

<https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2024.2.306818>

УДК 556.332.42:556.334(477)

E-mail: kolira\_igns@i.ua,  
<https://orcid.org/0000-0002-6120-4491>;  
asukhorebryi.igs.nasu@gmail.com,  
<https://orcid.org/0009-0005-8802-0085>;  
yark.nasu@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7180-4642>;  
golikova.igs.nasu@ukr.net,  
<https://orcid.org/0009-0000-8262-3700>

\*Corresponding author /  
Автор для кореспонденції:  
I.L. Koliabina, kolira\_igns@i.ua

Received / Надійшла до редакції:  
24.06.2023

Received in revised form /  
Надійшла у ревізованій формі:  
10.03.2024

Accepted / Прийнята:  
05.05.2024

**Keywords:** trace elements; Nemyriv drinking water deposit; water quality; trace elements speciation; geochemical modeling.

**Ключові слова:** мікроелементи; Немирівське родовище питних вод; якість вод; форми знаходження; геохімічне моделювання.

## Мікроелементи підземних вод Немирівського родовища (Україна)

І.Л. Колябіна\*, А.О. Сухоребрий, К.К. Ярошенко, Т.О. Голікова

Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна

### Trace elements in the groundwater of the Nemyriv deposit (Ukraine)

I.L. Koliabina\*, A.O. Sukhorebryi, K.K. Yaroshenko, T.O. Holikova

Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The data obtained and published to date by experts in various fields indicate that there are no absolutely harmful or absolutely beneficial trace elements, the only question is their concentration and speciation in natural waters (including groundwater). The forms of occurrence in natural waters are particularly important for elements that may have different degrees of oxidation (e.g., arsenic, manganese) or a high ability to form complexes with water anions (e.g., nickel). In addition, the possible positive and negative effects of biological exposure to drinking water that meets the quality criteria but has slightly elevated levels of trace elements (the so-called “chronic” effect) are currently being actively discussed. The aim of this study is to determine the speciation of biologically active trace elements in the waters of the Skifska area of the Nemyriv drinking water deposit in the Pivdennyi Buh River basin by geochemical modelling. The modelling was performed using the PHREEQC software. Trace elements found in water in concentrations measured by analytical methods are considered in this paper. The data on the content of 7 elements (As, Mn, Sr, Ni, P, Si and F) in the water of 6 wells in the Skifska area (3 wells in the ravine and 3 wells along the Ustia River) were analysed. It was shown, that Sr, Ni, P and F in the water of the wells considered in the Nemyriv drinking water deposit do not exceed the MPC. The concentration of As exceeds the MPC. Mn concentrations in the wells located in the ravine do not exceed the MPC, but significant excesses are observed in the wells located along the Ustia River. Based on the mineral composition of the rocks, the results of geochemical modelling, and the different supply mechanisms of the wells located in the ravine and along the river, it can be concluded that the manganese is of anthropogenic origin. None of the water in the Skifska area under consideration meet the water quality requirements in terms of the total specific content of pollutants of the first and second hazard classes. The main reason for this discrepancy is the increased concentration of arsenic in the water. However, this is in the relatively safe form of As(V). Phosphorus and arsenic concentrations are largely determined by co-precipitation with iron minerals. Fluorine behaves like a classical halogen in the well water of the Skifska area and is in oxidation state -1, and the main source of fluorine is biotite and fluorite. Strontium and manganese in the well waters of the Skifska area of the Nemyriv deposit are in oxidation degree +2, mainly as Me<sup>2+</sup> cations. The manganese occurrence in such a oxidation degree indicates its potential bioavailability, so it is necessary to carry out additional analytical studies to determine the concentrations of Mn and organic compounds, perform repeated geochemical modelling, assess the danger of these waters for people and develop additional water treatment measures.

© Видавець Інститут геологічних наук НАН України, 2024. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

© Publisher Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Цитування: Колябіна І.Л., Сухоребрий А.О., Ярошенко К.К., Голікова Т.О. Мікроелементи підземних вод Немирівського родовища (Україна). *Геологічний журнал*. 2024. № 2 (387). С. 81–94. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2024.2.306818>

Citation: Koliabina I.L., Sukhorebryi A.O., Yaroshenko K.K., Holikova T.O. 2024. Trace elements in the groundwater of the Nemyriv deposit (Ukraine). *Geologichnij žurnal*, 2 (387): 81–94. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2024.2.306818>

## Вступ

Дослідженню «хімічного складу» тіла людини вже давно приділяється величезна увага в усьому світі. Загалом у живих організмах людини визначено понад 60 хімічних елементів (Chellan and Sadler, 2015; Maret, 2022). Такі елементи, як вуглець (С), водень (Н), азот (N), кисень (O), фосфор (P) і сірка (S), є основними хімічними елементами важливих для життєдіяльності сполук, таких як полісахариди, білки, нуклеїнові кислоти тощо. Група цих елементів навіть отримала свою абревіатуру, яка походить від хімічного запису цих елементів – SPONCH. Ряд елементів (Fe, Mn, Li, Al, Co, Ni, Cu, Ag, Se, As та ін.) присутні в організмах у дуже малих концентраціях, але вони необхідні для нормального функціонування організмів (Nielsen, 1999, 2014; Sigel et al., 2013; Chellan and Sadler, 2015; Attar, 2020 та ін.).

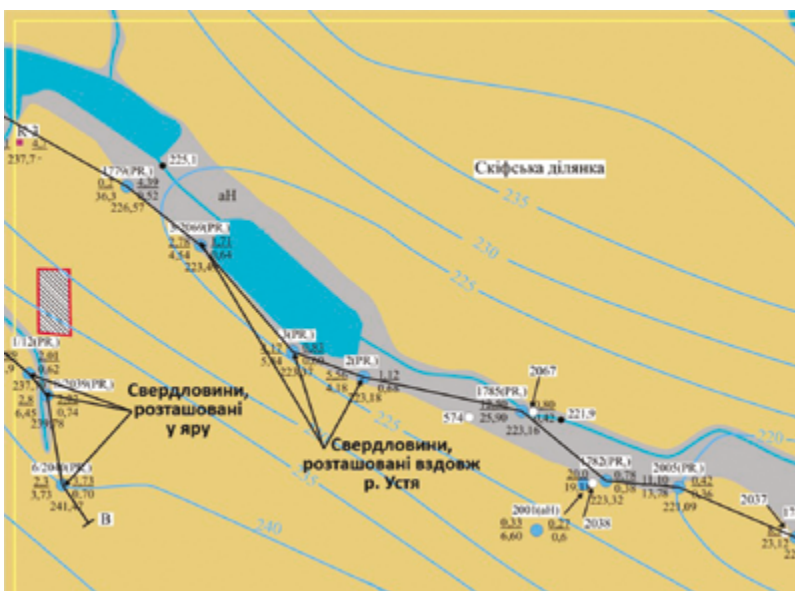
В той же час мікроелементи у концентраціях, які перевищують певний рівень, індивідуальний для кожного елемента, є токсичними та можуть викликати різні захворювання (Емели, 1993; Моїсєєв та ін., 2010; Моїсєєв, 2017 та ін.). Наприклад, надлишок фтору може викликати карієс (Jha et al., 2013 та ін.), арсен є сильною отрутою і канцерогеном (Hunter, 2008; Hughes et al., 2011; Hoonjan et al., 2018; Ozturk et al., 2022; Islam et al., 2022; Paul et al., 2023 та ін.). У високих концентраціях стронцій може викликати розвиток «стронцієвого рахіту» (хвороба Кашина-Бека), впливати на стан серцево-судинної системи (D’Haese et al., 2000; Barneo-Caragol et al., 2018, 2019; Borciani et al., 2022; Ru et al., 2024). Надходження в організм надлишку нікелю може викликати алергію, серцево-судинні та ниркові захворювання, фіброз легень, рак легень і носа

(Genchi et al., 2020). Надмірне споживання мангану може призвести до нейродегенеративного розладу, симптоми якого подібні до хвороби Паркінсона (Avila et al., 2013), а також позначитися на роботі опорно-рухової та серцево-судинної систем.

Основний висновок, який можна зробити із даних, отриманих та опублікованих на даний час фахівцями різних галузей, полягає в тому, що немає абсолютно шкідливих або абсолютно корисних мікроелементів, питання лише в їх концентрації та в формі знаходження у природних (в тому числі підземних) водах. Форми знаходження особливо важливі для елементів, які можуть мати різні ступені окиснення (наприклад, арсен, манган) або їм притаманна висока здатність до утворення комплексів з аніонами вод (наприклад, нікель). Крім того, наразі активно обговорюється можливість як позитивного, так і негативного біологічного впливу питних вод, які відповідають критеріям якості, проте з дещо підвищеним вмістом мікроелементів (так званий «хронічний» ефект). Метою даної роботи є визначення методом геохімічного моделювання форм знаходження біологічно активних мікроелементів у водах Немирівського родовища питних вод.

## Об’єкти та методи дослідження

Немирівське родовище питних підземних вод розташоване в межах Українського щита в басейні р. Південний Буг. Відповідно до геологічної будови та літології, на досліджуваній території виділено п’ять водоносних горизонтів. Найбільш інтенсивно використовується архей-протерозойський водоносний горизонт (AR-PR), приурочений до зони тріщинуватих порід (Терентієв та ін., 2018).



**Рис. 1.** Схема розташування досліджених свердловин Немирівського родовища питних вод (Терентієв та ін., 2018)

**Fig. 1.** Scheme of the location of the studied wells of the Nemyriv drinking water deposit (Terentiev et al., 2018)

У межах Немирівського родовища підземних вод експлуатуються декілька водозаборів: водозабір ТОВ «ЛВН ЛІМІТЕД» (ділянки № 1 і 2); водозабір ТОВ «ЛВН ЛІМІТЕД» (Скіфська ділянка); водозабір мінеральних радонових вод ДП «Клінічний санаторій «Авангард» (курортна ділянка); водозабір Немирівського комбінату комунальних підприємств; водозабори заводу ДП «Укрспирт»; водозабори окремих установ м. Немирів. Усі вони облаштовані на архей-протерозойський водоносний горизонт (Терентієв та ін., 2018). У цьому дослідженні ми використали дані про хімічний склад вод та вміст у них мікроелементів для шести свердловин, розташованих на Скіфській ділянці водозабору підземних вод ТОВ «ЛВН ЛІМІТЕД» (рис. 1): три свердловини (св. 1/12, 8/2039 та 6/2040) в яру і три свердловини вздовж р. Устя. Дані взяті зі звіту (Терентієв та ін., 2018).

У даній роботі розглянуті мікроелементи, що знаходяться в водах у концентраціях, які вимірюються аналітичними методами. Були проаналізовані дані про вміст семи елементів (As, Mn, Sr, Ni, P, Si та F).

Моделювання виконано з використанням програми PHREEQC (<https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>), яка була розроблена Геологічною службою США та широко використовується в дослідженнях геохімії підземних вод для інтерпретації експериментальних даних. Детально засади використання програми описані у роботах (Parkhurst and Appelo, 1999; Merkel et al., 2007).

Вихідними даними були результати аналізу хімічного складу вод (рис. 2а) та вмісту у них мікроелементів (рис. 2б), які наведені у (Терентієв та ін., 2018).

Всі набори даних були перевірені на збереження балансу заряду:

$$\frac{\sum cat - \sum an}{\sum cat + \sum an} \times 100 < 5 \%, \quad (1)$$

де

$$\sum cat = Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+,$$

$$\sum an = Cl^- + SO_4^{2-} + CO_3^{2-} + HCO_3^-.$$

Всі концентрації мають розмірність мг-екв/дм<sup>3</sup>.

До модельної системи для імітації складу підземних вод були включені всі сполуки, які потенційно можуть утворюватися у підземній воді з хімічним складом, визначеним у водах свердловин, що розглядаються: іони Ca, Mg, Na, K, As,

Mn, Sr, Ni, P, Si, гідрокарбонату, карбонату, сульфату, хлориду, фтору та фосфору, а також сполуки, які ці іони можуть утворювати між собою.

## Результати та їх обговорення

Отримані результати представлені у табл. 1 та на рис. 2–8.

Встановлено, що вміст деяких мікроелементів у водах свердловин, розташованих у яру, значно нижчий (Mn, Ni) або дещо нижчий (Sr, Si), ніж у водах свердловин уздовж р. Устя (рис. 2б). У той же час вміст арсену у водах свердловин, розташованих у яру, дещо вищий, ніж у водах свердловин уздовж р. Устя. Вміст фосфору та заліза в усіх свердловинах є співставним.

### Якість вод

Для перевірки відповідності вод Немирівського родовища було виконано порівняння концентрацій мікроелементів з діючими українськими нормами (ДСанПіН 2.2.4-171-10).

Аналіз показав, що концентрація арсену у водах усіх свердловин перевищує ГДК, причому найбільші перевищення спостерігаються у водах свердловин, розташованих у яру (2–3,2 рази). Концентрація As у свердловинах уздовж р. Устя перевищує ГДК менш, ніж у 1,7 рази (табл. 1).

Концентрації мангану у свердловинах, розташованих у яру, не перевищують ГДК (див. табл. 1), проте значні перевищення спостерігаються у свердловинах уздовж р. Устя (6–48 разів). Скоріше за все, цей манган має техногенне походження, можливо, через неконтрольовані скиди промислових вод вище за течією ріки. Оскільки в свердловинах уздовж ріки живлення частково відбувається за рахунок підтягування річних вод (Терентієв та ін., 2018; Стеценко та ін.), забруднені води потрапляють до свердловин, що і зумовлює підвищений вміст Mn в них.

Концентрація інших мікрокомпонентів не перевищує ГДК, за винятком концентрації нікелю у св. 5/2069, яка розташована поблизу р. Устя.

Згідно з діючим законодавством (ДСанПіН 2.2.4-171-10), за наявності у питній воді декількох речовин з однаковою лімітуючою ознакою шкідливості, що належать до першого та другого класів небезпеки, сума відношення концентрацій ( $C_1, C_2, \dots, C_n$ ) кожної із речовин

до відповідної ГДК не повинна перевищувати одиницю:

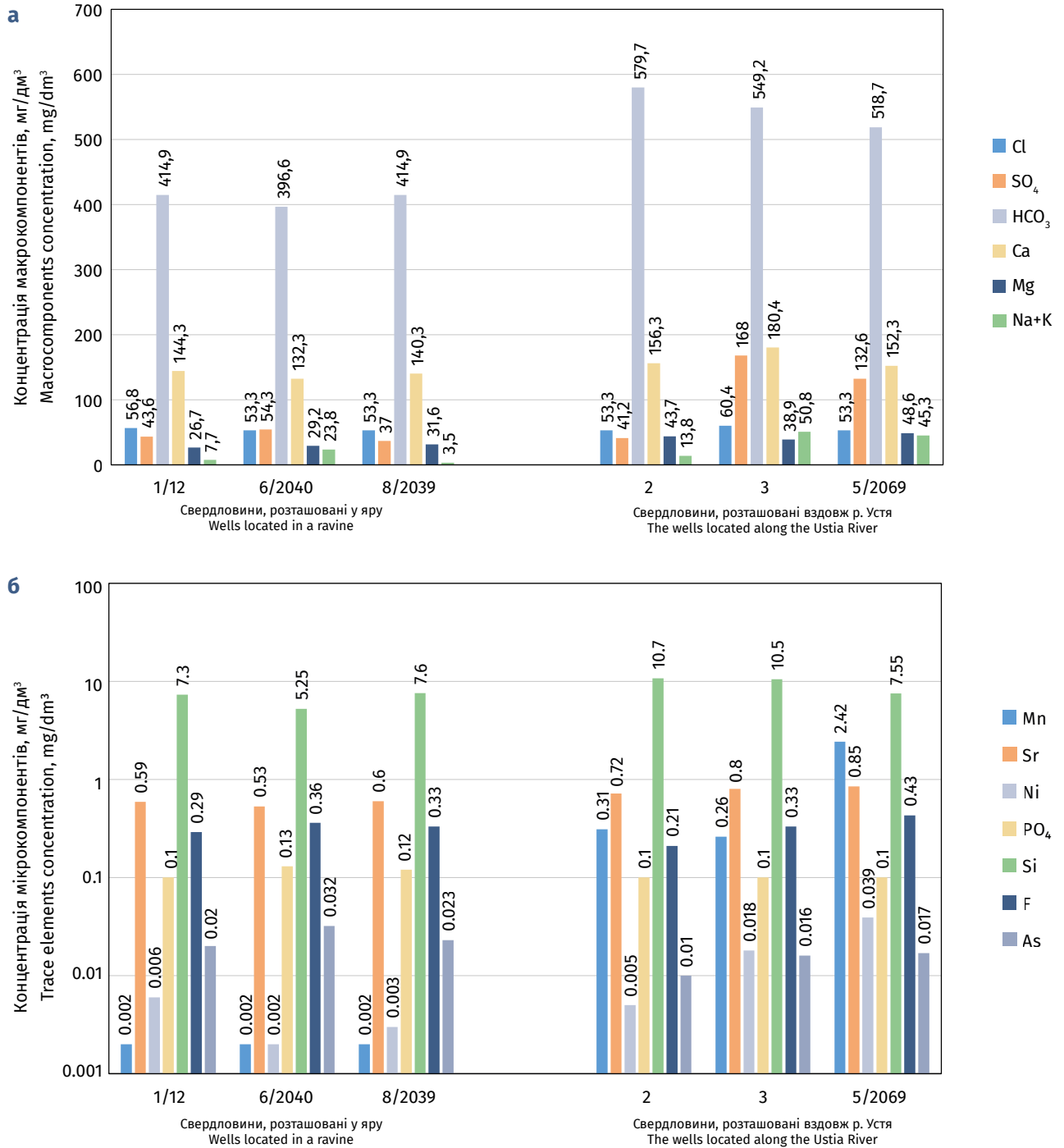
$$\frac{C_1}{ГДК_1} + \frac{C_2}{ГДК_2} + \dots + \frac{C_n}{ГДК_n} \leq 1. \quad (2)$$

Серед розглянутих елементів (див. рис. 2) немає елементів, які відносяться до першого класу небезпеки. До елементів другого класу небезпеки належать Sr, Si, F, As (відповідні стовпчики виділені кольором у табл. 1).

Таким чином, для вод свердловин Скіфської ділянки формула (2) набуває вигляду:

$$\frac{C_{As}}{ГДК_{As}} + \frac{C_{Sr}}{ГДК_{Sr}} + \frac{C_{Si}}{ГДК_{Si}} + \frac{C_F}{ГДК_F} \leq 1. \quad (3)$$

Як видно із табл. 1, всі води не відповідають вимозі 3, при цьому більші перевищення притаманні водам свердловин, розташованих у яру, головним чином за рахунок підвищеної концентрації арсену.



**Рис. 2.** Вміст макрокомпонентів та мікрокомпонентів у водах свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища питних підземних вод: а) макрокомпоненти; б) мікрокомпоненти

**Fig. 2.** Contents of macro components and trace elements in well water from the Skifska area of the Nemyriv drinking water deposit: a) macro components; b) trace elements

**Таблиця 1.** Відношення концентрації мікроелементів до ГДК та показники якості води свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища питних вод**Table 1.** Ratio of trace element concentrations to MPCs and water quality indicators of wells in the Skifska area of the Nemyriv drinking water deposit

№ св.	$C_{As}/ГДК_{As}$	$C_{Mn}/ГДК_{Mn}$	$C_{Sr}/ГДК_{Sr}$	$C_{Ni}/ГДК_{Ni}$	$C_{PO_4}/ГДК_{PO_4}$	$C_{Si}/ГДК_{Si}$	CF/ГДКF	Інтегральний показник, за формулою (3)
1/12	2,00	0,04	0,08	0,30	0,03	0,73	0,24	3,06
6/2040	3,20	0,04	0,08	0,10	0,04	0,53	0,30	4,10
8/2039	2,30	0,04	0,09	0,15	0,03	0,76	0,28	3,42
2	1,00	6,20	0,10	0,25	0,03	1,07	0,18	2,35
3	1,60	5,20	0,11	0,90	0,03	1,05	0,28	3,04
5/2069	1,70	48,40	0,12	1,95	0,03	0,76	0,36	2,93

### Форми знаходження мікроелементів у водах Немирівського родовища питних вод

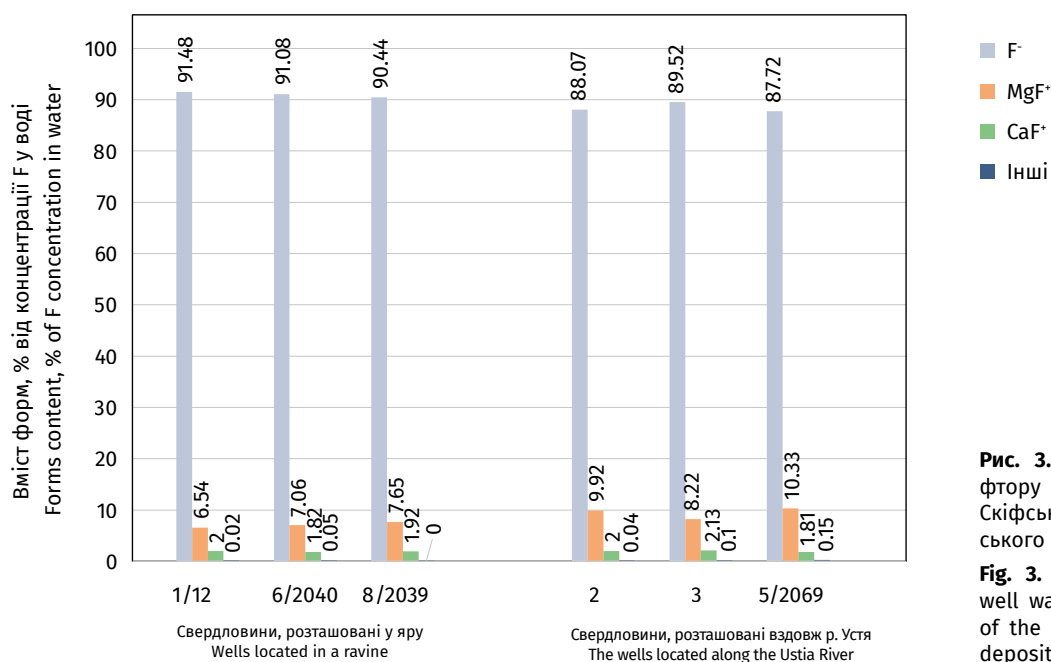
#### Фтор

Результати моделювання показали, що в умовах вод свердловин Скіфської ділянки фтор поводить себе як класичний галоген і знаходиться у ступені окиснення -1 (рис. 3): основна форма знаходження аніону  $F^-$  (87,72–91,48 %), також присутня незначна кількість сполук  $MeF^+$  ( $Me = Ca, Mg$ ). Вміст фторидних комплексів інших металів не перевищує 0,2 % загальної концентрації фтору у воді.

Концентрація іонної форми фтору у водах свердловин уздовж р. Устя дещо нижча, а комплексів  $MeF^+$  ( $Me = Ca, Mg$ ) дещо вища, що зумовлюється більш високою концентрацією кальцію та магнію у водах свердловин уздовж ріки.

Концентрація фтору в природних водах тісно пов'язана з його вмістом у мінералах і породах. Оскільки іонний радіус фтору дуже подібний до радіуса  $OH^-$ , він легко заміщує гідроксильні позиції в пізньоутворених мінералах у магматичних породах (Edmunds et al., 2013). Фтор також трапляється в первинних мінералах, особливо в біотитах і амфіболах (наприклад, у гранітах) і в процесах вивітрюванні вивільнюється з них. Джерелом фтору можуть бути апатит, топаз, флюорит.

У породах водоносного горизонту встановлена наявність біотиту та у деяких зразках флюориту (Погонина и др., 1977), які є джерелами надходження фтору у підземні води.

**Рис. 3.** Форми знаходження фтору у водах свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища питних вод**Fig. 3.** Fluoride speciation in well water of the Skifska area of the Nemyriv drinking water deposit



### Фосфор

Відповідно до результатів моделювання основною формою фосфору у водах всіх розглянутих свердловин є аніон  $\text{HPO}_4^{2-}$  (36,36–42,68 %), що є характерним для близько нейтральних величин рН вод у межах району дослідження (рис. 4). Наступними за внеском у загальну концентрацію розчиненого фосфору є гідрофосфат кальцію, аніон  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  та гідрофосфат магнію. Такий порядок розташування форм за значущістю визначається, з одного боку, величинами рН, а з іншого – суттєвими концентраціями кальцію та магнію в водах. Суттєвих відмінностей у розподілі форм у водах свердловин, розташованих у яру та вздовж р. Устя, не спостерігається. Такий розподіл форм фосфору відповідає загальноприйнятим уявленням щодо розподілу неорганічних форм фосфору у природних (в тому числі підземних) водах (Lusk et al., 2017; Kazmierczak et al., 2020).

Важливими механізмами, які контролюють загальну концентрацію фосфору у поверхневих та підземних водах, є сорбція на мінералах заліза (оксидах, гідроксидах), а також співосадження/розчинення з цими мінералами (Audin et al., 2010; Lusk et al., 2017; Kazmierczak et al., 2020). Як було показано раніше (Koliabina et al., 2023), у водах Немирівського родовища відбувається осаження таких мінералів,

як гетит, магнетит, гематит, а також аморфної форми гідроксиду Fe(III). Таким чином, можна очікувати, що концентрація фосфору буде значною мірою визначатися саме процесами взаємодії з цими мінералами.

### Арсен

Результати моделювання показали (рис. 5), що всі досліджувані води містять арсен у формі As(V), яка зазвичай вважається менш токсичною для організму людини (Genchi et al., 2022; Zhuang et al., 2023). Основною формою знаходження є сполука  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (73–85 %). Концентрація  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  змінюється від 15 до 27 %. Дуже низька концентрація As(III) у вигляді  $\text{H}_3\text{AsO}_3^0$  виявлена лише в одній свердловині (св. 5/2069), яка розташована вздовж річки. Такий розподіл форм арсену є типовим для кисневих підземних вод (Cheng et al., 2009). Із збільшенням Eh та зниженням рН вміст  $\text{HAsO}_4^{2-}$  зменшується, а  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  збільшується.

У роботі (Koliabina et al., 2023) було показано, що основними механізмами взаємодії арсену природних вод з породами водоносного горизонту Немирівського родовища є сорбція та спільне осаження з мінералами заліза, а арсен має техногенне походження (вилугується із пестицидів, які широко використовуються у сільському господарстві на території дослідження).

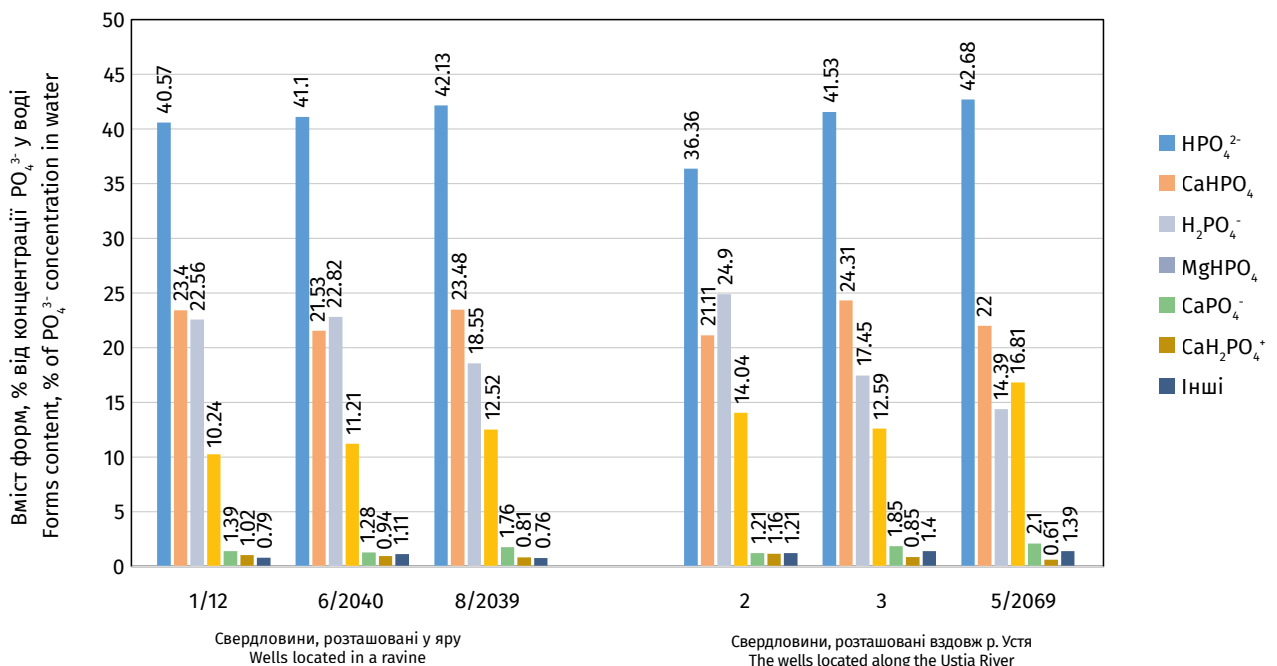
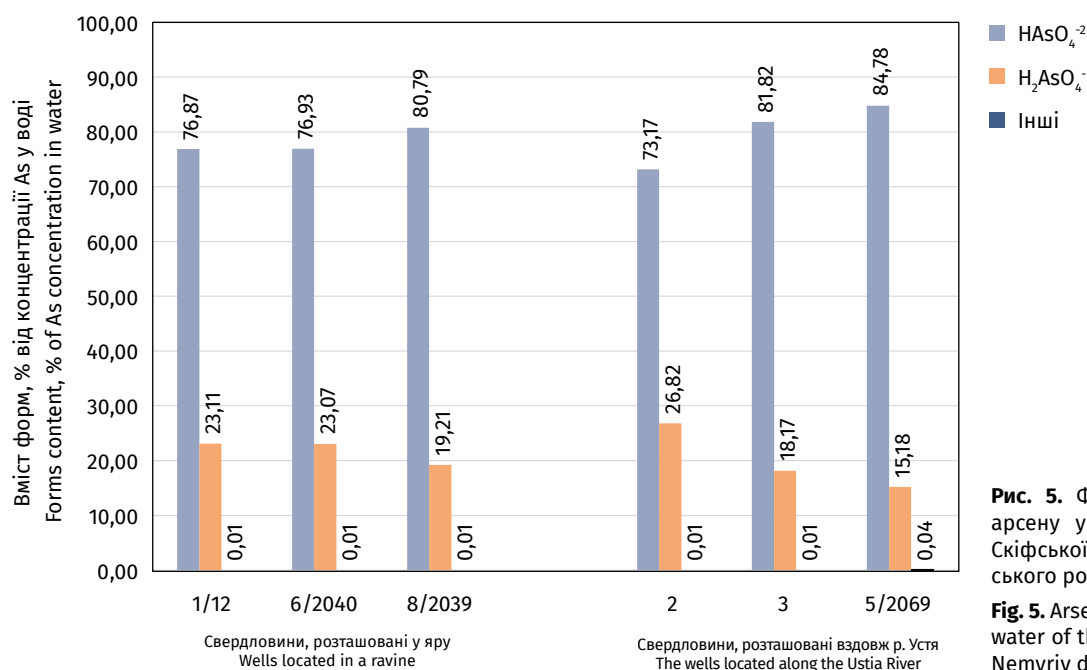


Рис. 4. Форми знаходження фосфору у водах свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища питних вод  
 Fig. 4. Phosphorus speciation in well water of the Skifska area of the Nemyriv drinking water deposit



**Рис. 5.** Форми знаходження арсену у водах свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища питних вод  
**Fig. 5.** Arsenic speciation in well water of the Skifska area of the Nemyriv drinking water deposit

### Стронцій та манган

Згідно з результатами моделювання стронцій та манган у водах свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища знаходяться у ступені окиснення +2 головним чином у вигляді катіонів  $\text{Me}^{2+}$  (рис. 6, 7), що є типовим для двовалентних металів. Наступними за значущістю є сполуки  $\text{MeHCO}_3^+$  та  $\text{MeSO}_4^0$  ( $\text{Me} = \text{Sr}, \text{Mn}$ ), що є очікуваним для вод гідрокарбонатного типу, які розповсюджені на території дослідження. Форми мало відрізняються для свердловин, розташованих у яру та вздовж р. Устя, проте у водах свердловин уздовж р. Устя спостерігається дещо менший вміст гідроокисних комплексів та більший вміст гідрокарбонатних комплексів, що визначається більшою концентрацією іонів гідрокарбонату у цих водах.

Стронцій у природних водах може існувати тільки у ступені окиснення +2. Основними чинниками, які впливають на його форми знаходження є рН та вміст природних органічних сполук. В інтервалі рН 2÷11 основною формою є  $\text{Sr}^{2+}$  (до 100 %) і лише в дуже лужних умовах (рН > 12) відсоток  $\text{Sr}^{2+}$  зменшується до 30 %, а  $\text{SrOH}^+$  стає домінуючою формою (Cai et al., 2020). Величини рН у водах Скіфської ділянки знаходяться в близько нейтральній області. Тому можна зробити висновок, що отримані результати моделювання відповідають загальним трендам розподілу форм знаходження стронцію у природних водах у залежності від рН.

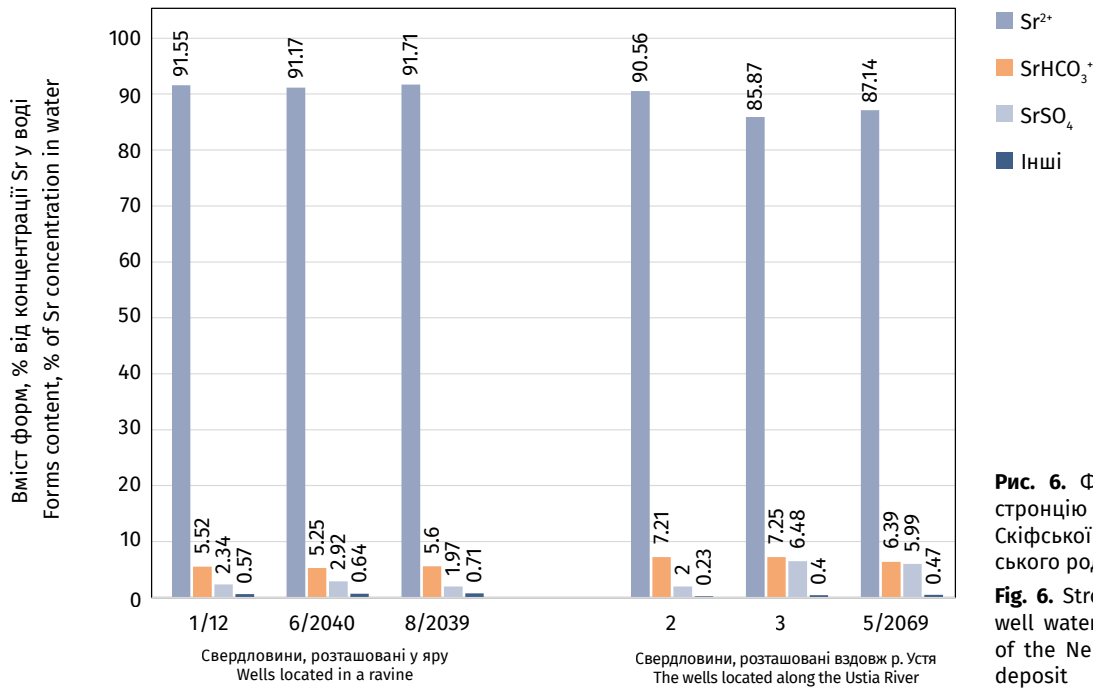
Стронцій також може зв'язуватися з природними органічними речовинами (ПОР) шляхом хімічної взаємодії з функціональними групами (карбокислими та фенольними) та внаслідок електростатичних негативно зарядженої поверхні ПОР та позитивно заряджених іонів  $\text{Sr}^{2+}$  (Kinniburgh et al., 1996; Koopal et al., 2005; Adusei-Gyamfi et al., 2019). В свою чергу, на ці взаємодії може впливати рН, змінюючи заряд і структуру ПОР (Braghetta et al., 1997; Adusei-Gyamfi et al., 2019). Зокрема, для кальцію було встановлено зростання вмісту комплексів з гуміновою кислотою зі збільшенням величин рН внаслідок зростання негативного заряду гумінової кислоти (Schäfer et al., 1998; Listiarini et al., 2009). Аналогічної поведінки можна очікувати і від стронцію. Через відсутність експериментальних даних врахувати взаємодію стронцію з ПОР не вдалося, але можна припустити, що такі взаємодії будуть відігравати певну, але навряд чи ключову роль.

Знаходження мангану у формі  $\text{Mn(II)}$  свідчить про його потенційну біологічну доступність для живих організмів на відміну від  $\text{Mn(IV)}$ , який вважається біологічно недоступним (Pierrot and Millero, 2017).

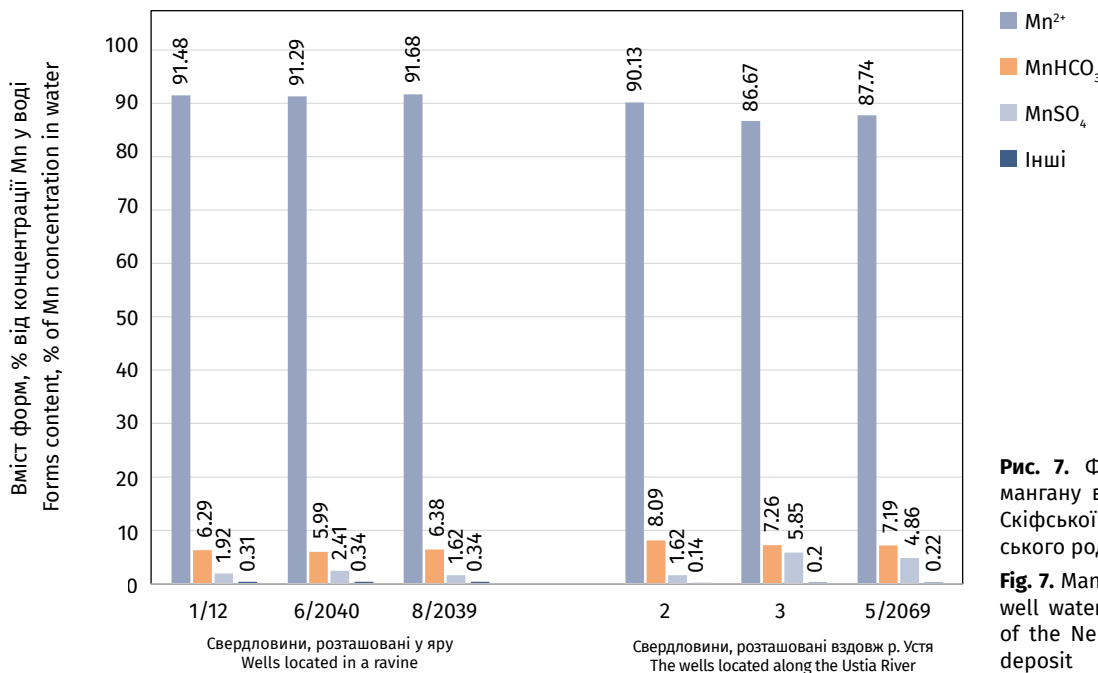
Манган може надходити у поверхневі та підземні води з гірських порід шляхом розчинення мінералів Mn як в окислювальних, так і у відновлювальних умовах (Richardson and Zuñiga, 2021; Farkas et al., 2024). Ці процеси добре досліджені, відбуваються досить швидко та забезпечують

високі концентрації мангану у водах (Richardson and Zuñiga, 2021). У породах водоносного горизонту присутність таких мінералів не встановлена ні для свердловин, розташованих у яру, ні для свердловин уздовж ріки (Погонина и др., 1977). В той же час Mn широко розповсюджений в алюмосилікатних породах і мінералах внаслідок ізоморфного заміщення Ca, Mg і Fe, але в набагато нижчих концентраціях, ніж у породах, які містять мінерали мангану. Розчинення і вивільнення мангану із алюмосилікатів відбувається набагато повільніше та у значно меншій кількості.

У породах водоносного горизонту встановлена наявність алюмосилікатів, які можуть бути потенційним джерелом мангану – польових шпатів, мусковіту та ін. (Погонина и др., 1977). Низька концентрація мангану у водах свердловин, розташованих у яру, відповідає такому механізму його надходження, в той час як висока концентрація у водах свердловин уздовж ріки – ні, хоча мінеральний склад водоносних порід свердловин дуже схожий. Це підтверджує висловлене вище припущення щодо техногенної природи мангану у водах свердловин уздовж ріки.



**Рис. 6.** Форми знаходження стронцію в водах свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища питних вод  
**Fig. 6.** Strontium speciation in well water of the Skifska area of the Nemyriv drinking water deposit



**Рис. 7.** Форми знаходження мангану в водах свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища питних вод  
**Fig. 7.** Manganese speciation in well water of the Skifska area of the Nemyriv drinking water deposit



Враховуючи значне перевищення ГДК у водах свердловин уздовж р. Устя (див. табл. 1), необхідно обов'язково провести додаткові аналітичні дослідження з визначення концентрацій мангану та органічних речовин, виконати повторне геохімічне моделювання, оцінити вплив цих вод на здоров'я людини та розробити заходи щодо додаткового очищення вод.

**Нікель**

Результати моделювання показали, що дещо більша різноманітність форм спостерігається для нікелю (рис. 8): основною формою залишається катіон  $Ni^{2+}$  (62,47–53,39 %), потім за внеском у загальну концентрацію нікелю у воді йдуть гідрокарбонатні (35,24–28,11 %) та карбонатні (6,91–11,78 %) комплекси. І замикають перелік сполук, вміст яких перевищує 1 % загальної концентрації нікелю, сульфатні комплекси. Загальний вміст інших сполук (гідроксидних, хлоридних, фосфатних, нітратних комплексів) не перевищує 0,5 %. Такий розподіл нікелю по формах відповідає як гідрокарбонатному складу вод на території досліджень, так і хімічним властивостям нікелю.

Варто зазначити, що для нікелю спостерігається достатньо помітна різниця між формами його знаходження у водах свердловин, розташованих у яру та вздовж р. Устя, зокрема за вмістом катіонної форми та гідрокарбонатних комплексів. Ця різниця зумовлюється насамперед більш високим вмістом карбонатів у водах свердловин уздовж річки. Така відмінність у співвідношенні форм стронцію, мангану та

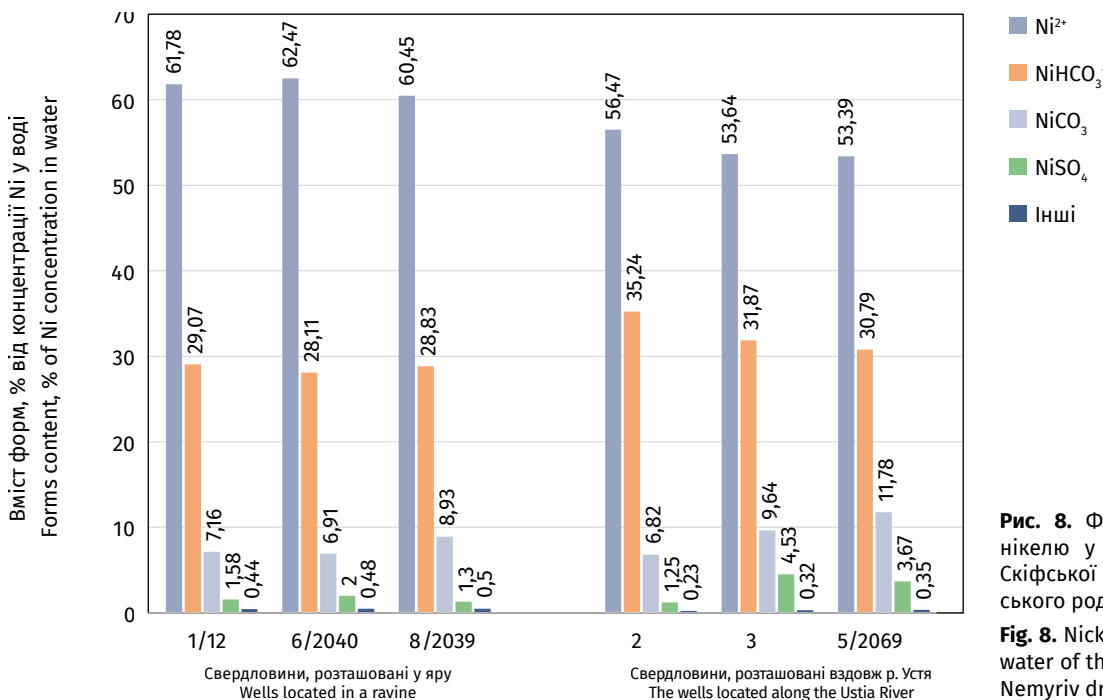
нікелю в залежності від місця розташування свердловин пов'язана із значно більшою схильністю нікелю до комплексоутворення, ніж для Mn та Sr.

Домінування катіонної форми  $Ni^{2+}$  є характерним для природних вод (Millero, 2001; Mandal et al., 2002; Doig and Liber, 2007 та ін.). Іншою важливою формою знаходження нікелю у природних водах є комплекси з природними органічними сполуками (Doig and Liber, 2007), але через відсутність вихідних даних ці сполуки в даній роботі не розглядалися.

**Висновки**

Виконані дослідження з використанням методу геохімічного моделювання дають підстави зробити такі висновки.

Концентрації більшості мікрокомпонентів (Sr, Ni, P, F) у водах розглянутих свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища не перевищують ГДК. Концентрація арсену більше ніж ГДК, причому найбільші перевищення спостерігаються у водах свердловин, розташованих у яру, в порівнянні з водами свердловин уздовж р. Устя. Концентрації мангану у свердловинах, розташованих у яру, не перевищують ГДК, проте значні перевищення спостерігаються у свердловинах уздовж р. Устя. Аналіз мінерального складу порід, результати геохімічного моделювання та різні механізми живлення свердловин, розташованих у яру та вздовж ріки, свідчать про техногенне походження мангану.



**Рис. 8.** Форми знаходження нікелю у водах свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища питних вод

**Fig. 8.** Nickel speciation in well water of the Skifska area of the Nemyriv drinking water deposit

Всі розглянуті води Скіфської ділянки не відповідають вимогам щодо якості води за загальним питомим вмістом забруднювачів першого та другого класу небезпеки. Основною причиною такої невідповідності є підвищена концентрація арсену у водах, проте він знаходиться у відносно безпечній формі As(V).

Основною формою фосфору у водах всіх розглянутих свердловин є аніон  $\text{HPO}_4^{2-}$ , що є характерним для близько нейтральних величин рН вод у межах району дослідження. Концентрації фосфору та арсену значною мірою визначаються співвідношенням з мінералами заліза.

В умовах вод свердловин Скіфської ділянки фтор поводить себе як класичний галоген і знаходиться у ступені окиснення -1, а основними джерелами фтору є біотит та флюорит, які містяться у породах водоносного горизонту.

Стронцій та манган у водах свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища знаходяться у ступені окиснення +2 головним чином у вигляді катіонів  $\text{Me}^{2+}$ . Знаходження мангану

у такому ступені окиснення свідчить про його потенційну біологічну доступність. Тому необхідно провести додаткові аналітичні дослідження з визначення концентрацій Mn та органічних сполук, виконати повторне геохімічне моделювання, оцінити небезпеку цих вод для людини і розробити заходи щодо додаткового очищення вод.

**Фінансування.** Дослідження виконано за конкурсною темою «Стратегічна мінеральна сировина для відновлення економіки України: аналіз ресурсів і запасів, розробка пошукових критеріїв нарощування мінерально-сировинної бази» (№ 0123U100855) за бюджетною програмою КПКВК 6541230 «Науково-дослідні та дослідно-конструкторські (експериментальні) роботи за пріоритетним напрямом «Технології пошуку, видобутку, переробки та використання найважливіших видів мінеральної сировини, проблеми оцінки, збереження та післявоєнного відновлення довкілля» на 2023–2024 роки».

Отримані та опубліковані на даний час дані свідчать про те, що немає абсолютно шкідливих або абсолютно корисних мікроелементів, питання лише в їх концентрації та в формі знаходження у природних (в тому числі підземних) водах. Зокрема, наразі активно обговорюються можливі позитивні та негативні наслідки біологічного впливу питної води, яка відповідає критеріям якості, але має дещо підвищений вміст мікроелементів (так званий «хронічний» ефект). Метою даної роботи є визначення методом геохімічного моделювання форм знаходження біологічно активних мікроелементів у водах Немирівського родовища питних вод у басейні р. Південний Буг. Моделювання виконано з використанням програми PHREEQC. Були проаналізовані дані про вміст мікрокомпонентів у водах трьох свердловин, розташованих в яру, і трьох свердловин уздовж р. Устя Скіфської ділянки Немирівського родовища питних вод. Встановлено, що концентрації більшості мікрокомпонентів (Sr, Ni, P, F) у водах розглянутих свердловин Немирівського родовища не перевищують ГДК. Концентрація As більша за ГДК, причому найзначніші перевищення спостерігаються у водах свердловин, розташованих у яру, в порівнянні з водами свердловин уздовж р. Устя. Концентрації Mn у свердловинах, розташованих у яру, не перевищують ГДК, проте значні перевищення спостерігаються у свердловинах вздовж р. Устя. Аналіз мінерального складу порід, результати геохімічного моделювання та різні механізми живлення свердловин, розташованих у яру та вздовж ріки, свідчать про техногенне походження мангану. Всі розглянуті води Скіфської ділянки не відповідають вимозі якості води за загальним питомим вмістом забруднювачів першого та другого класу небезпеки (ДСанПІН 2.2.4-171-10). Основною причиною такої невідповідності є підвищена концентрація арсену у водах, проте він знаходиться у відносно безпечній формі As(V). Основною формою фосфору у водах всіх розглянутих свердловин є аніон  $\text{HPO}_4^{2-}$ , що є характерним для близько нейтральних величин рН вод у межах району дослідження. Концентрації фосфору та арсену значною мірою визначаються співвідношенням з мінералами заліза. В умовах вод свердловин Скіфської ділянки фтор поводить себе як класичний галоген і знаходиться у ступені окиснення -1, а основним джерелом фтору є біотит і флюорит. Стронцій і манган у водах свердловин Скіфської ділянки Немирівського родовища знаходяться у ступені окиснення +2 головним чином у вигляді катіонів  $\text{Me}^{2+}$ . Знаходження мангану у такому ступені окиснення свідчить про його потенційну біологічну доступність. Тому необхідно провести додаткові аналітичні дослідження з визначення концентрацій Mn та органічних сполук, виконати повторне геохімічне моделювання, оцінити небезпеку цих вод для людини і розробити заходи щодо додаткового очищення вод.

## Список літератури

- ДСанПІН 2.2.4-171-10. «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». Зареєстровано в Міністерстві юстиції України 07 березня 2022 р. за № 304/37640
- Моїсєєв А.Ю., Дружина М.О., Моїсєєва Н.П., Шестопалов В.М. Біологічні аспекти застосування природних мінеральних вод. Київ: КІМ, 2010. 124 с.
- Моїсєєв А.Ю. Особенности количественного состава и биологического применения минеральных вод. Киев: КІМ, 2017. 464 с.

- Погонина В.И., Бондарева Л.В., Григорьев В.Н., Сирченко Л.К. Отчет о результатах поисков и предварительной разведки подземных вод для водоснабжения пгт Немиров Винницкой области УССР. Киев, 1977. Т. 1. 233 с.
- Терентієв О.Ю., Мельник А.В., Озерко М.В., Шепель В.І. Геолого-економічна оцінка запасів підземних вод на ділянці Скіфська Немирівського родовища для господарсько-питних та технологічних потреб ТОВ «ЛВН ЛІ-МІТЕД». Київ, 2018. 197 с.

- Стеценко Б.Д., Руденко Ю.Ф., Шестопалов В.М., Саприкін В.Ю. Особливості формування експлуатаційних запасів підземних вод кристалічних порід у районі міста Немирів, Україна. *Мінер. ресурси України*. 2023. Т. 2. С. 42–49. <https://doi.org/10.31996/mru.2023.2.42-49>
- Сухоребрій А.О. Біологічно активні мікроелементи в питних водах четвертинного та бучацького водоносних горизонтів. *Мінер. ресурси України*. 2023. Т. 4. С. 45–47. <https://doi.org/10.31996/mru.2023.4.45-47>
- Эмили Дж. Элементы. Москва: Мир, 1993. 256 с.
- Adusei-Gyamfi J., Ouddane B., Rietveld L., Cornard J-P., Criquet J. Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment: A critical review. *Water Res.* 2019. Vol. 160. P. 130–147. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.064>
- Aliasgharpour M., Farzami M. Trace Elements in Human Nutrition: A Review. *Int. J. Med. Invest.* 2013. No. 2 (3). <http://intjmi.com/article-1-141-en.html>
- Alizadeh M., Kheirouri S., Keramati M. What Dietary Vitamins and Minerals Might Be Protective against Parkinson's Disease? *Brain Sci.* 2023. Vol. 13. 1119. <https://doi.org/10.3390/brainsci13071119>
- Attar T. A mini-review on importance and role of trace elements in the human organism. *Chemical Review and Letters*. 2020. No. 3 (3). P. 117–130. <https://doi.org/10.22034/crl.2020.229025.1058>
- Avila D.S., Puntel R.L., Aschner M. Manganese in health and disease. *Met Ions Life Sci.* 2013. No. 13. P. 199–227. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8\\_7](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8_7)
- Aydın I., Aydın F., Hamamcı C. Phosphorus speciation in the surface sediment and river water from the Orontes (Asi) River, Turkey. *Water environment research: a research publication of the Water Environment Federation*. 2010. Vol. 82 (11). P. 2265–2271. <https://doi.org/10.2175/106143010x12609736967206>
- Baloch M.Y.J., Talpur S.A., Talpur H.A., Iqbal J., Mangi S.H., Memon S. Effects of Arsenic Toxicity on the Environment and Its Remediation Techniques: A Review. *Journal of Water and Environment Technology*. 2020. Vol. 18 (5). P. 275–289. <https://doi.org/10.2965/jwet.19-130>
- Barneo-Caragol C., Martínez-Morillo E., Rodríguez-González S., Lequerica-Fernández P., Vega-Naredo I., Álvarez Menéndez F.V. Strontium and its role in preeclampsia. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*. 2018. Vol. 47. P. 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.01.003>
- Barneo-Caragol C., Martínez-Morillo E., Rodríguez-González S., Lequerica-Fernández P., Vega-Naredo I., & Álvarez F.V. Increased serum strontium levels and altered oxidative stress status in early-onset preeclampsia. *Free radical biology & medicine*. 2019. Vol. 138. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2019.05.001>
- Borciani G., Ciapetti G., Vitale-Brovarone C., Baldini N. Strontium Functionalization of Biomaterials for Bone Tissue Engineering Purposes: A Biological Point of View. *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15 (5). P. 1724. doi:10.3390/ma15051724. PMID: 35268956; PMCID: PMC8911212
- Braghetta A., DiGiano F.A., Ball W.P. Nanofiltration of Natural Organic Matter: pH and Ionic Strength Effects. *J. Environ. Eng.* 1997. Vol. 123. 628–641. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:7\(628\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:7(628))
- Cai Y.H., Yang X.J., Schäfer A.I. Removal of Naturally Occurring Strontium by Nanofiltration/Reverse Osmosis from Groundwater. *Membranes (Basel)*. 2020. Vol. 10 (11). P. 321. <https://doi.org/10.3390/membranes10110321>
- Chellan P., Sadler P.J. The elements of life and medicines. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci.* 2015. Vol. 373 (2037). 20140182. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0182>
- Cheng H., Hu Y., Luo J., Xu B., Zhao J. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 165 (1–3). P. 13–26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.070>
- D'Haese P.C., Schrooten I., Goodman W.G., Cabrera W.E., Lamberts L.V., Elseviers M.M., Couttenye M.M., De Broe M.E. Increased bone strontium levels in hemodialysis patients with osteomalacia. *Kidney Int.* 2000. Vol. 57 (3). P. 1107–1014. <https://doi.org/10.1046/j.1523-1755.2000.00938.x>
- Doig L.E., Liber K. Nickel speciation in the presence of different sources and fractions of dissolved organic matter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2007. Vol. 66 (2). P. 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.12.011>
- Duan L, Su L, He X, Du Y, Duan Y, Xu N, Wu R, Zhu Y, Shao R, Unverzagt F.W., Hake A.M., Jin Y, Gao S. Multi-element Exposure and Cognitive Function in Rural Elderly Chinese. *Biol Trace Elem Res.* 2024. Vol. 202 (4). P. 1401–1410. doi:10.1007/s12011-023-03774-1
- Edmunds W.M., Smedley P.L. Fluoride in Natural Waters. In: Selinus O. (Ed.). *Essentials of Medical Geology*. Dordrecht: Springer, 2013. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5_13)
- Farkas B., Vojtková H., Farkas Z., Pangallo D., Kasak P., Lupini A., Kim H., Urík M., Matuš P. Geochemistry of Manganese in Soils. Encyclopedia. Available online. <https://encyclopedia.pub/entry/45661> (accessed on 22 June 2024).
- Genchi G., Carocci A., Lauria G., Sinicropi M.S., Catalano A. Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020. Vol. 17 (3). 679. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>
- Genchi G., Lauria G., Catalano A., Carocci A., Sinicropi M.S. Arsenic: A review on a great health issue worldwide. *Appl. Sci.* 2022. Vol. 12 (12). 6184. <https://doi.org/10.3390/app12126184>
- Hoonjan M., Jadhav V., Bhatt P. Arsenic trioxide: insights into its evolution to an anticancer agent. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 23 (3). P. 313–329. <https://doi.org/10.1007/s00775-018-1537-9>
- Hughes M.F., Beck B.D., Chen Y., Lewis A.S., Thomas D.J. Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicol Sci.* 2011. Vol. 123. P. 305–332. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184>
- Hunter P. A toxic brew we cannot live without. Micronutrients give insights into the interplay between geochemistry and evolutionary biology. *EMBO Rep.* 2008. Vol. 9 (1). P. 15–18. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7401148>
- Islam R., Zhao L., Wang Lu-Yao, Liu L.Z. Epigenetic Dysregulations in Arsenic-Induced Carcinogenesis. *Cancers (Basel)*. 2022. Vol. 14 (18). P. 4502. doi:10.3390/cancers14184502
- Jha S.K., Singh R.K., Damodaran T., Mishra V.K., Sharma D.K., Rai D. Fluoride in groundwater: toxicological exposure and remedies. *Journal of toxicology and environmental health. Part B, Critical reviews*. 2013. Vol. 16 (1). P. 52–66. <https://doi.org/10.1080/10937404.2013.769420>
- Kazmierczak J., Postma D., Müller S., Jessen S., Nilsson B., Czekaj J., Engesgaard P. Groundwater-controlled phosphorus release and transport from sandy aquifer into lake. *Limnol Oceanogr.* 2020. Vol. 65. P. 2188–2204. <https://doi.org/10.1002/lno.11447>
- Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., Pinheiro J.P., Filius J., Koopal L.K., Van Riemsdijk W.H. Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA-Donnan Model. *Environ. Sci. Technol.* 1996. Vol. 30. P. 1687–1698. <https://doi.org/10.1021/es950695h>
- Koliabina I., Shestopalov V., Kasteltseva N. Arsenic in Waters of the Nemyriv Drinking-Groundwater Field. *17th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment*. 2023. Vol. 2023. P. 1–5. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.2023520037>
- Koopal L.K., Saito T., Pinheiro J.P., Van Riemsdijk W.H. Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA-Donnan model. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2005. Vol. 265. P. 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.050>
- Listiarini K., Sun D.D., Leckie J. Organic fouling of nanofiltration membranes: Evaluating the effects of humic acid, calcium, alum coagulant and their combinations on the specific cake resistance. *J. Membr. Sci.* 2009. Vol. 332. P. 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.037>



- Lusk M.G., Toor G.S., Yang Y.Y., Mechtensimer S., De M., Obreza T.A. A review of the fate and transport of nitrogen, phosphorus, pathogens, and trace organic chemicals in septic systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2017. Vol. 47 (7). P. 455–541. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1327787>
- Mandal R., Hassan N.M., Murimboh J., Chakrabarti C.L., Back M.H., Rahayu U., Lean D.R. Chemical speciation and toxicity of nickel species in natural waters from the Sudbury area (Canada). *Environmental science & technology*. 2002. 36 (7). P. 1477–1484. <https://doi.org/10.1021/es015622e>
- Maret W. The quintessence of metallomics: a harbinger of a different life science based on the periodic table of the bioelements. *Metallomics*. 2022. Vol. 14 (8). mfac051. <https://doi.org/10.1093/mtomcs/mfac051>
- Mehri A. Trace Elements in Human Nutrition (II) – An Update. *Int. J. Prev. Med.* 2020. Vol. 11. P. 2. [https://doi.org/10.4103/ijpvm.IJPVM\\_48\\_19](https://doi.org/10.4103/ijpvm.IJPVM_48_19)
- Merkel B.J., Planer-Friedrich B., Nordstrom D.K. Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. Netherlands: Springer. 2007.
- Millero F. Speciation of metals in natural waters. *Geochem Trans.* 2001. Vol. 2. P. 57. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-2-57>
- Nguyen A.D., McMahan Z.H., Volkmann E.R. Micronutrient Deficiencies in Systemic Sclerosis: A Scoping Review. *Open Access Rheumatol*. 2022. Vol. 14. P. 309–327. doi:10.2147/OARRR.S354736
- Nielsen F. Should bioactive trace elements not recognized as essential, but with beneficial health effects, have intake recommendations. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2014. Vol. 28. P. 406–408. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.06.019>
- Nielsen F.H. Ultratrace minerals. In Modern nutrition in health and disease. 9<sup>th</sup> edn (Eds. M.E. Shils, J.A. Olsen, M. Shike, A.C. Ross). Baltimore, MD: Williams and Wilkins, 1999. P. 283–303.
- Ozturk M., Metin M., Altay V., Bhat R. A., Ejaz M., Gul A., Unal B. T., Hasanuzzaman M., Nibir L., Nahar K., Bukhari A., Dervash M. A., & Kawano T. Arsenic and Human Health: Genotoxicity, Epigenomic Effects, and Cancer Signaling. *Biological trace element research*. 2022. Vol. 200 (3). P. 988–1001. <https://doi.org/10.1007/s12011-021-02719-w>
- Parkhurst D.L., Appelo C. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 1999.
- Paul N.P., Galván A.E., Yoshinaga-Sakurai K., Rosen B.P., Yoshinaga M. Arsenic in medicine: past, present and future. *Biomaterials*. 2023. Vol. 36 (2). P. 283–301. <https://doi.org/10.1007/s10534-022-00371-y>
- Pierrot D., Millero F.J. The Speciation of Metals in Natural Waters. *Aquat Geochem*. 2017. Vol. 23. P. 1–20. <https://doi.org/10.1007/s10498-016-9292-4>
- Richardson J.B., Zuñiga L.X. Quantifying aluminosilicate manganese release and dissolution rates across organic ligand treatments for rocks, minerals, and soils. *Acta Geochim.* 2021. Vol. 40. P. 484–497. <https://doi.org/10.1007/s11631-021-00483-1>
- Ru X, Yang L, Shen G, Wang K, Xu Z, Bian W, Zhu W., Guo Y. Microelement strontium and human health: comprehensive analysis of the role in inflammation and noncommunicable diseases (NCDs). *Front. Chem.* 2024. No. 2. P. 1367395. doi:10.3389/fchem.2024.1367395
- Schäfer A., Fane A.G., Waite T. Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions. *Desalination*. 1998. No. 118. P. 109–122. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00104-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00104-0)
- Sigel A., Sigel H., Sigel R.K.O. Interrelations between essential metal ions and human diseases. Dordrecht: Springer Science and Business Media B.V., 2013.
- Spivakov B.Ya., Maryutina T.A., Muntau H. Phosphorus Speciation in Water and Sediments. *Pure and Applied Chemistry*. 1999. Vol. 71 (11). P. 2161–2176. <https://doi.org/10.1351/pac199971112161>
- Zhuang F., Huang J., Li H., Peng X., Xia L., Zhou L., Zhang T., Liu Z., He Q., Luo F., Yin H., Meng D. 2023. Biogeochemical behavior and pollution control of arsenic in mining areas: A review. *Front Microbiol.*, 14: 1043024. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1043024>

## References

- Adusei-Gyamfi J., Ouddane B., Rietveld L., Cornard J.-P., Criquet J. 2019. Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment: A critical review. *Water Res.*, 160: 130–147. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.064>
- Aliasgharpour M., Farzami M. 2013. Trace Elements in Human Nutrition: A Review. *Int. J. Med. Invest.*, 2 (3). <http://intjmi.com/article-1-141-en.html>
- Alizadeh M, Kheirouri S, Keramati M. 2023. What Dietary Vitamins and Minerals Might Be Protective against Parkinson's Disease? *Brain Sci.*, 13: 1119. <https://doi.org/doi:10.3390/brainsci13071119>
- Attar T. 2020. A mini-review on importance and role of trace elements in the human organism. *Chemical Review and Letters*, 3: 117–130. <https://doi.org/10.22034/crl.2020.229025.1058>
- Avila D.S., Puntel R.L., Aschner M. 2013. Manganese in health and disease. *Met Ions Life Sci.*, 13: 199–227. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8\\_7](https://doi.org/10.1007/978-94-007-7500-8_7)
- Aydin I., Aydin F., Hamamci C. 2010. Phosphorus speciation in the surface sediment and river water from the Orontes (Asi) River, Turkey. *Water environment research: a research publication of the Water Environment Federation*, 82: 2265–2271. <https://doi.org/10.2175/106143010x12609736967206>
- Baloch M.Y.J., Talpur S.A., Talpur H.A., Iqbal J., Mangi S.H., Memon S. 2020. Effects of Arsenic Toxicity on the Environment and Its Remediation Techniques: A Review. *Journal of Water and Environment Technology*, 18: 275–289. <https://doi.org/10.2965/jwet.19-130>
- Barneo-Caragol C., Martínez-Morillo E., Rodríguez-González S., Lequerica-Fernández P., Vega-Naredo I., Álvarez Menéndez F.V. 2018. Strontium and its role in preeclampsia. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 47: 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2018.01.003>
- Barneo-Caragol C., Martínez-Morillo E., Rodríguez-González S., Lequerica-Fernández P., Vega-Naredo I., & Álvarez F.V. 2019. Increased serum strontium levels and altered oxidative stress status in early-onset preeclampsia. *Free radical biology & medicine*, 138: 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2019.05.001>
- Borciani G., Ciapetti G., Vitale-Brovarone C., Baldini N. 2022. Strontium Functionalization of Biomaterials for Bone Tissue Engineering Purposes: A Biological Point of View. *Materials (Basel)*, 15 (5): 1724. doi:10.3390/ma15051724. PMID: 35268956; PMCID: PMC8911212
- Braghetta A., DiGiano F.A., Ball W.P. 1997. Nanofiltration of Natural Organic Matter: pH and Ionic Strength Effects. *J. Environ. Eng.*, 123: 628–641. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:7\(628\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:7(628))
- Cai Y.H., Yang X.J., Schäfer A.I. 2020. Removal of Naturally Occurring Strontium by Nanofiltration/Reverse Osmosis from Groundwater. *Membranes (Basel)*, 10: 321. <https://doi.org/10.3390/membranes10110321>
- Chellan P., Sadler P.J. 2015. The elements of life and medicines. *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 373: 20140182. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0182>
- Cheng H., Hu Y., Luo J., Xu B., Zhao J. 2009. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of Hazardous Materials*, 165: 13–26. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.070>

- D'Haese P.C., Schrooten I., Goodman W.G., Cabrera W.E., Lamberts L.V., Elseviers M.M., Couttenye M.M., De Broe M.E. 2000. Increased bone strontium levels in hemodialysis patients with osteomalacia. *Kidney Int.*, 57: 1107–1014. <https://doi.org/10.1046/j.1523-1755.2000.00938.x>
- Doig L.E., Liber K. 2007. Nickel speciation in the presence of different sources and fractions of dissolved organic matter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66: 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.12.011>
- Duan L, Su L., He X., Du Y., Duan Y., Xu N., Wu R., Zhu Y., Shao R., Unverzagt F.W., Hake A.M., Jin Y., Gao S. 2024. Multi-element Exposure and Cognitive Function in Rural Elderly Chinese. *Biol. Trace Elem. Res.*, 202 (4): 1401–1410. <https://doi.org/10.1007/s12011-023-03774-1>
- Edmunds W.M., Smedley P.L. 2013. Fluoride in Natural Waters. In: Selinus O. (Ed.). *Essentials of Medical Geology*. Dordrecht: Springer [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5_13)
- Emely J. 1993. Elements. Moscow: Mir (in Russian).
- Farkas B., Vojtková H., Farkas Z., Pangallo D., Kasak P., Lupini A., Kim H., Urik M., Matúš P. Geochemistry of Manganese in Soils. Encyclopedia. Available online: <https://encyclopedia.pub/entry/45661> (accessed on 22 June 2024).
- Genchi G., Carocci A., Lauria G., Sinicropi M.S., Catalano A. 2020. Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *Int. J. Environ Res. Public Health*, 17: 679. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>
- Genchi G., Lauria G., Catalano A., Carocci A., Sinicropi M.S. 2022. Arsenic: A review on a great health issue worldwide. *Appl. Sci.*, 12: 6184. <https://doi.org/10.3390/app12126184>
- Hoonjan M., Jadhav V., Bhatt P. 2018. Arsenic trioxide: insights into its evolution to an anticancer agent. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 23: 313–329. <https://doi.org/10.1007/s00775-018-1537-9>
- Hughes M.F., Beck B.D., Chen Y., Lewis A.S., Thomas D.J. 2011. Arsenic exposure and toxicology: a historical perspective. *Toxicol Sci.*, 123: 305–332. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfr184>
- Hunter P. 2008. A toxic brew we cannot live without. Micronutrients give insights into the interplay between geochemistry and evolutionary biology. *EMBO Rep.*, 9: 15–18. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7401148>
- Islam R., Zhao L., Wang Y., LuYao G., Liu L.Z. 2022. Epigenetic Dysregulations in Arsenic-Induced Carcinogenesis. *Cancers (Basel)*, 14 (18): 4502. <https://doi.org/doi:10.3390/cancers14184502>
- Jha S.K., Singh R.K., Damodaran T., Mishra V.K., Sharma D.K., Rai D. 2013. Fluoride in groundwater: toxicological exposure and remedies. *Journal of toxicology and environmental health. Part B, Critical reviews*, 16: 52–66. <https://doi.org/10.1080/10937404.2013.769420>
- Kazmierczak J., Postma D., Müller S., Jessen S., Nilsson B., Czekaj J., Engesgaard P. 2020. Groundwater-controlled phosphorus release and transport from sandy aquifer into lake. *Limnol Oceanogr.*, 65: 2188–2204. <https://doi.org/10.1002/lno.11447>
- Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., Pinheiro J.P., Filius J., Koopal L.K., Van Riemsdijk W.H. 1996. Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA–Donnan Model. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1687–1698. <https://doi.org/10.1021/es950695h>
- Koliabina I., Shestopalov V., Kasteltseva N. 2023. Arsenic in Waters of the Nemyriv Drinking–Groundwater Field. *17th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment*, 2023. 1–5. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.2023520037>
- Koopal L.K., Saito T., Pinheiro J.P., Van Riemsdijk W.H. 2005. Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA–Donnan model. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.*, 265: 40–54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.11.050>
- Listiarini K., Sun D.D., Leckie J. 2009. Organic fouling of nanofiltration membranes: Evaluating the effects of humic acid, calcium, alum coagulant and their combinations on the specific cake resistance. *J. Membr. Sci.*, 332: 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.037>
- Lusk M.G., Toor G.S., Yang Y.Y., Mechtensimer S., De M., Obreza T.A. 2017. A review of the fate and transport of nitrogen, phosphorus, pathogens, and trace organic chemicals in septic systems. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47: 455–541. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1327787>
- Mandal R., Hassan N.M., Murimboh J., Chakrabarti C.L., Back M.H., Rahayu U., Lean D.R. 2002. Chemical speciation and toxicity of nickel species in natural waters from the Sudbury area (Canada). *Environmental science & technology*, 36: 1477–1484. <https://doi.org/10.1021/es015622e>
- Maret W. 2022. The quintessence of metallomics: a harbinger of a different life science based on the periodic table of the bioelements. *Metallomics*, 14. mfac051. <https://doi.org/10.1093/mtomcs/mfac051>
- Mehri A. 2020. Trace Elements in Human Nutrition (II) - An Update. *Int. J. Prev. Med.*, 11: 2. [https://doi.org/doi:10.4103/ijpvm.IJPVM\\_48\\_19](https://doi.org/doi:10.4103/ijpvm.IJPVM_48_19)
- Merkel B.J., Planer-Friedrich B., Nordstrom D.K. Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. Netherlands: Springer. 2007.
- Millero F. 2001. Speciation of metals in natural waters. *Geochem Trans.*, 2: 57. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-2-57>
- Moiseev A.Yu. 2017. Features of quantitative composition and biological application of mineral waters. Kyiv: KIM (in Russian)
- Moiseev A.Yu., Druzhina M.O., Moiseeva N.P., Shestopalov V.M. 2010. Biological aspects of the use of natural mineral waters. Kyiv: KIM (in Ukrainian).
- Nguyen A.D., McMahan Z.H., Volkmann E.R. 2022. Micronutrient Deficiencies in Systemic Sclerosis: A Scoping Review. *Open Access Rheumatol.*, 2. 14: 309–327. <https://doi.org/doi:10.2147/OARRR.S354736>
- Nielsen F. 2014. Should bioactive trace elements not recognized as essential, but with beneficial health effects, have intake recommendations. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 28: 406–408. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.06.019>
- Nielsen F.H. 1999. Ultratrace minerals. In *Modern nutrition in health and disease*. 9<sup>th</sup> edn (Eds. M.E. Shils, J.A. Olsen, M. Shike, A.C. Ross). Baltimore, MD: Williams and Wilkins, pp. 283–303.
- Ozturk M., Metin M., Altay V., Bhat R. A., Ejaz M., Gul A., Unal B. T., Hasanuzzaman M., Nibir L., Nahar K., Bukhari A., Dervash M. A., & Kawano T. 2022. Arsenic and Human Health: Genotoxicity, Epigenomic Effects, and Cancer Signaling. *Biological trace element research*, 2. 200 (3): 988–1001. <https://doi.org/10.1007/s12011-021-02719-w>
- Parkhurst D.L., Appelo C. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 1999.
- Paul N.P., Galvão A.E., Yoshinaga-Sakurai K., Rosen B.P., Yoshinaga M. 2023. Arsenic in medicine: past, present and future. *Biometals*, 36: 283–301. <https://doi.org/10.1007/s10534-022-00371-y>
- Pierrot D., Millero F.J. 2017. The Speciation of Metals in Natural Waters. *Aquat Geochem.*, 23: 1–20. <https://doi.org/10.1007/s10498-016-9292-4>
- Pogonina V.I., Bondareva L.V., Grigoriev V.N., Sirchenko L.K. 1977. Report on the results of search and preliminary exploration of groundwater for water supply of Nemyrov settlement, Vinnitsa oblast, UkrSSR. Kyiv. Vol. 1 (in Russian)
- Richardson J.B., Zuñiga L.X. 2021. Quantifying aluminosilicate manganese release and dissolution rates across organic ligand treatments for rocks, minerals, and soils. *Acta Geochim.*, 2, 40: 484–497. <https://doi.org/10.1007/s11631-021-00483-1>



- Ru X, Yang L, Shen G, Wang K, Xu Z, Bian W, Zhu W and Guo Y. 2024. Microelement strontium and human health: comprehensive analysis of the role in inflammation and non-communicable diseases (NCDs). *Front. Chem.*, 2: 1367395. <https://doi.org/doi:10.3389/fchem.2024.1367395>
- Sanitary and Epidemiological Norms 2.2.4-171-10. "Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption". Registered with the Ministry of Justice of Ukraine on 07 March 2022 under No. 304/37640 (in Ukrainian)
- Schäfer A., Fane A.G., Waite T. 1998. Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions. *Desalination*, 118: 109–122. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00104-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00104-0)
- Sigel A., Sigel H., Sigel R.K.O. 2013. Interrelations between essential metal ions and human diseases. Dordrecht: Springer Science and Business Media B.V.
- Spivakov B.Ya., Maryutina T.A., Muntau H. 1999. Phosphorus Speciation in Water and Sediments. *Pure and Applied Chemistry*, 71: 2161–2176. <https://doi.org/10.1351/pac199971112161>
- Stetsenko B., Rudenko Yu., Shestopalov V., Saprykin V. 2023. Features of the formation of operational groundwater reserves of crystalline rocks in the area of the city of Nemyriv, Ukraine. *Mineral resources of Ukraine*. 2: 42–49. <https://doi.org/doi:10.31996/mru.2023.2> (in Ukrainian).
- Sukhorebryi A. 2023. Biologically active trace elements in drinking water from the quaternary and the buchak aquifers. *Mineral resources of Ukraine*, 4: 45–47. <https://doi.org/10.31996/mru.2023.4.45-47> (in Ukrainian)
- Terentyev O.Y., Melnyk A.V., Ozerko M.V., Shepel V.I. 2018. Geological and economical assessment of groundwater reserves in the Skifska site of the Nemyriv field with the purpose of groundwater extraction for domestic, drinking and technological uses by "LVN LIMITED" LLC, Kyiv, Ukraine (in Ukrainian)
- Zhuang F., Huang J., Li H., Peng X., Xia L., Zhou L., Zhang T., Liu Z., He Q., Luo F., Yin H., Meng D. 2023. Biogeochemical behavior and pollution control of arsenic in mining areas: A review. *Front Microbiol.*, 14: 1043024. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2023.1043024>