МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.03.082
УДК 550.4:504.5:546.711:556.3(477)

Т.О. Кошлякова, канд. геол. наук, старш. дослідник, докторант
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34
E-mail: tatianakoshliakova@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-8551-3531

ЕКОЛОГО-ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОШИРЕННЯ МАНГАНУ У ПІДЗЕМНИХ ВОДАХ УКРАЇНИ

Наведено результати власних гідрогеохімічних досліджень щодо виявлення особливостей розповсюдження мангану у питних підземних водах умовно чистих і техногенно забруднених територій України, а також оцінки впливу характерних для досліджених підземних вод неорганічних лігандів на поведінку Mn^{2+} залежно від вихідних умов водного середовища. Як умовно чисті території обрано м. Київ, Житомирську, Вінницьку та Рівненську області, техногенно забруднені — Київську та Дніпропетровську області. За вітчизняними і закордонними літературними даними окреслено коло медико-біологічних і токсикологічних властивостей мангану, з'ясовано ключові особливості поширеності елемента у природних водних розчинах і підземних водах. Концентрації мангану та феруму у зразках досліджуваних підземних вод визначено за допомогою високоточного методу масспектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS). У результаті статистичної обробки досліджуваних вибірок установлено, що медіанний вміст мангану для більшості обстежених територій не перевищує гранично допустимої концентрації. Винятком є підземні води с. Підгірці (Київська область), де концентрація елемента перевищує норматив майже в чотири рази. 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. Установлено, що найбільші відхилення від фону за манганом характерні для Дніпропетровської області, за ферумом — для Києва. Статистично значимого зв'язку між концентраціями мангану та феруму у обстежених зразках не виявлено, що свідчить про різну геохімічну природу процесів концентрування цих елементів у досліджуваних підземних водах. За допомогою спеціалізованих програмних засобів Hydra і Medusa розраховано форми знаходження мангану в зразках води залежно від pH водного середовища. Отримані співвідношення розчинних форм знаходження елемента для умовно чистих і техногенно забруднених територій України дали змогу встановити, що у воді умовно чистих територій манган мігрує переважно у вигляді вільного іона Mn^{2+}, і значно менше (11 %) — у формі $MnSO_4$. Натомість у 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 під час біогеохімічного районування території України.

***Ключові слова**: гідрогеохімія, підземні води, манган, коефіцієнт концентрації, форми знаходження, умовно чисті території, техногенно забруднені території.*

Цитування: Кошлякова Т.О. Еколого-геохімічні особливості поширення мангану у підземних водах України. *Мінерал. журн.* 2023. 45, № 3. С. 82—96. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.03.082

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2023. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Вступ. Рівень антропогенного навантаження на об'єкти навколишнього середовища, зокрема природні води, постійно зростає, що обумовлює необхідність упровадження мережі постійно діючого моніторингу їхнього стану. Особливо важливим компонентом такого роду досліджень є встановлення елементного складу води та вивчення особливостей його формування, адже на сучасному етапі розвитку цивілізації у більшості країн існує проблема забезпечення людства якісною та безпечною питною водою, яка є основою життєдіяльності людини. Для України ця проблема є особливо актуальною: за даними ООН станом на 2022 р., за якістю питної води вона займала 66 рядок у рейтингу зі 180 країн світу. Окрім недостатньої кількості, серйозною проблемою є якісні характеристики води. Населення 40 % території нашої держави споживає воду, яка не відповідає вимогам вітчизняних нормативних документів. Нині питне водопостачання в Україні здійснюється за рахунок поверхневих (70 %) і підземних (30 %) джерел. Більшість поверхневих вод, які використовують для питних потреб, за гідрохімічними показниками належать переважно до II—III класу якості, значна їх частина — до IV класу, і є проблемною для використання [13]. У нинішніх умовах збройної російської агресії проблема забезпечення населення якісною питною водою загострилась ще більше.

Дефіцит або надлишок тих чи інших елементів у питній воді може обумовлювати виникнення ряду захворювань у населення, що її споживає [16]. Дані про можливі патологічні стани організму людини, спричинені не лише надлишком, але і дефіцитом життєво важливих елементів, що нормовані в питній воді за санітарно-токсикологічним показником шкідливості [15], свідчать про важливість їх урахування під час прогнозування ризиків для здоров'я людини. Вивченню проблеми забруднення питних підземних вод, а також впливу надлишку чи нестачі мікроелементів на здоров'я населення, присвячено низку вітчизняних і закордонних публікацій [1, 4, 5, 8, 10, 14, 15, 19, 23, 24]. Серед різних аспектів проблеми якості питної води особливо актуальними є питання хімічного забруднення, балансу есенційних і токсичних мікроелементів у водному середовищі, оскільки воно є важливим резервуаром їх накопичення. Основною причиною того, що у організмах більшості людей є нестача певних життєво важливих мікроелементів і надлишок потенційно токсичних, є низька якість питної води і продуктів харчування, а також незадовільний екологічний стан навколишнього середовища. Зокрема, населення великих міст потерпає від надлишку важких металів, які надходять до організму з водою. Систематичне вживання неякісної або неконтрольованої за складом питної води призводить до появи у населення хронічних захворювань, що може вплинути і на здоров'я майбутніх поколінь. Водночас у літературі мало уваги приділено оцінюванню відмінностей мікроелементного складу питних підземних вод у межах різних гідрогеологічних регіонів у зв'язку зі структурно-геологічними, а також геохімічними особливостями територій.

Дослідження регіональних особливостей питного водопостачання України та з'ясування ролі водного фактора у формуванні неінфекційної захворюваності є надзвичайно важливими. Наприклад, необхідно встановити роль різних комбінацій компонентів мінерального складу у формуванні здоров'я різних вікових груп споживачів питної води; потребує подальшої конкретизації роль водного фактора у надходженні до організму життєво важливих мінеральних речовин; доцільним є визначення ступеня адаптації населення до різних концентрацій у питній воді мінеральних сполук, нормованих за органолептичною ознакою, що дало б змогу визначити діапазони, прийнятні для створення регіональних стандартів якості питної води.

Представлене дослідження присвячене вивченню особливостей поширення та геохімічної поведінки мангану та його сполук у питних підземних водах різних регіонів України. Вибір саме цього мікроелемента обумовлений тим, що, згідно з останніми публікаціями ВООЗ [20], на відміну від інших мікроелементів, біологічна роль яких доведена, саме манган надходить до організму людини переважно з водою, а не з продуктами харчування.

Актуальність дослідження. Проблема поширеності мангану у підземних водах, які

використовують для питного водопостачання населення, привертає увагу науковців різних країн світу. 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. [22], вивчивши 475 зразків підземних вод, які активно використовують для питного водозабезпечення Шотландії, виявили, що гранично допустима концентрація (ГДК) мангану перевищена у 30 % досліджених проб. До того ж підвищені концентрації елемента були зафіксовані у різних водоносних горизонтах, як водонапірних глибинних, так і неглибоких (ґрунтові води). У зв'язку з цим було наголошено на необхідності улаштування моніторингової мережі за складом підземних вод для муніципальних і приватних підземних водозаборів. У публікації Anne Kousa зі співавт. [25] представлено дослідження мінливості вмісту мангану у підземних водах Фінляндії. Тривалі моніторингові дослідження підземних вод показали, що у більшості випадків концентрації загального мангану були вищими від кількості розчиненого мангану. Таке співвідношення було характерним як для глибших водоносних горизонтів, приурочених до кристалічних порід Балтійського щита, так і для неглибоких вод, поширених у осадових четвертинних відкладах. Tapos Kumar Chakraborty зі співавт. [18] вивчали проблему забруднення миш'яком, ферумом і манганом ґрунтових вод, які використовує сільське населення місцевості Джашор (Бангладеш) для забезпечення водно-господарських потреб. Було виявлено, що 46 % досліджених зразків за вмістом мангану підпадають під категорію вод із високим рівнем забруднення, що спричинює ризики для здоров'я місцевих мешканців. Китайські вчені Zhihao Zhang зі співавт. [30] дослідили джерела надходження та механізми мобілізації мангану у підземних водах м. Шуанляо на півночі Китаю. Окрім класичних геохімічних методів під час дослідження було застосовано статистичний і просторовий аналіз і 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 і темпами водообміну. Питання поширення мангану у питних підземних водах є актуальним і для мешканців США. Асоціація підземних вод Міннесоти регулярно публікує докладні звіти, які охоплюють усі аспекти манганової небезпеки як для здоров'я споживачів води, так і для устаткування, пов'язаного з водопостачанням і водовідведенням [26].

Об'єктом цього дослідження є підземні води низки умовно чистих (м. Київ, Житомирська обл. (с. Високий Камінь), Вінницька обл. (с. Вінницькі Хутори), Рівненська обл. (с. Жобрин)), і техногенно забруднених (Київська обл. (с. Підгірці), Дніпропетровська обл. (с. Божедарівка)) територій України (рис. 1).

Предметом вивчення є закономірності поширення мангану і його сполук у досліджуваних підземних водах.

Головною **метою** дослідження є виявлення особливостей поширення мангану в межах умовно чистих і техногенно забруднених територій України та оцінка впливу характерних для досліджених підземних вод неорганічних лігандів на поведінку Mn^{2+} залежно від вихідних умов водного середовища.

Методика досліджень. Для визначення концентрацій мангану та феруму в обстежених зразках води було використано метод масспектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (*ICP-MS*) на масспектрометрі 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. Похибка вимірювання становила $\delta \leq 3$ %. Межа виявлення мангану — 0,002 мкг/дм^3. Для отримання калібровок "сигнал — концентрація" застосовано сертифікований стандарт (*ICP multi-element standard solution VI*, виробник — *Merck KGaA*), з якого виготовлено серію з шести градуювальних стандартів від 1 до 1000 *ppb*. Підготовку проб і стандартів здійснено ваговим методом. Для приготування розчинів (про-

Рис. 1. Картографічна схема з позначенням територій, у межах яких відібрано зразки підземних вод: *1* — м. Київ; *2* — Житомирська обл. (с. Високий Камінь); *3* — Вінницька обл. (с. Вінницькі Хутори); *4* — Рівненська обл. (с. Жобрин); *5* — Київська обл. (с. Підгірці); *6* — Дніпропетровська обл. (с. Божедарівка); великими літерами позначено індекси гідрогеологічних структур України першого порядку [12]

Fig. 1. Cartographic diagram showing the territories within which the groundwater samples were taken: *1* — Kyiv city; *2* — Zhytomyr region (the village of High Stone); *3* — Vinnytsia region (the village of Vinnytsia Hamlets); *4* — Rivne region (the village of Zhobryn); *5* — Kyiv region (the village of Pidgirtsi); *6* — Dnipropetrovsk region (the village of Bozhedarivka); indices of hydrogeological structures of Ukraine of the first order are marked with capital letters [12]

мивні, холості, градуювальні й аналізовані) використано воду, очищену за допомогою апарата *Millipore-Q*3 (*Millipore SA*, Франція). Розрахунок форм знаходження двовалентного мангану в досліджуваних підземних водах залежно від pH середовища було здійснено за допомогою спеціалізованих програмних засобів *Hydra* і *Medusa*, розроблених у *KTH Royal Institute of Technology* (м. Стокгольм, Швеція). Під час обробки аналітичних даних використано математико-статистичні методи.

Медико-біологічні та токсикологічні властивості мангану. Питання надходження мангану в організм людини є дискусійним. У літературі трапляються різні підходи щодо визначення переважного джерела цього елемента — продуктів харчування, питної води чи повітря. За даними І.М. Андрусишиної зі співавт. [2], сполуки мангану в основному надходять до організму людини з їжею (85,25 %) на другому місці вода (14,75 %), а з повітрям найменше — 0,05 %. Ці дослідники наголошують, що організм краще засвоює манган саме з питної води, ніж із продуктів харчування. А.В. Мамченко зі співавт. [9] наводять такі дані: добове надходження мангану з продуктами харчування складає, у середньому, 3,7 мг (від 2,2 до 9), з повітря — 0,002 мг, з питної води — до 0,064 мг. Згідно з останніми публікаціями ВООЗ [20], допустима добова доза надходження мангану в організм людини становить 0,025 мг/кг маси тіла. Поглинання та біодоступність цього елемента є більшими з питної води, ніж із їжі. Однак на процеси засвоєння мангану з питної води істотно можуть впливати умови

харчування людини, а також форма знаходження цього елемента. Максимально допустиме значення мангану у питній воді встановлено на рівні 0,08 мг/дм^3 (згідно з ДСТУ 7525:2014 Державний стандарт України "Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості" гранично допустима концентрація становить 0,05 мг/дм^3). На сьогодні біологічна роль мангану вивчена достатньо добре. Цей мікроелемент, залежно від концентрації та потенційного впливу на гомеостаз живих організмів, з якими він контактує, в ряді випадків можна вважати життєво важливим (есенційним), в інших — токсичним. Найчастіше ми говоримо про негативний вплив мангану, і на рівні з іншими важкими металами розглядаємо його як забруднювач. Однак клінічні дослідження вказують, що дефіцит мангану в організмі людини так само може призводити до збоїв у функціонуванні різних органів і систем. З медичної точки зору манган є незамінним мікроелементом, адже він бере участь у формуванні кісткової і сполучної тканини, входить до складу ферментів, задіяних у процесі метаболізму амінокислот, вуглеводів, катехоламінів, необхідний для синтезу холестерину і нуклеотидів. Недостатнє споживання спричиняє уповільнення зростання, порушення в репродуктивній системі, підвищену крихкість кісткової тканини, порушення вуглеводного і ліпідного обмінів.

Водночас перевищення допустимої норми мангану справляє на людину токсичний і мутагенний вплив, зокрема на центральну нервову систему (негативні неврологічні ефекти, зокрема зниження когнітивних здібностей), негативно впливає на перебіг вагітності. Маючи виражені кумулятивні властивості, манган накопичується в печінці, нирках, головному мозку, щитоподібній і підшлунковій залозах, лімфатичних вузлах. Варто відмітити, що у разі порушення 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. Токсичні ефекти реалізуються переважно завдяки конкурентному механізму з іншими металами. Під час спільного потрапляння до організму відбувається подвійна взаємодія: між окремими металами і біосубстратами, а також у вигляді конкуренції металів за біоліганди. У результаті конкуренції металів за захоплення транспортних лігандів змінюється часткове співвідношення між легко- і важкорозчинними фракціями того самого хімічного елемента, що може призводити до зміни його кінетики за наявності конкурента або посилення чи уповільнення виведення з організму. Це позначається на ефекті їх комбінованої дії [16]. Саме тому в ході оцінювання потенційних ризиків і небезпек, пов'язаних із вживанням води, яка містить підвищені концентрації мангану, потрібно враховувати не тільки вміст інших потенційно токсичних мікроелементів, залучених до конкурентної взаємодії з ним, а й переважні форми знаходження самого мангану у водному розчині.

Поширеність мангану у природних водних розчинах і підземних водах. Манган є одним із найпоширеніших металів у земній корі, міститься у понад 100 типах мінералів, включаючи сульфіди, оксиди, карбонати, силікати, фосфати і борати (мангановмісні мінерали, які трапляються найчастіше, наведено в табл. 1) [28]. Також цей елемент присутній у ґрунтах унаслідок процесів вивітрювання та інфільтрації атмосферних опадів. Загалом манган може існувати в 11 ступенях окиснення.

Найпоширенішими ступенями окиснення цього елемента в природних водних розчинах є двовалентний (у відновленому стані) та чотиривалентний манган (у окисному стані). Як правило, за непорушених природних умов у природних водах манган трапляється в низьких концентраціях. Поява й накопичення цього елемента у підземних водах контрольована багатьма факторами, основними з яких є геохімія порід, хімія води і мікробіологічна активність. Деякі типи гірських порід, наприклад мафічні та ультраосновні породи, сланці, грауваки та вапняк, містять високі концентрації мангану, що може призвести до підвищеного концентрування цього елемента у суміжних середови-

щах за рахунок процесів вивітрювання [3]. Хімічний склад води, зокрема pH, 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 існує переважно у вигляді відновленого розчинного Mn^{2+} за нижчого значення pH і Eh, але окиснюється з утворенням осаду за наявності кисню і вищого pH [21]. За високих концентрацій органічної речовини відбувається комплексоутворення з гуміновими речовинами, що пригнічує процеси окиснення та осадження мангану [28]. Мікроорганізми відіграють важливу роль у мобілізації мангану у навколишньому середовищі та можуть як збільшувати, так і пригнічувати його концентрування в підземних водах. Ефекти можуть бути прямими, через ферментативний каталіз окиснення та відновлення мангану і специфічне зв'язування клітинно-асоційованими матеріалами, або опосередкованими, за рахунок зміни pH та Eh умов мікросередовища, таким чином впливаючи на формування та концентрацію елемента. 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).

Концентрації мангану у підземних водах, як правило, вищі, ніж у поверхневих водоймах і водотоках. Це пов'язано з тим, що у поверхневих водоймах за природних умов відбувається фотокаталітичне відновлення з утворенням іонів Mn^{2+} і прискорення окисних реакцій за рахунок залучення мангану до процесів фотосинтезу під час розмноження водоростей, що знижує його концентрацію у воді [27]. Вважають, що манган каталізує окиснення органічної речовини, утворення гумусу і комплексів $N_{орг}$. Зокрема доведено, що Mn*Ox* окиснює гумінові й фульвокислоти, перетворюючи їх у низькомолекулярні сполуки, насамперед у солі піровиноградної кислоти ($CH_3COCOOH$) — пірувати [17]. Таким чином, міграція цього елемента 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 елемента до місцевих ґрунтових вод. Манган природного походження здебільшого трапляється у безкисневих умовах, за умов низьких темпів водообміну, тобто переважно у глибоких міжпластових водоносних горизонтах. Також природний манган може концентруватись у неглибоких ґрунтових водах, приурочених до відкладів, збагачених органічною речовиною [28].

Манган мігрує в підземних водах переважно у вигляді Mn^{2+} та $MnSO_4$. Також існує у добре розчинній формі бікарбонату або відносно малорозчинній гідроксиду, може утворювати комплексні сполуки з фосфат-іонами

Таблиця 1. **Найпоширеніші форми твердофазного мангану [28]**
Table 1. **The most common forms of solid manganese [28]**

Назва	Хімічна формула	Хімічна назва	Опис
Манганіт	$MnO(OH)$	Гідроксид оксиду мангану	Сіро-чорний, чорний, іноді з великими кристалами
Піролюзит	MnO_2	Діоксид мангану	Чорний і землистий, нещільний
Родохрозит	$MnCO_3$	Карбонат мангану	Мінерал рожевого забарвлення зі скляним блиском
Родоніт	$MnSiO_3$	Силікат мангану	Мінерал рожевого, жовтого або коричневого забарвлення, часто з великими кристалами
Гаусманіт	Mn_3O_4	Чотириокис мангану	Коричнево-чорний
Псиломелан	$BaMn_9O_{16}(OH)_4$	Гідроксид оксиду барій мангану	Від сталево-сірого до чорного
Брауніт	$3(Mn,Fe)_2O_3MnSiO_3$		Коричнювато-чорний

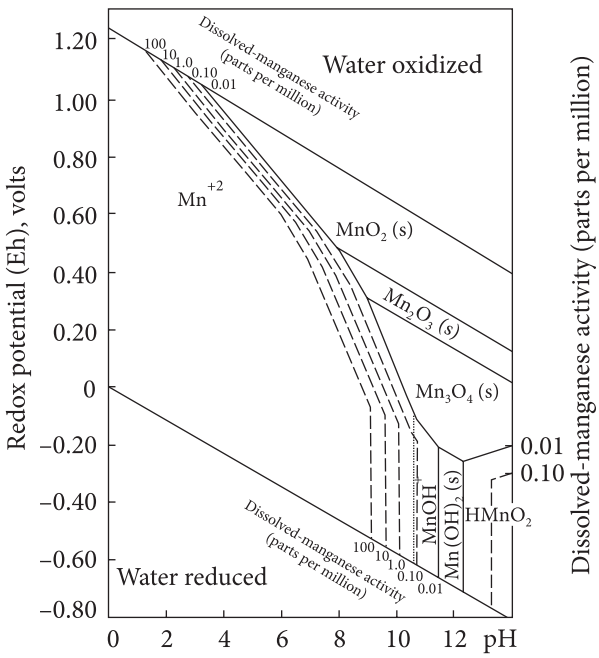

Рис. 2. Діаграма Eh — pH, що описує стабільність твердої (*s*) і водної фаз мангану як функцію окисно-відновного потенціалу і pH за стандартних значень температури (25 °C) і тиску (1 атмосфера). У твердих стабіполях манган випадає в осад із утворенням нерозчинної сполуки. Поля стабільності твердих речовин (суцільні лінії) являють собою межі за концентрацій 0,01 ppm (часток на мільйон) розчиненого мангану (мкг/дм^3). Пунктирні лінії вказують межі поля стабільності, коли концентрації розчиненого Mn^{+2} становлять 0,10; 1,0; 10 і 100 ppm [21]

Fig. 2. Eh — pH diagram describing the stability of solid (*s*) and aqueous phases of manganese as a function of redox potential and pH, at standard temperature (25°C) a pressure (1 atmosphere). In the solid stabifields, manganese precipitates and forms the insoluble compound. The stability fields of the solids (solid lines) represent the boundaries at a concentration of 0.01 ppm (parts per million) dissolved manganese (mg/dm^3). Dashed lines represent the stability field boundaries when dissolved Mn^{+2} concentrations are 0.10, 1.0, 10 and 100 ppm [21]

та деякими органічними лігандами. У водах з низьким вмістом кисню Mn^{2+} хімічно або біологічно окиснюється до Mn^{4+}. Його високі концентрації часто виявляють у ферумовмісній воді. Ферум є природним "супутником" мангану, оскільки у них подібна структура зовнішнього електронного поля. Залежно від співвідношення концентрацій Mn/Fe у вихідній воді за окисних умов можливе утворення кристалічних структур — манганітів, або рентгеноаморфних структур — манганооксидолітів [17].

З хімічної точки зору ключовими факторами, які контролюють поведінку мангану у воді, є водневий показник pH та окисно-відновний потенціал Eh. Рис. 2 ілюструє, що концентрація розчиненого мангану зростає за низького значення pH і низького окисно-відновного потенціалу. Представлена діаграма Eh — pH також вказує на те, що манган у твердій формі може існувати в кількох ступенях окиснення (+2, +3, +4 або +6), проте домінує розчинений у природних водах Mn^{+2} [21].

Результати та обговорення. На першому етапі дослідження було згруповано та проаналізовано вибірки з результатами мікроелементного аналізу зразків підземних вод за вмістом мангану і феруму з шести різних локацій, умовно розділених на дві групи: умовно чисті (м. Київ, Житомирська обл. (с. Високий Камінь), Вінницька обл. (с. Вінницькі Хутори), Рівненська обл. (с. Жобрин)) і техногенно забруднені (Київська обл. (с. Підгірці), Дніпропетровська обл. (с. Божедарівка)) території (рис. 1). Віднесення двох останніх до техногенно забруднених обумовлено тим, що в межах західної околиці с. Підгірці розташований один із найбільших в Україні полігонів захоронення твердих побутових відходів — Київський полігон № 5, загальна площа якого становить 63,7 га [6], а с. Божедарівка знаходиться в межах Саксагансько-Сурського рудного району, де активно видобувають корисні копалини, зокрема уранові руди. Окрім того, у цьому регіоні накопичено багато відходів гірничої та металургійної промисловості у вигляді відвалів і шламосховищ. Кількість зразків із кожної території — від 10 до 25. Статистичні характеристики досліджуваних вибірок представлено у табл. 2.

У результаті аналізу досліджуваних вибірок виявлено, що медіанний вміст мангану для усіх обстежених територій не перевищує ГДК. Винятком є підземні води с. Підгірці, де концентрація елемента перевищує норматив майже учетверо. Аналогічна закономірність притаманна і для феруму, вміст якого у водах с. Підгірці перевищує ГДК у 2,4 рази. Такі аномально високі значення (порівняно з іншими обстеженими територіями) свідчать про високий ступінь органічного забруднен-

ня ґрунтів і, відповідно, підземних вод, відходами, які накопичуються в межах Київського полігону ТПВ № 5. Це явище відповідає закономірності, описаній у згаданій вище публікації [28], в якій мова йде про накопичення мангану у великих концентраціях у неглибоких ґрунтових водах, приурочених до збагачених органічною речовиною відкладів.

Кореляційний аналіз двох вибірок, що відповідають концентраціям мангану та феруму у обстежених підземних водах, не виявив статистично значимого зв'язку. Тобто процеси концентрування цих елементів у воді в цьому випадку підпорядковані різним геохімічним чинникам.

Розрахунок коефіцієнта концентрації відносно медіанного вмісту (K_c) дав змогу визначити 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

Таблиця 2. **Результати статистичної обробки досліджуваних вибірок**
Table 2. **The results of the statistical processing of the studied samples**

Показник хімічного складу	Статистичні характеристики досліджуваних вибірок						ГДК	K_C
	2 %	X_{mean}	X_{median}	*SD*	98 %	X_{min}—X_{max}		
м. Київ (бювети)								
Mn, мг/дм^3	$4 \cdot 10^{-4}$	0,026	0,016	0,034	0,103	$3 \cdot 10^{-4}$—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 обл. (с. Високий Камінь)								
Mn, мг/дм^3	$3 \cdot 10^{-4}$	0,018	0,001	0,044	0,106	$3 \cdot 10^{-4}$—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 обл. (с. Жобрин)								
Mn, мг/дм^3	$2 \cdot 10^{-4}$	0,09	0,005	0,22	0,203	$2 \cdot 10^{-4}$—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 обл. (с. Вінницькі Хутори)								
Mn, мг/дм^3	$5 \cdot 10^{-4}$	0,031	0,019	0,043	0,122	$4 \cdot 10^{-4}$—0,131	0,05	0,38
Fe, мг/дм^3	$5 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,002	0,001	0,003	$4 \cdot 10^{-4}$—0,003	0,2	0,01
pH	7,14	7,78	7,51	0,58	9,0	7,0-9,1	6,5—8,5	
Київська обл. (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 обл. (с. Божедарівка)								
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 з ДСТУ 7525:2014; K_C — коефіцієнт концентрації відносно медіанного вмісту.

Note. 2 % and 98 % — values of the corresponding percentiles; X_{mean} — arithmetic mean; X_{median} — median value; (X_{min}—X_{max}) — range of variation; *SD* — standard deviation; MPC — maximum permissible concentration according to State Standard 7525:2014; K_C — concentration coefficient relative to the median content.

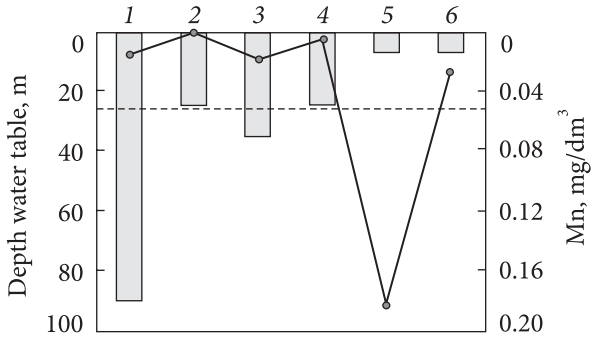

Рис. 3. Графік вмісту мангану (мг/дм^3) у досліджуваних підземних водах (за медіанними значеннями) порівняно з глибиною водозабірних споруд: *1* — бювети м. Києва; *2* — колодязі с. Високий Камінь Житомирської обл.; *3* — колодязі с. Вінницькі Хутори Вінницької обл.; *4* — свердловини с. Жобрин Рівненської обл.; *5* — свердловини с. Підгірці Київської обл.; *6* — колодязі с. Божедарівка Дніпропетровської обл.; штрихпунктиром позначена величина гранично допустимої концентрації згідно з ДСТУ 7525:2014

Fig. 3. Graph of manganese content (mg/dm^3) in the studied groundwater (by median values) in comparison with the depth of water intake facilities: *1* — well-rooms the Kyiv city; *2* — wells of the village of High Stone, Zhytomyr region; *3* — wells of the village of Vinnytsia Hamlets, Vinnytsia region; *4* — wells of the village of Zhobryn, Rivne region; *5* — wells of the village of Pidgirtsi, Kyiv region; *6* — the village of Bozhedarivka, Dnipropetrovsk region; maximum permissible concentration is indicated by a dotted line according to State Standard 7525:2014

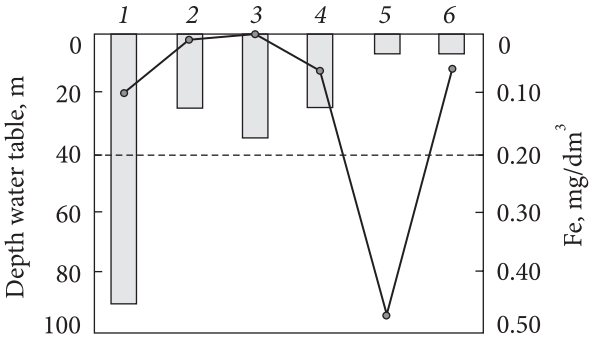

Рис. 4. Графік вмісту феруму (мг/дм^3) у досліджуваних підземних водах (за медіанними значеннями) порівняно з глибиною водозабірних споруд: *1* — бювети м. Києва; *2* — колодязі с. Високий Камінь Житомирської обл.; *3* — колодязі с. Вінницькі Хутори Вінницької обл.; *4* — свердловини с. Жобрин Рівненської обл.; *5* — свердловини с. Підгірці Київської обл.; *6* — колодязі с. Божедарівка Дніпропетровської обл.; штрихпунктиром позначена величина гранично допустимої концентрації згідно з ДСТУ 7525:2014

Fig. 4. Graph of ferrum content (mg/dm^3) in the studied groundwater (by median values) in comparison with the depth of water intake facilities: *1* — well-rooms the Kyiv city; *2* — wells of the village of High Stone, Zhytomyr region; *3* — wells of the village of Vinnytsia Hamlets, Vinnytsia region; *4* — wells of the village of Zhobryn, Rivne region; *5* — wells of the village of Pidgirtsi, Kyiv region; *6* — the village of Bozhedarivka, Dnipropetrovsk region; maximum permissible concentration is indicated by a dotted line according to State Standard 7525:2014

досліджених мікроелементів від фону. Відповідно, за K_c для мангану ланцюг інтенсивності концентрування такий: 0,54 (Дніпропетровська обл.) > 0,38 (Вінницька обл.) > 0,32 (м. Київ) > 0,1 (Рівненська обл.) > 0,02 (Житомирська обл.). Для феруму ланцюг інтенсивності концентрування дещо інший: 0,51 (м. Київ) > 0,39 (Дніпропетровська обл.) > 0,31 (Рівненська обл.) > 0,04 (Житомирська обл.) > 0,01 (Вінницька обл.). Таким чином, найбільші відхилення від фону за манганом характерні для Дніпропетровської області, за ферумом — для Києва. На думку автора, підвищені концентрації феруму у бюветах м. Київ можуть бути пов'язані з незадовільним станом обсадних труб самих водозабірних споруд. Окрім того, за своєю конструкцією бюветний комплекс облаштований спеціальним резервуаром, в якому накопичується відкачана вода, тобто безперервний промивний режим відсутній. Зважаючи на низький рівень обслуговування обладнання і устаткування самих бюветних комплексів, цілком імовірним є вторинне забруднення води сполуками феруму.

Оскільки глибина колодязів і свердловин у межах обстежених територій дуже різна (від 5 до 90 м), було виконано порівняльний аналіз з метою встановлення залежності між концентраціями мангану та феруму і глибиною водозабірних споруд. Графічно результати представлено на рис. 3, 4.

Графічний аналіз дав змогу встановити загальну закономірність — величина вмісту 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 у цьому випадку автор вважає вплив техногенного органічного забруднен-

ня від звалища побутових відходів. З хімічної точки зору, манган природного походження має концентруватись у глибоких міжпластових водоносних горизонтах, для яких характерними є безкисневі умови та низькі темпи водообміну [28]. Однак для досліджених автором підземних вод ця закономірність не витримана. Подібні результати отримали шотландські [22] та фінські [25] вчені. Ймовірніше за все, це явище пов'язане з техногенним навантаженням на підземну гідросферу, що є загальною проблемою більшості країн світу. За таких умов природні закономірності поширення мікроелементів у підземних водах значно порушуються внаслідок антропогенної діяльності, і цей вплив здійснюється у двох напрямах: прямо — надходження мангану техногенного походження безпосередньо у ґрунтові води через забруднені ґрунти і далі униз до глибинних підземних вод, а також опосередковано — через порушення гідродинамічного режиму водоносних горизонтів, що прискорює темпи водообміну і залучає кисень до водної системи.

На наступному етапі було оцінено вплив характерних для досліджених підземних вод неорганічних лігандів на поведінку Mn^{2+} залежно від вихідних умов водного середовища. За допомогою спеціалізованих програмних засобів *Hydra* і *Medusa* було виконано розрахунок форм знаходження мангану в зразках води залежно від pH. Окрім концентрацій мангану, феруму та величини pH у ході розрахунку враховано такі показники хімічного складу підземних вод: вміст іонів Ca^{2+}, Mg^{2+}, $(Na + K)^{+}$, HCO_3^{-}, SO_4^{2-}, Cl^{-}. Вміст форм Mn^{2+} розраховано з використанням констант стійкості, наведених у табл. 3.

Оскільки загальний хімічний склад обстежених підземних вод у межах умовно чистих і техногенно забруднених територій розрізняється (в першому випадку превалює гідрокарбонатний магнієво-кальцієвий склад, в другому — хлоридно-сульфатний магнієво-натрієвий), моделювання форм знаходження двовалентного мангану виконано для них окремо. Результати термодинамічного моделювання представлено на рис. 5, 6.

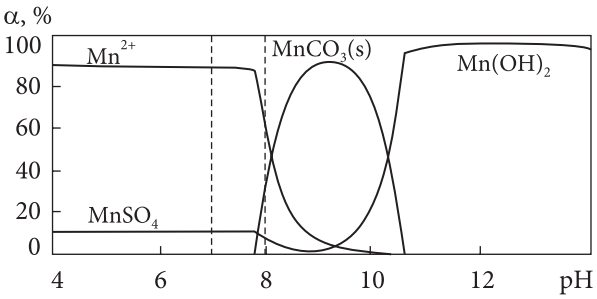

Рис. 5. Графік залежності форм знаходження Mn^{2+} (у відсотках) у воді від величини pH середовища (умовно чиста територія, склад води гідрокарбонатний магнієво-кальцієвий); штрихпунктиром позначено межі pH

Fig. 5. The graph of the dependence of the forms of Mn^{2+} (in percent) in water on the pH value of the medium (conditionally clean territory, the composition of the water is magnesium-calcium hydrocarbonate), the pH limits are marked with a dotted line

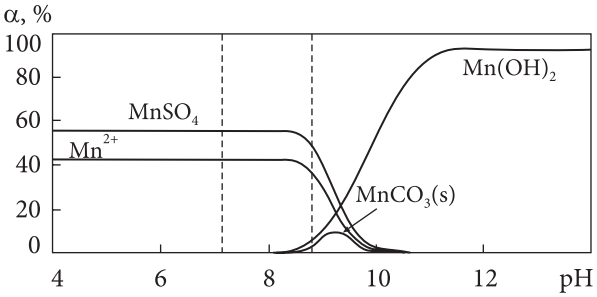

Рис. 6. Графік залежності форм знаходження Mn^{2+} (у відсотках) у воді від величини pH середовища (техногенно забруднена територія, склад води хлоридно-сульфатний магнієво-натрієвий); штрихпунктиром позначено межі pH

Fig. 6. The graph of the dependence of the forms of Mn^{2+} (in percent) in water on the pH value of the environment (technologically polluted territory, the composition of the water is chloride-sulfate magnesium-sodium), the pH limits are marked with a dotted line

Таблиця 3. **Логарифми термодинамічних констант стійкості (β) комплексних сполук Mn^{2+} [7, 29]**
Table 3. **Logarithms of thermodynamic stability constants (β) of Mn^{2+} complex compounds [7, 29]**

Комплекс	lg(β)	Комплекс	lg(β)	Комплекс	lg(β)
$Mn(OH)_2^{+}$	10,6	$Mn(CO_3)^0$ (ос.)	11,13	$Mn(CO_3)^0$	4,9
$Mn(SO_4)^0$	2,25	$Mn(HCO_3)^{+}$	1,95	$MnCl^{+}$	0,61

За даними Л.О. Мельник [11], манган та його сполуки здатні мігрувати у водних розчинах в широкому інтервалі pH. Для природного водного розчину гідрокарбонатного складу початок утворення малорозчинних сполук гідроксиду мангану відповідає pH середовища, що дорівнює 8, це обумовлено взаємодією Mn^{2+} з іонами CO_3^{2-} [11]. Виконані автором побудови та розрахунки дали змогу встановити аналогічну закономірність для обстежених підземних вод умовно чистих територій (що мають гідрокарбонатний магнієво-кальцієвий склад). У цьому випадку так само на верхній межі pH (що відповідає величині 8) починається випадіння в осад малорозчинних сполук гідроксиду мангану, за величини pH 7,8 невеликий відсоток мангану випадає в осад у вигляді карбонату (рис. 4). Однак більша частина мангану в межах pH середовища, притаманного дослідженим зразкам води, перебуває у розчинній формі: 89 % — у вигляді вільного іона Mn^{2+}, 11 % — у формі $MnSO_4$.

Для техногенно забруднених територій (що мають хлоридно-сульфатний магнієво-натрієвий склад) співвідношення форм знаходження мангану характеризується певними відмінностями (рис. 5). На верхній межі pH (що відповідає величині 8,8) до 5—7 % мангану випадає в осад у вигляді сполук $Mn(OH)_2$ та $MnCO_3$. До того ж більша частина мангану в межах pH середовища, притаманного дослідженим зразкам води, перебуває у розчинній формі: 56 % — у формі $MnSO_4$, 44 % — у вигляді вільного іона Mn^{2+}.

Таким чином, отримані результати добре узгоджуються з літературними даними щодо найпоширеніших форм знаходження мангану у підземних водах [28]. Водночас отримані співвідношення розчинних форм знаходження елемента для умовно чистих і техногенно забруднених територій України дали змогу встановити, що у відносно чистій воді гідрокарбонатного магнієво-кальцієвого складу (м. Київ, Житомирська, Вінницька та Рівненська області) манган мігрує переважно у вигляді вільного іона Mn^{2+}, і значно менше (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 іона Mn^{2+} тяжіє до 50 на 50 %.

Висновки. Досліджено ключові еколого-геохімічні особливості поширення мангану та його сполук у питних підземних водах ряду умовно чистих і техногенно забруднених територій України. Установлено, що медіанний вміст мангану для більшості обстежених територій не перевищує ГДК. Винятком є підземні води с. Підгірці, де концентрація елемента перевищує норматив майже у чотири рази. Автор пов'язує такі високі концентрації мангану з високим ступенем органічного забруднення ґрунтів і підземних вод відходами, які накопичуються в межах Київського полігону ТПВ № 5.

Розраховано коефіцієнти концентрації (K_c) мангану і феруму відносно їх медіанного вмісту у зразках води, що дало 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 обл.) > 0,38 (Вінницька обл.) > 0,32 (м. Київ) > 0,1 (Рівненська обл.) > 0,02 (Житомирська обл.). Для феруму: 0,51 (м. Київ) > 0,39 (Дніпропетровська обл.) > 0,31 (Рівненська обл.) > 0,04 (Житомирська обл.) > 0,01 (Вінницька обл.). Виявлено, що найбільші відхилення від фону за манганом характерні для Дніпропетровської області, за ферумом — для Києва. Статистично значимого зв'язку між концентраціями 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 униз до глибинних підземних вод, а також опосередкований — через порушення гідро-

динамічного 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+} залежно від вихідних умов водного середовища. Розраховано форми знаходження мангану в зразках води залежно від pH. Отримані співвідношення розчинних форм знаходження елемента для умовно чистих і техногенно забруднених територій України допомогли встановити, що у воді умовно чистих територій манган мігрує переважно у вигляді вільного іона Mn^{2+}, значно менше (11 %) — у формі $MnSO_4$. Натомість у межах техногенно забруднених територій ключова роль належить неорганічному ліганду SO_4^{2-}, співвідношення розчинної сполуки $MnSO_4$ і Mn^{2+} становить 56 % до 44 %.

Отримані висновки можуть слугувати основою для визначення критеріїв під час виконання біогеохімічного районування території України. Варто зазначити, що виділення зон потенційного ризику для здоров'я населення у зв'язку з перевищенням чи недостатнім вмістом мікроелементів потребує залучення медичних даних, базованих на клінічних дослідженнях. Окрім того, недостатньо з'ясованою лишається роль різноманітних форм знаходження мікроелемента у питній воді у гомеостазі живих організмів. Автор вважає доцільним продовжити вивчення поведінки і форм міграції мікроелементів, біологічна роль яких доведена, у питних підземних водах України із використанням високоточного *ICP-MS* аналізу і сучасних спеціалізованих програмних засобів, таких як *Hydra* & *Medusa*, *WATEQ4F* та *GEMs v*.3.2.

ЛІТЕРАТУРА

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А. Микроэлементозы человека. Москва: Медицина, 1991. 496 с.
2. Андрусишина І.М., Голуб І.О., Лампека О.Г. Марганець у воді — небезпечний полютант. Київ: Всеукр. водне т-во "WaterNet", 2018. 38 с.
3. Галла-Бобик С.В., Осійський Е.Й., Сухарев С.М. Моніторинг вмісту феруму та мангану в поверхневих та підземних водах Берегівського району. *Наук. вісн. Ужгород. нац. ун-ту. Сер. Хімія*. 2005. Вип. 13—14. С. 160—166. URL: https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/17851 (дата звернення: 03.04.2023).
4. Кондратюк В.А. Микроэлементы, значимость для здоровья в питьевой воде малой минерализации. *Гигиена и санитария*. 1989. **2**. С. 81—82.
5. Крюченко Н.О., Жовинський Е.Я., Папарига П.С., Жук О.А., Кухар М.В. Хімічний склад води з джерел Карпатського біосферного заповідника. *Мінерал. журн.* 2022. **44**, № 4. С. 61—72. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.04.061
6. Кураєва І.В., Кошлякова Т.О., Азімов О.Т., Злобіна К.С., Хрущов Д.П. Геохімічна трансформація об'єктів довкілля в межах полігонів захоронення твердих побутових відходів (на прикладі міста Києва). *Геохімія техногенезу*. 2021. Вип. 6(34). С. 113—122. http://doi.org/10.15407/geotech2021.34.113
7. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Ленинград: Гидрометеоиздат, 1985. 268 с.
8. Лютай Г.Ф. Влияние минерального состава питьевой воды на здоровье населения. *Гигиена и санитария*. 1992. **1**. С. 13—15.
9. Мамченко А.В., Кий Н.Н., Якупова И.В., Чернова Л.Г., Дешко И.И. Марганец в питьевой воде и методы его удаления. URL: https://cleanwater.org.ua/marhanets-v-pytevoj-vode-y-metodyi-eho-udalenyya/ (дата звернення: 03.04.2023).
10. Мезенцева Н.І., Батиченко С.П., Мезенцев К.В. Захворюваність і здоров'я населення в Україні: суспільно-географічний вимір. Київ: Прінт Сервіс, 2018. 136 с.
11. Мельник Л.О. Наукові засади видалення токсичних мікрокомпонентів мангану, бору, арсену в процесах мембранного опріснення: автореф. дис. ... д-ра хім. наук. Київ, 2016. 42 с.
12. Мінеральні ресурси України. URL: http://minerals-ua.info/golovna/vodi-pidzemni (дата звернення: 03.04.2023).
13. Національна доповідь про якість питної води та стан питного водопостачання в Україні у 2021 році. Київ, 2022. 326 с. URL: https://www.minregion.gov.ua/wp-content/uploads/2022/12/naczionalna-dopovid-pro-yakist-pytnoyi-vody-ta-stan-pytnogo-vodopostachannya-v-ukrayini-u-2021-roczi.pdf (дата звернення: 03.04.2023).
14. Рудько Г. Медична геологія — новий напрям розвитку науки та практики. *Геолог України*. 2012. **4**. С. 48—51.
15. Синицына О.О., Плитман С.И., Амплеева Г.П., Гильденскиольд О.А., Ряшенцева Т.М. Эссенциальные элементы и их нормирование в питьевой воде. *Анализ риска здоровью*. 2020. **3**. С. 30—38. https://doi.org/10.21668/health.risk/2020.3.04

16. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. Москва: Мир, 2004. 538 с.
17. Чарний Д., Шевченко О., Нестеровський В. Склад і властивості мінеральних новоутворень на фільтраційному субстраті при очищенні підземних вод від заліза і марганцю. *Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Сер. Геологія*. 2018. **83**(4). С. 84—90. http://doi.org/10.17721/1728-2713.83.12
18. Chakraborty Tapos Kumar, Ghosh Gopal Chandra, Ghosh Prianka, Jahan Israt, Zaman Samina, Islam Md. Shahnul, Hossain Md Ripon, Habib Ahsan, Biswas Biplab, Sultana Naznin, Khan Abu Shamim. Arsenic, iron, and manganese in groundwater and its associated human health risk assessment in the rural area of Jashore, Bangladesh. *J. Water and Health*. 2022. **20**(6). P. 888—902. https://doi.org/10.2166/wh.2022.284
19. Golekar R.B., Patil S.N., Baride M.V. Human health risk due to trace element contamination in groundwater from the Anjani and Jhiri river catchment area in northern Maharashtra, India. *Earth Sci. Res. Journ*. 2013. **17**(1). P. 17—23. URL: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-61902013000100004 (дата звернення: 03.04.2023).
20. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda. Geneva: World Health Organization. 2022. 614 p. URL: https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064 (дата звернення: 03.04.2023).
21. Hem John D. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water: The monograph. Alexandria: United States Geological Survey. 1985. 272 p. URL: https://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf (дата звернення: 03.04.2023).
22. Homoncik Sally C., MacDonald Alan M., Heal Kate V., Dochartaigh Brighid É.Ó, Ngwenya Bryne T. Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Sci. Total Environ.* 2010. **408**, Iss. 12. P. 2467—2473. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.017
23. Hussain Sajjad, Habib-Ur-Rehman Muhammad, Khanam Tasawar, Sheer Abbas, Kebin Zhang, Jianjun Yang. Health Risk Assessment of Different Heavy Metals Dissolved in Drinking Water. *Int. J. Environ. Res. and Public Health*. 2019. **16**(10). P. 1737. https://doi.org/10.3390/ijerph16101737
24. Koshliakova T., Zlobina K., Kuraieva I. 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 Geochim. 20*23. P. 1—17. https://doi.org/10.1007/s11631-023-00604-y
25. Kousa Anne, Komulainen Hannu, Hatakka Tarja, Backman Birgitta, Hartikainen Sirpa. Variation in groundwater manganese in Finland. *Environ. Geochem. and Health*. 2021. **43**. P. 1193—1211. https://doi.org/10.1007/s10653-020-00643-x
26. Manganese in Minnesota's Groundwaters: Emphasizing the Health Risks of Manganese in Drinking Water. Minnesota: Minnesota Ground Water Association. 2015. 37 p. URL: https://www.mgwa.org/documents/whitepapers/01_manganese/Manganese_in_Minnesotas_Groundwaters.pdf (дата звернення: 03.04.2023).
27. Mitsch W.J., Gosselink J.G. Wetlands: The monograph. Hoboken: John Wiley and Sons. 2007. 30 p. URL: https://download.e-bookshelf.de/download/0000/5929/20/L-G-0000592920-0002363128.pdf (дата звернення: 03.04.2023).
28. Nadaska G., Lesny J., Michalik, I. Environmental Aspect of Manganese Chemistry. *Health and Environ. Journ*. 2010. P. 1—16. URL: http://heja.szif.hu/ENV/ENV-100702-A/env100702a.pdf (дата звернення: 03.04.2023).
29. Wilson D.E. Surface and complexation effects on the rate of Mn (II) oxidation in natural waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1980. **44**(9). P. 1311—1317. http://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90091-5
30. Zhang Zhihao, Xiao Changlai, Adeyeye Oluwafemi, Yang Weifei, Liang Xiujuan. Source and Mobilization Mechanism of Iron, Manganese and Arsenic in Groundwater of Shuangliao City, Northeast China. *Water*. 2020. **12**(2). P. 534. https://doi.org/10.3390/w12020534

Надійшла 04.04.2023

REFERENCES

1. Avtsyn, A.P. and Zhavoronkov, A.A. (1991), *Mikroelementozy cheloveka,* Meditsyna, Moscow, RU, 496 p. [in Russian].
2. Andrusyshyna, I.M., Holub, I.O. and Lampeka, O.G. (2018), *Marhanets u vodi - nebezpechnyi poliutant,* Vseukr. Water Company "WaterNet", 38 p., Kyiv, UA, 38 p. [in Ukrainian].
3. Halla-Bobyk, S.V., Osiyskyi, E.Y. and Sukharev, S.M. (2005), *Nauk. visn. Uzhhorod. nat. univ. Ser. Khimiia,* Iss. 13-14, Hoverla publ., Uzhhorod, UA, pp. 160-166 [in Ukrainian]. URL: https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/17851 (Accessed: 03.04.2023)
4. Kondratyuk, V.A. (1989), *Gigiena i sanitariya*, No. 2, Moscow, RU, pp. 81-82 [in Russian].
5. Kryuchenko, N.O., Zhovinsky, E.Ya., Paparyga, P.S., Zhuk, O.A. and Kuhar, M.V. (2022), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 44, No. 4, Kyiv, UA, pp. 61-72 [in Ukrainian]. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.04.061
6. Kuraieva, I.V., Koshliakova, T.O., Azimov, O.T., Zlobina, K.S. and Khrushchov, D.P. (2021), *Geochemistry of Technogenesis*, Iss. 6(34), Kyiv, UA, pp. 113-122 [in Ukrainian]. http://doi.org/10.15407/geotech2021.34.113
7. Linnik, P.N. and Nabivanets, B.I. (1985), *Formy migratsii metallov v presnyh poverhnostnyh vodah.* Gidrometeoizdat, Leningrad, RU, 268 p. [in Russian].

8. Liutay, G.F. (1992), *Gigiena i sanitariya*, Vol. 1, Moscow, RU, pp. 13-15 [in Russian].
9. Mamchenko, A.V., Kyi, N.N., Yakupova, I.V., Chernova, L.G. and Deshko, I.I. (2018), *Marhanets v pytevoi vode i metody eho udalenyia.* [in Russian]. URL: https://cleanwater.org.ua/marhanets-v-pytevoj-vode-y-metodyi-eho-udalenyya/ (Accessed: 03.04.2023)
10. Mezentseva, N.I., Batychenko, S.P. and Mezentsev, K.V. (2018), *Zakhvoriuvanist i zdorovia naselennia v Ukraini: suspilno-heohrafichnyi vymir,* Print Servis, Kyiv, UA, 136 p. [in Ukrainian].
11. Melnyk, L.O. (2016), *Naukovi zasady vydalennia toksychnykh mikrokomponentiv manhanu, boru, arsenu v protsesakh membrannoho oprisnennia*, Avtoref. dis. Dr.Sc. khim. nauk, Kyiv, UA, 42 p. [in Ukrainian].
12. (2019) *Mineralni resursy Ukrainy* [in Ukrainian]. URL: http://minerals-ua.info/golovna/vodi-pidzemni (Accessed: 03.04.2023)
13. (2022) *Natsionalna dopovid pro yakist pytnoi vody ta stan pytnoho vodopostachannia v Ukraini u 2021 rotsi* [in Ukrainian]. URL: https://www.minregion.gov.ua/wp-content/uploads/2022/12/naczionalna-dopovid-pro-yakist-pytnoyi-vody-ta-stan-pytnogo-vodopostachannya-v-ukrayini-u-2021-roczi.pdf (Accessed: 03.04.2023)
14. Rudko, H. (2012), *Geolog Ukrainy*, Vol. 4, Kyiv, UA, pp. 48-51 [in Ukrainian].
15. Sinitsyna, O.O., Plitman, S.I., Ampleeva, G.P., Gildenskiold, O.A. and Rashentseva, T.M. (2020), *Health Risk Analysis,* Vol. 3, Perm', RU, pp. 30-38 [in Russian]. https://doi.org/10.21668/health.risk/2020.3.04
16. Skalnyi, A.V. and Rudakov, I.A. (2004), *Bioelementy v meditsyne,* Mir, Moscow, RU, 538 p. [in Russian].
17. Charnyi, D., Shevchenko, O. and Nesterovskyi, V. (2018), *Visn. Taras Shevchenko Nat. Univ. of Kyiv. Ser. Heolohiia*, Vol. 83(4), Kyiv, UA, pp. 84-90. [in Ukrainian]. http://doi.org/10.17721/1728-2713.83.12
18. Chakraborty Tapos Kumar, Ghosh Gopal Chandra, Ghosh Prianka, Jahan Israt, Zaman Samina, Islam Md. Shahnul, Hossain Md Ripon, Habib Ahsan, Biswas Biplab, Sultana Naznin and Khan Abu Shamim (2022), *J. Water and Health,* Vol. 20(6). pp. 888-902. https://doi.org/10.2166/wh.2022.284
19. Golekar, R.B., Patil, S.N. and Baride, M.V. (2013), *Earth Sci. Research Journ*. Vol. 17(1), pp. 17-23. URL: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-61902013000100004 (Accessed: 03.04.2023).
20. (2022) *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first and second addenda*. Geneva: World Health Organization, 614 p. URL: https://www.who.int/publications/i/item/9789240045064 (Accessed: 03.04.2023).
21. Hem John D. (1985), *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*, Alexandria: United States Geol. Survey, 272 p. URL: https://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf (Accessed: 03.04.2023).
22. Homoncik, Sally C., MacDonald, Alan M., Heal, Kate V., Dochartaigh, Brighid É.Ó. and Ngwenya, Bryne T. (2010), *Sci. Total Environ.,* Vol. 408, Iss. 12, pp. 2467-2473. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.017
23. Hussain Sajjad, Habib-Ur-Rehman Muhammad, Khanam Tasawar, Sheer Abbas, Kebin Zhang and Jianjun Yang (2019), *Int. J. Environ. Res. Public and Health,* Vol. 16(10), p. 1737. https://doi.org/10.3390/ijerph16101737
24. Koshliakova, T., Zlobina, K. and Kuraieva, I. (2023), *Acta Geochim.,* pp. 1-17. https://doi.org/10.1007/s11631-023-00604-y
25. Kousa Anne, Komulainen Hannu, Hatakka Tarja, Backman Birgitta and Hartikainen Sirpa (2021), *Environ. Geochem. and Health*, Vol. 43, pp. 1193-1211. https://doi.org/10.1007/s10653-020-00643-x
26. (2015) *Manganese in Minnesota's Groundwaters: Emphasizing the Health Risks of Manganese in Drinking Water,* Minnesota: Minnesota Ground Water Association, 37 p. URL: https://www.mgwa.org/documents/whitepapers/01_manganese/Manganese_in_Minnesotas_Groundwaters.pdf (Accessed: 03.04.2023).
27. Mitsch, W.J. and Gosselink, J.G. (2007), *Wetlands: The monograph,* Hoboken: John Wiley and Sons, 30 p. URL: https://download.e-bookshelf.de/download/0000/5929/20/L-G-0000592920-0002363128.pdf (Accessed: 03.04.2023).
28. Nadaska, G., Lesny, J. and Michalik, I. (2010), *Health and Environ. Journ.*, pp. 1-16. URL: http://heja.szif.hu/ENV/ENV-100702-A/env100702a.pdf (Accessed: 03.04.2023).
29. Wilson, D.E. (1980), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 44(9), pp. 1311-1317. http://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90091-5
30. Zhang Zhihao, Xiao Changlai, Adeyeye Oluwafemi, Yang Weifei and Liang Xiujuan (2020), *Water*, Vol. 12(2), p. 534. https://doi.org/10.3390/w12020534

Received 04.04.2023

T.O. Koshliakova, PhD (Geology), Senior Research Fellow
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: tatianakoshliakova@gmail.com; https://orcid.org/0000-0001-8551-3531

ECOLOGICAL AND GEOCHEMICAL FEATURES OF MANGANESE DISTRIBUTION IN GROUNDWATERS OF UKRAINE

The results of hydrogeochemical studies on the identification of the features of manganese distribution in drinking groundwater of conditionally clean and technologically polluted territories of Ukraine are presented, as well as the assessment of the influence of inorganic ligands characteristic of the investigated groundwater on the behavior of Mn^{2+} depending on the initial conditions of the water environment. The Kyiv city, as well as Zhytomyr, Vinnytsia, and Rivne regions were selected as conditionally clean territories; Kyiv and Dnipropetrovsk regions — as technologically polluted territories. According to domestic and foreign literary data, the range of medical, biological, and toxicological properties of manganese is outlined, and the key features of the element prevalence in natural aqueous solutions and underground waters are clarified. Manganese and ferrum concentrations in the samples of the studied groundwater were determined using the high-precision method of mass spectrometry with inductively coupled plasma (*ICP-MS*). As a result of the statistical processing of the studied samples, it was established that the median manganese content for most of the examined territories does not exceed the maximum permissible concentration. The exception is the underground water of the Pidhirtsi village (Kyiv region), where the concentration of the element exceeds the standard by almost 4 times. A comparative analysis to determine the relationship between the manganese and ferrum concentrations and the depth of water intake structures did not show any regularities characteristic of natural waters undisturbed by technogenic activity. It was revealed that the largest deviations from the background values for manganese are typical for the Dnipropetrovsk region, and for ferrum — for the Kyiv city. Statistically significant relationships between the concentrations of manganese and ferrum in the examined samples were not found, which indicates the different geochemical nature of the elements concentration processes in the studied groundwater. Using the specialized software tools *Hydra* and *Medusa*, the finding forms of manganese depending on the pH of the water environment in studied samples were calculated. The obtained ratios of the element soluble forms for conditionally clean and technologically polluted territories of Ukraine made it possible to establish that in the water of conditionally clean territories, manganese migrates mainly in the form of free Mn^{2+} ion, and to a much lesser extent (11%) in the form of $MnSO_4$. On the other hand, within the technologically polluted territories, 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 results can serve as a basis for the selection of criteria when performing biogeochemical zoning of the territory of Ukraine.

Keywords: hydrogeochemistry, groundwaters, manganese, concentration coefficient, finding forms, conditionally clean territories, technogenically polluted territories.