземних водах). А – Дніпровсько-Донецька водоносна система, Б – водоносна система Українського щита, В – Причорноморська водоносна система. Показники захворюваності на онкологічні хвороби: 1 – низькі та нижче середнього, 2 – середні та нижче середнього, 3 – середні, 4 – вище середнього та високі

Як видно з побудованих картографічних схем, досліджувані міські агломерації знаходяться в межах трьох різних гідрогеологічних регіонів першого порядку – Дніпровсько-Донецької водоносної системи, водоносної системи

Українського щита та Причорноморської водоносної системи. Представлені картографічні схеми відображають уявлення авторки про застосування сучасних підходів до еколого-біогеохімічного районування території України з урахуванням впливу гідрогеохімічної обстановки на стан здоров'я людей. За наявності більшої кількості аналітичних даних можливе застосування оверлейного аналізу, коли на біогідрогеохімічну карту накладається карта ризиків (потенційних або реальних, індивідуальних або сумарних) з відповідним ранжуванням території з зазначенням меж ризику (прийнятний, задовільний, незадовільний, небезпечний, надзвичайно небезпечний). У подальшому такий підхід дає змогу виділити біогеохімічні провінції за поширенням встановлених за медичними даними геохімічних ендемій (мікроелементозів) при виконанні безпосередньо еколого-біогеохімічного районування.

Висновки до розділу 4.

1. Визначено фонові концентрації біологічно значимих мікроелементів у питних підземних водах Дніпровсько-Донецької ВС та ВС Українського щита. При розрахунку використано медіанні значення досліджених вибірок. Отримані результати свідчать про відсутність техногенного забруднення обстежених підземних вод, оскільки розраховані фонові концентрації мікроелементів коливаються в межах 0,00001–0,05 та не перевищують гранично допустимих концентрацій, та можуть слугувати підґрунтям при проведенні еколого-біогеохімічного районування території України.

2. Окреслено коло сучасних методів з оцінки потенційного ризику для здоров'я людини, пов'язаного із вживанням питної води незадовільної якості. При оцінці ризику вживання досліджених питних підземних вод (Київське, Коростишівське та Херсонське родовища підземних вод) було використано модель оцінки неканцерогенного ризику безпороговим методом. У результаті проведених обрахунків було виявлено, що за F рівень небезпеки є надзвичайно небезпечним, а за Mo, Cu, Zn, Pb та Mn – катастрофічним. Отримані результати

можуть бути корисними при виділенні відповідних провінцій при проведенні еколого-біогеохімічного районування території України.

3. Ґрунтуючись на вітчизняних та закордонних публікаціях, представлені сучасні принципи проведення еколого-біогеохімічного районування. Наголошено на тому, що уявлення про біогеохімічні провінції наразі трансформувалися. Відповідно до сучасних поглядів, вони є таксонами біосфери, складовими частинами субрегіонів, тому розглядаються не географічно ізольовані біогеохімічні провінції, а типові первинні та вторинні у зв'язку з потенційними та фоновими, завдяки чому у межах субрегіонів біосфери районування проводиться по принципу географічної неперервності. Об'єднання за цим принципом субрегіонів біосфери в регіони дає конкретне уявлення про біогеохімічну гетерогенність, мозаїчність біосфери. При цьому закордонні автори пропонують застосовувати такі прийоми як системний аналіз або структурний підхід, просторово точний аналіз та метод екстраполяції. Зроблено висновок, що імплементація закордонних підходів щодо ландшафтного біогеохімічного районування до традиційних вітчизняних методик є перспективним, оскільки викладені вище принципи дають змогу інтерпретувати обмежену геохімічну інформацію на рівень регіонального масштабу з урахуванням можливих похибок та невизначеностей.

Враховуючи викладені принципи, здобувачем виконане схематичне біогідрогеохімічне районування території України відповідно до кластеризації міських агломерацій за захворюваністю на серцево-судинні та онкологічні хвороби. Картографічні схеми відображають уявлення авторки про застосування сучасних підходів до еколого-біогеохімічного районування території України з урахуванням впливу гідрогеохімічної обстановки на стан здоров'я людей. Зазначається, що за наявності більшої кількості аналітичних даних можливе застосування оверлейного аналізу, що надасть змогу виділити біогеохімічні провінції за поширенням встановлених за медичними даними геохімічних ендемій (мікроелементозів) при виконанні безпосередньо еколого-біогеохімічного районування.

5 РОЗРАХУНОК ФОРМ МІГРАЦІЇ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ У ПРИРОДНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

5.1 Сучасні методи розрахунку форм міграції мікроелементів у підземних водах

На сьогодні найпоширеніший підхід щодо визначення біодоступності мікроелементів заснований на принципі більш активного їх проникнення до живих організмів. Зважаючи на це, в основі ряду математичних моделей закладений принцип розрахунку форм міграції елементів у залежності від параметрів водного середовища (Smith, Balistrierib & Todd, 2015).

У роботі (Dinu, 2015) запропонований алгоритм розрахунку форм знаходження елементів з урахуванням фізико-хімічних параметрів природного середовища. Цей підхід заснований на математичному моделюванні хімічних реакцій, що перебігають у природних водах, і спирається на основні закони аналітичної і фізичної хімії: рівняння матеріального балансу; математичне вираження констант рівноваги; рівняння електронейтральності; рівнянь протонних рівноваг; перебіг конкуруючих реакцій. Вихідні дані – це, з одного боку, велика кількість фізико-хімічних параметрів водного середовища (включаючи 10 іонів металів, рН, вміст аніонів органічної та неорганічної природи тощо); з іншого – математичний апарат широкого спектру, що дозволяє послідовно розраховувати константи кислотності органічних кислот, умовні константи стійкості комплексів з металами, частки сильних та слабких кислот у системі тощо. Під час розрахунку є можливість визначати вміст вільних іонів в залежності від умов водного середовища.

Враховуючи вищевказане, можна стверджувати, що сучасні уявлення про міграцію хімічних елементів базуються на термодинамічному моделюванні.

Як зазначає В.М. Шестопапов та Н.Б. Овчиннікова (Шестопапов & Овчиннікова, 2017), передумовою розвитку термодинамічного моделювання для природних водних розчинів стало відкриття і розробка теорії електролітичної

дисоціації, здійснена С. Арреніусом та В. Оствальдом у другій половині XIX століття. Одним із важливих висновків цієї теорії було обґрунтування існування іонів, яке було виконане цілком математичними методами при вирішенні проблеми невідповідності лабораторних вимірів розрахунковим показникам при дослідженні так званих колігативних властивостей (осмотичний тиск, температура замерзання та ін.) розчинів електролітів. Теорія електролітичної дисоціації дістала свого розвитку саме у гідрогеохімії.

У 1878 р. з'явилась робота Дж.У. Гіббса «Про рівновагу гетерогенних речовин» (Гиббс, 1982), в якій були закладені основи класичної термодинаміки.

Застосування методів термодинаміки дозволяє вирішити багато різних завдань у майже всіх областях природних явищ і людської діяльності. Основні принципи термодинаміки універсальні для живої і неживої природи. Ці методи можуть допомогти вирахувати істинний склад води, тобто всю різноманітність іонних форм і комплексів, наявність і склад усіх фаз, присутніх у воді. Вода містить основні іони, але значна їх кількість утворює різноманітні комплекси та фази (наприклад, CaHCO_3^- , CaCl^- , MgHSO_4^- , NaCl^0 , CaOH^- і т.д.); те ж саме стосується і мікроелементів, і газів – вони формують різні комплексні речовини, до складу яких входять ті ж самі основні іони (наприклад, MgHSiO_3^- , CaMnO_4^+ , CaF^+). Кількісно визначити всі форми та комплекси, що утворюються у воді, за допомогою класичних прийомів хімії – дуже трудомістка (і тому коштовна) задача. Але повільне входження термодинамічних методів у практику також було пов'язане з великим об'ємом рутинних розрахунків складного хімічного складу природних вод.

У 60-ті роки XX ст. з'явилися роботи Р. Гаррелса і Ч. Крайста (Гаррелс, 1962; Гаррелс & Крайст, 1968), в яких на допомогу дослідникам були запропоновані найбільш прості та ефективні методи графічного відображення одночасних хімічних реакцій, особливо рівноважних відношень між мінералами. Такі графічні методи знайшли застосування і у вітчизняній науці.

У праці Дж. Дривера «Геохімія природних вод» (Дривер, 1985) наведено розбір і аналіз щонайменше 12 різних термодинамічних програм, придатних для вирішення геохімічних задач.

Методологічною підвалиною (Крайнов, Шваров & Гричук, 1988) моделювання гідрогеохімічних явищ на підставі методів термодинаміки є положення про існування часткових або локальних рівноваг у гідрохімічній системі. Поняття часткової рівноваги означає, що у нерівноважній в цілому гідрогеохімічній системі, де відбувається велика кількість хімічних реакцій, може виконуватись хімічна рівновага для однієї чи декількох реакцій. Локальна рівновага в системі встановлюється тоді, коли фази (тверда, рідка, газова) зворотно взаємодіють одна з іншою (наприклад, локальна рівновага може встановлюватись по межах зернин). Імовірність існування часткових і локальних рівноваг неоднакова у гомогенних та гетерогенних гідрогеохімічних системах. Швидкості реакцій у перших системах настільки великі, що системи можуть релаксувати до хімічно рівноважного стану при зміні зовнішніх умов достатньо швидко. Так, розчинені форми діоксиду вуглецю релаксують до рівноважного стану практично миттєво (Крайнов, Шваров & Гричук, 1988).

Для природних вод (Крайнов, Шваров & Гричук, 1988) можна розглядати два типи систем:

- 1) гомогенні – із взаємодією між різними компонентами вод;
- 2) гетерогенні – системи типу «порода-розчин», «порода-розчин-газ», «розчин-газ», «розчин-розчин» і т.д.

У гідрогеохімії гомогенна система – це найчастіше природний розчин, що був фізично відірваний (проба води) або подумки відокремлений від гетерогенної системи, що його вміщує (Крайнов, Шваров & Гричук, 1988). Більшість гідрогеохімічних систем зазвичай відносяться до гетерогенних систем. Відповідно, проба води – це гомогенна гідрогеохімічна система, яка швидко релаксує до стану рівноваги, що характеризується мінімальною енергією Гіббса.

Як зазначають науковці (Шестопалов & Овчиннікова, 2017), природні підземні води, які ми споживаємо, використовуємо для приготування їжі, для

лікування, має складну структуру. До її структурного складу входять неорганічні та органічні речовини, мікроорганізми (бактерії, мікроскопічні водорості, найпростіші, віруси). У воді знаходяться також продукти метаболізму бактерій (токсини, ферменти, антибіотики та ін.) (Крайнов, Рыженко & Шве́ц, 2004). Виявити та вивчити усі агенти впливу природної води на здоров'я – проблема, яку ще досі не вдалось вирішити. Термодинаміка дає нам інструмент, здатний розвиватись і у майбутньому врахувати усю складність води.

Як зазначає Ю.В. Колубаєва (Колубаева, 2013), одним з основних досягнень у області геохімії природних вод за останні 50 років є відкриття численних форм існування хімічних елементів у водних розчинах. Різні сполуки одного й того ж елементу мають різні термодинамічні, фізико-хімічні та гідродинамічні параметри та характеристики. Саме тому процеси міграції елементів та їх розподіл при взаємодії води і порід неможливо правильно інтерпретувати та прогнозувати, не знаючи їх міграційні форми у природних водах різного складу. Встановлення міграційних форм елементів необхідне для вирішення багатьох гідрогеохімічних задач. Рівняння закону діючих мас, за допомогою яких вивчають рівноваги, виражаються через активності індивідуальних речовин – форми їх існування. Використання в цих рівняннях аналітично визначених концентрацій елементу, що у більшості випадків являє собою суму концентрацій багатьох форм існування, може призвести до грубих помилок. Тобто, ігноруючи комплексоутворення, неможливо правильно оцінити ступінь насиченості вод по відношенню до тих чи інших мінеральних речовин. Для досліджень в області охорони НПС першочергове значення має та обставина, що різні міграційні форми одного й того ж елементу іноді мають різну токсичність. Біохімічний ефект складних сполук не відповідає ефекту їх простих форм. Наприклад, незакомплексовані іони важких металів у більшості випадків є токсичними. Однак зв'язування металів у комплекси, особливо з комплексоформуючими речовинами природного походження, як правило, призводить до утворення нетоксичних сполук (Колубаева, 2013).

Розчинений стан хімічних елементів у природних водах надзвичайно різноманітний. Серед істинно розчинних форм елементів розрізняють нейтральні молекули, прості та комплексні іони. Окремі елементи мають схильність утворювати тільки відносно прості сполуки, інші – складні асоціати, у тому числі – з органічними лігандами. Основні форми міграції елементів залежать не лише від властивостей самого елемента (катіони чи аніони), проте і від зовнішніх факторів міграції (рН, E_h середовища, активні концентрації іонів-комплексоутворювачів тощо) (Лоханова & Рассказов, 2007).

Згідно з С.Р. Крайновим зі співавт. (Крайнов, Рыженко & Швец, 2004), міграція елементів у підземних водах у вигляді складних іонних та молекулярних асоціатів має дуже важливі наслідки. Різні сполуки одного й того ж елемента мають різні термодинамічні параметри (вільні енергії, коефіцієнти іонної та молекулярної дифузії). Тому процеси масоперенесення, розчинення, кристалізації, іонного обміну та інші, що являють собою основу процесу формування хімічного складу підземних вод, неможливо правильно інтерпретувати та прогнозувати без знання форм перенесення елементів. Саме ці форми визначають можливість та геологічну значимість процесів, а також їх кінетику. При утворенні стійких комплексних сполук відбувається зміщення рівноваг у геохімічних процесах (у розчиненні, вилуговуванні, осадженні та співосадженні, сорбції, іонному обміні, окисненні, відновленні) у бік водної фази (Лоханова & Рассказов, 2007).

Фізико-хімічні розрахунки за допомогою методу математичного моделювання відіграють роль орієнтира при гідрогеологічних дослідженнях, їх результати можуть бути використані для приблизної оцінки та ймовірного прогнозування реальних геохімічних процесів. Однак ці розрахунки часто базуються на аналітичних даних щодо складу вод, які сумують вільні та зв'язані форми елементів, що не є цілком правильним з точки зору відтворення процесів, що мають місце у реальній системі (Лоханова & Рассказов, 2007).

Базові положення методики фізико-хімічних розрахунків комплексоутворення полягають у наступному. Так звані комплексні сполуки

утворюються при взаємодії іона-комплексоутворювача (**Me**) та лігандів (**A**) органічного чи неорганічного походження:



Характеристикою комплексної сполуки слугує константа стійкості K_y :

$$K_{y(T,P)} = \frac{[MeA_m^{mk+n}]}{[Me^{n+}][A^{k-}]^m} \quad (5.2)$$

де $[Me^{n+}]$ – молярна концентрація елемента з зарядом n^+ у незакомплексованій формі; $[A^{k-}]$ – молярна концентрація адденда A з зарядом k^- ; $[MeA_m^{mk+n}]$ – молярна концентрація комплексної сполуки, що має сумарний заряд $mk+n$.

Дисоціація комплексної сполуки, як правило, відбувається ступінчасто за типовою схемою: $Me(A)_2 \leftrightarrow MeA^+ + A^- \leftrightarrow Me^{2+} + 2A^-$, тому використовують як повні константи стійкості, так і ступінчасті. У рівноважних стандартних умовах (при 25 °C та 0,1 Па) константа стійкості комплексної сполуки K_y пов'язана з вільною енергією Гіббса залежністю $\Delta G^0 = -1,364 \cdot \lg K_y$, де $\Delta G^0 = \sum \Delta G^0_{\text{прод.}} - \Delta G^0_{\text{вих.}}$.

Енергія Гіббса, розрахована такими дослідниками як І.Л. Шок, Х.К. Хелгесон, П.Н. Ліннік, Б.І. Набіванець, І.І. Волков, Г.А. Соломін, І.К. Карпов та ін. для різних сполук, включаються до бази даних. Ґрунтуючись на енергіях Гіббса та даних щодо фізичних умов реакції, розраховуються константи стійкості комплексу елемента. Однак кількісні співвідношення між станами будь-якого елемента-комплексоутворювача, що присутній у воді, залежать не лише від констант стійкості його сполук, але також від концентрацій аддендів. Особливе значення для комплексоутворення мають фульвокислоти, оскільки здатність до комплексоутворення гумінових та інших органічних кислот набагато слабша (Лоханова & Рассказов, 2007).

В наш час широкого застосування набули комп'ютерні програми розрахунку рівноважного стану води за допомогою математичних методів мінімізації енергії Гіббса. Ці спеціалізовані програмні модулі значно скорочують час складних розрахунків до зовсім малого проміжку часу. Найпоширенішими серед них є HydroGeo, HCh (GIBBS), WATEQ4F, GEMS v.3.2 та Hydra & Medusa.

При виконанні дослідження здобувачем було використано спеціалізований програмний комплекс Hydra & Medusa. Це комп'ютерне програмне забезпечення Windows було створено для графічного представлення хімічних форм. Алгоритми Fortran SOLGASWATER та HALTAFAL використовуються для розрахунку хімічних сполук (включно з осадженням твердих речовин). Пакет містить дві основні програми Visual-Basic під назвою Hydra та Medusa. Hydra містить просту базу даних із константами рівноваги для водних систем при температурі 25°C. Medusa здійснює обробку даних, виконує обчислення, генерує графічне відображення діаграм. Алгоритм передбачає швидке створення кількох видів діаграм: кругові, логарифмічні, базові діаграми області тощо. Це програмне забезпечення широко використовується з дослідницькою метою при вивченні хімічної рівноваги у водних розчинах.

База даних Hydra програмного забезпечення Medusa містить константи рівноваги для більшості реакцій, що відбуваються у водних системах з різними показниками рН. Дані були доповнені відповідними константами, наведеними у науковій літературі (Линник & Набиванец, 1985; Wilson, 1980).

Авторкою було обрано саме цей програмний засіб за комплексними критеріями, бо програма Hydra & Medusa має низку суттєвих переваг порівняно з аналогічними засобами:

- Простота у використанні (програма сумісна з усіма версіями Windows, у якості вхідних даних використовується валовий хімічний склад води, немає потреби у проведенні додаткових спеціалізованих лабораторних аналізів).
- Швидкість в отриманні результатів.
- Наочне представлення результатів моделювання у вигляді діаграм хімічної рівноваги.
- Немає потреби у дотриманні додаткових умов (електронеутральності тощо).
- Можливість доповнення бази константами рівноваги.

Таким чином, вибір спеціалізованого програмного засобу Hydra & Medusa надає змогу отримати більш широке уявлення про форми міграції

мікроелементів у природних водних розчинах і його вибір для поставлених у дослідженні цілей є найбільш раціональним.

5.2 Визначення форм міграції мангану у підземних водах умовно чистих та техногенно забруднених територій України

Виконання термодинамічного моделювання форм міграції мікроелементів у питних підземних водах ряду територій України здобувачем було здійснено на прикладі мангану.

Вибір саме цього мікроелементу для детального дослідження обумовлений наступними критеріями:

- Mn є одним із найпоширеніших елементів у земній корі (вміст встановлено на рівні $9 \cdot 10^{-2} \%$) та незамінним мікроелементом в організмі людини.
- Згідно останніх публікацій ВООЗ (Guidelines for..., 2022) саме Mn (на відміну від інших мікроелементів) у більшій мірі засвоюється організмом людини саме з питною водою, ніж з продуктами харчування.
- Біологічна роль Mn, зумовлена його здатністю до комплексоутворення з оксиген- та нітрогенвмісними лігандами ферментів, гормонів та вітамінів, є добре вивченою. Встановлений фахівцями вплив на здоров'я людини як надлишкового, так і недостатнього вмісту елементу в організмі, доведений та клінічно підтверджений.
- Міграція Mn у водному середовищі та його мобілізація контролюється безпосередньо хімічним складом води, зокрема показниками pH, Eh, концентраціями розчиненого кисню та органічного вуглецю, що полегшує процедуру термодинамічного моделювання за рахунок необхідності введення порівняно невеликої кількості вхідних даних до розрахункової програми.
- За Mn здобувачем було встановлено високий неканцерогенний ризик вживання питних підземних вод з Коростишівського та Херсонського

родовищ (детальніше це питання розглянуте у розділі 4 дисертаційного дослідження).

- Двовалентний Mn (який є найпоширенішим у природі, і, власне, у воді) має здатність утворювати стійкі хімічні сполуки з іншими елементами. При цьому він легко розчиняється у воді (особливо за наявності хлориду амонію).
- Mn має здатність відновлювати більшість металів з їх оксидів, що впливає на міграційну здатність останніх у природних водних розчинах.
- За певного діапазону температур Mn енергійно взаємодіє з галогенами (F, Cl, Br, I), що беруть участь у фізіологічних процесах людського організму.
- На прикладі Mn добре простежується залежність кислотноосновних властивостей від ступеня окиснення елемента, що їх утворює: $Mn^{+2}(OH)_2$ – основа середньої сили, $Mn^{+4}(OH)_2$ – амфотерний гідроксид, $HMn^{+7}O_4$ – сильна кислота.

Проблема поширеності мангану у підземних водах, що використовуються для питного водопостачання населення, привертає увагу науковців різних країн світу (Кошлякова, 2023). Низка закордонних публікацій останніх років піднімає питання екологічної безпеки з огляду на потенційні ризики, викликані вживанням води з підвищеним або ж недостатнім вмістом мангану. Шотландські вчені Sally C. Homoncik зі співавт. (Homoncik, MacDonald & Heal, 2010), вивчивши 475 зразків підземних вод, які активно використовуються для питного водозабезпечення Шотландії, виявили, що гранично допустима концентрація мангану перевищена у 30 % досліджених проб. При цьому підвищені концентрації елемента були зафіксовані у різних водоносних горизонтах, як водонапірних глибинних, так і неглибоких (грунтові води). У зв'язку з цим було наголошено на необхідності улаштування моніторингової мережі за складом підземних вод як для муніципальних, так і для приватних підземних водозаборів. У публікації Anne Kousa зі співавт. (Kousa, Komulainen, Hatakka, Backman & Hartikainen, 2021) представлено дослідження мінливості вмісту мангану у підземних водах Фінляндії. Тривалі моніторингові дослідження показали, що у більшості випадків концентрації загального мангану були вищими за кількість

розчиненого мангану у досліджуваних підземних водах. Таке співвідношення було характерним як для більш глибоких водоносних горизонтів, приурочених до кристалічних порід Балтійського щита, так і для неглибоких вод, поширених у осадових четвертинних відкладах. Tapos Kumar Chakraborty зі співавт. (Chakraborty, Ghosh, Jahan, Zaman, Islam, Hossain, Habib, Biswas, Sultana & Khan) вивчали проблему забруднення миш'яком, ферумом та манганом ґрунтових вод, що використовуються сільським населенням місцевості Джашор (Бангладеш) для забезпечення водно-господарських потреб. Було виявлено, що 46 % досліджених зразків за вмістом мангану підпадають під категорію вод з високим рівнем забруднення, що провокує ризики для здоров'я місцевих мешканців. Китайські вчені Zhihao Zhang зі співавт. (Zhang, Xiao, Adeyeye, Yang & Liang, 2020) дослідили джерела надходження та механізми мобілізації мангану у підземних водах м. Шуанляо, що знаходиться на півночі Китаю. При виконанні дослідження, окрім класичних геохімічних методів, було використано статистичний та просторовий аналіз. Було виявлено, що джерелом надходження мангану у підземні води в межах рівнинної частини території є конкреції мангану у глинистому шарі, натомість у річкових долинах він мігрує переважно з ґрунтових відкладів. Також китайські дослідники встановили кореляцію між вмістом мангану у воді та показником загальної мінералізації, коливаннями рівнів ґрунтових вод та темпами водообміну. Питання поширення мангану у питних підземних водах є актуальним і для мешканців США. Асоціація підземних вод Міннесоти регулярно публікує ґрунтовні звіти, які охоплюють усі аспекти манганової небезпеки як для здоров'я споживачів води, так і для устаткування, пов'язаного з водопостачанням та водовідведенням (Manganese in..., 2015).

Об'єктом дослідження були підземні води низки як умовно чистих (м. Київ, Житомирська область (с. Високий Камінь), Вінницька область (с. Вінницькі Хутори), Рівненська область (с. Жобрин)), так і техногенно забруднених (Київська область (с. Підгірці), Дніпропетровська область (с. Божедарівка)) територій України (рис. 5.1) (Кошлякова, 2023).

Головною метою проведеного дослідження було виявлення особливостей розповсюдження мангану в межах умовно чистих та техногенно забруднених територій України та оцінка впливу характерних для досліджених підземних вод неорганічних лігандів на поведінку Mn^{2+} у залежності від вихідних умов водного середовища.

Медико-біологічні та токсикологічні властивості мангану. Згідно останніх публікацій ВООЗ (Guidelines for..., 2022), допустима добова доза надходження мангану в організм людини становить 0,025 мг/кг маси тіла, при цьому потреба в цьому мікроелементі забезпечується переважно за рахунок питної води. Максимально допустиме значення мангану для питної води встановлене на рівні 0,08 мг/дм³ (згідно українського нормативного документу ДСТУ 7525:2014 Державний стандарт України «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості» гранично допустима концентрація становить 0,05 мг/дм³). На сьогодні біологічна роль мангану вивчена достатньо добре. Цей мікроелемент у залежності від концентрації та потенційному впливі на гомеостаз живих організмів, з якими він контактує, в ряді випадків може вважатися як життєво-важливим (есенційним), так і токсичним елементом. У більшості випадків ми говоримо про негативний вплив мангану, і на рівні з іншими важкими металами розглядаємо його як забруднювач. Однак клінічні дослідження вказують на те, що дефіцит мангану в організмі людини так само може призводити до збоїв у функціонуванні різних органів та систем. З медичної точки зору манган є незамінним мікроелементом, адже він бере участь у формуванні кісткової і сполучної тканини, входить до складу ферментів, які задіяні в процесі метаболізму амінокислот, вуглеводів, катехоламінів, необхідний для синтезу холестерину і нуклеотидів. Недостатнє споживання супроводжується уповільненням зростання, порушеннями в репродуктивній системі, підвищеною крихкістю кісткової тканини, порушеннями вуглеводного і ліпідного обмінів.



Рисунок 5.1 – Картографічна схема з позначенням територій, в межах яких відбиралися зразки підземних вод: 1 – м. Київ, 2 – Житомирська область (с. Високий Камінь), 3 – Вінницька область (с. Вінницькі Хутори), 4 – Рівненська область (с. Жобрин), 5 – Київська область (с. Підгірці), 6 – Дніпропетровська область (с. Божедарівка); великими літерами позначено індекси гідрогеологічних структур України першого порядку

У той самий час перевищення допустимої норми мангану справляє на людину токсичний та мутагенний вплив, зокрема на центральну нервову систему (негативні неврологічні ефекти, зокрема зниження когнітивних здібностей), негативно впливає на протікання вагітності. Маючи виражені кумулятивні властивості, манган накопичується в печінці, нирках, головному мозку, щитоподібній та підшлунковій залозах, лімфатичних вузлах. Варто відмітити, що при порушенні фізіологічної норми рівня важких металів, зокрема мангану, у тканинах можлива конкуренція за хімічні угруповання і каталітичні центри в макромолекулах, порушення структури і функції останніх. Так, було встановлено конкурентну взаємодію Ni з Ca, Mg, Fe, Cu, Zn; Cr з Fe, Mn, Co, Cu; Mo з W, Cu, Zn, Pb; Mn з Mg, Zn; Co з Fe; Cu з Zn, Mn, Ni; Zn з Mn, Co, Cu, Cd; Cd з Ca, Cu, Zn. При цьому токсичні ефекти реалізуються переважно завдяки конкурентному механізму з іншими металами. При спільному потрапленні до

організму відбувається подвійна взаємодія: між окремими металами і біосубстратами, а також у вигляді конкуренції металів за біоліганди. В результаті конкуренції металів за захоплення транспортних лігандів змінюється часткове співвідношення між легко- і важкорозчинними фракціями того самого хімічного елемента, що може приводити до зміни його кінетики за присутності конкурента або посилення чи уповільнення виведення з організму. Це, в свою чергу, відбивається на ефекті їх комбінованої дії (Скальный & Рудаков). Саме тому при оцінці потенційних ризиків та небезпек, пов'язаних з вживанням води, яка містить підвищені концентрації мангану, потрібно враховувати як вміст інших потенційно токсичних мікроелементів, які залучені до конкурентної взаємодії з ним, так і переважаючі форми знаходження самого мангану у водному розчині (Кошлякова, 2023).

Поширеність мангану у природних водних розчинах та підземних водах. Манган є одним із найпоширеніших металів у земній корі, міститься в більш ніж 100 типах мінералів, включаючи сульфід, оксиди, карбонати, силікати, фосфати і борати (найпоширеніші мангановмісні мінерали наведено в табл. 5.1) (Nadaska, Lesny & Michalik, 2010). Також цей елемент присутній у ґрунтах за рахунок процесів вивітрювання та інфільтрації атмосферних опадів. Загалом манган може існувати в 11 ступенях окислення.

Таблиця 5.1 – Найпоширеніші форми твердофазного мангану (Nadaska, Lesny & Michalik, 2010)

Назва, хімічна формула	Хімічна назва	Опис
<i>Манганіт</i> $MnO(OH)$	гідроксид оксиду мангану	сіро-чорний, чорний, іноді з великими кристалами
<i>Піролюзит</i> MnO_2	діоксид мангану	чорний і землистий, нещільний
<i>Родохрозит</i> $MnCO_3$	карбонат мангану	мінерал рожевого забарвлення зі скляним блиском
<i>Родоніт</i> $MnSiO_3$	силікат мангану	мінерал рожевого, жовтого або коричневого забарвлення, часто з великими кристалами
<i>Гаусманніт</i> Mn_2O_4	чотириокис мангану	коричнево-чорний

<i>Псиломелан</i> $\text{BaMn}_9\text{O}_{16}(\text{OH})_4$	гідроксид оксиду барій мангану	від сталевो-сірого до чорного
<i>Брауніт</i> $3(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$		коричнувато-чорний

Найбільш поширеними ступенями окиснення цього елементу в природних водних розчинах є двовалентний (у відновленому стані) та чотирьохвалентний манган (у окисному стані). Як правило, за непорушених природних умов у природних водах манган зустрічається в низьких концентраціях. Поява та накопичення цього елементу у підземних водах контролюється багатьма факторами, основними з яких є геохімія порід, хімія води та мікробіологічна активність. Деякі типи гірських порід, такі як мафічні та ультраосновні породи, сланці, граувакки та вапняк, містять високі концентрації мангану, що може призвести до підвищених концентрацій цього елемента у суміжних середовищах за рахунок процесів вивітрювання (Галла-Бобик, Осійський & Сухарев, 2005). Хімічний склад води, зокрема рН, окисно-відновний потенціал (Eh), розчинений кисень і органічний вуглець відіграють важливу роль у мобілізації мангану та контролюють його міграцію у водному середовищі. У природних водних розчинах манган зустрічається в основному у вигляді відновленого розчинного Mn^{2+} при нижчому рН і Eh, але окислюється з утворенням осаду за присутності кисню і при більш високому рН (Нет, 1985). За високих концентрацій органічної речовини відбувається комплексоутворення з гуміновими речовинами, що пригнічує процеси окиснення та осадження мангану (Nadaska, Lesny & Michalik, 2010). Мікроорганізми відіграють важливу роль у мобілізації мангану у НПС та можуть як збільшувати, так і пригнічувати його концентрування в підземних водах. Ефекти можуть бути прямими, через ферментативний каталіз окислення та відновлення мангану і специфічне зв'язування клітинно-асоційованими матеріалами, або опосередкованими, за рахунок зміни рН та Eh умов мікросередовища, таким чином впливаючи на формування та концентрацію елементу. Вплив мікробіологічної активності на його поведінку у воді часто проявляється в накопиченні окисненого мангану у біоплівках на металевих

поверхнях (наприклад, на обсадних трубах водозабірних свердловин) (Кошлякова, 2023).

Концентрації мангану у підземних водах, як правило, вищі, ніж у поверхневих водоймах та водотоках. Це пов'язано з тим, що у поверхневих водойм за природних умов відбувається фотокаталітичне відновлення з утворенням іонів Mn^{2+} та прискорення окисних реакцій за рахунок залучення мангану до процесів фотосинтезу при розмноженні водоростей, що знижує його концентрацію у воді (Mitsch and Gosselink, 2007). Вважається, що манган каталізує окиснення органічної речовини, утворення гумусу і комплексів N_{org} . Зокрема доведено, що $MnOx$ окиснює гумінові й фульвокислоти, перетворюючи їх у низькомолекулярні сполуки, перш за все в солі піровиноградної кислоти ($CH_3COCOON$) – пірувати (Чарний, Шевченко & Нестеровський, 2018). Таким чином, міграція цього елементу у поверхневих водах відбувається здебільшого у формі завислих речовин. Найпоширенішими джерелами надходження мангану до підземних вод є природні, наприклад, вивітрювання мангановмісних мінералів і порід. Промислові стоки, дренаж кислотних шахт, стічні води та фільтрат зі звалищ також можуть вносити сполуки цього елементу до місцевих ґрунтових вод. Манган природного походження здебільшого зустрічається у безкисневих умовах, за умов низьких темпів водообміну, тобто здебільшого у глибоких міжпластових водоносних горизонтах. Крім того, природний манган може концентруватися у неглибоких ґрунтових водах, які приурочені до відкладів, збагачених органічною речовиною (Nadaska, Lesny & Michalik, 2010).

Манган мігрує в підземних водах здебільшого у вигляді Mn^{2+} та $MnSO_4$. Також зустрічається у добре розчинній формі бікарбонату або відносно малорозчинній – гідроксиду. Може утворювати комплексні сполуки з фосфат-іонами та деякими органічними лігандами. У водах з низьким вмістом кисню Mn^{2+} хімічно або біологічно окиснюється до Mn^{4+} . Його високі концентрації часто виявляються у залізовмісній воді. Ферум є природнім «супутником» мангану, оскільки в обох елементах подібна структура зовнішнього електронного поля. Залежно від співвідношення концентрацій Mn/Fe у вихідній

воді за окисних умов можливе утворення кристалічних структур – манганітів, або рентгенаморфних структур – манганооксидолітів (Чарний, Шевченко & Нестеровський, 2018).

З хімічної точки зору ключовими факторами, які контролюють поведінку мангану у воді, є водневий показник рН та окисно-відновний потенціал Eh. Рис. 5.2 ілюструє, що концентрація розчиненого мангану зростає за низького значення рН і низького окисно-відновного потенціалу.

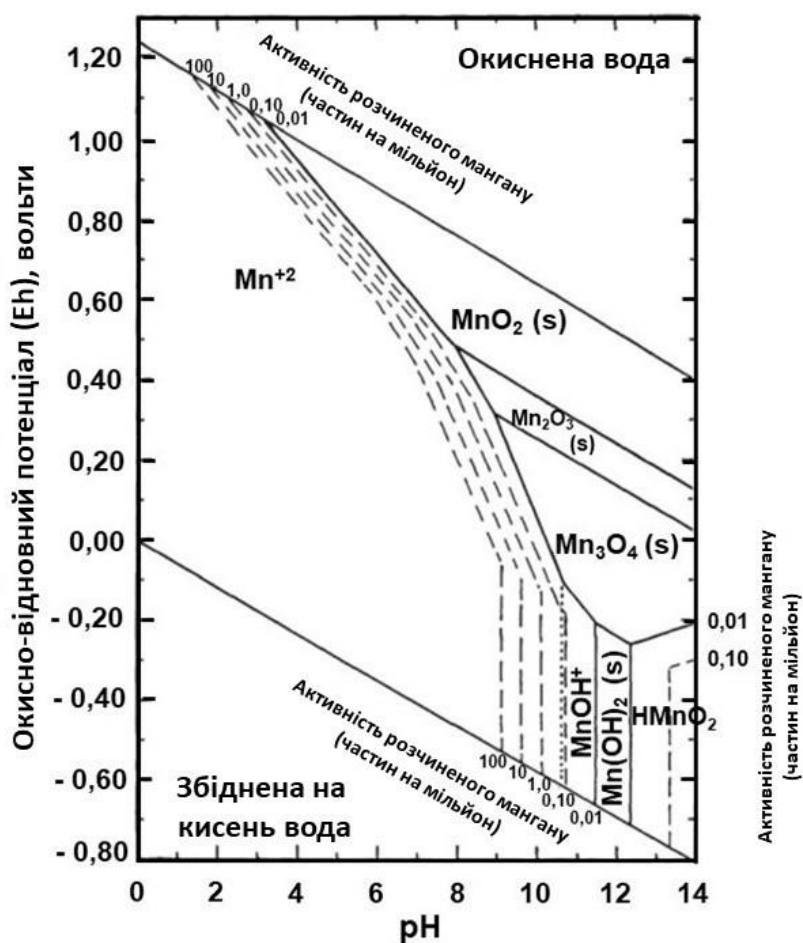


Рисунок 5.2 – Діаграма Eh-pH, що описує стабільність твердої «(s)» і водної фаз мангану як функцію окисно-відновного потенціалу і рН, за стандартної температури (25°C) і тиску (1 атмосфера). У твердих стабілоях манган випадає в осад з утворенням нерозчинної сполуки. Поля стабільності твердих речовин (суцільні лінії) являють собою межі за концентрацій 0,01 ppm (часток на мільйон) розчиненого мангану (мкг/дм^3). Пунктирні лінії представляють межі поля стабільності, коли концентрації розчиненого Mn^{+2} становлять 0,10; 1,0; 10 і 100 ppm (Нem, 1985)

Представлена діаграма Eh-pH також вказує на те, що манган у твердій формі може зустрічатися в кількох ступенях окислення (+2, +3, +4 або +6), проте домінуючим розчиненим видом у природних водах є Mn^{+2} (рис. 5.2) (Нет, 1985).

На першому етапі дослідження було згруповано та проаналізовано вибірки з результатами мікроелементного аналізу зразків підземних вод за вмістом манагну і феруму з шести різних локацій, які умовно було розділено на дві групи: умовно чисті (м. Київ, Житомирська область (с. Високий Камінь), Вінницька область (с. Вінницькі Хутори), Рівненська область (с. Жобрин)) та техногенно забруднені (Київська область (с. Підгірці), Дніпропетровська область (с. Божедарівка)) території (рис. 5.1). Віднесення двох останніх до техногенно забруднених обумовлено тим, що в межах західної околиці с. Підгірці розташований один з найбільших в Україні полігонів захоронення твердих побутових відходів – Київський полігон №5, загальна площа якого складає 63,7 га, а с. Божедарівка знаходиться в межах Саксагансько-Сурського рудного району, де активно видобуваються корисні копалини, зокрема уранові руди. Крім того, у цьому регіоні накопичено багато відходів гірничої та металургійної промисловості у вигляді відвалів і шламосховищ. Кількість зразків з кожної території – від 10 до 25. Статистичні характеристики досліджуваних вибірок представлено у табл. 5.2 (Кошлякова, 2023).

У результаті аналізу досліджуваних вибірок було виявлено, що медіанний вміст мангану для усіх обстежених територій не перевищує ГДК. Виключенням є підземні води с. Підгірці, де концентрація елементу перевищує норматив майже в 4 рази. Аналогічна закономірність притаманна і для феруму, вміст якого у водах с. Підгірці перевищує ГДК у 2,4 рази. Такі аномально високі значення (у порівнянні з іншими обстеженими територіями) свідчить про високий ступінь органічного забруднення ґрунтів та, відповідно, підземних вод, відходами, які накопичуються в межах Київського полігону №5. Це явище відповідає закономірності, описаній у попередньо згаданій публікації (Nadaska, Lesny & Michalik, 2010), в якій йде мова про накопичення мангану у великих

концентраціях у неглибоких ґрунтових водах, які приурочені до відкладів, збагачених органічною речовиною.

Таблиця 5.2 – Результати статистичної обробки досліджуваних вибірок

Показник хімічного складу	Статистичні характеристики досліджуваних вибірок						ГДК	К _с
	2 %	X _{mean}	X _{median}	SD	98 %	X _{min} –X _{max}		
м. Київ (бювети)								
Mn, мг/дм ³	4×10 ^{−4}	0,026	0,016	0,034	0,103	3×10 ^{−4} –0,111	0,05	0,32
Fe, мг/дм ³	0,003	0,081	0,102	0,061	0,158	0,002–0,163	0,2	0,51
pH	6,89	7,36	7,34	0,24	7,62	6,81–7,62	6,5–8,5	
Житомирська область								
Mn, мг/дм ³	3×10 ^{−4}	0,018	0,001	0,044	0,106	3×10 ^{−4} –0,118	0,05	0,02
Fe, мг/дм ³	0,002	0,018	0,008	0,024	0,058	0,002–0,061	0,2	0,04
pH	6,65	6,93	7,00	0,19	7,11	6,65–7,12	6,5–8,5	
Рівненська область								
Mn, мг/дм ³	2×10 ^{−4}	0,09	0,005	0,22	0,203	2×10 ^{−4} –0,394	0,05	0,1
Fe, мг/дм ³	0,015	0,137	0,061	0,183	0,442	0,015–0,462	0,2	0,31
pH	7,55	7,87	7,95	0,37	8,07	7,52–8,12	6,5–8,5	
Вінницька область								
Mn, мг/дм ³	5×10 ^{−4}	0,031	0,019	0,043	0,122	4×10 ^{−4} –0,131	0,05	0,38
Fe, мг/дм ³	5×10 ^{−4}	0,002	0,002	0,001	0,003	4×10 ^{−4} –0,003	0,2	0,01
pH			7,51				6,5–8,5	
Київська область (с. Підгірці)								
Mn, мг/дм ³	0,014	0,217	0,183	0,048	0,468	0,007–0,495	0,05	3,7
Fe, мг/дм ³	0,187	0,374	0,472	0,365	0,886	0,188–0,987	0,2	2,4
pH	7,5	8,0	7,8	0,54	8,2	7,4–8,3	6,5–8,5	
Дніпропетровська область								
Mn, мг/дм ³	0,002	0,032	0,027	0,027	0,069	0,001–0,073	0,05	0,54
Fe, мг/дм ³	0,031	0,078	0,078	0,059	0,163	0,031–0,173	0,2	0,39
pH	7,16	7,66	7,5	0,63	8,66	7,15–8,75	6,5–8,5	

Примітка. 2 % та 98 % – значення відповідних перцентилів, X_{mean} – середнє арифметичне значення, X_{median} – медіанне значення, (X_{min}–X_{max}) – розмах варіації, SD – середньоквадратичне відхилення, ГДК – гранично допустима концентрація згідно ДСТУ 7525:2014, К_с – коефіцієнт концентрації відносно медіанного вмісту

Кореляційний аналіз двох вибірок, що відповідають концентраціям мангану та феруму у обстежених підземних водах, не встановив статистично

значимого зв'язку. Тобто, процеси концентрування цих елементів у воді в даному випадку підпорядковуються різним геохімічними чинникам.

Розрахунок коефіцієнта концентрації відносно медіанного вмісту (K_c) дав змогу виявити ступінь підвищення вмісту мангану і феруму у досліджених зразках води. За даними розрахунків, високі показники перевищення фонового вмісту характерні для с. Підгірці (K_c для мангану становить 3,7, для феруму – 2,4). Оскільки для решти зразків перевищень фонових концентрацій не зафіксовано, розраховані для них коефіцієнти концентрації слугують для оцінки ступеня відхилення медіанних значень концентрацій досліджених мікроелементів від фону. Відповідно, за K_c для мангану ланцюг інтенсивності концентрування матиме наступний вигляд: 0,54 (Дніпропетровська область) > 0,38 (Вінницька область) > 0,32 (м. Київ) > 0,1 (Рівненська область) > 0,02 (Житомирська область). Для феруму ланцюг інтенсивності концентрування дещо відмінний: 0,51 (м. Київ) > 0,39 (Дніпропетровська область) > 0,31 (Рівненська область) > 0,04 (Житомирська область) > 0,01 (Вінницька область). Таким чином, найбільші відхилення від фону за манганом характерні для Дніпропетровської області, за ферумом – для м. Києва. На думку авторки, підвищені концентрації феруму у бюветах м. Києва можуть пов'язані з незадовільним станом обсадних труб самих водозабірних споруд. Крім того, за своєю конструкцією бюветний комплекс облаштований спеціальним резервуаром, в якому накопичується відкачана вода. Відповідно, безперервний промивний режим відсутній. Зважаючи на низький рівень обслуговування обладнання і устаткування самих бюветних комплексів, цілком ймовірним є вторинне забруднення води сполуками заліза.

Оскільки глибина колодязів та свердловин в межах обстежених територій суттєво відрізняється (від 5 до 90 м), було виконано порівняльний аналіз з метою встановлення залежності між концентраціями мангану та феруму і глибиною водозабірних споруд. Графічно результати представлені на рис. 5.3–5.4.

Графічний аналіз дозволив встановити загальну закономірність – величина мангану (так само як і феруму) не залежить від глибини водозабірної споруди.

Аномально високі концентрації виявлено лише для неглибоких колодязів с. Підгірці, однак ключовим фактором в даному випадку авторка вважає вплив техногенного органічного забруднення від звалища побутових відходів. З хімічної точки зору, манган природного походження має концентруватися у глибоких міжпластових водоносних горизонтах, для яких характерними є безкисневі умови та низькі темпи водообміну (Nadaska, Lesny & Michalik, 2010).

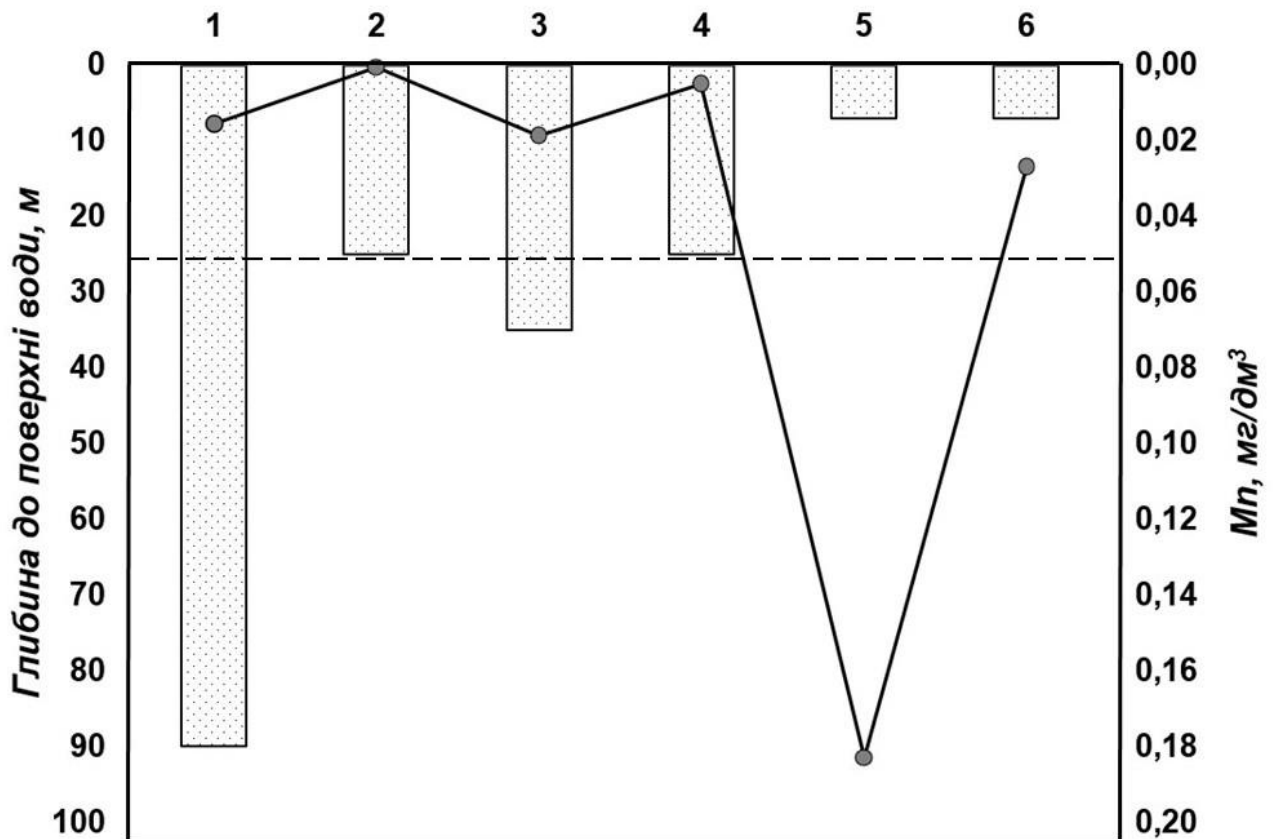


Рисунок 5.3 – Графік вмісту мангану (мг/дм³) у досліджуваних підземних водах (за медіанними значеннями) у порівнянні з глибиною водозабірних споруд: 1 – бювети м. Києва, 2 – колодязі с. Високий Камінь Житомирської області, 3 – колодязі с. Вінницькі Хутори Вінницької області, 4 – свердловини с. Жобрин Рівненської області, 5 – свердловини с. Підгірці Київської області, 6 – колодязі с. Божедарівка Дніпропетровської області, штрих пунктиром позначена величина гранично допустимої концентрації згідно ДСТУ 7525:2014

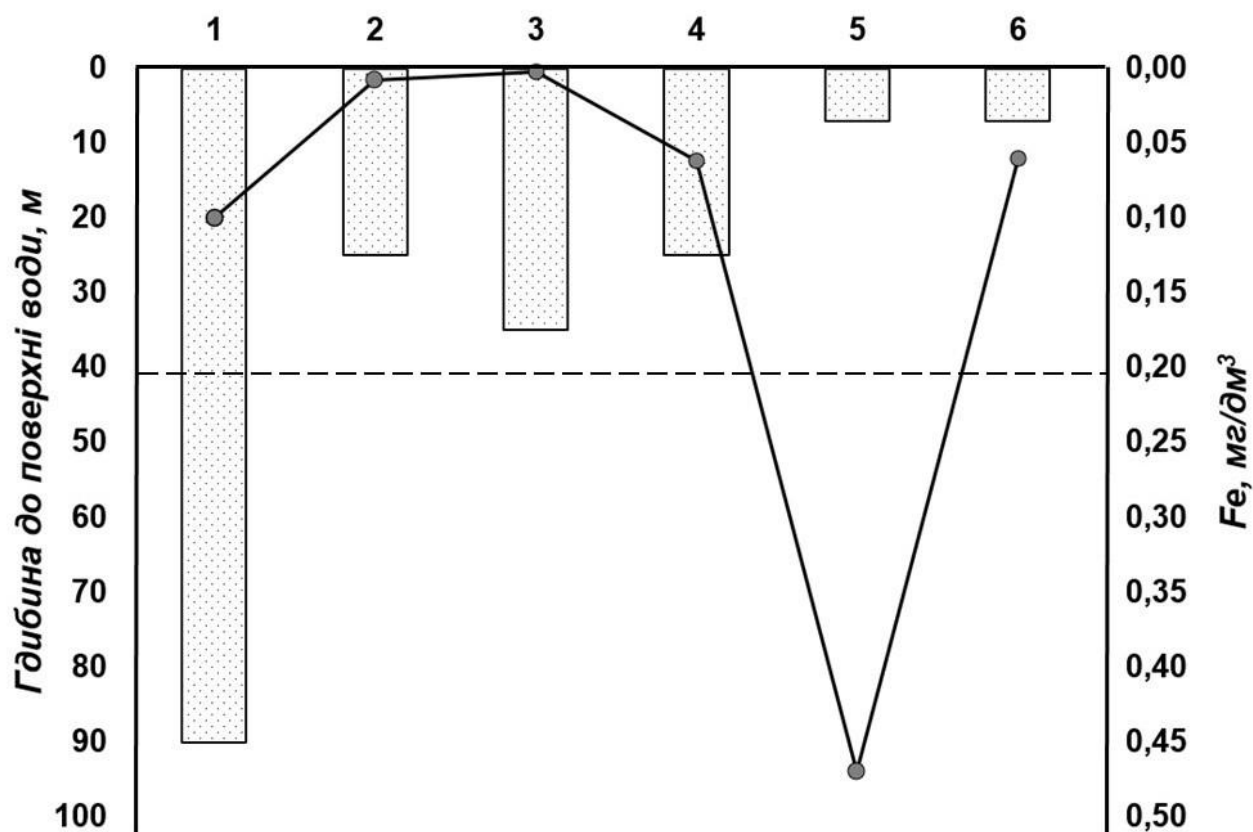


Рисунок 5.4 – Графік вмісту заліза (мг/дм³) у досліджуваних підземних водах (за медіанними значеннями) у порівнянні з глибиною водозабірних споруд: 1 – бювети м. Києва, 2 – колодязі с. Високий Камінь Житомирської області, 3 – колодязі с. Вінницькі Хутори Вінницької області, 4 – свердловини с. Жобрин Рівненської області, 5 – свердловини с. Підгірці Київської області, 6 – колодязі с. Божедарівка Дніпропетровської області, штрих пунктиром позначена величина гранично допустимої концентрації згідно ДСТУ 7525:2014

Однак для досліджених авторкою підземних вод ця закономірність не витримується. Подібні результати були отримані шотландськими (Homoncik, MacDonald & Heal, 2010) та фінськими (Kousa, Komulainen, Hatakka, Backman & Hartikainen, 2021) вченими. Ймовіріше за все, ця явище пов'язане з техногенним навантаженням на підземну гідросферу, що є загальною проблемою для більшості країн світу. За таких умов природні закономірності поширення мікроелементів у підземних водах значно порушуються внаслідок антропогенної діяльності. Причому такий вплив здійснюється у двох напрямках: прямо –

надходження мангану техногенного походження безпосередньо у ґрунтові води через забруднені ґрунти і далі вниз до глибинних підземних вод, а також опосередковано – через порушення гідродинамічного режиму водоносних горизонтів, що прискорює темпи водообміну та залучає кисень до водної системи.

На наступному етапі дослідження було виконано оцінку впливу характерних для досліджених підземних вод неорганічних лігандів на поведінку Mn^{2+} у залежності від вихідних умов водного середовища. За допомогою спеціалізованих програмних засобів Hydra та Medusa було виконано розрахунок форм знаходження мангану в досліджуваних зразках води в залежності від рН. Крім концентрацій мангану, заліза та величини рН при розрахунку були враховані такі показники хімічного складу підземних вод: вміст іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} , $(Na+K)^+$, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . Вміст форм Mn^{2+} було розраховано з використанням констант стійкості, наведених у табл. 5.3 (Кошлякова, 2023).

Таблиця 5.3 – Логарифми термодинамічних констант стійкості (β) комплексних сполук Mn^{2+} (Линник & Набиванец, 1985; Wilson, 1980)

Комплекс	$lg(\beta)$
$Mn(OH)_2^+$	10,6
$Mn(SO_4)^0$	2,25
$Mn(HCO_3)^+$	1,95
$Mn(CO_3)^0$	4,9
$MnCl^+$	0,61
$Mn(CO_3)^0$ (ос.)	11,13

Оскільки загальний хімічний склад обстежених підземних вод в межах умовно чистих та техногенно забруднених територій відрізняється (в першому випадку превалює гідрокарбонатний магнієво-кальцієвий склад, в другому – хлоридно-сульфатний магнієво-натрієвий), моделювання форм знаходження двовалентного мангану виконувалося для них окремо. Результати термодинамічного моделювання представлені на рис. 5.5–5.6.

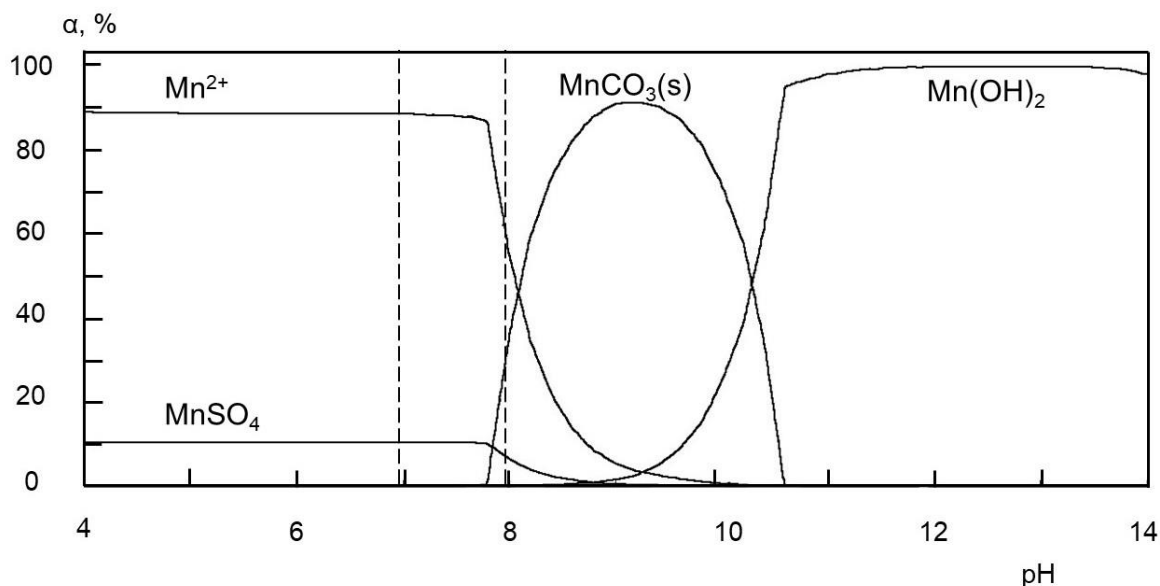


Рисунок 5.5 – Графік залежності форм знаходження Mn^{2+} (у відсотках) у воді від величини рН середовища (умовно чиста територія, склад води гідрокарбонатний магнієво-кальцієвий), штрих пунктиром позначено межі рН

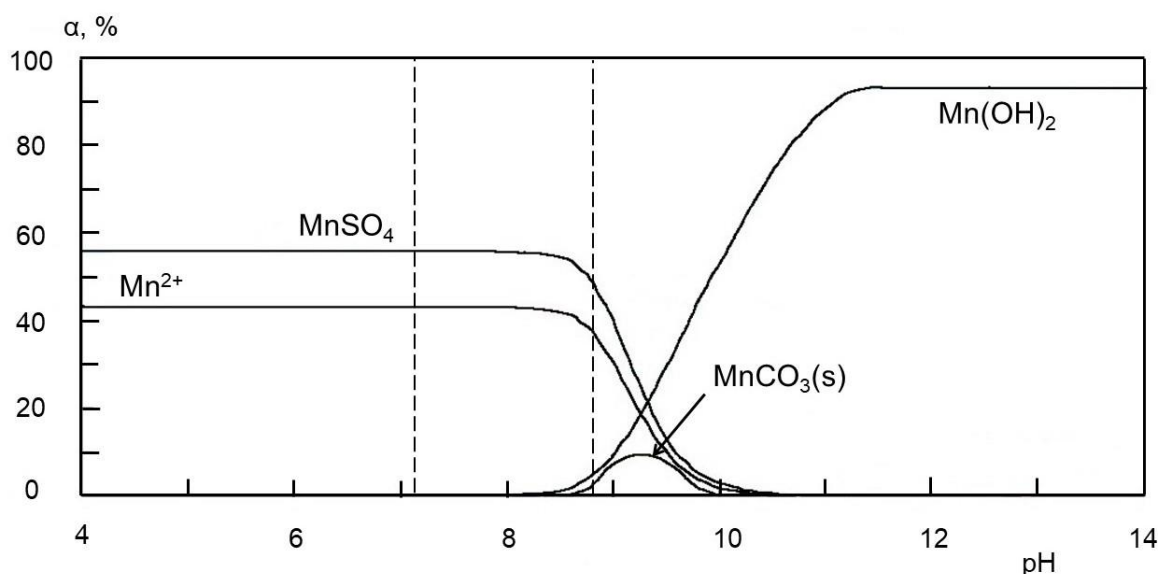


Рисунок 5.6 – Графік залежності форм знаходження Mn^{2+} (у відсотках) у воді від величини рН середовища (техногенно забруднена територія, склад води хлоридно-сульфатний магнієво-натрієвий), штрих пунктиром позначено межі рН

За даними Л.О. Мельник (Мельник, 2016), манган та його сполуки мають здатність мігрувати у водних розчинах в широкому інтервалі рН. Для природного водного розчину гідрокарбонатного складу початок утворення малорозчинних

сполук гідроксиду мангану відповідає рН середовища, що дорівнює 8, що обумовлено взаємодією Mn^{2+} з іонами CO_3^{2-} (Мельник, 2016). Виконані авторкою побудови та розрахунки дозволили встановити аналогічну закономірність для обстежених підземних вод умовно чистих територій (що мають гідрокарбонатний магнієво-кальцієвий склад). В даному випадку так само на верхній межі рН (що відповідає величині 8) починається випадіння в осад малорозчинних сполук гідроксиду мангану, за величини рН 7,8 невеликий відсоток мангану випадає в осад у вигляді карбонату (рис. 5.5). Однак більша частина мангану в межах рН середовища, притаманного для досліджених зразків води, знаходиться у розчинній формі, причому 89 % – у вигляді вільного іону Mn^{2+} , 11 % – у формі $MnSO_4$.

Для техногенно забруднених територій (що мають хлоридно-сульфатний магнієво-натрієвий склад) співвідношення форм знаходження мангану характеризується своїми відмінностями (рис. 5.6). На верхній межі рН (що відповідає величині 8,8) до 5–7 % мангану випадає в осад у вигляді сполук $Mn(OH)_2$ та $MnCO_3$. При цьому більша частина мангану в межах рН середовища, притаманного для досліджених зразків води, знаходиться у розчинній формі, причому 56 % – у формі $MnSO_4$, 44 % – у вигляді вільного іону Mn^{2+} .

Таким чином, отримані результати добре узгоджуються з літературними даними щодо найрозповсюдженіших форм знаходження мангану у підземних водах (Nadaska, Lesny & Michalik, 2010). У той же час отримані співвідношення розчинних форм знаходження елементу для умовно чистих та техногенно забруднених територій України надали змогу встановити, що у відносно чистій воді гідрокарбонатного магнієво-кальцієвого складу (м. Київ, Житомирська, Вінницька та Рівненська області) манган мігрує переважно у вигляді вільного іону Mn^{2+} , і в значно меншій мірі (11 %) – у формі $MnSO_4$. Натомість у підземних водах техногенно забруднених територій (Київська та Дніпропетровська області) ключова роль належить неорганічному ліганду SO_4^{2-} . Тут співвідношення розчинної сполуки $MnSO_4$ та іону Mn^{2+} тяжіє до 50 % на 50 %.

Отже, у результаті проведеного дослідження були визначені ключові еколого-геохімічні особливості поширення мангану та його сполук у питних підземних водах ряду умовно чистих та техногенно забруднених територій України. Встановлено, що медіанний вміст мангану для більшості обстежених територій не перевищує ГДК. Виключенням є підземні води с. Підгірці, де концентрація елементу перевищує норматив майже в 4 рази. Авторка пов'язує такі високі концентрації мангану з високим ступенем органічного забруднення ґрунтів та підземних вод відходами, які накопичуються в межах Київського полігону №5.

Розраховано коефіцієнти концентрації (K_c) мангану і феруму відносно їх медіанного вмісту у зразках води, що надало змогу оцінити ступінь відхилення медіанних значень концентрацій досліджених мікроелементів від фону. Відповідно, за K_c для мангану ланцюг інтенсивності концентрування має вигляд: $0,54$ (Дніпропетровська область) $> 0,38$ (Вінницька область) $> 0,32$ (м. Київ) $> 0,1$ (Рівненська область) $> 0,02$ (Житомирська область). Для феруму: $0,51$ (м. Київ) $> 0,39$ (Дніпропетровська область) $> 0,31$ (Рівненська область) $> 0,04$ (Житомирська область) $> 0,01$ (Вінницька область). Виявлено, що найбільші відхилення від фону за манганом характерні для Дніпропетровської області, за ферумом – для м. Києва. Статистично значимого зв'язку між концентраціям мангану та феруму у обстежених зразках не виявлено, що свідчить про різну геохімічну природу процесів концентрування цих елементів у досліджуваних підземних водах.

Порівняльний аналіз зі встановлення залежності між концентраціями мангану та феруму і глибиною водозабірних споруд не показав жодних закономірностей, характерних для непорушених техногенною діяльністю природних вод. Висунуто припущення про подвійний вплив антропогенної діяльності на міграцію мікроелементів (зокрема мангану): безпосередній (прямий) – надходження мангану техногенного походження у ґрунтові води через забруднені ґрунти і далі вниз до глибинних підземних вод, а також опосередкований – через порушення гідродинамічного режиму водоносних

горизонтів, що прискорює темпи водообміну та залучає кисень до водної системи.

Виконано оцінку впливу характерних для досліджених підземних вод неорганічних лігандів на поведінку Mn^{2+} у залежності від вихідних умов водного середовища. Розраховано форми знаходження мангану в зразках води в залежності від pH. Отримані співвідношення розчинних форм знаходження елементу для умовно чистих та техногенно забруднених територій України надали змогу встановити, що у воді умовно чистих територій манган мігрує переважно у вигляді вільного іону Mn^{2+} , і в значно меншій мірі (11 %) – у формі $MnSO_4$. Натомість в межах техногенно забруднених територій ключова роль належить неорганічному ліганду SO_4^{2-} , співвідношення розчинної сполуки $MnSO_4$ та Mn^{2+} становить 56 % до 44 %.

Отримані висновки можуть слугувати основою для виділення критеріїв при виконанні еколого-біогеохімічного районування території України. Варто відмітити, що виділення зон потенційного ризику для здоров'я населення у зв'язку з перевищенням чи недостатнім вмістом мікроелементів потребує залучення медичних даних, що базуються на клінічних дослідженнях. Крім того, недостатньо з'ясованою лишається роль тих чи інших форм знаходження мікроелемента у питній воді у гомеостазі живих організмів (Кошлякова, 2023).

Висновки до розділу 5.

1. Практика застосування термодинамічних методів у сучасному світі дуже поширена у багатьох сферах науки, зокрема у гідрогеохімії. Методологічною підвалиною моделювання гідрогеохімічних явищ на підставі методів термодинаміки є положення про існування часткових або локальних рівноваг у гідрохімічній системі. Для природних водних розчинів проба води – це гомогенна гідрогеохімічна система, яка швидко релаксує до стану рівноваги, що характеризується мінімальною енергією Гіббса.

2. Процеси міграції елементів та їх розподіл при взаємодії води і порід неможливо правильно інтерпретувати та прогнозувати, не знаючи їх міграційні форми у природних водах різного складу, тому що різні сполуки одного й того ж елементу мають різні термодинамічні, фізико-хімічні та гідродинамічні параметри та характеристики. Різні міграційні форми одного й того ж елементу іноді мають різну токсичність. Фізико-хімічні розрахунки за допомогою методу математичного моделювання відіграють роль орієнтира при гідрогеологічних дослідженнях, їх результати можуть бути використані для приблизної оцінки та ймовірного прогнозування реальних геохімічних процесів.

3. Наведено результати власних гідрогеохімічних досліджень щодо виявлення особливостей розповсюдження мангану у питних підземних водах умовно чистих та техногенно забруднених територій України, а також оцінки впливу характерних для досліджених підземних вод неорганічних лігандів на поведінку Mn^{2+} у залежності від вихідних умов водного середовища. За допомогою спеціалізованих програмних засобів Hydra та Medusa розраховано форми знаходження мангану в зразках води в залежності від pH. Отримані співвідношення розчинних форм знаходження елементу для умовно чистих та техногенно забруднених територій України надали змогу встановити, що у воді умовно чистих територій манган мігрує переважно у вигляді вільного іону Mn^{2+} , і в значно меншій мірі (11 %) – у формі $MnSO_4$. Натомість в межах техногенно забруднених територій ключова роль належить неорганічному ліганду SO_4^{2-} , співвідношення розчинної сполуки $MnSO_4$ та Mn^{2+} становить, відповідно, 56 % до 44 %. Отримані висновки можуть слугувати основою для виділення критеріїв при виконанні еколого-біогеохімічного районування території України.

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто сучасний стан питних вод підземних водоносних систем України з позицій медичної мікроелементології. З'ясовано, що однією з ключових властивостей елементів, що визначають їх проникнення до організму та екотоксичність, є біодоступність, яка, в свою чергу, залежить не тільки від концентрації елементів у воді, але й від геохімічних факторів водного середовища. Ці фактори справляють вплив за рахунок процесів комплексоутворення у більшій мірі, ніж природа самого іону. У природних водах з низькою мінералізацією та малою кількістю органічної речовини (що у більшості випадків відповідає підземним водам) біодоступність елементів для живих організмів зростає.

2. Розроблено принципи еколого-біогеохімічного районування території України на основі сучасного екологічного, геохімічного та медико-гідрогеологічного районування. З'ясовано, що, згідно сучасних уявлень, біогеохімічні провінції розглядаються не ізольовано, а як типові первинні та вторинні у зв'язку з потенційними та фоновими, завдяки чому у межах субрегіонів біосфери районування проводиться по принципу географічної неперервності. Виділено такі принципи як системний аналіз (структурний підхід), просторово точний аналіз та метод екстраполяції.

3. Виявлено особливості розповсюдження мангану у питних підземних водах умовно чистих та техногенно забруднених територій України, а також оцінено вплив характерних для досліджених підземних вод неорганічних лігандів на поведінку Mn^{2+} у залежності від вихідних умов водного середовища. З'ясовано, що у воді умовно чистих територій манган мігрує переважно у вигляді вільного іону Mn^{2+} , і в значно меншій мірі (11 %) – у формі $MnSO_4$. Натомість в межах техногенно забруднених територій ключова роль належить неорганічному ліганду SO_4^{2-} , співвідношення розчинної сполуки $MnSO_4$ та Mn^{2+} становить, відповідно, 56 % до 44 %.

4. Для Київського, Коростишівського та Херсонського родовищ підземних вод виконано оцінку неканцерогенного ризику вживання води за допомогою безпорогового методу. Зроблено висновок про те, що у віддаленій перспективі рівень небезпеки вживання води за F є надзвичайно небезпечним, а за Mo, Cu, Zn, Pb та Mn – катастрофічним.

5. Виявлені еколого-гідрогеохімічні закономірності розподілу мікроелементів у питних водах підземних водоносних систем України та розраховані їх орієнтовні фонові концентрації. З'ясовано, що фонові концентрації ряду мікроелементів (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb), для підземних вод Дніпровсько-Донецької водоносної системи та водоносної системи Українського щита, коливаються в межах 0,00001-0,05 та не перевищують гранично допустимих концентрацій, що свідчить про відсутність техногенного забруднення досліджених підземних вод. Для питних підземних вод, приурочених до тріщинуватої зони кристалічних порід та їх кори вивітрювання в межах Коростишівського району Житомирської області характерним є відхилення вмісту ряду мікроелементів від біологічно значимих концентрацій. Такі елементи, як Li, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, присутні у недостатній кількості, натомість Sr та Ba – у надлишковій, що є фактором ризику виникнення Урівської хвороби (Кашина-Бека) у місцевих мешканців.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Авцын, А.П., Жаворонков, А.А., Риш, М.А., Строчкова, Л.С. (1991). *Микроэлементы человека: этиология, классификация, органопатология*. Москва: Медицина.
2. Андрусишина, І.М. (2015). Вплив мінерального складу питної води на стан здоров'я населення. *Вода і водоочисні технології*, 1 (16), 22–31.
3. Архипчук, В.В., Гончарук, В.В. (2003). Влияние обессоленной воды на жизнедеятельность организмов животных и растений и функционирование их клеток. *Химия и технология воды*, 2 (25), 191–101.
4. Ахманов М. (2002). *Вода, которую мы пьем*. Москва: ЭКСМО.
5. Бабинец, В.Е. (1961). *Подземные воды юго-запада Русской платформы*. Киев: Изд-во АН УССР.
6. Барвиш, М.В., Шварц, А.А. (2000). Новый подход к оценке микрокомпонентного состава подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения. *Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология*, 5, 467-473.
7. Бардов, В.Г., Федоренко, В.І., Білецька, Е.М. (2013). *Основи екології: підручник*. Вінниця: Нова Книга.
8. Басков, Е.А. (1983). *Основы палеогидрогеологии рудных месторождений*. Ленинград: Недра.
9. Бингам, Ф.Т., Коста, М., Эйхенбергер, Э. (2000). *Некоторые вопросы токсичности ионов металлов*. Москва: Мир.
10. Білецька, Е.М., Онул, Н.І., Стропільська, Г.С. (2008). Фізіолого-гігієнічні особливості забезпеченості селеном міського населення Дніпропетровської області та його вплив на показники цереброваскулярної захворюваності. *Довкілля та здоров'я*, 2 (45), 60–62.
11. Брицке, М.Э. (1982). *Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ*. Москва.

12. Василюк, Л., Непша, О. (2018). Геоекологічний моніторинг підземних вод Херсонської області. *Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки в країнах Європи та Азії. Матеріали XI Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (30 вересня 2018 р., Переяслав-Хмельницький)*. (с. 27-29). Переяслав-Хмельницький.
13. Верховцев, В.Г., Тищенко, Ю.Є. (2023). Проведення посезонних комплексних екологічних досліджень у зоні планованого розташування підприємства з видобування, перероблення та збагачення корисних копалин Південної ділянки Балахівського родовища графіту в Олександрійському районі Кіровоградської області. *Звіт про виконання науково-дослідних робіт*. Київ: ДУ ІГНС НАН України.
14. Верховцев, В.Г., Тищенко, Ю.Є., Фаррахов, О.В. (2020). Підприємство по відпрацюванню Новогурівської ділянки уранових руд способом підземного свердловинного вилуговування. *Звіт з оцінки впливу на довкілля*. Київ: ДУ ІГНС НАН України.
15. Виноградов, А. П. (1935–44). Химический элементарный состав организмов моря. *Труды биогеохимической лаборатории АН СССР*. Москва–Ленинград.
16. Виноградов, Б.В., Орлов, В.П., Снакин, В.В. (1993). Биотические критерии выделения зон экологического бедствия России. *Известия РАН, Серия географическая*, 5, 777–789.
17. Войтенко, Л.В. (2019). *Хімія з основами біогеохімії. Навчальний посібник*. Київ: Наукова столиця.
18. Волкова, Л.А., Кушнірук, Ю.С. (2012). Якість питної води як показник медико-екологічного ризику території. *Географія та туризм*, 19, 316–323.
19. Ворохта, Ю.М. (2007). Гігієнічна оцінка впливу мінерального складу питних вод на здоров'я населення: дис. ... канд. мед. наук: 14.02.01.
20. Галла-Бобик, С.В., Осійський, Е.Й., Сухарев, С.М. (2005). Моніторинг вмісту феруму та мангану в поверхневих та підземних водах Березівського

- району. *Науковий вісник Ужгородського національного університету. Серія Хімія*, 13–14, 160–166.
21. Гаррелс, Р. (1962). *Минеральные равновесия при низких температурах и давлениях*. Москва: Иностранная литература.
 22. Гаррелс, Р.М., Крайст, Ч.Л. (1968). *Растворы, минералы, равновесия*. Москва: Мир.
 23. Гиббс, Дж. (1982). *Термодинамика. Статистическая механика*. Москва: Наука, 1982.
 24. Гігієнічні нормативи якості води водних об'єктів для задоволення питних, господарсько-побутових та інших потреб населення (2022 р.). Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0524-22#Text>
 25. Голиков, С.Н., Саноцкий, И.В., Тиунов, Л.А. (1986). *Общие механизмы токсического действия*. Ленинград: Медицина.
 26. Голубев, И.М., Зимин, В.П. (1994). Нормирование общей жесткости питьевой воды. *Гигиена и санитария*, 3, 22–23.
 27. Гончарук, В.В., Байдачний, А.М., Кучерук, Д.Д., Балакіна, М.М. (2015). Новітні технології й устаткування для отримання високоякісної питної води. *Наука та інновації*, 1 (11), 86–91.
 28. Гончарук, Е.Г. (1975). *Очистка питьевых и сточных вод от ядохимикатов*. Киев: Здоров'я.
 29. Гребенюк, М., Цимбал, Д. (2020). Повторна геолого-економічна оцінка експлуатаційних запасів Коростишівського родовища питних підземних вод по свердловинах Коростишівського МКП "Водоканал" в м. Коростишів Житомирської області (підрахунок запасів станом на 01.01.2020). Науковий звіт. Київ: ТОВ «Гео Пошук».
 30. Гринзовський, А.М., Степаненко, Г.П., Бардов, В.Г. (2009). Гігієнічне нормування фтору як провідний напрямок наукової діяльності професора Р.Д. Габолича. *Гігієна населених місць*, 54, 82–86.
 31. Дабахов, М.В., Дабахова, Е.В., Титова, В.И. (2005). *Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования*. Н. Новгород: Изд-во ВВАГС.

32. Девис Дж. С. (1990). Статистический анализ данных в геологии : в 2 кн. Кн. 1. М.: Недра.
33. Державний стандарт України (2007). Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання (ДСТУ 4808:2007). Київ: ІКХХВ НАН України.
34. Державний стандарт України (2014). Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості (ДСТУ 7525:2014). Київ: Мінекономровитку України.
35. Державні санітарні норми та правила (2010). Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною (ДСанПіН 2.2.4-171-10). Київ.
36. Державні санітарні норми та правила (2010). Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною (ДСанПіН 2.2.4-171-10). Київ: Міністерство охорони здоров'я.
37. Дорохов, В.І., Павлюк, Г.В., Федішин, Б.В. (2004). *Біогеохімія. Навчальний посібник*. Житомир: «Полісся».
38. Дривер, Дж. (1985). *Геохимия природных вод*. Москва: Мир.
39. Душкин, С.С., Тихонюк-Сидорчук, (2004). Проблемы устойчивого развития систем водоснабжения и водоотведения г. Харькова. *Коммунальное хозяйство городов: научно-технический сборник*, 57, 254–257.
40. Екологічний паспорт Дніпропетровської області за 2019 рік (2019). Режим доступу: www.adm.dp.gov.ua/storage/app/uploads/public/60e/d38/c15/.
41. Ермаков, В.В. (2003). Биогеохимическое районирование континентов. *Биогеохимические основы экологического нормирования*. Москва: Наука.
42. Ермаков, В.В., Башкин, В.Н., Снакин, В.В. (2003). Биогеохимические критерии оценки экологического состояния ландшафтов. *Биогеохимические основы экологического нормирования*. Москва: Наука.
43. Ермаков, В.В., Тютиков, С.Ф. (2008). *Геохимическая экология животных*. Москва: Наука.

44. Жовинский, Э.Я., Крюченко, Н.О. (2018). Полтавская фтороносная провинция [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://cleanwater.org.ua/poltavskaya-ftoronosnaya-provyntsyya/>.
45. Жовинский, Э.Я., Кураева, И.В., Крюченко, Н.О. (2004). Экологическая геохимия и медицина. *Мінералогічний журнал*, 2 (26), 17–24.
46. Жовинський, Е.Я., Кураєва, І.В., Крюченко, Н.О. (2016). Біогеохімічне районування та питання медичної геології. *Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування: Матеріали III науково-практичної конференції (Трускавець, 4-7 листопада 2016 р.)*. (с. 381–385). Київ: ДКЗ.
47. Засыпка, Л.И. (1994). Оценка санитарных условий проживания населения в зоне западного Причерноморья и обоснование гигиенических рекомендаций по их оздоровлению: дис. ... канд. мед. наук: 14.02.01.
48. Злобіна, К.С. (2013). Геохімія питних артезіанських вод бортової частини Дніпровського артезіанського басейну (на прикладі м. Київ): дис. ... канд. геол. наук: 04.00.02.
49. Зозуля Ю.П. (1998). Сучасне уявлення про хронічний вплив малих доз радіонуклідів на центральну нервову систему. *Хронічний вплив малих доз опромінення на нервову систему: експериментальні дослідження та клінічні спостереження*. Київ. 398–415.
50. Иванов, А.В., Тафеева, Е.А., Давлетова, Н.Х., Вавашкин, К.В. (2012). Современные представления о влиянии питьевой воды на состояние здоровья населения. *Вода: химия и экология*, 3, 48-53.
51. Ильин, В.Б., Сысо, А.И. (2001). *Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области*. Новосибирск: издательство СО РАН.
52. Кандрор, И.С., Бокина Г.И. (1963). *Влияние питьевых вод на здоровье*. Москва.
53. Карпенко, Л.Г., Гатаулин, И.Г., Габдрахимов, Р.Ф., Озол, А.А. (2000). Экологические аспекты канцерогенной ситуации в развитом промышленном регионе. *Казанский медицинский журнал*, 4, 333–336.

54. Каспаров, А.А., Саноцкий, И.В. (1986). *Токсикометрия химических веществ, загрязняющих окружающую среду*. Москва.
55. Клайджер, Д. (1985). *Сверхчувствительная лазерная спектроскопия*. Москва.
56. Клімкіна І.І., В.Ю. Ґрунтова (2015). *Основи екологічної токсикології. Методичні рекомендації*. Дніпро: НГУ.
57. Коваленко, Г. Д., Рудя, К.Г. (2001). *Радиоэкология Украины*. Киев: ИПЦ, Киевский университет.
58. Ковальський, В.В. (1982). *Геохимическая среда и жизнь*. Москва: Наука.
59. Ковбасенко, О. (2004). Недоліки організації забезпечення населення якісною питною водою, причини їх виникнення: погіршення якості питної води в багатьох регіонах України. *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*, 3, 39–43.
60. Колубаева, Ю.В. (2013). Формы миграции химических элементов в водах северной части Колывань-Томской складчатой зоны. *Известия Томского политехнического университета*, 1 (322), 136-141.
61. Кондратюк, В.А. (1989). Микроэлементы, значимость для здоровья в питьевой воде малой минерализации. *Гигиена и санитария*, 2, 81–82.
62. Кондратюк, В.А., Козюра, С.А. (1982). Санитарно-гигиеническая характеристика питьевых вод с разным минеральным составом. *Гигиена населенных мест*, 21, 77–80.
63. Кононенко, А.В. (2019). Чинники еколого-гідрогеологічної еволюції хімічного складу підземних вод мергельно-крейдяного водоносного горизонту Дніпровсько-Донецької западини: дис. ... канд. геол. наук: 21.06.01.
64. Кошарна, С.К. (2023). Оцінювання екологічних ризиків. *Навчальний посібник*. Інтернет-ресурс Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Режим доступу: geol.univ.kiev.ua.
65. Кошлякова, Т.О, Кураєва, І.В., Верховцев, В.Г., Тищенко, Ю.Є. (2024). Еколого-гідрохімічні дослідження південної ділянки Балахівського

- родовища графіту. *Слобожанський науковий вісник. Серія: Природничі науки*, 1. 125-131.
66. Кошлякова, Т., Кошляков, О. (2024). Зміни хімічного складу питних підземних вод Херсонського родовища за даними тривалих спостережень у довоєнні часи. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 3 (106), 69–75.
 67. Кошлякова, Т., Кураєва, І., Кошляков, О., Олексенко, Л., Швайка, І., Проскурка, Л. (2022). Мікроелементний склад питних підземних вод на території Коростишівського району Житомирської області у системі гідрогеохімічного моніторингу. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 2 (97), 85–91.
 68. Кошлякова, Т.О. (2022). Сучасні підходи до ландшафтного біогеохімічного районування. *Геологічна будова та корисні копалини України: збірник тез всеукраїнської наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 12–13 жовтня 2022 р.)*. (с. 79–83). Київ: ІГМР НАН України.
 69. Кошлякова, Т.О. (2023). Еколого-геохімічні особливості поширення мангану у підземних водах України. *Мінералогічний журнал*, 3 (45). 82–96.
 70. Кошлякова, Т.О., Верховцев, В.Г., Луньов, Є.С., Тищенко, Ю.Є., Шкапенко, В.В. (2023). Особливості хімічного складу ґрунтових вод Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області. *Вісник Одеського національного університету. Географічні та геологічні науки*, 2 (43). 168–183.
 71. Кошлякова, Т.О., Кошляков, О.Є., Швайка, І.Д. (2022). Еколого-геохімічний стан поверхневих і приповерхневих вод міста Києва. *Геохімія техногенезу*, 7 (35), 61–64.
 72. Крайнов, В.С., Рыженко, Б.Н., Швец, В.М. (2004). *Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты*. Москва: Наука.
 73. Крайнов, С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В. (1988). *Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии*. Москва: Недра.

74. Красовский, Г.Н., Егорова, Н.А. (1998). Методологическая база для разработки региональных показателей качества питьевой воды. *Гигиена и санитария*, 4, 76–78.
75. Крисінська, Д.О., Клименко, Л.П. (2021). Експериментальні дослідження якості питної води та оцінювання екологічної безпеки питного водопостачання. *Науковий вісник НЛТУ України*, 1 (31), 147–151.
76. Крюченко, Н.О., Папарига, П.С., Осадчук, Ю.К. (2009). Біогеохімічні провінції Закарпаття. *Пошукова та екологічна геохімія*, 1, 53–55.
77. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Злобіна, К.С. (2020). Особливості розподілу Pb, Mo, Cu та Zn у водах артезіанських водоносних горизонтів (у межах Київського родовища). *Мінералогічний журнал*, 2 (42), 63–73.
78. Левонюк, С.М. (2023). Еколого-гідрогеологічна трансформація якісного складу підземних вод бучацько-канівського водоносного комплексу центральної частини Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну: дис. ... канд. геол. наук: 103.
79. Левонюк, С.М., Удалов, І.В. (2018). Еколого-гідрохімічні особливості трансформації якості питних підземних вод під впливом техногенних та неотектонічних факторів (на прикладі бучацько-канівських водозаборів східної України). *Пошукова та екологічна геохімія*, 1 (19), 30–40.
80. Лизогуб, В.О. (2021). Детальна геолого-економічна оцінка експлуатаційних запасів питних підземних вод ділянок «Кіндійська-І», «Кіндійська-ІІ», «Верхньо-Антонівська», «Херсонська-І-ІІ» Херсонського родовища по свердловинам водозабору МКП «ВУВКГ м. Херсона» (з підрахунком запасів станом на 01.01.2021 р.). *Звіт про розвідку родовища підземних вод*. Херсон: ВП Південно-українська ГГЕ ДП «УГК».
81. Линник, П.Н., Набиванец, Б.И. (1985). *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах: монография*. Ленинград: Гидрометеиздат.
82. Літинська, М.І., Астрелін, І.М., Толстопалова, Н.М. (2016). Забруднення природних вод арсеновмісними сполуками: причини та перспективні способи вирішення проблеми. *Вода і водоочисні технології*, 1 (18), 13–22.

83. Лоханова, Ю.Ю., Рассказов, Н.М. (2007). Формы миграции химических элементов в подземных водах бассейна р. Катунь в ее среднем течении. *Известия Томского политехнического университета*, 1 (311), 113–117.
84. Лупашко, О.О., Сафранов, Т. А. (2018). Особливості мікроелементного складу питних вод окремих промислово-міських агломерацій України. *Матеріали наукової конференції молодих вчених Одеського державного екологічного університету (2–8 травня 2018 р., Одеса)*. (с. 113–115). Одеса: ТЕС.
85. Лютай, Г. Ф. (1992). Влияние минерального состава питьевой воды на здоровье населения. *Гигиена и санитария*, 1, 13–15.
86. Макарова, Н. (2012). Качество водопроводной воды Киева в период паводка 2012. *Вода и водоочистные технологии*, 1–2 (61–62), 22–25.
87. Маков, К.И. (1944). К вопросу о путях формирования подземных вод в Днепровско-Донецкой впадине. *ДАН СССР*, 44 (9), 415–417.
88. Малеев, В.О., Безпальченко, В.М. (2020). Водопостачання та водовідведення Херсонської області: стан, проблеми, першочергові заходи. *Екологічні науки*, 2 (29), 66–71.
89. Мезенцева, Н.І., Батиченко, С.П., Мезенцев, К.В. (2018). *Захворюваність і здоров'я населення в Україні: суспільно-географічний вимір*. Київ: Прінт Сервіс.
90. Мельник, Л.О. (2016). Наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення : дис. ... д-ра хім. наук: 21.06.01.
91. Минков, И.П., Юрченко, И.В., Живац, З.Н. (1999). Водноэкологический фактор и мониторинг некоторых показателей репродуктивного здоров'я. *Материалы международной конференции «Вода и здоровье-99» (15-16 мая 1999 г., Одесса)*. (с. 267–270). Одесса: Астропринт.
92. Мокиенко, А.В., Петренко, Н.Ф., Гоженко, А.И. (2012). *Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Диоксид хлора*. Т. 2. Одесса: ТЭС.

93. Мокієнко, А.В. (2015). Мінеральний склад питних та мінеральних вод як фактор впливу на здоров'я населення (огляд літератури). *Вода: гігієна і екологія*, 1–2(3), 50–60.
94. Мудрый, И.В. (1999). Влияние минерального состава питьевой воды на здоровье населения (обзор). *Гигиена и санитария*, 1, 15–18.
95. Музалевская, Л.С., Лобковский, А.Г., Кумрина, Н.И. (1993). Связь мочекаменной болезни, остеоартроза и солевой артропатии с жесткостью питьевой воды. *Гигиена и санитария*, 12, 17–20.
96. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2017 році (2018). Режим доступу: https://mtu.gov.ua/files/%D0%9D%D0%B0%D1%86%D1%96%D0%BE%D0%BD%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0%20%D0%B4%D0%BE%D0%BF%D0%BE%D0%B2%D1%96%D0%B4%D1%8C_2017.pdf.
97. Нефедов, В.П., Ясайтис, А.А., Новосельцев, В.Н. (1991). *Гомеостаз на различных уровнях организации биосистем*. Новосибирск: Наука.
98. Новиков, Ю.В., Левин, А.И., Плитман, С.И. (1983). О методических подходах к изучению влияния минеральных компонентов питьевой воды на здоровье населения. *Гигиена и санитария*, 1, 43–47.
99. Новиков, Ю.В., Плитман, С.И., Левин, А.И. (1980). Состояние здоровья населения в связи с использованием мягких маломинерализованных вод для питья. *Гигиена и санитария*, 12, 3–6.
100. Нормы физиологических потребностей в энергии и пищевых веществах для различных групп населения Российской федерации (2008). *Методические рекомендации*. Москва.
101. Носачова, Ю.В., Шаблій, Т.О. (2020). *Екологічне інспектування. Навчальний посібник з практичних (семінарських) занять*. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.
102. Оберлис Д., Харланд, Б., Скальный, А. (2008). Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. СПб.: Наука.

103. Овчиннікова, Н.Б. (2019). Мінеральні води з підвищеною мінералізацією (розповсюдження на території України та уточнення їх хімічного складу методом рівноважної хімічної термодинаміки): дис. ... канд. геол. наук: 04.00.06.
104. Омелянец, Н.И. (1979). Гигиена применения ионообменных смол в водоснабжении. Киев: Здоров'я.
105. Орел, С.М., Мальований, М.С., Орел, Д.С. (2013). *Оцінювання екологічного ризику. Вплив на здоров'я людини: навчальний посібник*. Львів: Львівська політехніка
106. Охріменко, О.В, Біла, Т.А., Ляшенко, Є.В. (2019). Дослідження параметрів якості водопровідної води у місті Херсон хімічними методами. *Водні біоресурси та аквакультура*, 2, 134-143.
107. Панин, М.С. (2002) *Химическая экология. Учебник для вузов*. Семипалатинск: Семипалатинский государственный университет им. Шакарима.
108. Пашков, А.П. (2011). Проблеми забруднення поверхневих, підземних і стічних вод та заходи щодо їх ліквідації і запобігання в Україні. *Безпека життєдіяльності*, 4, 10–16.
109. Попенко, Е.С. (2014). Геохімія селену в об'єктах довкілля України: дис. ... канд. геол. наук: 04.00.02.
110. Посохов, Е.В. (1966). *Формирование химического состава подземных вод (основные факторы)*. Ленинград: Гидрометеорологическое издательство.
111. Прибилова, В.М., Качан, А.М. (2017). Хімічний склад підземних вод Харківської області як фактор ризику для здоров'я населення. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Геологія. Географія. Екологія»*, 46, 37–45.
112. Проданчук, М.Г., Мудрий, І.В., Великий, В.І., Петрашенко, Г.І., Калашніков, А.А., Проценко, В.М., Гончаренко, Н.Г., Ситенко, О.Р. (2006). Науково-методичні аспекти токсиколого-клінічних досліджень впливу

- мінерального складу питної води на стан здоров'я населення. *Современные проблемы токсикологии*, 3, С. 4–7.
113. Прокопов, В.А., Высоцкий, С.П., Требелев, В.В. (1998). О влиянии качества питьевой воды на здоровье населения. Материалы международной конференции «Вода и здоровье-98» (13-14 мая 1998 г., Одесса). (с. 26–28). Одесса: Астропринт.
 114. Прокопук М.С., Погорєлова Ю.В. (2017). Сезонна динаміка вмісту біогенних речовин у водоймах міста Києва. *Вісник Запорізького національного університету*, 1, 161–169.
 115. Ратушный, А.В. (2006). Исследование динамики функционирования генных сетей методами математического моделирования: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.28.
 116. Рахманин, Ю.А., Меркурьева, Р.В., Кушнерова, Н.Ф. (1982). Влияние опресненной и разведенной морской воды на некоторые показатели липидного обмена. *Гигиена и санитария*, 10, 12–15.
 117. Рахманин, Ю.А., Сидоренко, Г.И., Михайлова, Р.И. (1998). Метод изучения влияния химического состава питьевых вод на состояние здоровья населения. *Гигиена и санитария*, 4, 13–19.
 118. Рой, І.О. (2017). Підвищення екологічної безпеки питного водопостачання шляхом інтенсифікації процесу окислення органічних речовин: дис. ... канд. техн. наук: 21.06.01.
 119. Ромащенко, М.І., Гусєв, Ю.В., Шатковський, А.П., Сайдак, Р.В., Яцюк, М.В., Шевченко, А.М., Матяш, Т.В. (2020). Вплив сучасних кліматичних змін на водні ресурси та сільськогосподарське виробництво. *Меліорація і водне господарство*, 1, 5–22.
 120. Ромащенко, М.І., Хвесик, М.А., Михайлов, Ю.О. (2015). *Водна стратегія України на період до 2025 року (наукові основи)*. Київ: Компрінт.
 121. Рубенович, Е., Молин, И., Аксельссон, Дж., Риландер, Р. (2000). Магний в питьевой воде: связь с инфарктом миокарда, заболеваемостью и смертностью. *Эпидемиология*, 11, 416–421.

122. Рудько Г. (2012). Медична геологія – новий напрям розвитку науки та практики. *Геолог України*, 4, 48–51.
123. Рудько, Г.І. (Ред.) (2015). *Медико-гідрогеохімічні чинники геологічного середовища України*. Київ–Чернівці: Букрек.
124. Сафранов, Т.А., Грабко, Н.В., Поліщук, А.А., Трохименко, Г.Г. (2016). Збалансованість мінерального складу питних вод як чинник впливу на здоров'я населення міських агломерацій північно-західного Причорномор'я. *Вісник Одеського державного екологічного університету*, 20, 5–17.
125. Сидоренко О.А., Приходько В.Ф. (2006). Екологічний атлас Києва. К.: Агентство Інтермедіа.
126. Синицына, О.О., Плитман, С.И., Амплеева, Г.П., Гильденскиольд, О.А., Ряшенцева, Т.М. (2010). Эссенциальные элементы и их нормирование в питьевой воде. *Анализ риска здоровью*, 3, 30–38.
127. Скальный, А.В., Рудаков, И.А. (2004). *Биоэлементы в медицине*. Москва: Мир.
128. Сніжко, С., Шевченко, О., Дідовець, Ю. (2021). Аналіз впливу кліматичних змін на водні ресурси України (повний звіт за результатами проекту). Київ: Центр екологічних ініціатив «Екодія».
129. Соколова, С.А., Анисова, С.Н. (1999). Перечень рыбохозяйственных нормативов, предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Москва: Изд-во ВНИРО.
130. Стан підземних вод України. Щорічник (2020). Київ: Державна служба геології та надр України, Державне науково-виробниче підприємство «Державний інформаційний геологічний фонд України».
131. Степанов, А.М. (1991). *Биоиндикация и биомониторинг*. Москва.
132. Струсевич Е.А., Будеев, И.А., Гужов, В.К. (1985). *Минеральный состав воды и здоровье населения*. Новосибирск.

133. Сукач, В.В., Ісаков, Л.В., Курочка, О.О. (2006). Геолого-формаційне вивчення фундаменту зеленокам'яних структур Середньопридніпровського геоблоку УЩ. *Науковий звіт*. Дніпропетровськ.
134. Сусликов, В.Л. (2000). Современные проблемы и перспективы медицинской микроэлементологии. *Микроэлементы в медицине*, 1, 9–15.
135. Сухоребрий, А.О. (1999). Порові розчини слабопроникних порід платформних артезіанських басейнів України: дис. ... докт. геол. наук: 04.00.06.
136. Трахтенберг, І.М., Луговський, С.П., Дмитруха, Н.М. (2013). Свинцева небезпека в Україні: сучасні реалії, проблеми та шляхи вирішення. *Науковий журнал МОЗ України*, 3 (4), С. 50–60.
137. Тулакина, Н.В., Новиков, Ю.В., Плитман, С.И., Ярошев, В.В. (1991). Алюминий в питьевой воде и здоровье населения. *Гигиена и санитария*, 11, 12–14.
138. Фетисова Г.К. (2004). Роль минерального состава питьевой воды в формировании неинфекционной патологии населения. *Гигиена и санитария*, 1, 20–22.
139. Фрумин, Г.Т. (2013). *Экологическая токсикология*. СПб.: Изд-во: РГГМУ.
140. Хавезов, И., Цалев, Д. (1983). Атомно-абсорбционный анализ. Ленинград.
141. Хижняк, М.І., Нагорна, А.М. (1995). *Здоров'я людини та екологія*. Київ: Здоров'я.
142. Хільчевський, В.К. (1999). *Водопостачання і водовідведення. Гідроекологічні аспекти*. Київ: ВПЦ «Київський університет».
143. Хільчевський, В.К. (2021). Характеристика водних ресурсів України на основі бази даних глобальної інформаційної системи FAO Aquastat. *Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія*, 1 (59), 6–16.
144. Хільчевський, В.К., Осадчий В.І., Курило С.М. (2019). *Регіональна гідрохімія України: підручник*. Київ: ВПЦ «Київський університет».

145. Чарний, Д., Шевченко, О., Нестеровський, В. (2018). Склад і властивості мінеральних новоутворень на фільтраційному субстраті при очищенні підземних вод від заліза і марганцю. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 4 (83), 84–90.
146. Чебанова, Ю.В. (2017). Загальна характеристика селітебних, дорожніх та лісових ландшафтів Запорізької області. *Вісник Житомирського національного агроекологічного університету*, 2 (61), 211–216.
147. Шевченко О.А., Безотосний, В.М. (2017). Екологічні лабораторні вишукування з проведенням експертизи водних об'єктів, ґрунту та стану атмосферного повітря на території Дарницького району міста Києва. Науковий звіт. Дніпро: ДЗ «ДМА».
148. Шерстюк, Н.П., Носова, Л.О. (2016). Аналіз хімічного складу підземних вод водоносних горизонтів четвертинних відкладів території Північного гірничо-збагачувального комбінату (Кривбас). *Вісник Дніпропетровського університету. Серія: геологія, географія* б 1 (24), 151–157.
149. Шестопалов, В.М., Набока, М.В., Омельчук, С.А., Почекайлова, Л.П. (2008). Безпечність питної води в Європейському і Українському водному законодавстві. *Довкілля та здоров'я*, 4 (47), 18–25.
150. Шестопалов, В., Лялько, В., Гудзенко, В., Дробноход, М. (2005). Підземні води як стратегічний ресурс. *Вісник Національної академії наук України*, 5, 32–39.
151. Шестопалов, В.М. (1981). *Естественные ресурсы подземных вод платформенных артезианских бассейнов Украины*. Київ: Наукова думка.
152. Шестопалов, В.М., Лютий, Г.Г., Саніна, І.В. (2019). Сучасні підходи до гідрогеологічного районування України. *Мінеральні ресурси України*, 2, 3–12.
153. Шестопалов, В.М., Лялько, В.И., Дробноход, Н.И. и др. (1989). *Водообмен в гидрогеологических структурах Украины: Водообмен в естественных условиях*. Київ: Наукова думка.

154. Шестопалов, В.М., Овчинникова, Н.Б. (2003). Подземные воды и здоровье? *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*, 1, 19–32.
155. Шестопалов, В.М., Овчиннікова, Н.Б. (2017). Дослідження рівноважного стану води та проблема впливу питної та мінеральної води на здоров'я людини. *Геологічний журнал*, 1 (358), 23–36.
156. Шестопалов, В.М., Огняник, Н.С., Дробноход, Н.И. и др. (1991). *Водообмен в гидрогеологических структурах Украины: Водообмен в нарушенных условиях*. Киев: Наукова думка.
157. Шестопалов, В.М., Руденко, Ю.Ф., Гудзенко, В.В., Макаренко, А.Н. (2001). Водообмен в гидрогеологической структуре Киевской городской агломерации и миграция радионуклидов. *Водообмен в гидрогеологических структурах и Чернобыльская катастрофа*. Киев: ТОВ «Карбон ЛТД».
158. Шестопалов, В.М., Ситников, А.Б., Лялько, В.И. и др. (1988). *Водообмен в гидрогеологических структурах Украины. Методы изучения водообмена*. Киев: Наукова думка.
159. Шунков, В.С., Єзловецька, І.С. (2016). Оцінка якості води підземних джерел питного водопостачання Вінницької області. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*, 2 (19), 32–39.
160. Щербак, О.В. (2014). Метаморфізація питних підземних вод на території Херсонської області. *Вісник Харківського національного університету*, 1128, 96–100.
161. Щербак, О.В. (2015). Техногенно спричинені зміни еколого-гідрогеологічних умов верхньоміоценового водоносного комплексу на території Херсонської області: дис. ... канд. геол. наук: 21.06.01.
162. Эльпинер, Л.И. (1992). Изменение состояния водных ресурсов и здоровье человека. *Социально-экологические вопросы использования водных ресурсов*. Москва.
163. Эльпинер, Л.И., Балашов, О.И. (1980). Экспериментальные исследования по нормированию оптимального солевого состава питьевых вод. *Космическая биология и авиакосмическая медицина*, 4, 71–76.

164. Яковлев В.В., Лищина В.Д. (2015). Источники водоснабжения Харькова и перспективы использования лучевых водозаборов. *Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки*, 37, 106–126.
165. Яремко, З. (2005). *Безпека життєдіяльності: навчальний посібник*. Київ: Центр навчальної літератури.
166. Яцик, А. (2003). Горизонти водного господарства України. *Урядовий кур'єр*, 194, 9.
167. Anderson, T.W. et al. (1975). Ischemic heart disease, water hardness and myocardial magnesium. *Canadian Medical Association journal*, 113, 119–203.
168. Anke, M. (2004). Essential and toxic effects of macro, trace, and ultratrace elements in the nutrition of animals. *Elements and their Compounds in the Environment*, 1, 305-341.
169. Barzegar, R., Moghaddam, A., Adamowski, J. (2019). Assessing the potential origins and human health risks of trace elements in groundwater: A case study in the Khoy plain, Iran. *Environmental Geochemistry and Health*, 41, 981–1002.
170. Bernard, L.C. (2003). Risks in Perspective. *Journal of American Physicians and Surgeons*, 2 (8), 50–53.
171. Bjerregaard, P., Andersen, O. (2014). Ecotoxicology of Metals – Sources, Transport, and Effects in the Ecosystem. *Handbook on the Toxicology of Metals*, 79–100.
172. Bound, J.P. et al. (1981). The incidence of anencephalus in the Fylde Peninsula 1956-1976 and changes in water hardness. *Journal of epidemiology and community health*, 2 (35), 102–105.
173. Brezonik, P.L., King, S.O., Mach, C.E. (1991). The Influence of water chemistry on trace metal bioavailability and toxicity to aquatic organisms. *Metal Ecotoxicology: Concepts and Application*. N.Y.: Lewis Publishers, 2–31.
174. Brindha, K., Paul, R., Walter, J. (2020). Trace metals contamination in groundwater and implications on human health: comprehensive assessment

- using hydrogeochemical and geostatistical methods. *Environmental Geochemistry and Health*, 42, 3819–3839.
175. Burke, I. (2000). Landscape and Regional Biogeochemistry: Approaches. *Methods in Ecosystem Science*, 277–288.
 176. Campbell, P.G.C. (1995). Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Chichester: Wiley, 45–102.
 177. Cannas, D., Loi, E., Serra, M., Firinu, D., Valera, P., Zavattari, P. (2020). Relevance of Essential Trace Elements in Nutrition and Drinking Water for Human Health and Autoimmune Disease Risk. *Nutrients*, 12, 2074.
 178. Chakraborty, T.K., Ghosh, G.Ch., Ghosh, P., Jahan I., Zaman, S., Islam, M.Sh., Hossain, M.R., Habib, A., Biswas, B., Sultana, N., Khan, A.Sh. (2022). Arsenic, iron, and manganese in groundwater and its associated human health risk assessment in the rural area of Jashore, Bangladesh. *Journal of Water and Health*, 6 (20), 888–902.
 179. Crawford, M.D., Gardner, M.J., Sedgwick, P.A. (1972). Infant mortality and hardness of local water supplies. *Lancet*, 1 (758), 988–992.
 180. Dam, R.A., Hogan, A.C., McCullough, C.D., Houston, M.A., Humphrey, C.L., Harford, A.J. (2010). Aquatic toxicity of magnesium sulfate, and the influence of calcium, in very low ionic concentration water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2 (29), 410–421.
 181. Davidson, T., Ke, Q., Costa, M. (2014). Selected Molecular Mechanisms of Metal Toxicity and Carcinogenicity. *Handbook on the Toxicology of Metals*. Academic Press, 79–100.
 182. Dinu, M. (2015). Interaction between metal ions in waters with humic acids in gley-podzolic soils. *Geochemistry International*, 3 (53), 265–276.
 183. Donato, F., Monarca, S., Premi, S. (2003). Durezza dell'acqua potabile e malattie cronicodegenerative. Parte III. Patologie tumorali, urolitiasi, malformazioni fetali, deterioramento delle funzionicognitive nell'anziano, diabete mellito ed eczema atopic. *Annali di Igiene*, 1 (15), 57–70.

184. Dreux P. (1974). *Pre'cis d'ecologie*. Paris: Presses Universitaires de France.
185. Dudal, Y., Gérard, F. (2004). Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models: a review of the theories and applications. *Earth-Science Reviews*, 3–4 (66), 199–216.
186. Dzik, A.J. (1989). Cerebrovascular disease mortality rates and water hardness in North Dakota. *South Dakota journal of medicine*, 4 (42), 5–7.
187. Ermakov, V.V., Degtyarev, A.P., Safonov, V.A., Tjutikov, S.F., Krechetova, E.V. (2007). Biogeochemical criteria of assessment of soilplant complex. *The Problems of Biogeochemistry and Geochemical Ecology*, 2(4), 16–24.
188. Ermakov, V.V., Jovanovic, L.N. (2010). Biodiversity and the biosphere technogenesis. *Ecologica*, 17 (58), 77–85.
189. Fortin, C., Couillard, Y., Vigneault, B., Campbell, P.G.C. (2010). Determination of free Cd, Cu and Zn concentrations in lake waters by in situ diffusion followed by column equilibration ion-exchange. *Aquatic Geochemistry*, 1 (16), 151–172.
190. Gandhi, N., Diamond, M.L., Huijbregts, M.A.J., Guinée, J.B., Peijnenburg, W.J.G.M., Van De Meent, D. (2011). Implications of considering metal bioavailability in estimates of freshwater ecotoxicity: examination of two case studies. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 8 (16), 774–787.
191. Golekar, R.B., Patil, S.N., Baride, M.V. (2012). Human health risk due to trace element contamination in groundwater from the Anjani and Jhiri river catchment area in northern Maharashtra, India. *Earth Sciences Research Journal*, 1(17), 17–23.
192. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. (2022). Geneva: World Health Organization.
193. Heath, A.G. (2002). *Water pollution and fish physiology*. London: Lewis Publishers.
194. Hem, J.D. (1985). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water: The monograph*. Alexandria: United States Geological Survey.

195. Homoncik, Sally C., MacDonald, Alan M., Heal, Kate V., Dochartaigh, Brighid É.Ó, Ngwenya, Bryne T. (2010). Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Science of the Total Environment*, 12 (408), 2467–2473.
196. Hussain S., Habib-Ur-Rehman, M., Khanam T., Sheer A., Kebin, Z., Jianjun Y. (2019). Health Risk Assessment of Different Heavy Metals Dissolved in Drinking Water. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 10 (16).
197. Islam, M.A., Karim, M.R., Hiduchi, T., Sakabara, H., Sekine, M. (2014). Comparison of the trace metal concentration of drinking water supply options in southwest coastal areas of Bangladesh. *Applied Water Science*, 4, 183–191.
198. Jinwal, A., Dixit, S., Malik, S. (2009). Some Trace Elements Investigation in Ground Water of Bhopal & Sehore District in Madhya Pradesh: India. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 4 (13), 47–50.
199. Kammen, D.M., Hassenzaht, D.M. (1999). *Should We Risk It? Exploring Environmental, Health, and Technological Problem Solving*. Princeton.
200. Koshliakova, T. (2022). Current Approaches to Biogeochemical Regionalization in Ukraine. *Universal Journal of Geoscience*, 9(3), 31–37.
201. Koshliakova, T., Kuraieva, I. (2023). Hydrogeochemical features of groundwaters of the Ukrainian shield fractured crystalline rocks on the example of Zhytomyr and Vinnytsia regions. *Journal of Geology, Geography and Geoecology*, 3 (32). 525–539.
202. Kousa, A., Komulainen, H., Hatakka, T., Backman, B., Hartikainen, S. (2021). Variation in groundwater manganese in Finland. *Environmental Geochemistry and Health*, 43, 1193–1211.
203. Kousa, A., Moltchanova, E., Viik-Kajander, M. (2004). Geochemistry of ground water and the incidence of acute myocardial infarction in Finland. *Journal of Epidemiology and Community Health*, 2 (58), 136–139.
204. Leoni, V., Fabiani, L., Ticchiarelli, L. (1985). Water hardness and cardiovascular mortality rate in Abruzzo, Italy. *Archives of environmental health*, 5 (40), 274–278.

205. MacKinnon, A.U., Taylor, S.H. (1980). Relationship between sudden coronary deaths and drinking water hardness in five Yorkshire cities and towns. *International journal of epidemiology*, 3 (9), 247– 249.
206. Magos, L. (1985). Mercury and Mercurials. *British Medical Bulletin*, 31, 241– 245.
207. Manganese in Minnesota's Groundwaters: Emphasizing the Health Risks of Manganese in Drinking Water. Minnesota: Minnesota Ground Water Association. (2015). URL: https://www.mgwa.org/documents/whitepapers/01_manganese/Manganese_in_Minnesotas_Groundwaters.pdf.
208. Masironi, R., Pisa, Z., Clayton, D. (1979). Myocardial infarction and water hardness in the WHO myocardial infarction registry network. *Bulletin of the World Health Organization*, 57, 291–299.
209. Melles, H., Kiss, S.A. (1992). Effect of magnesium in drinking water and the magnesium therapy in demineralized water. *Magnesium Research*, 5, 277–279.
210. Mitsch, W.J., Gosselink J.G. (2007). *Wetlands: The monograph*. Hoboken: John Wiley and Sons.
211. Moghissi, A.A., Narland, R.E., Congel, F.J., Eckerman, K.F. (1980). Methodology for environmental human exposure and health risk assessment. *Dynamics, exposure and hazard assessment of toxic chemicals*. Michigan, USA.
212. Moiseenko, T.I., Morgunov, B.A., Gashkina, N.A., Megorskiy, V.V., Pesiakova, A.A. (2013). Ecosystem and human health assessment in relation to aquatic environment pollution by heavy metals: case study of the Murmansk region, northwest of the Kola Peninsula, Russia. *Environmental Research Letters*, 13, 1-14.
213. Mora, A., Mahlknecht, J., Rosales-Lagarde L., Hernandez-Antonio, A. (2017). Assessment of major ions and trace elements in groundwater supplied to the Monterrey metropolitan area, Nuevo Leyn, Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189, 1–15.

214. Nadaska, G., Lesny, J., Michalik, I. (2010). Environmental Aspect of Manganese Chemistry. *Health and Environmental Journal*, 1–16.
215. Nardy, J., Donato, F., Monarka, S., Helatty, W. (2003). La rigidità di acqua potabile e di alterazioni degenerative croniche. Parte I. Analisi epidemiologica della ricerca. *Igiene rivista annuale – medicina preventiva nella società*, 15, 35–40.
216. Nolan, C.V., Fowler, S.W., Teyssie, J.L. (1991). Cobalt speciation and bioavailability in marine organisms. *Marine Ecology Progress Series*, 88, 105–116.
217. Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M. (2014). *Handbook on the Toxicology of Metals*. Academic Press.
218. Rethinking of Water Security for Ukraine based on results of National Policy Dialogue (2016). Режим доступу: https://www.gwp.org/globalassets/global/gwp-CEE_files/regional/rethinking-water-security-ukraine-2016.pdf.
219. Rosborg, I., Koszisek, F., Selinus, O., Ferrante, M., Jovanovic, D. (2015). *Drinking water minerals and mineral balance*. Switzerland.
220. Sandstrom, B. (2001). Micronutrient interactions: effects on absorption and bioavailability. *British Journal of Nutrition*, 2 (85), S181–S185.
221. Sarkar, A., Bhagat, J., Ingole, B.S., Rao, D.P., Markad, V.L. (2015). Genotoxicity of cadmium chloride in the marine gastropod *Nerita chamaeleon* using comet assay and alkaline unwinding assay. *Environmental Toxicology*, 2 (30), 177–187.
222. Smith, K.S., Balistreri, L.S., Todd, A.S. (2015). Using biotic ligand models to predict metal toxicity in mineralized systems. *Applied Geochemistry*, 57, 55–72.
223. Smith, W.C., Crombie, I.K. (1987). Coronary heart disease and water hardness in Scotland—is there a relationship? *Journal of epidemiology and community health*, 41, 227–228.

224. Sonneborn, M. et al. (1983). Health effects of inorganic drinking water constituents, including hardness, iodide and fluoride. *CRC critical reviews on environmental control*, 1 (13), 1–22.
225. Tekade, R.K., Maheshwari, R., Jain, N.K. (2018). Toxicity of nanostructured biomaterials. *Nanostructured Materials for Biomedical Applications*, 231–256.
226. Testa, G., Piñones, A., Castro, L.R. (2021). Physical and Biogeochemical Regionalization of the Southern Ocean and the CCAMLR Zone 48.1. *Frontiers in Marine Science*, 8, 1–16.
227. The World Bank Group (2020). Renewable internal freshwater resources per capita (cubic meters). [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://data.worldbank.org/indicator/ER.H2O.INTR.PC>.
228. Tong, S., Li H., Tudi M., Yuan, X., Yang L. (2021). Comparison of characteristics, water quality and health risk assessment of trace elements in surface water and groundwater in China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 219, 112283.
229. U.S. EPA. (2004) National Recommended Water Quality Criteria. Report 4304T. *Office of Water, Office of Science and Technology*. (EPA/600/4-91/002) Springfield, Virginia.
230. Väänänen, K, Leppänen, M.T., Chen, X., Akkanen, J. (2018). Metal bioavailability in ecological risk assessment of freshwater ecosystems: from science to environmental management. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147, 430–446.
231. Vasyukova, E.V., Pokrovsky, O.S., Viers, J., Oliva, P., Dupré, B., Martin, F., Candaup, F. (2010) Trace elements in organic and iron-rich surficial fluids of the boreal zone: Assessing colloidal forms via dialysis and ultrafiltration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2 (74), 449–468.
232. Wang, Y. (2014). Nanogeochemistry: Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers. *Chemical Geology*, 378–379, 1–23.

233. Waseem A., Arshad, J., Iqbal, F., Sajjad, A., Mehmood, Z. (2014). Pollution status of Pakistan: a retrospective review on heavy metal contamination of water, soil, vegetables. *Biomed Research International*, 14, 1–30.
234. Wigle, D.T. et al. (1986). Contaminants in drinking water and cancer risks in Canadian cities. *Canadian journal of public health*, 5 (77), 335–342.
235. Wilson, D.E. (1980). Surface and complexation effects on the rate of Mn (II) oxidation in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 9 (44), 1311–1317.
236. Xiaosi, S., Geng, C., Huang, W., Zhenxue, D., Nam-Chil, W., Wenzhen, Y. (2018). Biogeochemical zonation of sulfur during the discharge of groundwater to lake in desert plateau (Dakebo Lake, NW China). *Environmental Geochemistry and Health*, 40, 1051–1066.
237. Zeighami, E.A. et al. (1985). Drinking water inorganics and cardiovascular disease: a case-control study among Wisconsin farmers. *Advances in modern toxicology – Inorganics in drinking water and cardiovascular disease*. Princeton: Princeton Scientific Publishing.
238. Zemla, B. (1980). Geographical incidence of gastric carcinoma in relation to hardness of water for drinking and household needs. *Wiadomosci lekarskie*, 13 (33), 1027–1031.
239. Zhang, Z., Xiao, Ch., Adeyeye, O., Yang, W., Liang, X. (2020). Source and Mobilization Mechanism of Iron, Manganese and Arsenic in Groundwater of Shuangliao City, Northeast China. *Water*, 2 (12), 534.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО
АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ*Розділи у колективних монографіях*

1. Кураєва, І.В., Сплодитель, А.О., Вовк, К.В., Кошлякова, Т.О. (2023). Важкі метали в біокосних системах урбанізованих територій України: еколого-геохімічний аспект: монографія. Харків: «Діса плюс», 112.

Статті у виданнях іноземних держав

2. Koshliakova, T. (2022). Current Approaches to Biogeochemical Regionalization in Ukraine. Universal Journal of Geoscience, 9(3), 31–37. DOI: 10.13189/ujg.2022.090301.
3. Koshliakova, T., Zlobina, K., Kuraieva, I. (2023). Ecological and geochemical aspects of interlayer water use for potable water supply of urban population: a case study in the Dnieper–Donetsk aquifer system, Ukraine. *Acta Geochimica*, 381 (42). 1–17. DOI: 10.1007/s11631-023-00604-y (*Scopus, Q3, закордонне видання геологічного профілю, Швейцарія*).

*Наукові статті у вітчизняних фахових виданнях за спеціальністю, що
обліковуються науковими базами даних Scopus та Web of Science*

4. Щербак, О.В., Кошлякова, Т.О., Долін, В.В. (мол.), Руденко, І.М., Куцка, Я.О. (2016). Оцінка ефективності радіогідрогеологічного моніторингу в зоні впливу Київського сховища радіоактивних відходів. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*,

- 2(73), 46–52. DOI: 10.17721/1728-2713.73.07 (*Web of Science, фахове видання*).
5. Кошлякова, Т.О., Долін, В.В. (2016). Природні та техногенні чинники формування хімічного складу води сеноман-келовейського водоносного комплексу у межах Київської міської агломерації. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 4(75), 73–76. DOI: 10.17721/1728-2713.75.11 (*Web of Science, фахове видання*).
 6. Кошляков О, Диняк О., Кошлякова І., Кошлякова Т.О. (2018). Гідрогеологічні особливості розрахунків стійкості укосів і схилів у межах урбанізованих територій. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 4 (83), 79–83. DOI: 10.17721/1728-2713.83.11 (*Web of Science, фахове видання категорії «А»*).
 7. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Злобіна, К.С. (2020). Особливості розподілу Pb, Mo, Cu та Zn у водах артезіанських водоносних горизонтів (у межах Київського родовища). *Мінералогічний журнал*, 2 (42), 63–73. DOI: 10.15407/mineraljournal.42.02.063 (*Web of Science, фахове видання категорії «А»*).
 8. Ємельянов В.О., Наседкін Є.І., Сачко А.В., Кураєва І.В., Кошлякова Т.О. (2020). Розподіл свинцю в приземному атмосферному аерозолі міста Запоріжжя. *Мінералогічний журнал*, 4 (42). 104–115. DOI: 10.15407/mineraljournal.42.04.104 (*Web of Science, фахове видання категорії «А»*).
 9. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Вовк, К.В., Злобіна, К.С. (2021). Особливості розподілу важких металів у компонентах довкілля паркових урболандшафтів міста Києва. *Мінералогічний журнал*, 2 (43), С.58–73. DOI: 10.15407/mineraljournal.43.02.058 (*Web of Science, фахове видання категорії «А»*).
 10. Кошлякова, Т., Кураєва, І., Кошляков, О., Олексенко, Л., Швайка, І., Проскурка, Л. (2022). Мікроелементний склад питних підземних вод на

- території Коростишівського району Житомирської області у системі гідрогеохімічного моніторингу. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 2 (97), 85–91. DOI: 10.17721/1728-2713.97.11 (**Web of Science, Scopus, фахове видання категорії «А»**).
11. Кошляков, О., Кошлякова, Т., Диняк, О., Кошлякова, І. (2022). Використання часового та просторового розподілу тритію для індикації змін стану сеноман-келовейського комплексу питних підземних вод на території міста Києва. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 3 (98), 80–85. DOI: 10.17721/1728-2713.98.10 (**Web of Science, Scopus, фахове видання категорії «А»**).
 12. Кошлякова, Т.О. (2023). Еколого-геохімічні особливості поширення мангану у підземних водах України. *Мінералогічний журнал*, 3 (45). 82–96. DOI: 10.15407/mineraljournal.45.03.082 (**Web of Science, фахове видання категорії «А»**).
 13. Ємельянов В., Наседкін Є., Федосеєнков С., Кошлякова Т. (2023). Застосування гідроакустичних методів при геохімічних дослідженнях розподілу забруднювачів в поверхневому шарі донних відкладів. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 3 (102), 83–93. DOI: 10.17721/1728-2713.102.10 (**Web of Science, Scopus, фахове видання категорії «А»**).
 14. Koshliakova, T., Kuraieva, I. (2023). Hydrogeochemical features of groundwaters of the Ukrainian shield fractured crystalline rocks on the example of Zhytomyr and Vinnytsia regions. *Journal of Geology, Geography and Geoecology*, 3 (32). 525–539. DOI: 10.15421/112347 (**Web of Science, фахове видання категорії «А»**).
 15. Кошлякова, Т., Кошляков, О. (2024). Зміни хімічного складу питних підземних вод Херсонського родовища за даними тривалих спостережень у довоєнні часи. *Вісник Київського національного університету імені*

Тараса Шевченка. Серія Геологія, 3 (106), 69–75. DOI: 10.17721/1728-2713.106.09 (*Web of Science, Scopus, фахове видання категорії «А»*).

Наукові статті у фахових виданнях

16. Кошлякова, Т.О., Кошляков, О.Є., Долін, В.В., Скрипкін, В.В. (2015). Оцінка інтенсивності водообміну в сеноман-келовейському водоносному комплексі на території м. Києва в умовах техногенного впливу. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія Геологія*, 1 (68), 66–70. DOI: 10.17721/1728-2713.68.11 (*фахове видання*).
17. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Азімов, О.Т., Злобіна, К.С., Хрущов, Д.П. (2021). Геохімічна трансформація об'єктів довкілля в межах полігонів захоронення твердих побутових відходів (на прикладі міста Києва). *Геохімія техногенезу*, 6 (34), 113–122. DOI: 10.15407/geotech2021.34.113 (*фахове видання категорії «Б»*).
18. Rudenko I. M., Pushkar'ov O. V., Zubko O.V., Dolin V. V. (young), Koshliakova T.O. (2018). Geochemical features of adsorption of tritium from water solutions by clinoptilolite. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 28, 106–119. (*фахове видання*).
19. Кошлякова, Т.О., Кошляков, О.Є., Швайка, І.Д. (2022). Еколого-геохімічний стан поверхневих і приповерхневих вод міста Києва. *Геохімія техногенезу*, 7 (35), 61–64. DOI: 10.32782/geotech2022.35.11 (*фахове видання категорії «Б»*).
20. Кошлякова, Т.О., Верховцев, В.Г., Луньов, Є.С., Тищенко, Ю.Є., Шкапенко, В.В. (2023). Особливості хімічного складу ґрунтових вод Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області. *Вісник Одеського національного університету. Географічні та геологічні науки*, 2 (43). 168–183. DOI: 10.18524/2303-9914.2023.2(43).292746 (*фахове видання категорії «Б»*).

21. Кураєва, І.В., Сплодитель, А.О., Кошлякова, Т.О., Дерюгіна, О.В., Азімов, О.Т., Вовк, К.В. (2024). Еколого-геохімічні оцінка закономірностей розподілу мікроелементів у біокосних системах природних та техногенних ландшафтів лісостепової зони України. *Вісник Одеського національного університету. Географічні та геологічні науки*, 29 (1(44)), 213–231. DOI: 10.18524/2303-9914.2024.1(44).305384 (фахове видання категорії «Б»).

Тези доповідей конференцій

22. Кошлякова, Т.О. (2015). Еколого-геохімічні передумови оптимізації водопостачання населення м. Києва за рахунок сеноман-келовейського водоносного комплексу. *Перспективи майбутнього та реалії сьогодення в технологіях водопідготовки: матеріали міжнародної науково-практичної конференції (Національний університет харчових технологій, Київ, 18-19 листопада 2015 р.)*. (с. 169–170). Київ: НУХТ.
23. Кошлякова, Т.О. (2015). Оцінка інтенсивності водообміну в сеноман-келовейському водоносному комплексі на території м. Києва. *Сучасні напрями геологічних досліджень в Україні: збірник матеріалів молодіжної наукової конференції (Інститут геологічних наук НАН України, Київ, 25-26 листопада 2015 р.)*. (с. 23–24). Київ: ІГН НАНУ.
24. Щербак, О.В., Кошлякова, Т.О., Долін, В.В. (мол.), Руденко, І.М., Куцка, Я.О. (2016). Modelling of groundwater level surface as indicator of radiation safety area. *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects: матеріали міжнародної конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 10-13 травня 2016 р.)*. (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
25. Кошлякова, Т.О., Злобіна, К.С. (2019). Проблеми використання питних підземних вод та здоров'я населення. *Об'єднані наукою: перспективи міждисциплінарних досліджень: матеріали всеукраїнської науково-*

- практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 13-14 листопада 2019 р.). (с. 96–99). Київ: ВПЦ «Київський університет».
26. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Кошляков, О.Є. (2020). Distribution of heavy metals in potable groundwater of Dnieper-Donetsk artesian basin northwestern slope (as an example of Kyiv groundwater deposit). *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects: матеріали міжнародної конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 11-14 травня 2020 р.)*. (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
 27. Кошлякова, Т.О., Злобіна, К.С., Кураєва, І.В. (2020). Особливості мікроелементного складу бюветних вод м. Києва. *Гідрогеологія: наука, освіта, практика: Збірник наукових праць наукової конференції з міжнародною участю (Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 14-15 листопада 2020 р.)*. (с. 52–57). Харків: ХНУ ім. В.Н. Каразіна.
 28. Кошлякова, Т.О., Злобіна, К.С., Кураєва, І.В. (2020). Мікроелементний склад питних підземних вод Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну (на прикладі Київського родовища підземних вод). *Геологічне, гідрологічне та біологічне різноманіття Полісся: Збірка наукових праць міжнародної науково-практичної конференції (Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне, 13 жовтня 2020 р.)*. (с. 157–160). Рівне: НУВГП.
 29. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Кошляков, О.Є. (2020). Study of microelement composition of potable groundwater in Korostyshiv district of Zhytomyr region in hydrogeochemical monitoring system. *Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment: матеріали міжнародної наукової конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 10-13 листопада 2020 р.)*. (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.

30. Кошлякова, Т.О., Кошляков, О.Є., Диняк, О.В., Кошлякова, І.Є. (2021). Tritium content as indicator of Cenomanian-Callovian groundwater complex state changes as a result of long-term operation within Kyiv city. *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects: матеріали міжнародної конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 11-14 травня 2021 р.)*. (с. 1–6). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
31. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Азімов, О.Т., Злобіна, К.С., Хрущов, Д.П. (2021). Modelling of environmental objects geochemical transformation within solid waste landfills. *Geoinformatics: Theoretical and Applied Aspects: матеріали міжнародної конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 11-14 травня 2021 р.)*. (с. 1–6). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
32. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Вовк, К.В., Злобіна, К.С., Лемеш, Л.В. (2021). Біоіндикація забруднення паркових екосистем міста Києва важкими металами. *Екологія. Людина. Суспільство: Матеріали міжнародної науково-практичної конференції (Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, Київ, 20–21 травня 2021 р.)*. (с. 47–53). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.
33. Злобіна, К.С., Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Азімов, О.Т. (2021). Екогеохімічний стан ґрунтів і природних вод зони впливу сміттєзвалищ на прикладі полігону захоронення твердих побутових відходів. *Геологічна наука в незалежній Україні: збірник тез наукової конференції, присвяченої 30-тій річниці Незалежності України (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 8–9 вересня 2021 р.)*. (с. 127–129). Київ: ІГМР НАН України.
34. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Злобіна, К.С. (2021). Особливості мікроелементного складу питних підземних вод, поширених в межах Коростишівського району Житомирської області. *Геологічна наука в незалежній Україні: збірник тез наукової конференції, присвяченої 30-тій*

- річниці Незалежності України (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 8–9 вересня 2021 р.). (с. 136–139). Київ: ІГМР НАН України.
35. Кошлякова, Т.О. (2021). Динаміка хімічного складу питних підземних вод Коростишівського району Житомирської області. *Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources: матеріали міжнародної наукової конференції (Люблін, 28-29 грудня 2021 р.)*. (с. 95–99). Рига: Baltija Publishing.
 36. Диняк, О.В., Кошлякова, Т.О., Кошлякова, І.Є., Кошляков, О.Є. (2021). Spatial analysis and modeling of tritium content in groundwater of Senoman-Callovia aquatic complex on the territory of Kyiv for the purpose of assessing changes in its ecological condition in time. *Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment: матеріали міжнародної наукової конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 17-19 листопада 2021 р.)*. (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
 37. Кошлякова, Т.О., Кошляков, О.Є. (2022). Dynamics of ionic composition of potable groundwater of the Shostka deposit (based on long-term operation data). *Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment: матеріали міжнародної наукової конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 15-18 листопада 2022 р.)*. (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.
 38. Кошарна, С., Кошлякова, Т., Кошляков, О., Гаммонс, Ч. (2022). Ecological and geochemical conditions of surface and near-surface waters of Kyiv, Ukraine. *Goldschmidt Conference: міжнародна наукова конференція (Гонолулу, 11-15 липня 2022 р.)*. (с. 1). Гонолулу: Goldschmidt.
 39. Кошлякова, Т.О. (2022). Сучасні підходи до ландшафтного біогеохімічного районування. *Геологічна будова та корисні копалини України: збірник тез всеукраїнської наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та*

- рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 12–13 жовтня 2022 р.). (с. 80–83). Київ: ІГМР НАН України.*
40. Сплодитель, А.О., Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Швайка, І.А., Швайка, І.Д. (2022). Важкі метали в ландшафтах історичної місцевості Гірка Крістера. *Геологічна будова та корисні копалини України: збірник тез всеукраїнської наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 12–13 жовтня 2022 р.). (с. 107–110). Київ: ІГМР НАН України.*
 41. Кошлякова, Т.О. (2023). Особливості хімічного складу ґрунтових вод Саксагансько-Сурського рудного району Дніпропетровської області. *Наукова весна: матеріали міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, 1–3 березня 2023 р.). (с. 64-66). Дніпро: НТУ «ДП».*
 42. Кошлякова, Т.О. (2023). Quality of groundwaters of the Ukrainian shield fractured crystalline rocks: potential risks to public health. *Актуальні проблеми дослідження довкілля: матеріали міжнародної наукової конференції (Сумський державний педагогічний університет імені А. С. Макаренка, Суми, 25–26 травня 2023 р.). (с. 199–203). Суми: СумДПУ.*
 43. Кошлякова, Т.О. (2023). Еколого-геохімічні особливості поширення мангану у підземних водах України. *Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання. До 160-річчя від дня народження В.І. Вернадського: матеріали всеукраїнської наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 19–20 вересня 2023 р.). (с. 268–272). Київ: ІГМР НАН України.*
 44. Кошлякова, Т.О., Кураєва І.В. (2023). Підземні води тріщинуватих кристалічних порід Українського щита: еколого-геохімічний аспект. *Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання. До 160-річчя від дня народження В.І. Вернадського: матеріали всеукраїнської наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім.*

- М.П. Семененка НАН України, Київ, 19–20 вересня 2023 р.). (с. 272–277). Київ: ІГМР НАН України.*
45. Кошлякова, Т.О. (2023). Роль водного чинника у формуванні здоров'я споживачів підземних вод та оцінка ризиків виникнення мікроелементозів. *Геологічна будова та корисні копалини України: збірник матеріалів всеукраїнської молодіжної наукової конференції (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 2–3 жовтня 2023 р.). (с. 61–64). Київ: ІГМР НАН України.*
 46. Кураєва, І.В., Кошлякова, Т.О., Сплодитель, А.О., Вовк, К.В., Дерюгіна, О.В., Локтіонова, О.П. (2023). Комплексні геохімічні дослідження об'єктів довкілля техногенно-забруднених територій України з метою раціонального природокористування. *Від мінералогії і геогнозії до геохімії, петрології, геології та геофізики: фундаментальні і прикладні тренди XXI століття» (MinGeoIntegration XXI): збірник праць всеукраїнської конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 27-29 вересня 2023 р.). (с. 184–188). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.*
 47. Кошлякова, Т., Верховцев, В., Луньов, Є., Тищенко, Ю., Шкапенко, В. (2023). Metamorphization of the groundwaters chemical composition within the Saksagansk-Sursk ore district of the Dnipropetrovsk region during longstanding exploitation. *Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment: матеріали міжнародної наукової конференції (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 7-10 листопада 2023 р.). (с. 1–5). Київ: ННІ «Інститут геології» КНУ ім. Т. Шевченка.*
 48. Koshliakova, T. (2024). The impact of groundwater on consumer health and risk assessment of endemic diseases. *Health-promoting mineral water of the Solankova Dolina – Ciechocinek 2024: Book of Abstracts of International Conference (Ciechocinek, Poland, March, 17-19, 2024). (p. 20). Ciechocinek: Humboldt Kolleg.*

49. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Верховцев, В.Г., Тищенко, Ю.Є., Дерюгіна, О.В. (2024). Еколого-гідрохімічні дослідження південної ділянки Балахівського родовища графіту. *Екологія. Людина. Суспільство: матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції (Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, Київ, 5 червня 2024 р.)*. (с. 22-27). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

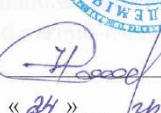
50. Кошляков, О.Є., Диняк, О.В., Кошлякова, Т.О. (2023). Результати досліджень сучасного стану питних підземних вод сеноман-келовейського комплексу на території Київської міської агломерації із застосуванням ізотопних технологій. *New factors for the development of natural sciences in Ukraine and EU countries : Scientific monograph*. Riga, Latvia : «Baltija Publishing», 155-174. DOI: 10.30525/978-9934-26-288-3-8
53. Кошлякова, Т.О. (2015). Оцінка уразливості питних підземних вод сеноман-келовейського водоносного комплексу в м. Києві за ізотопно-радіохімічними даними. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Геологія. Географія. Екологія»*. 1157 (42), 130–133.
51. Кошлякова, Т.О., Кураєва, І.В., Верховцев, В.Г., Тищенко Ю.Є. (2024). Еколого-гідрохімічні дослідження південної ділянки Балахівського родовища графіту. *Слобожанський науковий вісник. Серія: Природничі науки*, 1. 125-131. DOI:10.32782/naturalspu/2024.1.17 **(фахове видання категорії «Б»)**.

ДОДАТОК Б

ДОВІДКА ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОГО
ДОСЛІДЖЕННЯ

«Затверджую»

Директор Інституту геохімії, мінералогії
та рудотворення імені М.П. Семененка
Національної академії наук України
академік НАН України

 О.М. Пономаренко

« 24 » грудня 2024 р.

«Затверджую»

Директор Науково-навчального
інституту «Інститут геології»
Київського національного
університету імені Тараса Шевченка

 С.А. Вижва

« 24 » грудня 2024 р.

АКТ

про впровадження/використання результатів
докторської дисертаційної роботи
у навчальний процес

Даним актом стверджується, що результати дисертаційної роботи на тему: «Гідрогеохімія мікроелементів водоносних систем селітебних ландшафтів України», що представлена на здобуття наукового ступеня доктора геологічних наук за спеціальністю 04.00.02 – геохімія, виконаної кандидатом геологічних наук, старшим дослідником Кошляковою Тетяною Олексіївною впроваджено у навчальний процес при викладанні дисципліни «Екологічна геологія та моніторинг геологічного середовища» на кафедрі гідрогеології та інженерної геології ННІ «Інститут геології» Київського національного університету імені Тараса Шевченка при підготовці фахівців за освітньо-науковою програмою «Гідрогеологія» на здобуття освітнього ступеню «Магістр» за спеціальністю Е4 «Науки про Землю», а саме:

– За результатами даної роботи на кафедрі було використано і впроваджено методичні напрацювання в області розробки наукових засад еколого-біогеохімічного районування території України. Ґрунтуючись на отриманих Кошляковою Т.О. даних щодо закономірностей розподілу мікроелементів у питних підземних водах основних водоносних систем України запропоновано нові принципи еколого-біогеохімічного районування з позицій медичної мікроелементології – системний аналіз або структурний підхід, просторово точний аналіз та метод екстраполяції.

– Окреслено коло сучасних методів з оцінки потенційного ризику для здоров'я людини, пов'язаного із вживанням питної води незадовільної якості. При оцінці ризику вживання досліджених питних підземних вод (Київське, Коростишівське та Херсонське родовища підземних вод) використано модель оцінки неканцерогенного ризику безпороговим методом. У результаті проведених обрахунків було виявлено, що за F рівень небезпеки є надзвичайно небезпечним, а за Mo, Cu, Zn, Pb та Mn – катастрофічним.

– Запропоновано фонові концентрації біологічно значимих мікроелементів у питних підземних водах Дніпровсько-Донецької водоносної системи та водоносної системи Українського щита. При розрахунку використано медіанні значення досліджених вибірок. Отримані результати свідчать про відсутність техногенного забруднення обстежених підземних вод, оскільки розраховані фонові концентрації мікроелементів коливаються в межах 0,00001-0,05 та не перевищують гранично допустимих концентрацій, та можуть слугувати підґрунтям при проведенні еколого-біогеохімічного районування території України.

Комісія в складі:

Голова комісії: завідувач кафедри гідрогеології та інженерної геології, канд. геол. наук, доцент
Чомко Д.Ф.
(посада, ПІБ)

Члени комісії: доцент кафедри гідрогеології та інженерної геології, канд. геол. наук, доцент
Диняк О.В.
(посада, ПІБ)
доцент кафедри гідрогеології та інженерної геології, канд. геол. наук
Рева М.В.
(посада, ПІБ)

встановила впровадження в навчальний процес результатів досліджень та місце їх використання.

Результати дисертаційного дослідження «Гідрогеохімія мікроелементів водоносних систем селітебних ландшафтів України» було використано при підготовці матеріалів навчальної дисципліни «Екологічна геологія та моніторинг геологічного середовища», яка викладалася студентам за освітньо-науковою програмою «Гідрогеологія» на здобуття освітнього ступеню «Магістр» за спеціальністю Е4 «Науки про Землю» у 1 семестрі 2024/2025 навчального року (загальна кількість лекційних годин – 4).

“ 24 ” листопада 2024 р.

Голова комісії:

(підпис)

Дмитро ЧОМКО

(ініціали та прізвище)

Члени комісії:

(підпис)

Оксана ДИНЯК

(ініціали та прізвище)

(підпис)

Максим РЕВА

(ініціали та прізвище)